

669
M74

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

Д Е П

ИНСТИТУТ МАШИНОВЕДЕНИЯ И ВНИТО ЛИТЕЙЩИКОВ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЧУГУНА

ТОМ I

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
акад. Е. А. ЧУДАКОВ

ММ 13151

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1942 ЛЕНИНГРАД

009
АКАДЕМИЯ НАУК ССР
ИНСТИТУТ МАШИНОВЕДЕНИЯ И ВНЕШНЕГО ЛИТЕЙЩИКОВ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЧУГУНА

(ДОКЛАДЫ К СОВЕЩАНИЮ
ПО МОДИФИЦИРОВАНИЮ ЧУГУНА)

ТОМ I

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК ССР

МОСКВА 1942 ЛЕНИНГРАД

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ряд сообщений, опубликованных за последние годы в США, Англии и Германии, указывает на возможность резкого улучшения свойств чугуна для ответственных деталей машин путем небольших модифицирующих добавок в ковш перед разливкой. Этот новый метод представляет собою особый интерес для конструкторов и машиностроителей в частности потому, что, сохраняя важные технологические преимущества чугуна, он позволяет значительно приблизить чугун по прочности к стали. Так, например, чугун, модифицированный по методу Михена или Койля, обладает сопротивлением разрыву в 35 кг/мм^2 и выше в термически необработанном состоянии или в 50 кг/мм^2 и выше (до $90\text{—}100 \text{ кг/мм}^2$) после термообработки; ударная вязкость такого металла в несколько раз выше, чем у хорошего сталистого чугуна. При нагреве до 450° модифицированный чугун почти не теряет своей прочности и поэтому его сопротивление разрыву при высоких температурах может не уступать сопротивлению разрыву литой стали. В ряде случаев модифицированный чугун превосходит сталь и обычный чугун по своей способности противостоять износу, тепловым и коррозионным воздействиям. Модифицирование чугуна улучшает однородность его структуры — уменьшает опасность появления отбела в тонких сечениях.

В новейшее время военная обстановка еще более повысила интерес к модифицированному чугуну, как к материалу, имеющему большое оборонное значение, а также могущему во многих случаях служить качественным заменителем стали и бронзы.

Работы советских ученых и практиков, публикуемые в настоящем сборнике, в основном подтверждают указанные выше сообщения. Таким образом, если еще учесть большую гибкость метода модифицирования, одинаково пригодного для крупных и мелких заводов и не требующего для его внедрения капитальных затрат и расходования дефицитных легирующих элементов, то становится ясным большое значение скорейшего внедрения этого метода в практику советского машиностроения.

Должному распространению этого метода на наших машиностроительных заводах до сих пор в значительной степени мешали следующие обстоятельства.

Широким кругам машиностроителей и конструкторов еще мало известны эксплуатационные свойства модифицированного чугуна; области его рационального применения в машиностроении точно не очерчены, или же рекомендации в этом направлении недостаточно подкреплены надежными экспериментальными данными.

Литературные сообщения по этому вопросу пока не дали общепризнанного и достаточно хорошо согласующегося с опытом объяснения сущности сложного процесса модифицирования. Ряд практически важных деталей этого процесса в ранее опубликованных работах

также неполностью раскрыт; некоторые результаты таких работ отличаются разноречивостью или плохой воспроизводимостью в условиях обычной производственной практики.

Большое количество предложенных модификаторов, преимущество или недостатки которых пока еще недостаточно ясны, усложняет задачу практического внедрения модифицирования и приводит иногда к излишнему распылению сил и средств. В связи со всем этим, по-видимому, находится и то, что у нас до сих пор не возобновлено в широких масштабах производство силикокальция и пр.

Настоящий сборник содержит материалы к совещанию, которое предполагено было созвать в 1941 г. с целью подвести итоги проведенной в новейшее время работы по модифицированию чугуна, установить, что подлежит немедленному внедрению в машиностроительную промышленность и наметить способствующие этому мероприятия и направление дальнейшей исследовательской работы в этой области.

В связи с задержкой созыва совещания Оргбюро обращается к заинтересованным лицам и организациям с просьбой присылать свои отзывы, замечания и новые работы в области модифицирования чугуна (для дополнительного опубликования) по адресу: г. Казань, Чернышевская 18, Институт Машиноведения Академии Наук СССР, Оргбюро по созыву совещания по модифицированию чугуна.

Председатель Оргбюро
академик Е. А. ЧУДАКОВ.

Е. М. РОЗЕНБЕРГ

(Институт машиноведения Академии Наук СССР)

К ВОПРОСУ О МОДИФИЦИРОВАНИИ И ТЕРМООБРАБОТКЕ ЧУГУНА

Введение

Термин „модифицирование“¹ введен в применении к чугуну по аналогии с процессами модифицирования кремне-алюминиевых и других сплавов и должен означать, что структура и свойства металла искусственно видоизменяются в сравнении с теми, какие имели бы место при том же конечном химическом составе, достигнутом без модифицирующих добавок к жидкому металлу перед разливкой, и при той же скорости охлаждения.

Модифицирование чугуна за последнее время получило в США, Англии и других странах достаточно широкое распространение. Многие заводы систематически применяют модифицирование чугуна; свыше миллиона тонн отливок из модифицированного чугуна выпускается ежегодно, в том числе — детали машин, подверженные износу, ударным нагрузкам, действию высоких температур и химических реагентов, детали цилиндрико-поршневой группы, штампы, шестерни, втулки, ответственные станины и т. д.

С 1922 г. в этой области взято много патентов (важнейшие с в табл. 1), но широкое распространение в промышленности до сих пор получили за границей два метода: Койля (связанный с применением никеля и поэтому представляющий пока в условиях СССР ограниченный интерес) и Августа Михена, основанный на применении в качестве модифицирующей добавки силицидов щелочно-земельных металлов, в особенности силикокальция.

Таблица 1

Важнейшие патенты на модифицирование чугуна

Дата	Автор	Патент	Характер присадки
8/II 1922 г.	A. F. Meehan	USA 1499068	Силициды с небольшим содержанием железа (кроме соединений кремния с углеродом), силикокальций
8/III 1928 г. (приоритет 13/V 1927)	F. B. Coyle (Mond Nickel Co)	Brit. 290267	Смесь никеля и ферросилиция

¹ Некоторые другие термины, как „раекисление“, „прививка“ или „инокуляция“ и пр. представляют собою пока еще недостаточно подкрепленные опытом попытки ввести все сложные явления модифицирования к одному какому-нибудь частному процессу.

Дата	Автор	Патент	Характер присадки
22/II 1928 г.	Meehanite Metal Corp.	Brit. 312126	Металлический кальций активизирующими добавками магния, бария, стронция или лития
29/VIII 1928 г.	"	USA 1790552	Сплав Fe и $\geq 50\%$ Si, $> 25\%$ щелочно-земельных металлов, около 5% Ni и несколько процентов Mg
13/VIII 1929 г.	"	Brit. 337844	Термообработка (быстрый нагрев выше 860° , выдержка 16—25 час. и охлаждение: а) на воздухе или б) со скоростью 10° час.) чугуна, к которому сделаны модифицирующие добавки (см. выше) в количестве больше, нежели нейтрализуемое, но недостаточном для полного перевода белого чугуна в серый
6/VII 1931 г.	H. Osborg	DRP — Aktenz. 019209к20а, 15/01	Содержащие литий, щелочные и щелочно-земельные металлы
26/IV 1934 г.	Th. Pawelczek	DRP — Aktenz. p. 69347 к 18в, 10	Сплав из $5-30\%$ Al, $7-10\%$ Si и $20-50\%$ Ca
23/VI 1934 г.	G. E. Comstock (Titanium Alloy Mfg. Co)	USA 2013877	Сплав из $25-75\%$ Mo, $5-45\%$ Ti, остальное Fe, или $25-75\%$ Mo, $5-45\%$ Ti, $0-25\%$ Si и $0-15\%$ Al
13/VIII 1934 г.	E. Morgan и A. Norbury	USA 2052107	Присадка ферротитана вместе со специальными мероприятиями по окислению металла
8/VI 1935 г. 23/I 1936 г.	Meehanite Metal Corp.	Brit. 463145	В дополнение к первым четырем патентам Meehan'a и Meehanite Metal Corp. — добавка меди в количестве $0.6-3\%$
19/X 1937 г.	G. W. Willis	France, 827820 д. 8, к. 2	Сульфат натрия с известью. Температура обработки выше 1600°
По Пивоварскому		France, 24018' 8, к. 2	Тонкая физическая смесь $25-75\%$ графита с ферросилицием ($> 65\%$ Si) или цирконием

