

циональном проекте Российской Федерации «Экология», программе Чистый воздух».

Использование АБХУ — это гарантия соблюдения нормативов экологического законодательства и значительное улучшение органолептических параметров воздушной среды вокруг литейного предприятия.

### Список литературы

1. Шаповалов Ю.П., Галибус А.С., Сударев А.И. «Абсорбционно-биохимические установки для

очистки вентиляционного воздуха от летучих органических соединений», справочник «Промышленная очистка выбросов-2019» журнала «Экология производства».

2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 22—2016 «Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях» (утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2016 г. N 1880) (раздел 2.3.5.2 «Биоскруберы»).

А.А. Токарев, И.В. Бакин, А.В. Бархатов

ООО «ЦИР НПП», г. Челябинск,

Д.А. Болдырев

ФГБОУ «Тольяттинский государственный университет»,

Б.А. Кулаков

Южно-Уральский государственный университет

## Термический анализ как средство контроля процесса получения ЧВГ

В статье описаны основные принципы контроля получения чугуна с вермикулярным графитом с применением термического анализа (ТА) расплава. Представлена техническая реализация принципов ТА и результаты их применения в производственных условиях на одном из российских литейных производств.

**Ключевые слова:** чугун с вермикулярным графитом, термический анализ, модифицирование.

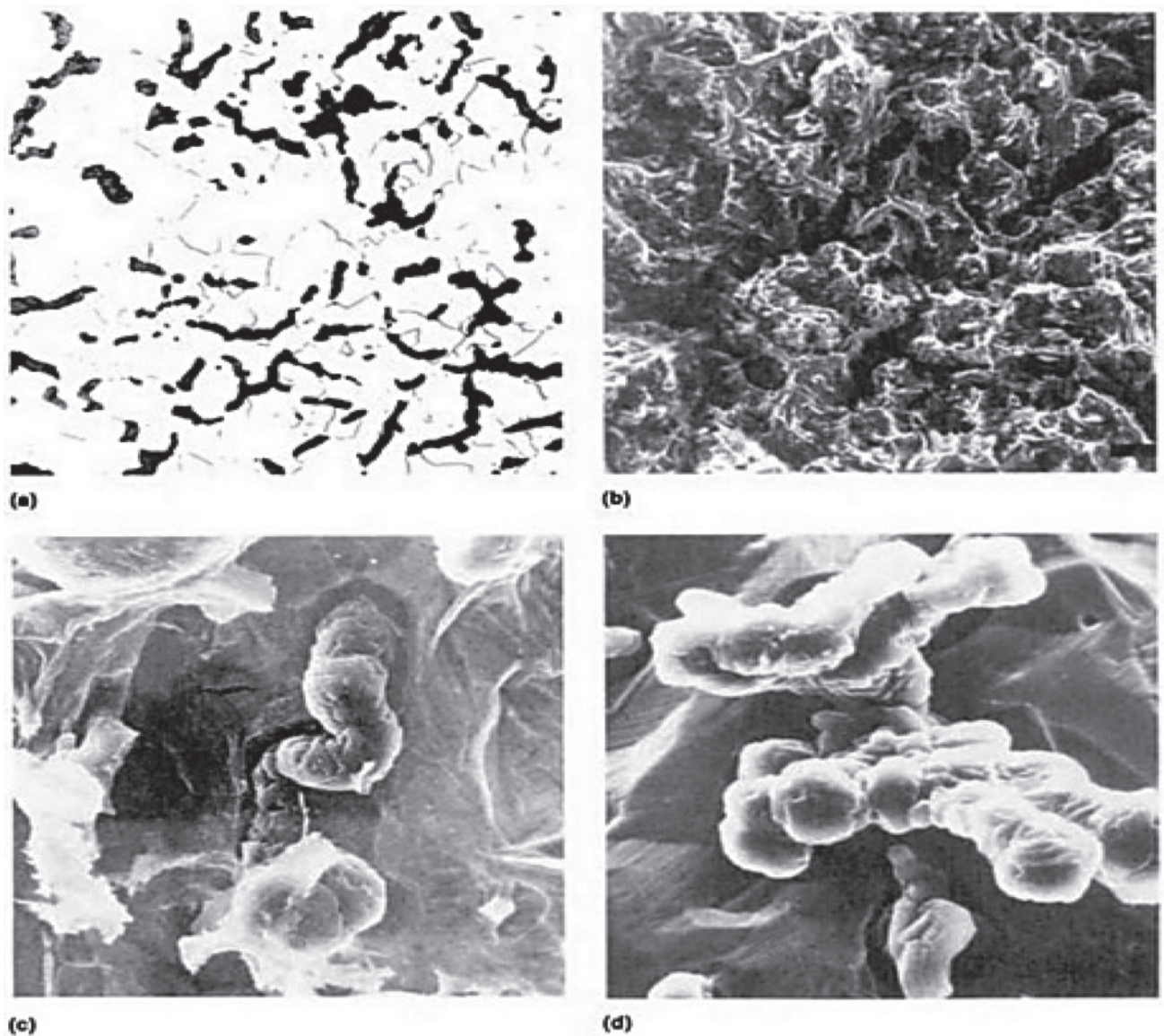
The article describes the basic principles of controlling the production of cast iron with vermicular graphite using thermal analysis (TA) of the melt. The technical implementation of the TA principles and the results of their application in production conditions at one of the Russian foundries are presented.