Возможно что какой-либо другой модификатор завоюет себе в ближайшем будущем признание и практическое применение, поскольку модифицирование, как метод получения высококачественного чугуна, продолжает интенсивно развиваться, и в качестве модификаторов предлагаются все новые и новые добавки. В последнее время в журнале „Foundry“ появилась краткая заметка о модифицировании чугуна добавками циркония и марганца с серой; в статьях Диркера, Шнейдера и Даусона сообщается о добавках в ковш графита, у Виссера и Штадлера — о добавках ванадия, у Харста — о применении присадок силикокальция совместно с небольшими количествами молибдена, вольфрама и титана и т. д. У нас в СССР успешно применялось модифицирование силикокальцием, ферросилицием,

ферросиликоалюминием, а также добавками жидкого серого чугуна. В связи с военной обстановкой наблюдается повышенный интерес к модифицированному чугуну, как к материалу, имеющему немалое оборонное значение и способному во многих случаях служить качественным заменителем стали и бронзы. К сожалению хотя в СССР работы по исследованию и практической проверке модифицирования чугуна начаты примерно с 1938 г., но в промышленности модифицированный чугун не нашел еще должного применения. Причинами этого в значительной мере являются: а) слабая осведомленность наших конструкторов и машиностроителей об эксплуатационных свойствах модифицированного чугуна и областях его рационального применения в машиностроении; б) недостаточность, а иногда и разноречивость сведений о практике и результатах применения еще мало распространенных модификаторов, дефицитность никеля, ненадежность производства силикокальция; в) отсутствие общепризнанного объяснения сущности процесса модифицирования, которое было бы достаточно подкреплено опытными данными.

В настоящем сообщении имеется в виду наметить некоторые возможности, открывающиеся в сочетании модифицирования с легированием и термообработкой, а также изложить точку зрения автора на сущность процесса модифицирования.

§ 1. По английским (Ealing-Park Foundry) и американским данным, основные марки чугуна, модифицированного добавками силикокальция, обладают примерно следующими механическими свойствами (табл. 2).

Опытами автора и других исследователей, работы которых представлены в настоящем сборнике, приведенные характеристики в общем подтверждаются. Могут показаться несколько заниженными характеристики механических свойств обычного и сталистого чугуна, поскольку и в немодифицированных чугунах с низким содержанием углерода и кремния, выплавленных на шихте с большим процентом стали, иногда наблюдается сопротивление разрыву порядка 30 или даже 40 кг/мм². Следует, однако, различать отдельные благоприятные характеристики от гарантируемых нижних пределов, приведенных в таблице 2; например, на модифицированном силикокальцием чугуне нам иногда удавалось получать сопротивление разрыву до 48 кг/мм² на образцах $\varnothing = 10$ мм, выточенных из центральной части круглых брусков $\varnothing = 30$ мм.

Кроме того, следует особо подчеркнуть то иногда недостаточно учитываемое конструкторами обстоятельство, что чугун отличается особой чувствительностью к скорости охлаждения и, следовательно, к толщине сечения детали. Практически важно получить высокую прочность не на образце, а в реальной отливке, отличающейся известным диапазоном толщин сечений. Поэтому чугун, показавший высокую прочность на образце диаметром 30 мм, может оказаться непригодным, если он дает отбел в более тонких сечениях отливки. Модифицированный же чугун в сравнении с немодифицированным чугуном такого же химического состава отличается меньшей чувствительностью к скорости охлаждения (см. табл. 3) и позволяет производить отливку из более прочного чугуна с меньшей суммой (C + Si) без опасности появления отбела в тонких сечениях.

Динамическая прочность чугуна повышается в результате модифицирования в большей мере, нежели статическая. Так, чугун, модифицированный силикокальцием, обладает, по нашим данным, примерно в 1½ раза большей ударной вязкостью в сравнении с немодифицированным чугуном такого же химического состава.

Дефицитность одного из лучших модификаторов чугуна—силикокальция заставила искать его заменителей. В работе, проведенной

Сравнительная характеристика механических свойств различных марок чугуна, модифицированного силикокальцием

Материал	Средн. кг/мм ²	Образец Ф 32 мм l = 300 мм		$\sigma_{сжат.}$ кг/мм ²	Предел усталости кг/мм ²	Модуль упругости $E \frac{кг}{см^2}$	Удельный вес	Минимальн. толщина отливки мм	Твердость по Бринеллю
		$\sigma_{изг.}$ кг/мм ²	стрела протги- ба f мм						
Мод. чуг. „А“ . . .	35	52 (по 76)	3.8	120	15.5	1 500 000	7.4—7.5	10	195 и выше
Мод. чуг. „В“ . . .	29.5	55	4.6	112	13.5	1 350 000	7.3—7.4	7	190 и выше
Мод. чуг. „С“ . . .	26.5	48	4.3	106	12.5	1 210 000	7.2—7.3	5	180 и выше
Мод. чуг. „Д“ . . .	24.5	43	4.3	95	11.0	1 070 000	7.1—7.2	3.5	170 и выше
Мод. чуг. „Е“ . . .	21	41	4.0	85	9.5	860 000	7.0—7.1	2	150 и выше
Обычный сталлит.									
чугун	15—24	27—45	2.5—3.8	50—85	6—9.5	600 000—900 000	7.0—7.1	—	140 и выше
Литея сталь . . .	44	55	5.0	67	19.5	2 090 000	7.8—7.9	—	165

Сравнительная характеристика прочности и твердости чугуна в различных сечениях

Чугун	σ сопротивление разрыву в кг/мм ² на образцах 10 мм, выточенных из отливок диаметром				Твердость по Бринеллю в центре отливок диаметром у края			
	12 мм	30 мм	100 мм	150 мм	12 мм	30 мм	100 мм	150 мм
Немодифицированный (C + Si = 4.0—4.20%; Mn = 1.80%)	отбел	39.2	28.5	20.6	460	236	$\frac{205}{226}$	$\frac{182}{210}$
Чугун такого же химического состава, модифицированный присадкой 0.7% силикокальция	42.4	44.3	42.8	42.0	280	272	$\frac{270}{270}$	$\frac{258}{262}$

нами совместно с заводом № 16, экспериментально проверялась возможность замены силикокальция: а) смесью силумина с ферросилицием и б) смесью карбида кальция с ферросилицием. Силумин с ферросилицием дали отрицательные результаты, добавка же 0.3—0.4% карбида кальция (60% Ca) + 0.35—0.45% ферросилиция (50% Si) к жидкому чугуна с содержанием C = 3.0%; Si = 1.1%; Mn = 1.1%; P = 0.12% и S = 0.07% позволила получить¹ на образцах Ø 30 $\sigma_{изг} = 57.9—62.3$ кг/мм² при стреле прогиба 4.2—4.6 мм; на выточенных из образцов на изгиб разрывных образцах были получены значения $\sigma_{разр} = 31,6—39,9$ кг/мм². В сравнении с немодифицированным чугуном такого же состава твердость по Бринеллю в центре болванок диаметром $\frac{200}{30}$ мм составляла соответственно $\frac{241}{256}$ у модифицированного и $\frac{170}{477}$ (отбел) у немодифицированного чугуна.

§ 2. Отношение $\frac{\sigma_{изг}}{f}$, характеризующее „податливость“ чугуна и зависящее преимущественно от графита², несколько ниже (1.0—1.1) в относительно мягких модифицированных чугунах, чем в немодифицированных чугунах (1.3—1.4) равной прочности; это показывает, что процесс модифицирования упрочняет³ основную металлическую массу и благодаря этому позволяет получить равную прочность даже при относительно менее благоприятном графите.

Вместе с тем, повидимому, известное упрочнение при модифицировании достигается за счет графита (см. ниже), так как в проч-

¹ Без модифицирующей добавки образцы этого же чугуна имели отбел и низкую прочность.

² Величина прогиба f зависит как от прочности ($\sigma_{изг} = P$ ломающее усилие const), так и от податливости

$$\frac{\sigma_{изг}}{f} = \frac{P \cdot \text{const.}}{P \cdot l^3 \frac{a_0 + y}{48I}} = \frac{\text{const.}}{a_0 + y}$$

где l —длина образца, I —его момент инерции, а $a_0 + y$ —коэф. прогиба.

Доля остаточного формоизменения, зависящего и от графита и от основной металлической массы, невелика (не более 15—35%). На основную же упругую часть формоизменения (как и на модуль упругости) качество основной металлической массы не оказывает заметного влияния, и, следовательно, величина $\frac{\sigma_{изг}}{f}$ определяется преимущественно графитом; она уменьшается по мере возрастания неблагоприятного влияния графита на прочность.

³ Возможно за счет более благоприятной первичной структуры или снижения содержания водорода — см. ниже.

ном модифицированном чугуна отношение $\frac{\sigma_{\text{изг}}}{f}$ выше, чем в менее прочном немодифицированном чугуна такого же химического состава; кроме того, преимущества модифицированного чугуна в отношении $\sigma_{\text{разр}}$ (которое больше зависит от графита) несомненно выше, чем в отношении $\sigma_{\text{изг}}$.

Не требует объяснения механизм упрочнения модифицированного чугуна в сравнении с немодифицированным в тех случаях, когда в сравниваемом немодифицированном чугуна наблюдается отбел или расположение графита „переохлаждения“ в виде сплошной сетки мелких включений, и добавка модификаторов устраняет эти неблагоприятные явления.

§ 3. Дальнейшее повышение механической прочности чугуна возможно путем сочетания модифицирования с легированием и термической обработкой.

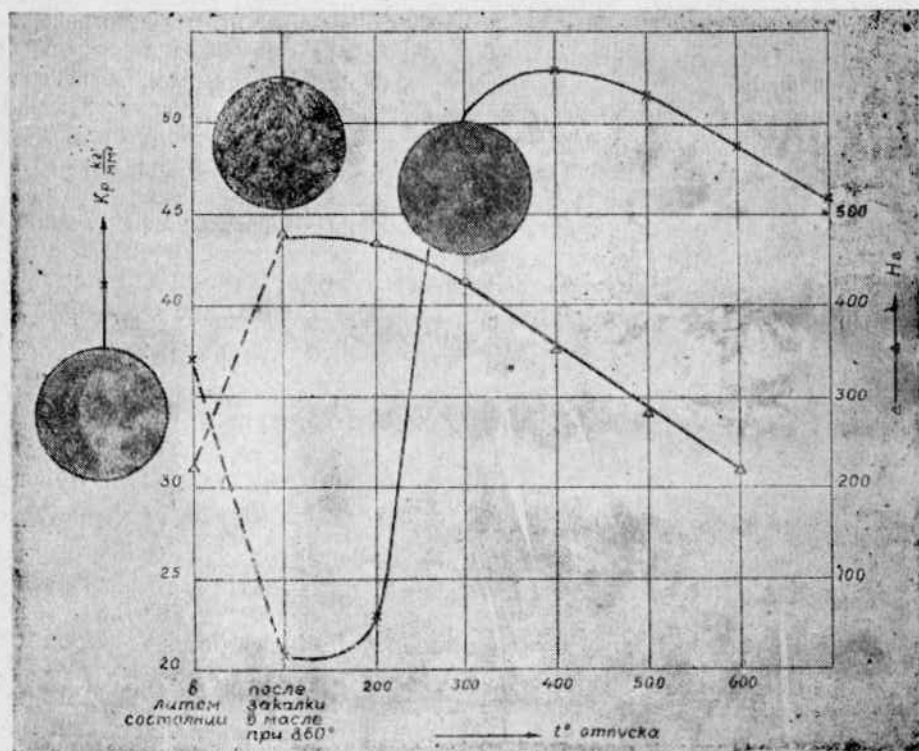


Рис. 1. Изменение прочности на разрыв и твердость чугуна, модифицированного силицидом, кальция, после закалки и отпуски.

На рис. 1 представлены результаты испытаний чугуна ($C+Si=4.15\%$; $Mn=1.8\%$), модифицированного присадкой 0.7% силикокальция, после закалки в масле при 860° и последующего отпуски при $200-300-400-500-600^\circ$. Оптимальная температура закалки была выбрана после серии предварительных испытаний (см. табл. 4). Оптимальной температурой отпуски после закалки, обеспечивающего удовлетворительную обрабатываемость при высокой прочности и вязкости, можно считать $450-500^\circ$. Процесс закалки модифицированного чугуна облегчается, в частности, вследствие невысокого содержания $C+Si$; известное значение имеет здесь и высокое содержание марганца, который несколько повышает стабильность кар-

Твердость и структура чугуна после закалки при различных температурах

Чугун	Твердость R_c и структура после закалки в масле при температуре						
	780°	820°	860°	900°	940°	980°	1020°
Немодифициров. (C + Si) = 4.0— —4.2% Mn = 1.8%	47-мартен- сит и пятна троостита	48-мартен- сит	51-мартен- сит	49-мартен- сит	49-крупно- игловатый мартенсит	47-мартен- сит и ау- стенит (немного)	45-мартен- сит и ау- стенит
Чугун такого же химич. состава, модифиц. при- садкой 0.7% си- ликокальция	45-мартен- сит и пятна троостита	49-мартен- сит	52-мелко- игловатый мартенсит	50-мартен- сит	44-мартен- сит и не- большое количество аустенита	40-аусте- нит и мар- тенсит	36-аустенит и отдели- мые иглы мартенсита

бидов при подогреве, понижает критические точки и, кроме того, делает действие силикокальция более эффективным, возможно—связывая серу. Нагрев от 550 до 870° перед закалкой должен вестись возможно более интенсивно; после закалки желательно извлекать чугун из закалочного бака при 150—170° и сразу же отпускать.

Наиболее высокой прочности на разрыв порядка 100 кг/мм² (а в отдельных случаях—даже выше) можно добиться, выдерживая чугун с C + Si = 4.0—4.2%, модифицированный присадкой 0.3% силикокальция¹, в течение примерно 20—24 часов при 900° с последующим очень медленным (~10° в час) охлаждением до 530°; при этом углерод приобретает характер углерода отжига. Однако такая термообработка удорожает литье и может быть поэтому рекомендована не во всех случаях.

В настоящее время еще не закончены опыты по изучению влияния нормализации на свойства модифицированного чугуна, а также—низкотемпературного „отдыха“. Следует отметить то обстоятельство, что возрастание микротвердости и износостойкости в результате нагрева до 200—300° и последующего медленного охлаждения, обнаруженное нами² ранее на немодифицированном чугуне, в гораздо меньшей степени сказывается на модифицированном чугуне.

§ 4. Наряду с прочностью существенным преимуществом модифицированного чугуна в сравнении с немодифицированным чугуном такого же химического состава является более высокая износостойкость. Этот вопрос уже освещался нами ранее³; результаты дополнительных наших исследований приведены в совместном с Б. С. Мильманом докладе, публикуемом в настоящем сборнике. При небольших удельных давлениях (менее 10 кг/см² или в условиях хорошей смазки—менее 30 кг/см²) преимущества модифицирования чугуна практически незаметны; но по мере возрастания давления и общего ухудшения условий работы узла трения преимущества модифицированного чугуна все более возрастают, и износостойкость его может стать в 1.5—2 раза выше, чем у немодифицированного чугуна того же химического состава.

Повышение содержания марганца до 1.5—2% и термообработка способствуют дополнительному повышению износостойкости. Сравнительные испытания на износ⁴ модифицированных и немодифициро-

¹ Причем отбел такой присадкой полностью не устраняется.

² См. „Трение и износ в машинах“, т. II, стр. 194.

³ См. „Трение и износ в машинах“, т. I, стр. 178.

⁴ Проведенные инж. Н. С. Маянц по методике автора.

ванных чугунов до и после закалки в разных комбинациях показывают, что модифицированный и закаленный марганцовистый чугун является в различных условиях одним из наиболее износостойких материалов, превосходящим любые сорта чугуна.

Наблюдения над износом деталей машин в самых различных условиях (шаров углеродилок, валков, роликов, штампов, втулок, а также, по нашим наблюдениям, шестерен и дисков насосов гидроприводов) подтверждают выводы о высокой износостойкости модифицированного чугуна.