**Keywords:** cast iron with vermicular graphite, thermal analysis, modification.

Чугун с вермикулярным графитом (ЧВГ) — относительно новый материал, по своим свойствам занимающий промежуточное место между серым чугуном (СЧ) с пластинчатым графитом и высокопрочным чугуном с ша-

ровидным графитом (ВЧ). По нормативным требованиям в структуре ЧВГ должен отсутствовать пластинчатый (чешуйчатый) графит, а содержание шаровидного графита не должно превышать 40%, т.е. содержание вермикулярного графита составляет более 60% (ГОСТ 28394—89). Такая морфология графита совместно с его металлической матрицей обеспечивает его более высокие прочность и пластичность в сравнении с СЧ. ЧВГ и СЧ имеют схожие механизмы кристаллизации [1], обеспечивающие их более высокие литейные свойства по сравнению с ВЧ. На рис. 1 представлены типовые образцы микроструктуры ЧВГ. На двумерном изображении структуры (рис. 1, а) можно увидеть пластины, для которых отношение длины к толщине составляет 2:10. На трехмерном изображении, для получения которого применялся сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), (рис. 1, б, в, г) в эвтектическом зерне вместо пластин видны соединенные друг с другом

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44



**Рис. 1.** Типовые микроструктуры ЧВГ: (a) изображение, полученное с помощью оптического микроскопа; (b) поверхность разрыва, образовавшегося после применения разрывной нагрузки; (c) общий вид поверхности, полученный методом ионной бомбардировки; (d) изображение получено с помощью СЭМ ( $\times 395$ )

кластеры графита. Связанные между собой графитные кластеры обеспечивают ЧВГ более высокие теплопроводность и демпфирующую способность (внутреннее трение) по сравнению с ВЧ.

Поскольку ЧВГ обладает по сравнению с ВЧ большей теплопроводностью, он используется для производства изделий, эксплуатируемых в высокотемпературных средах. Такие изделия испытывают меньшую температурную усталость. К ним можно отнести изложницы для слитков (кокили), картеры (блоки цилиндров), головки блока цилиндров, коллекторы выхлопных (отработавших газов) и тормозные диски [1].