§ 5. Значительный интерес представляет пониженная склонность модифицированного чугуна к росту при повторных нагревах и связанное с этим повышение стойкости чугунных деталей, подверженных действию высоких температур. В этом отношении модифицированный чугун можно сравнить с чугуном Ланца, который, как известно, также шихтуется так, чтобы структура в обычных условиях получалась половинчатой или даже белой, и только дополнительными мероприятиями (подогревом формы вместо добавки модификаторов) переводилась бы в область серых чугунов. В результате этих дополнительных мероприятий чугун получается серым при таком содержании углерода и кремния, которое соответствует области половинчатых структур на диаграмме Маурера, и — с относительно низким содержанием графита, что, повидимому, обеспечивает менее „рыхлую“ структуру, затрудняет процессы проникновения кислорода и способствует таким путем уменьшению роста чугуна при повторных нагревах. На рис. 2 кривые изменения объема (определенного пикнометрически) иллюстрируют пониженную склонность модифицированного

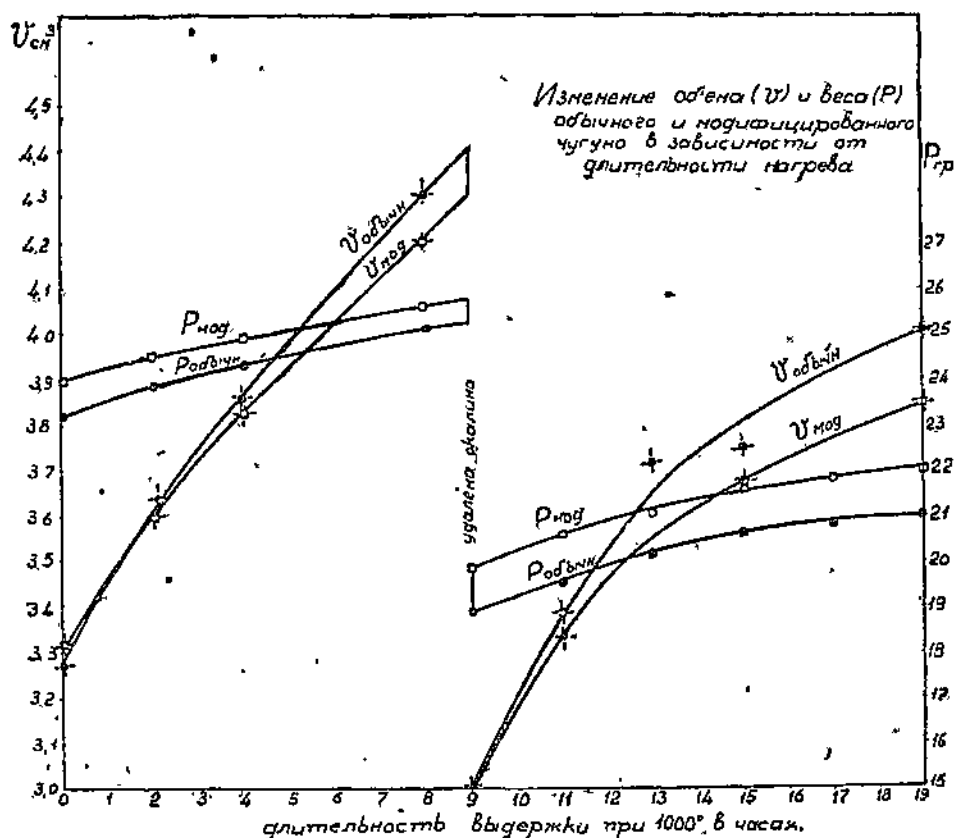


Рис. 2. Изменение объема (V) и веса (P) обычного и модифицированного чугуна в зависимости от длительности нагрева.

карбидом кальция и ферросилицием чугуна с $C + Si = 4.2\%$ к росту при высоких температурах. Чугунные тигли печей Колемана (для выплавки силумина), отлитые из такого модифицированного чугуна, показали в производственных условиях более высокую стойкость в сравнении с обычным высокографитистым чугуном (до 70 плавов вместо 10—12 или — в лучшем случае — 30). Еще более высокой стойкостью (около 100 плавов) отличались тигли из такого же модифицированного чугуна с содержанием хрома 1.1%, но присутствие в этом случае структурно-свободного цементита сказывалось на большей хрупкости, требовавшей более осторожной транспортировки тиглей и т. п. Отметим попутно, что какого-либо преимуществ модифицированного чугуна перед обычным в отношении химической стойкости против воздействия жидкого силумина обнаружено не было; но, так как разъедание чугуна жидким силумином происходит, как показывают наши опыты, значительно интенсивнее именно в течение первых нескольких плавов в новом тигле, то общее повышение срока службы тиглей само по себе сказывается на уменьшении нежелательного обогащения силумина железом.

§ 6. Разъяснение сущности процесса модификации весьма затруднено сложностью и многообразием участвующих в нем факторов и слабой изученностью вопроса. Поэтому созданию законченной теории модифицирования чугуна должны предшествовать собрание, систематизация и обобщение опытных данных (в особенности данных об объективных признаках и специфических отличиях модифицированного чугуна) и сопоставление их с предложенными гипотезами о влиянии на процесс: а) пленок на кристаллитах и их зародышах (модификация I рода), б) взвешенных в жидком металле зародышевых центров кристаллизации (модификация II рода) и в) дегазации.

Для характеристики чугуна обычно приводят его структуру, химический состав и твердость. На первый взгляд структура модифицированного чугуна, исследуемая обычными до сих пор методами, ничем особенно не отличается от нормальной структуры стального чугуна; то же относится и к его твердости и к химическому составу, который в результате присадки модификаторов либо почти вовсе не изменяется (например, при присадке металлического Са по Портвену) либо меняется настолько незначительно (на 0.15—0.25% Si), что этим нельзя объяснить специфические свойства модифицированного чугуна. Более детальный анализ структуры модифицированного чугуна позволяет, однако, обнаружить некоторые особенности.

Травлением концентрированной серной и борной¹ кислотами (и многократной переполнкой) можно обнаружить (рис. 3) в модифицированном чугуне при малых увеличениях более развитую структуру дендритообразных первичных смешанных кристаллитов. С этим связано образование более мелких и изолированных эвтектических колоний, выявляемых также реактивом Стэда-Ле-Шателье или градиентной закалкой (оторочка этих „зерен“ состоит из фосфидов и из перлита с большим содержанием P, Si и т. д.). Наиболее характерной особенностью первичной структуры модифицированного чугуна является равномерность величины „зерна“ и гораздо меньшая зависимость от скорости охлаждения при переходе от тонких сечений к более массивным. Зерно излома при прочих равных условиях в модифицированном чугуне также оказывается мельче и равномернее (рис. 4).

Графитовые включения модифицированного чугуна отнюдь не мельче (при прочих равных условиях), чем у немодифицированного.

¹ Борная кислота предупреждает покрытие шифа непрозрачной пленкой окислов, поскольку образуясь по реакциям $H_3BO_3 = H_2O + HOB_2$ и $2HBO_2 = H_2O + B_2O_3$ бора связывает металлические окислы и облегчает их удаление.

В ранее опубликованной статье¹ мы привели пример того, как добавка силикокальция способствовала образованию более округлых включений графита; данные Meehanite-Research Inst. (рис. 5а) также указывают на специфический характер графитовых чешуек модифицированного силикокальцием чугуна с округлыми неострыми краями. К сожалению, не всегда эти особенности графита в модифицированном чугуне выявляются достаточно четко, и вопрос этот нуждается в дополнительном изучении. Что касается распределения графита, то в модифицированном чугуне не встречается неблагоприятного сетчатого расположения графита, подобно представленному на фиг. 5б, 5в (наверху) и 5г. Впрочем, такая структура довольно редко встречается и в немодифицированном чугуне ваграночной плавки, если речь идет не об отливках с большим содержанием хрома и никеля или горячо залитых в тонкие сечения (склонных к переохлаждению).

К числу объективных отличий модифицированных чугунов следует отнести то, что располагаясь (при определенной скорости охлаждения) по химическому составу на диаграмме Маурера в области полувинчатых (или даже белых) чугунов, они отличаются относительно большей графитизированностью и не содержат структурно-свободных карбидов; по сравнению же с чугунами равной структуры основной металлической массы модифицированный чугун, как правило, отличается, наоборот, — относительно меньшим содержанием графита.

Нами была предпринята также попытка проверить с помощью дилатометрического анализа влияние модификаторов на положение критических точек. Из многочисленных дифференциальных кривых и кривых „удлинение — температура“, полученных на универсальном дилатометре Лейтца² (на образцах из модифицированного силикокальцием и ферросилицием и немодифицированного чугуна примерно равного химического состава), на рис. 6 и 7 приведены 2 серии типичных дилатограмм. Сопоставление дилатограмм показывает, что у модифицированного чугуна: 1) раньше (примерно на 15°) начинается и интенсивнее протекает увеличение объема, связанное, главным образом, с графитизацией, и 2) наблюдается небольшое снижение точки A_{r_2} при одновременном незначительном повышении точки $A_{C_{r_2}}$. Таким образом, модификаторы, способствуя I стадии графитизации, в то же время несколько затрудняют декомпозицию твердого раствора и тормозят II стадию графитизации.

Включения MnS в чугуне, модифицированном силикокальцием, часто содержат (как отметила еще Шрадер) какие-то, повидимому, весьма тонкоплавающие включения, служившие зародышами кристаллизации MnS .

Наконец, к числу объективных признаков модифицированного чугуна можно отнести большую плотность и меньшее содержание газов.

§ 7. Собранный до настоящего времени экспериментальный материал, повидимому, еще недостаточно для построения законченной общей теории модификации, которая несомненно представила бы крупный научный и практический интерес. Можно разрешить себе лишь высказать некоторые соображения по вопросу о механизме модифицирования.

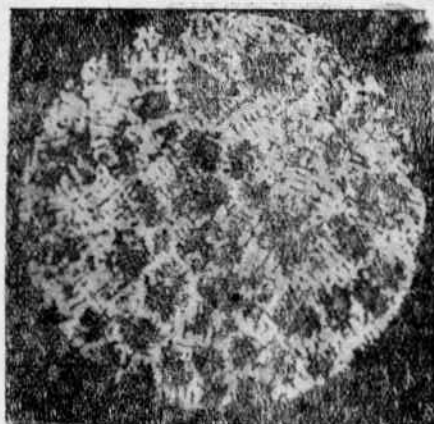
Наибольшее распространение имела до сих пор „зародышевая“ теория модификации (II рода), связывавшая влияние модификаторов на процесс графитизации с образованием в жидком металле дисперсных зародышей (окислов, силикатов, нитридов, графита и т. д.), служащих центрами кристаллизации. Эта точка зрения базировалась на работах Ганнемана и Кайля, а у нас в СССР представлена проф.

¹ „Литейное дело“, 1940, № 11—12.

² Основная серия образцов вытачивалась из стандартных проб $\Phi 30 \times 360$ мм, но испытывались также образцы, отлитые в кокиль и затем шлифованные на припаянных центрах.



a



б

Рис. 3а. Первичная структура немодифицированного чугуна ($C + Si = 4.3\%$); шлиф травлен смесью серной и борной кислоты; увеличение 20х. б. То же для чугуна, модифицированного присадкой 0.6% силицида кальция.



a



б

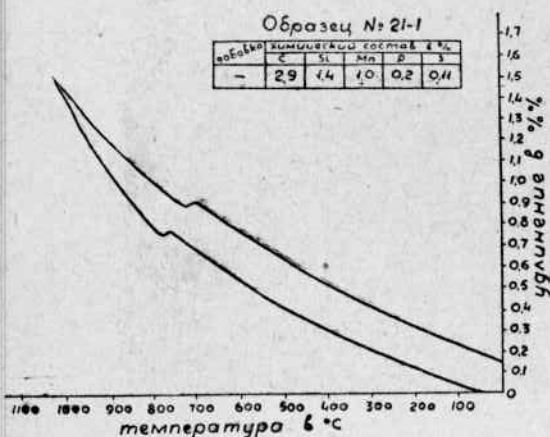
Рис. 4а Зерно излома немодифицированного чугуна. б. Зерно излома модифицированного чугуна.



Рис. 5. Структуры графита; шлиф не травлен; увеличение 50 .

Образец № 21-1

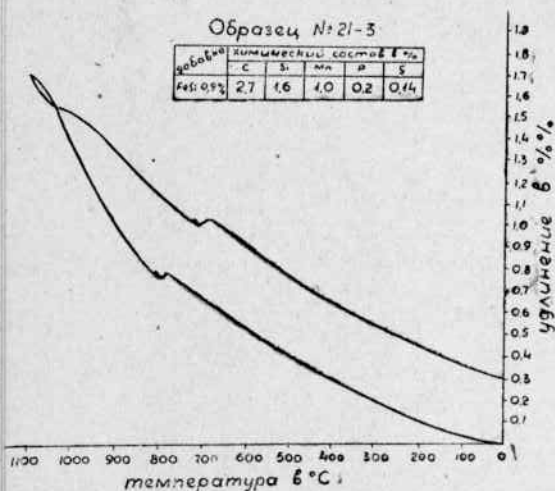
образец	химический состав в %				
с	Si	Mn	P	S	
29	14	10	0,2	0,11	



а

Образец № 21-3

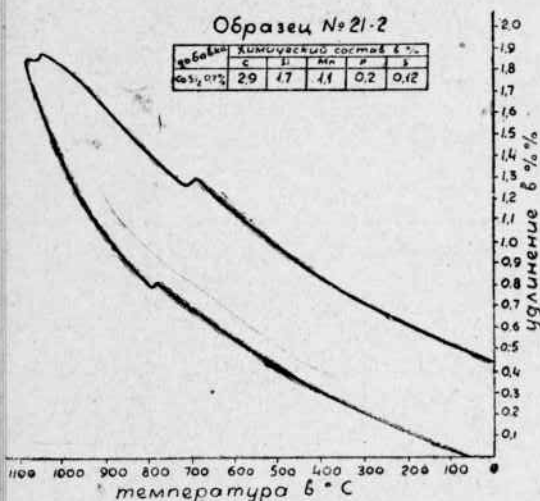
образец	химический состав в %				
с	Si	Mn	P	S	
27	16	10	0,2	0,14	



б

Образец № 21-2

образец	химический состав в %				
с	Si	Mn	P	S	
29	17	11	0,2	0,12	



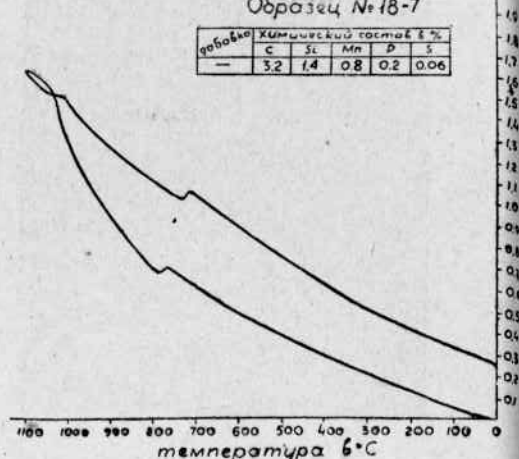
в

Рис. 6. Дилатогаммы чугуна:

а — немодифицированного, плавка № 21
 б — модифицированного ферросилицием
 в — " " силицидом кальция

Образец № 18-7

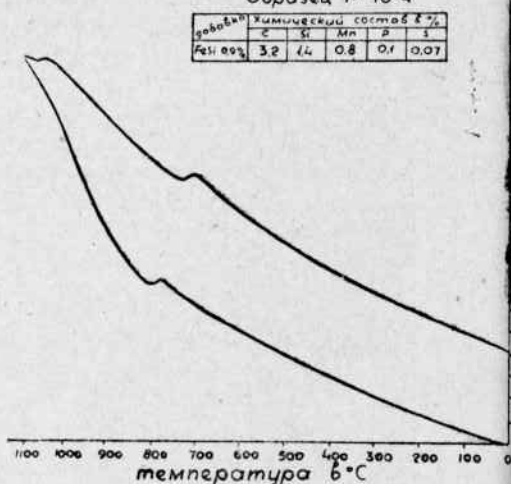
образец	химический состав в %				
с	Si	Mn	P	S	
3,2	14	0,8	0,2	0,06	



а

Образец № 18-4

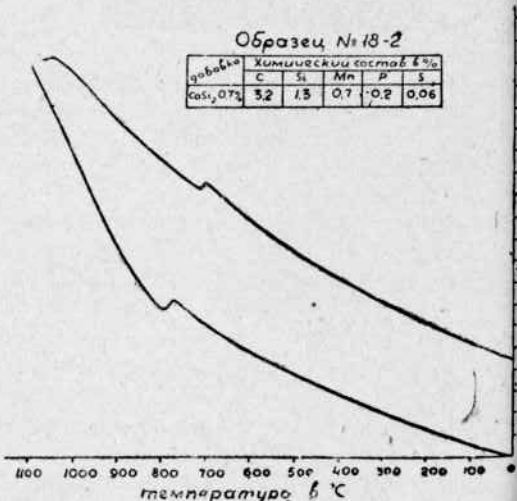
образец	химический состав в %				
с	Si	Mn	P	S	
3,2	14	0,8	0,1	0,07	



б

Образец № 18-2

образец	химический состав в %				
с	Si	Mn	P	S	
3,2	13	0,7	0,2	0,06	



в

Рис. 7. Дилатогаммы чугуна плавки № 18

(Обозначения аналогичны рис. 6.)

д-ром М. Г. Окновым и другими. В противовес этой теории указывалось (Деш), что центрами кристаллизации не могут служить зародыши, имеющие аморфную структуру или иную, кристаллическую решетку, чем растущие кристаллиты. Нам думается, что центрами кристаллизации из расплава служат области, возникающие на короткое время в жидкости и имеющие упорядоченное расположение атомов; роль же „инородных“ включений сводится к тому, что у их поверхности, где скорость поступательного движения атомов становится низкой, облегчается возникновение областей с упорядоченным строением.