Основной проблемой получения чугуна с вермикулярным графитом удовлетворительного качества остается обеспечение чувствительности структуры к толщине сечения отливки. Большинство литейных заводов производят оценку структуры отливок с помощью имеющихся в наличии стандартных образцов для испытаний, однако в случае с ЧВГ оценить его реальные свойства чугуна в отливке таким образом затруднительно. Это обусловлено тем, что структура стандартного образца на 100% состоит из графита компактной формы и более тонкие сечения в реальной отливке могут содержать некоторое количество шаровидного графита, а в толстых сечениях

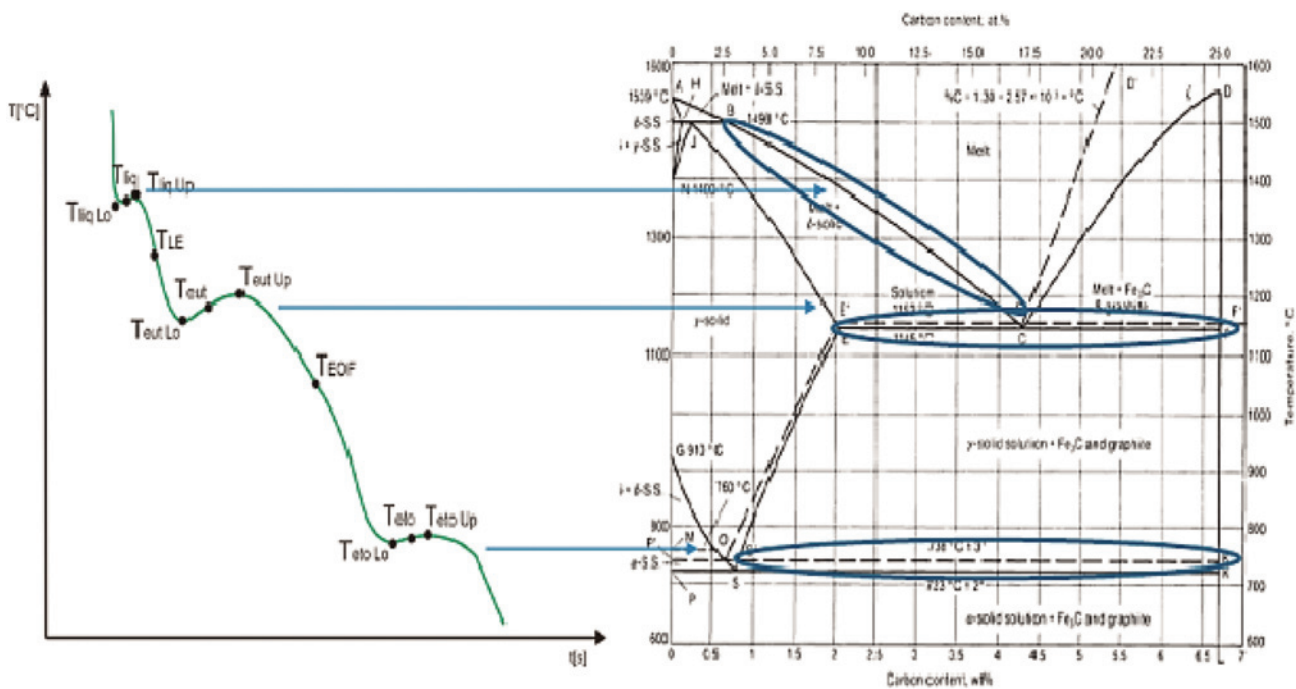


Рис. 2. Кривая охлаждения с критическими точками фазовых превращений

можно обнаружить пластинчатый графит. Требования, предъявляемые к контролю над процессом производства отливок из ЧВГ, достаточно жесткие, так как необходимо принимать во внимание как минимальный уровень содержания остаточного магния ( $Mg_{ост}$ ). Как правило,  $-0,015\% \leq [\Delta Mg_{ост}] \leq +0,015\%$ , что накладывает определенные трудности на процесс производства. Влияние на форму кристаллизующегося в результате обработки расплава графита оказывает не только содержание остаточного магния, но и качество базового чугуна. Особенно важны такие его параметры как: общий уровень окисленности расплава, содержание серы, углеродный эквивалент [2].