Если придерживаться этой теории, то приходится считать с возможным всплыванием зародышей, которое зависит не только от разницы удельных весов и от вязкости металла, но и от степени смачивания включений жидким металлом. Этот вопрос был уже освещен в ранее опубликованной нами статье¹; там же было указано на взаимозависимость, которая наблюдается между степенью окисленности металла и наличием пленок окислов, с одной стороны, и поверхностным натяжением жидкого металла и степенью смачивания им включений кремнекислоты,—с другой.

По данным Уайта и других исследователей, поверхностное натяжение жидких металлов может изменяться в зависимости от среды восстановления или окислительной) в 2—3 раза. Окислы железа, меди, никеля (до некоторой степени растворимые в металле) будут способствовать смачиванию кремнекислоты жидким металлом. Окислы же многовалентных металлов, например, окись алюминия (нерастворимая в металле), противодействуют смачиванию. Таким образом, влияние самых тончайших пленок окислов резко сказывается на степени смачивания жидким металлом зародышевых включений и, следовательно, на скорости их всплывания, и может в известной мере разъяснить зависимость между степенью окисленности металла и действием на него модифицирующих добавок.

Явлением всплывания можно объяснить: 1) что добавки ферросилиция в ковш перед заливкой дают иной эффект, чем соответствующее повышение концентрации кремния в шихте; 2) влияние отставания в ковше; 3) влияние нагрева (до некоторого предела, за которым наступает энергичное окисление).

Зародышевая теория модификации (II рода) несомненно заслуживает внимания и дальнейшей разработки, но пока еще не может рассматриваться, как экспериментально достаточно обоснованная. Эта теория пока не дает ответа на некоторые вопросы, связанные с механизмом графитизации. Например, по Пирсу, при быстрой переплавке при относительно низких температурах кусков белого и серого чугуна, взятого из одной отливки, после затвердевания получается вполне идентичная структура, а с точки зрения зародышевой теории следовало бы ожидать, что серый чугун даст более грубую структуру.

§ 8. Теория пленок (модификация I рода) была выдвинута применительно к кремне-алюминиевым сплавам еще в 1926 г. Гвайером и Филлипсом. Исходя из предположения Александера о прохождении затвердевающим металлом стадии коллоидной дисперсности, они полагали, что модификаторы, действуя в качестве коллоидодержателей, препятствуют коагуляции и росту кристаллитов и таким образом способствуют созданию равномерной мелко-зернистой структуры.

Теория модифицирования I рода получила дальнейшее развитие также в работах советских ученых [6, 7, 11].

Согласно термодинамическому закону Гиббса

РЕПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

¹ „Литейное дело“, 1940, № 11—12.

$$\Sigma \sigma_1 S_1 = A_s \rightarrow \min, dA_s < 0$$

преимущественно развиваются (т. е. не зарастают) те грани (S_1) микроскопического или субмикроскопического кристаллита, которым соответствуют наименьшие значения удельной поверхностной энергии (σ_1), а суммарная свободная поверхностная энергия (A_s) всех граней кристаллита должна получить наименьшее значение. Адсорбция (Γ_1) модификатора — при определенной концентрации его (c) в расплаве — на данной грани кристаллита связана по Гиббсу с понижением свободной поверхностной энергии этой грани.

$$-\frac{\partial \sigma_1}{\partial c} = RT \frac{\Gamma_1}{c}; \dots \frac{\partial \sigma_n}{\partial c} = RT \frac{\Gamma_n}{c};$$

$$\text{и } \sigma_1(c) = \sigma_{1,0} - RT \int_0^c \frac{\Gamma_1}{c} dc.$$

Комбинация приведенных уравнений дает количественное представление о процессе изменения под влиянием адсорбционных пленок не только размеров, но и формы растущих кристаллов, которая становится более округлой, глобулярной¹.

Адсорбционные явления на поверхности растущих кристаллов несомненно играют большую роль в процессах кристаллизации. После быстрого образования адсорбционной пленки на „зародыше“ дальнейший более медленный рост кристаллита происходит за счет атомов адсорбционного слоя, непрерывно пополняемого адсорбцией из раствора. Образование пленок может тормозить кристаллизацию, причем пассивирующее действие таких пленок связано не столько с их жидким состоянием (как предполагали Морган и Норбюри), но главным образом с тем, что они состоят из вещества, способного адсорбироваться зародышем или растущим кристаллитом, но не способного включиться в его кристаллическую решетку; это действие можно сравнить с отравлением катализатора в гетерогенном катализе вследствие уменьшения активных участков в результате трудно обратимой преимущественной адсорбции.

Избирательная адсорбция пассивирующих пленок на графите может способствовать его выделению в виде более изолированных включений, с менее острыми краями и меньшим отношением длины к ширине.

Влияние этого обстоятельства на прочность чугуна трудно переоценить, так как у краев графитовых чешуек (являющихся как бы „надрезами“), несомненно, имеет место концентрация напряжений (ср. рис. 8); данные Прейсса, Инглиса и др. показывают, что напряжение у вершины надреза ($\sigma_{\max}$) связано со средним напряжением в растянутом сечении (σ_0) формулами

$$\sigma_{\max} = \sigma_0 \left(1 + 2 \sqrt{\frac{c}{\rho}} \right)$$

и

$$\sigma_{\max} = \sigma_0 \left(1 + \frac{2a}{b} \right),$$

¹ Здесь может играть роль и местный тепловой режим в результате разогрева при присадке. Так, например, Накен наблюдал под микроскопом разные скорости роста граней растущих кристаллов. Скорости эти примерно уравнивались, и кристаллы получались полусферическими или овалоподобными (вместо вытянутых подлинных) в тех случаях, когда отводная теплота становилась меньше теплоты кристаллизации.



Рис. 8. Трещина между двумя включениями графита (Bolton); шлиф не травлен; увеличение 1000х.

где a — длина надреза, b — его ширина, а ρ — радиус закругления у вершины надреза. К сожалению, повторяем, не всегда удается и в модифицированном чугунах в полной мере получить графит, подобный представленному на рис. 5 а.

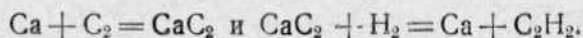
С другой стороны, при первичной кристаллизации смешанных кристаллов (в доэвтектических чугунах), повидимому, пленки, препятствующие росту и коагуляции первичных смешанных кристаллов, устраняются, что приводит к образованию более изолированных, мелких и равномерных эвтектических колоний.

В какой мере сказывается действие модификаторов на графит и на первичные смешанные кристаллы это пока недостаточно ясно и подлежит изучению.

§ 9. Третьей теорией, заслуживающей внимания и дальнейшей разработки, является теория дегазации. Еще в 1900 — 1909 гг. Молденке, Вюст и Гейленкирхен связывали благоприятное влияние добавок в ковш с происходящим при этом процессом дегазации. Наибольшее значение в данном случае имеет, повидимому, водород, который, по Ивасе, может растворяться в жидком чугунах в весьма значительном количестве — до 20 — 35 см³ на 100 г металла. По весу содержание водорода в чугунах может колебаться в пределах от 2 до 20 десятитысячных процента, что примерно в два раза превышает данные Зиверта для железа.

Образование метана в чугунах также бывает чаще всего связано с действием водорода на карбиды (схематически: $2H_2 + Fe_3C \rightarrow Fe + CH_4$). Высокое содержание водорода в чугунах обычно сочетается с высоким содержанием кислорода, хотя окислительные реакции при плавке способствуют снижению содержания водорода. Повышенное содержание водорода, несомненно, связано с применением ржавого лома в шихту и влажного дутья. При отжиге (низкотемпературном, до 400° и ниже) с последующим медленным охлаждением содержание водорода в чугунах понижается, как бы стремясь достигнуть некоторого стабильного значения. Небезинтересно сопоставить это обстоятельство со сказанным выше, в конце § 3, о влиянии низкотемпературного отжига.

Самые различные добавки (Ni, Cu, Va, Mo и пр.) в ковш снижают содержание водорода в чугунах; механизм этого действия присадок пока еще недостаточно ясен. Гейленкирхен и Бранденбург указывали на то, что кальций, в частности, способствует выделению водорода из металла путем непрерывного образования всплывающего ацетилена по реакциям:



Карбид кальция с этой точки зрения может служить в известной мере заменителем силикокальция.

Одни элементы повышают (Si), другие понижают (Mn) растворимость водорода в чугуне. Резкое уменьшение растворимости водорода в чугуне наблюдается при затвердевании; связанное с этим выделение водорода может оказывать существенное влияние на процесс кристаллизации (непосредственно или оказывая влияние на всплывание других зародышей).

Понижая скорость диффузии углерода и стабилизируя карбиды, водород способствует отбелу; понижение содержания водорода в чугуне должно оказывать графитизирующее действие. Такой эффект сказывается в тем большей степени, чем ниже содержание кремния в чугуне. При этом водород одновременно с уменьшением общего количества графита способствует сначала укрупнению его чешуек, и лишь при дальнейшем повышении содержания водорода появляется мелкий точечный графит (перед тем как вовсе исчезнуть при переходе к белому чугуну).

Повидимому, водород может находиться в чугуне не только в растворе, но и образовывать различные химические соединения (с Ti, Zr, V и пр.), а также адсорбционные пленки на графите, на поверхности микропор, у границ структурных зерен и пр. Наличием таких пленок можно объяснить понижение пластичности и прочности (особенно междукристаллитной) под влиянием водорода; подобные явления наблюдались и в стали (Пфайль) и в ковком чугуне (Шворц, Гилер и Барнет). Повышение междукристаллитной прочности, как показывают результаты других наших исследований, должно быть, особо существенно с точки зрения повышения износостойкости и, отчасти, динамической прочности.

§ 10. Трудно пока отдать предпочтение какой-либо одной из изложенных трех теорий. Ни одна из них не является законченной, не объясняет всех явлений целиком и не может считаться экспериментально достаточно доказанной. Вместе с тем, в ряде случаев они дают правдоподобные объяснения фактам, дополняя одна другую, так что здесь можно ожидать некоторого синтеза.

Для окончательного уяснения механизма действия модификаторов нам особенно недостает надежно проверенных данных: 1) о содержании газов (в особенности водорода) в модифицированном и немодифицированном чугуне, 2) о строении и свойствах различных включений в чугуне (в некоторой степени этот недостаток восполняет новейшая работа Н. Monaghan) и 3) о характере физико-химических процессов, происходящих на поверхности растущих кристаллитов в различных условиях.

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Григорьев И. С. Литейное дело, IX, 1939.
2. Ващенко К. И., Голованов Н. А. и Евтухов П. А. Литейное дело, V, 1940.
3. Мильман Б. С. Литейное дело, VIII, 1938.
4. Окнов М. Г. Металлография чугуна, 1938.
5. Половинкин П. И. Литейное дело, I, 1940 (аннотация).
6. Ребиндер П. А. Качественная сталь, № 3, стр. 31, 1934.
7. Ребиндер П. А. Сборник Исследования в области физико-химии поверхностных явлений.
- 8а—8б. Розенберг Е. М. Сборник „Трение и износ в машинах“ под ред. акад. Чудакба Е. А., т. I, а) стр. 146—162, б) стр. 163—179 и т. II.
- 9а—9б. Розенберг Е. М. Литейное дело, а) № 1, 1938 и б) № 6, 1938.
10. Розенберг Е. М. Литейное дело, 11—12, 1940.
11. Семенченко В. К. Цветные металлы, 6, 1936.
12. Храпковский Э. Я. Сельхозмашина, 1939.

13. Alexander J. Chem. Met. Eng., 26, 1921, c. 119.
14. Allis A. Foundry Trade Journ., 42, c. 417, 1930.
15. Bardenheuer P. u. Zeyen L. Mittell. K.-W. Institut f. Eisenf. 11 c. 225, 1929.
16. Bardenheuer P. u. Bottenberg. Mittell. K.-W. Inst. f. Eisenf. 13, 1931.
17. Bardenheuer P. u. Bröl W. Mittell. K.-W. Institut f. Eisenf. XX, 11, 1938, c. 135.
18. Bardenheuer P. Giesserei, 22—23, 1939.
19. Bolton I. W. Transactions Am. Foundry Assoc., 6, 1937.
20. Bolton I. W. Crau Cast Iron, 1937.
21. Borelius. Annalen der Physik, 83, c. 121, 1927.
22. Boyles A. Transactions ASME, V. 125, 209, 1937, c. 141.
23. Boyles A. Metals Technology, 809, 1937.
24. Boyles A. Transactions Amer. Foundr. Assoc., 2, 1938.
25. Boyles A. Metals Technology, c. 1046, 1939.
26. Bremer. The Foundry, 1935.
27. Campion A. Foundry Trade Journal, 18, 1937.
28. Comstock G. F. Foundry, 61 c. 32, 1933.
29. Comstock G. F. a. Starkweather, E. Transactions Am. Foundr. Ass., 2, 1938.
30. Comstock G. F. Iron Age, 1/IV, 8/IV, 1933.
31. Coyle F. B. Iron Age, 1929, c. 6.
32. Coyle F. B. Foundry Trade Journal, 49, c. 36, 1933.
33. Crosby F. B. Trans. Am. Foundry Assoc. 45, c. 626, 1937.
34. Crosby a. Herzig. Foundry, c. 28, 1938.
35. Curie E. Metallurgia, 21, 63, 1940.
36. Diercker A. H., Schneider R. P. a. Dawson H. H. Ohio State Univ. Eng. Exper. Stat. Reports, 8/4, 1939.
37. Edwards D. a. Archer R. S. Chem. and Metal Eng., 31, c. 504, 1924.
38. Geilenkirchen Th. Stahl und Eisen, c. 592, 1928.
39. Gillet H. W. Metals and Alloys, 5, 1937.
40. Gwyer a. Phillips. Journ. Inst. Met., 24, c. 237, 1928.
41. Gwyer a. Phillips. Journ. Inst. Met. 36, 1926.
42. Hofsten S., Kölling B., Johansson F., Knös, O. Jern Kontorets Annalen, 123/40, c. 485, 1939.
43. Hurst J. E. Foundry Trade Journal, 61, c. 265, 1939.
44. Iwase K. Stahl und Eisen, c. 1786, 1927.
45. Kase. Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ., 4, c. 453, 1925.
46. Keil O., Mitsche R., Legat A., Trenkler H. Arch. f. Eisenhüttenwesen, 7, c. 579, 1937.
47. McElwly. Transactions Am. Foundr. Ass. 2, 1938.
48. Mitsche R. Memoirs Iron and Steel Inst., XXV, 1936, c. 41.
49. Norbury A. Z. a. Morgan E. Journ. Iron and Steel Institute, Vol. 1, c. 393, 1932.
50. Norbury A. Z. Foundry Trade Journ., 1113, 1937.
51. Norbury A. Z. a. Morgan E. Journ. Iron Steel Inst., Vol. 2, c. 327, 1936.
52. Morgan E. Bull. British Cast Iron Res., Assn., 9, c. 355, 1936.
53. Lorig. Foundry, 3—4, 1934.
54. Pearce. Foundry Trade Journ., 1937.
55. Piwowarsky E., Hitzbleck E. u. Dorum O. Die Giess, 27, c. 21, 1940.
56. Portevin A. Assoc. tech. de Fonderie, 9, 1936.
57. Portevin A. Foundry Trade Journ., 1138, 1938.
58. Smalley O. Transactions A. F. A., 1929.
59. Smalley O. Foundry Trade Journ., 1930, c. 25.
60. Smith. Bull. Brit. Cast Iron Ass., 2, 1939.
61. Smithells C. I. Gases and Metals, c. 151, 159, 181, 191, 195, 1937.
62. Valenta a. Chvorinor N. Foundry Trade Journ., c. 228, 1937.
63. Wüst E. Stahl und Eisen, 20, c. 1041, 1900.

В. К. СЕМЕНЧЕНКО

МОДИФИКАЦИЯ КАК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

1. Общие положения

Классическое металловедение рассматривало металлы и сплавы как равновесные в термодинамическом смысле этого слова системы, основывая свои заключения на данных физико-химического и рентгеновского анализов. Некоторые из результатов, получаемые третьим, широко распространенным методом — металлографическим, с трудом укладывались в эту схему и представляли собой большей частью комплекс чисто эмпирических закономерностей. Явления модификации сплавов заключаются в основном в изменении степени дисперсности сплава при введении некоторых добавок, обычно в очень небольших количествах, и связаны с изменением основных технологических качеств сплава, как, например, его механической, а иногда и химической прочности, литейных свойств и т. д. Если рассматривать сплав как термодинамическую систему, свойства которой отражаются диаграммой состояния, то явление модифицирования представляется непонятным. Обычно на диаграмме состояний тем количествам примесей, которые вводятся при модифицировании, не соответствуют никакие ощутимые изменения, в то время как на самом деле многие из свойств модифицированного сплава являются совершенно иными, чем немодифицированного. Точно так же и рентген не может обнаружить не только каких-либо изменений в кристаллической решетке, но даже и следов самого модификатора, который в некоторых случаях благодаря малой концентрации трудно обнаружить и при помощи химического анализа. Все это показывает, что ни химический состав, ни кристаллическая структура не определяют однозначно всех свойств сплавов, и поэтому для правильного понимания их свойств мы должны учесть еще какие-то факторы, которые до сих пор большинством металловедов почти не учитывались.