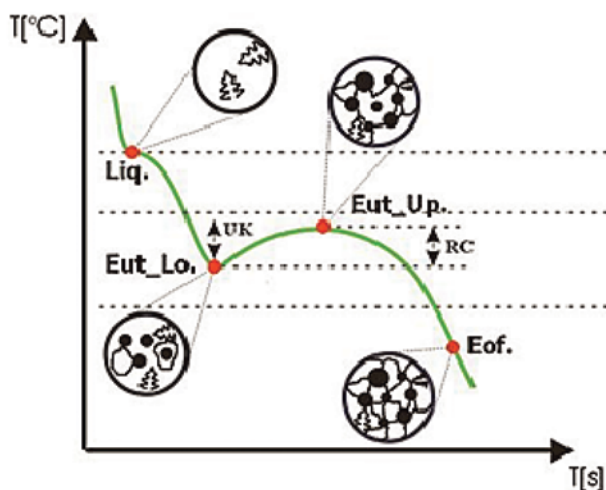
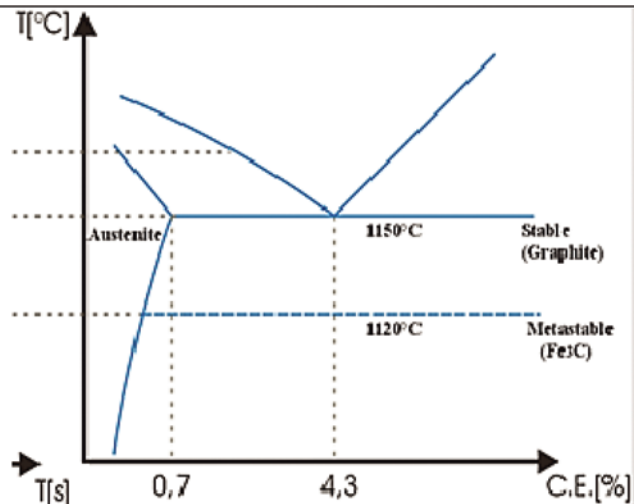
ТА основан на интерпретации кривой охлаждения (зависимости «температура—время») кристаллизующегося сплава с выявлением на ней некоторых характерных особенностей и участков (изменение наклона кривой охлаждения, переохлаждение, рекалесценция, температурные остановки на кривой охлаждения), соответствующих протекающим фазовым превращениям. На рис. 2 представлена кривая охлаждения с критическими точками фазовых превращений. Метод ТА дает возможность прогнозировать поведение чугуна в процессе кристаллизации, а также, что особенно важно, предсказывать риск

образования дефектов литейного происхождения в отливках [3].

Литейные чугуны являются сложными сплавами и целый ряд механизмов, реализующихся в процессах кристаллизации чугуна, роста включений графита и аустенита, изучен лишь отчасти. Хотя легирующие элементы могут влиять на физические свойства литейного чугуна, его конечные свойства и, в частности, поведение при заливке в формы не могут быть спрогнозированы с использованием результатов только химического анализа [2]. На практике контролируется лишь ограниченное число компонентов сплава, как правило, без анализа примесных элементов, что вызывает дополнительные затруднения. Спектральный анализ не дает информацию о таких сформировавшихся в расплаве соединениях как силикаты,  $SiO_2$ ,  $FeO$  и др. оксиды, а также о размерах частиц, растворенных газах и др. веществах, оказывающих значимое влияние на процесс кристаллизации. Он также не осведомляет о том, что именно происходит в процессе кристаллизации чугуна, например, не информирует о количестве и типе формирующегося графита. Температура ликвидус сплавов одинакового химического состава может отличаться на значительную величину  $\sim 10^\circ C$  из-за различий в режимах выплавки и выдержки, что, в свою очередь,

**Кристаллизация доэвтектического чугуна:**

- 1-ая площадка:  
кристаллизация первичного аустенита
- 2-ая площадка:  
кристаллизация (жидкой) эвтектики



- Liq – температура ликвидус
- Eut\_Lo – минимальная температура эвтектики
- Eut\_Up – максимальная температура эвтектики
- UK – переохлаждение эвтектического расплава
- RC – рекалесценция эвтектического расплава
- Eof – расчётное время окончания охлаждения (кристаллизации)

Рис. 3. Кривая охлаждения доэвтектического чугуна

заметно повышает риск образования литейных дефектов, например, макроусадочных раковин. Количество эвтектического графита, особенно в конце процесса кристаллизации, может изменяться в зависимости от условий зародышеобразования (количества центров кристаллизации графита (ЦКГ), сформировавшихся в результате графитизирующего модифицирования), что может спровоцировать микроусадку и пористость. Неблагоприятные условия зародышеобразования могут также привести к отбелу и формированию др. дефектов литейного происхождения.

ТА зарекомендовал себя как надежный и малозатратный способ проверки качества расплавов, позволяя быстро и точно определять углеродный эквивалент (Сэ/CEL), а также содержание углерода и кремния в чугунах большей части марок. ТА также используется для определения степени переохлаждения эвтек-

тического расплава и контроля степени инокулирования, склонность к усадке. На рис. 3 представлена кривая охлаждения доэвтектического чугуна [4].

**Углеродный эквивалент** чугуна формирует представление об отличиях его состава от эвтектического. Литейный чугун может быть классифицирован как доэвтектический, эвтектический или заэвтектический в зависимости от фактической величины углеродного эквивалента: ниже 4,3%, равен 4,3% или выше 4,3%.

**Температура ликвидус** — это температура, при которой формируются первые кристаллы и начинается процесс кристаллизация жидкого металла. Она позволяет определить значение углеродного эквивалента в чугуне, информирует о присутствующих в чугуне фазах при различном содержании углерода. В зависимости от значений температуры ликвидус и

эвтектической температуры различаются следующие виды кристаллизации: доэвтектическая, эвтектическая и заэвтектическая. Доэвтектические чугуны имеют ярко выраженную склонность к формированию макроусадки вследствие реализации механизма дендритного роста. На определенном этапе в процессе затвердевания отливки начинает снижаться способность прибылей эффективно питать тепловые узлы. Сплавы эвтектического состава обладают преимуществом в скорости затвердевания. Чугуны такого состава, как правило, используются при производстве мелкого и среднего литья. Заэвтектические чугуны не склонны к макроусадке, однако выделение первичного графита из жидкой фазы увеличивает риск существенного укрупнения глобулей графита, их флотации (всплывания) в процессе кристаллизации и, в итоге, перерождения в нежелательной формы по его окончании.

**Эвтектическая температура** показывает степень интенсивности образования ЦКГ. Чем она ниже, тем менее интенсивен процесс образования ЦКГ. Если температура слишком низкая (<1120 °С), появляется риск кристаллизации расплава в соответствии с метастабильной диаграммой состояния (Fe—Fe<sub>3</sub>C) с образованием карбидов. Температура эвтектики является показателем эффективности модифицирования. Если ее величина находится в заданных пределах, то интенсивность образования ЦКГ удовлетворительная и риск появления отбела невысок.

Для оценки эффективности обработки металла модификаторами для получения ЧВГ на одном из крупных автомобильных предприятий использовалась система ТА компании Heraeus Elektro Nite. При получении автомобильной отливки «Вал распределительный» металл обрабатывался двумя сфероидизирующими модификаторами разных

производителей: VERMILOY®526 фракции 1,0—15 мм производства ООО НПП Технология и Compactmag® фракции 4,0—32 мм производства ф. ELKEM. VERMILOY®526 изготовлен в виде микрокристаллического модификатора (МКМ) — «чипс», Compactmag® — в виде «классического» слиточного модификатора. Химический состав модификаторов VERMILOY®526 и Compactmag® представлен в табл. 1.

Сфероидизирующая обработка металла проводилась в поворотном ковше с введением модификатора на дно при его ковшевом расходе 6,36 кг на тонну жидкого металла. После сфероидизирующей обработки производилось наполнение стаканчиков для ТА. Поздняя графитизирующая обработка проводилась на заливочной линии путем вдувания на струю модификатора SIBAR®2E1 фракции 0,20—0,75 мм с расходом 0,25 кг на тонну жидкого металла. Химический состав металла до и после обработки модификаторами представлен в табл. 2.

Кривые охлаждения металла и основные параметры чугунов, обработанных модификаторами VERMILOY®526 и Compactmag®, представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

Результаты металлографического исследования после обработки модификаторами VERMILOY®526 и Compactmag® представлены на рис. 6 и 7 соответственно.

Заливка стаканчиков ТА осуществлялась после обработки сфероидизирующими модификаторами (без последующей графитизирующей обработки). По этой причине не были получены вполне достоверные параметры расплава чугуна для получения качественной отливки.

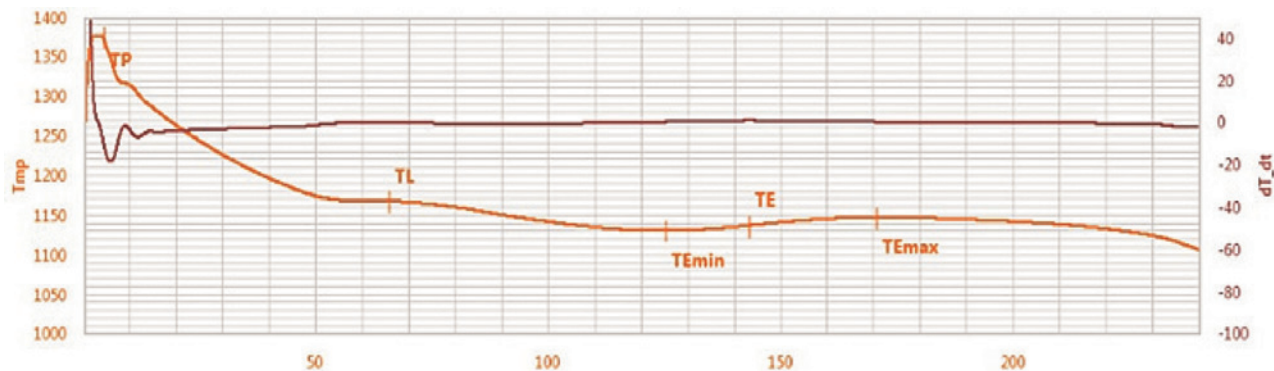
Из представленных графиков видно, что кривые охлаждения расплава после обработки VERMILOY®526 и Compactmag® имеют параметры ( $TE_{min}$ ,  $TE_{max}$ ,  $\Delta TM$ ) чугуна,

Таблица 1

Химические составы модификаторов

Марка модификатора	Массовая доля основных элементов, %					
	Mg	Al	Si	Ca	PЗМ	Fe
Vermiloy®526	5—6	до 1	44—48	1,8—2,3	5,5—6,5	ост
Compactmag®	5—6	0,4—1	44—48	1,8—2,3	5,5—6,5	ост

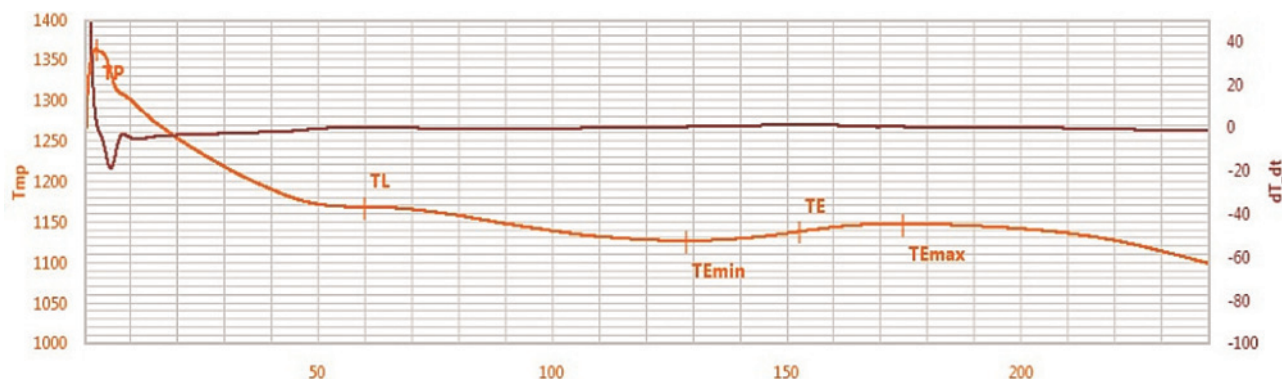
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44



Основные параметры кривой охлаждения

TP	TL	Te <sub>min</sub>	TE	Te <sub>max</sub>	DT	DTM	CEL
1374,8	1166,4	1130,2	1136,3	1146,8	19,8	16,6	4,07

Рис. 4. Кривая охлаждения металла и основные параметры, обработанного модификатором VERMILOY®526



Основные параметры кривой охлаждения

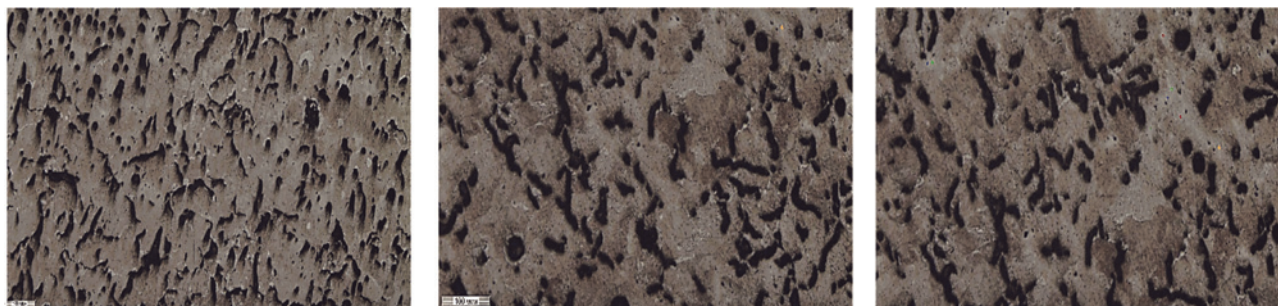
TP	TL	TE <sub>min</sub>	TE	TE <sub>max</sub>	DT	DTM	CEL
1362,6	1167,5	1125,9	1136,9	1146,7	24,1	20,8	4,06

Рис. 5. Кривая охлаждения металла и основные параметры, обработанного модификатором Compactmag®

Таблица 2

Химический состав металла

	Массовая доля основных элементов, %									
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Sn	Mg
Печной металл	3,62	1,40	0,30	0,008	0,023	0,045	0,02	0,045	0,052	—
После обработки Vermiloy®526	3,60	1,71	0,32	0,007	0,018	0,048	0,02	0,730	0,056	0,011
После обработки Compactmag®	3,65	1,71	0,32	0,008	0,019	0,048	0,02	0,720	0,057	0,017

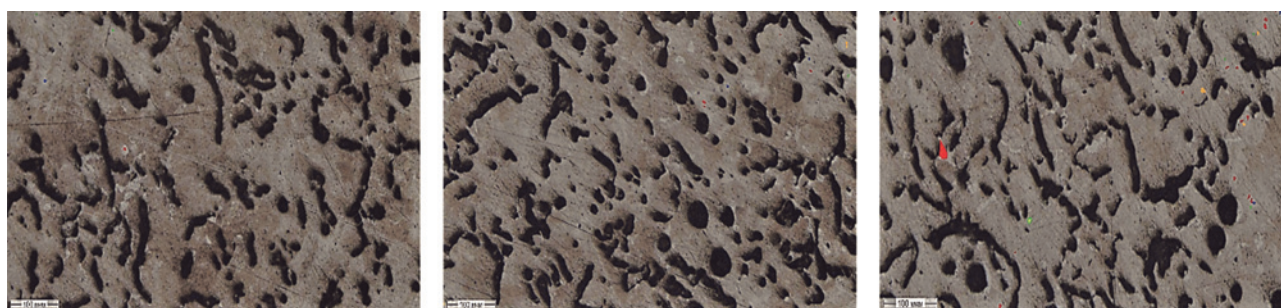


1-й кулачок: ВГф 2,3 ШГд 45 ÷ 5%  
ШГд25 ÷ 10% P90(Ф10)

8-й кулачок: ВГф 2,3 ШГд 45 ÷ 5%  
ШГд25 ÷ 15% P95(Ф5)

сальник: ВГф 2,3 ШГд 45 ÷ 3%  
ШГд25 ÷ 5% P90(Ф10)

Рис. 6. Результаты металлографического исследования, после обработки модификатором VERMILOY®526



1-й кулачок: ВГф 2,3 ШГд 45 ÷ 10%  
ШГд25 ÷ 20% P95(Ф5)

8-й кулачок: ВГф 2,3 ШГд 45 ÷ 5%  
ШГд25 ÷ 50% P95(Ф5)

сальник: ВГф 2,3 ШГд 45 ÷ 5%  
ШГд25 ÷ 10% P90(Ф10)

Рис. 7. Результаты металлографического исследования, после обработки модификатором Compactmag®

склонного к отбелу в тонких сечениях отливки и имеющего достаточно низкую степень зародышеобразования (параметр  $TE_{min}$  должен быть не ниже значения  $1135\text{ }^{\circ}\text{C}$  для получения качественной микроструктуры). Для достижения указанных нормируемых значений параметров необходимо проведение графитизирующей обработки анализируемого расплава.

Согласуются между собой следующие 3 параметра ТА чугунов, обработанных сфероидизирующими модификаторами — степень зародышеобразования ( $TE - TE_{min}$ ), минимальная эвтектическая температура  $TE_{min}$  и рекалесценция  $\Delta TM$ , поэтому они могут быть использованы для косвенной оценки качества сфероидизирующей обработки расплава и применяемого сфероидизирующего модификатора.

В ходе выполнения работ подтверждена возможность эффективного использования ТА для контроля процесса получения чугуна с вермикулярным графитом:

1. Показатели  $TE_{min}$ ,  $TE$ ,  $\Delta TM$  свидетельствуют об интенсивном зародышеобразовании, что подтверждается результатами микроструктурного анализа.

2. По результатам испытаний отмечается, что по эффективности отечественный модификатор VERMILOY®526 для получения ЧВГ сопоставим с модификатором Compactmag® одного из ведущих мировых производителей.

### Список литературы

1. J.R. Davis, «Cast Irons», ASM International. — 1996. — 494 с.
2. С.М. Екоб and С. Hartung. «Эффективный способ производства ЧВГ», Elkem ASA Research.
3. С. Доусон, А. Панов, Д. Гуртовой, С. Аникин. «Технология стабильного получения вермикулярного графита в отливках массового производства». SinterCast, Швеция, КАМАЗ, г. Набережные Челны.
4. Р. Силлен, «Введение в термический анализ металлов», NovaCast AB.