Уже довольно давно некоторые физико-химики, например, Вольфганг Оствальд, Александер и др., указывали на то, что большинство сплавов по своим свойствам ближе к неравновесным коллоидным системам, чем к жидким или твердым растворам, с которыми их обычно сравнивают. Внешним характерным признаком всякой коллоидной системы является громадная поверхность, получающаяся благодаря тому, что составляющие ее компоненты находятся не в состоянии молекулярного раздробления, как, например, вещество в обычном растворе, и не в состоянии непрерывной гомогенной сплошной среды, как монокристалл или жидкость, а представляют собой микрокристаллы, или чрезвычайно малые капли, распределенные среди другого компонента. Поскольку при дроблении поверхность растет очень быстро, роль поверхности соприкосновения обоих компонентов и,

происходящих на ней явлений делается здесь весьма важной. Факторы, не оказывающие никакого влияния на объемные свойства, могут влиять на поверхностные и тем самым изменять свойства коллоидной системы. Характерным свойством коллоидных систем является их чрезвычайная чувствительность к предельно малым количествам некоторых веществ. Это свойство вполне понятно, если учесть, что особенности коллоидных систем определяются тем, что отличает их от неколлоидных, — их сильно развитой поверхностью.

Поскольку это различие является чрезвычайно важным для понимания действия модификаторов, разберем маленький пример. Положим, что мы имеем 1 см^3 какого-нибудь сплава, состоящего из зерен кубической формы с ребром длиной в 0.0001 см . Тогда общая поверхность этих зерен равна 60 тыс. см^2 . Легко вычислить, что для того, чтобы покрыть всю поверхность этих зерен атомами калия, нужно всего 0.0023 г калия. Если бы наш кубик был сделан из алюминия, то он весил бы 2.69 г , а прибавленный калий составлял бы по весу меньше чем 0.1% , однако, этого количества было бы достаточно, чтобы соприкосновение всех зерен алюминия друг с другом было нарушено, следствием чего должно было явиться изменение всех свойств кубика, зависящих от взаимодействия поверхности зерен; но также совершенно ясно, что объемные свойства, — тип кристаллической решетки и ее параметры и т. д., — не могли измениться, так как 1 атом калия приходится более чем на 1000 атомов алюминия.

Самая задача получения многих сплавов по существу аналогична задаче получения коллоидов конденсационным методом и сводится к нахождению условий, при которых система, в начале совершенно однородная (расплав), переходит в твердую высокодисперсную систему, в которой один из компонентов является дисперсионной средой. Подобная система не может быть устойчивой в отсутствии веществ, препятствующих росту и слиянию кристаллических зерен. Игнорирование этого давно известного коллоидистам факта весьма сильно мешало пониманию многих основных металлургических процессов.

Механические свойства сплавов в сильной степени зависят от величины зерна, т. е. от степени дисперсности сплава. Задачей целого ряда технологических операций является изменение этой степени дисперсности в желаемом направлении (большей частью в сторону ее повышения, т. е. уменьшения и гомогенизации величины зерен). Сплавы не остаются неизменными и с течением времени „стареют“, „устают“, являясь в этом отношении аналогами коллоидных систем.

Таким образом, мы видим, что свойства всякого поликристаллического агрегата определяются, с одной стороны, свойствами самих кристаллов, их внутренней энергией, типом их решетки, от которых зависят все физические свойства каждого кристаллического зерна в отдельности, и величиной и свойствами поверхности соприкосновения между кристаллическими зернами, из которых состоит агрегат. При уменьшении величины зерна и увеличении внутренней поверхности поликристаллического агрегата свойства этой поверхности и роль факторов, влияющих на них, становятся все больше и больше и могут в значительной степени маскировать свойства самих зерен. Дальнейшее повышение степени дисперсности должно привести к распаденнию зерен на отдельные атомы или молекулы и к образованию однофазной системы, в которой внутренней поверхности уже не имеется. Следовательно, зависящие от внутренней поверхности коллоидные свойства сплава должны быть выражены наиболее ярко при какой-то определенной степени дисперсности, когда зерна очень малы, но еще обладают свойствами, характерными для кристаллов.

Классическое металловедение почти совершенно игнорировало

наличие широко развитой внутренней поверхности в сплавах и не пыталось использовать богатый материал о свойствах дисперсных систем, накопленный исследователями коллоидных систем. Только в последнее время ряд авторов пытался подойти к сплавам с этой точки зрения; большинство подобных работ относится именно к процессу модификации [1, 2].

Заметим, что понятие сплава является гораздо более широким, чем это может показаться с первого взгляда. Фактически все так называемые чистые металлы, применяемые в технике, являются сплавами, так как содержат примеси в количествах больших 0,5%, Борелиус в своей статье о физических свойствах металлов в „Энциклопедии металлофизики“ оценивает чистоту большинства продажных „чистых“ металлов в 99,95%, однако, некоторые примеси весьма значительно изменяют свойства металлов в количествах гораздо меньших, чем 0,05%:

2. Влияние примесей на переохлаждение и кристаллизацию

Одним из наиболее замечательных свойств коллоидных систем, резко отличающих их от обычных жидких и твердых растворов, является зависимость их свойств от способов их приготовления, как говорят, от их предыдущей истории. Растворы сахара или соли совершенно тождественны, независимо от того, каким способом они приготовлены, в то время как коллоидные растворы золота и серебра, различно приготовленные, имеют различные свойства. Даже один и тот же коллоидный раствор, подвергнутый нагреванию, не всегда после охлаждения обладает прежними свойствами. Так и два сплава совершенно одинакового состава могут сильно отличаться, смотря по тому, с какой скоростью они остывали и подвергались после охлаждения каким-либо механическим или термическим воздействиям.

Однако процессы образования сплавов и свойства жидких металлических растворов изучены очень мало. Модифицирование в большинстве случаев сводится к изменению условий кристаллизации сплава путем введения небольших добавок; поэтому, чтобы подойти к его объяснению, мы должны будем остановиться на анализе самого процесса кристаллизации. В настоящее время можно считать, что мы находимся на правильном пути к пониманию этой важной проблемы благодаря тем успехам в понимании сущности жидкого состояния, которые были сделаны в последнее время. Как известно, рентгеновский анализ показал, что жидкости, особенно при температурах, близких к температуре плавления, по своему строению напоминают скорее кристаллы, чем газ, как это думали раньше. Только при высоких (в смысле отдаленности от температуры плавления) температурах строение жидкости имеет характер, напоминающий прежние представления.

Заметим, что сами данные рентгеновского анализа, указывая только на то, что расположение большинства молекул в жидкости упорядочено, не позволяют еще сказать определенно представляет ли собой жидкость нечто вроде коллоидного раствора микрокристаллов, или все частицы занимают такое же положение, как в кристаллической решетке, но амплитуды их колебаний около положений равновесия велики по сравнению с кристаллом. Нам кажется, что наиболее приемлемым толкованием является следующее: в жидкости, благодаря флуктуациям плотности и температуры, непрерывно образуются кристаллические зародыши. Эти кристаллические зародыши при данной температуре неспособны к продолжительному существованию и распадаются. Чем ниже температура жидкости, тем больше число и средняя величина зародышей. Температура замерзания соот-

ветствует устойчивости зародыша макроскопических размеров. Однако при температуре плавления или несколько ниже ее зародыши, могущие находиться в равновесии с окружающей жидкостью и способные к дальнейшему росту, возникнуть не могут. Это равновесие, соответствующее „критической температуре замерзания“, возникает тогда, когда средняя величина зародыша такова, что он может при данной температуре находиться в равновесии с окружающей жидкостью. Тогда самая малая флуктуация температуры вызывает укрупнение зародыша и его быстрый необратимый рост. Все эти рассуждения применимы и к процессу конденсации пара. В последнем случае равновесие между каплей и газом определяется равенством давлений пара капли и газа, а зависимость давления пара капли связана с ее радиусом простой формулой Томсона, в то время как при кристаллизации основную роль играет зависимость точки плавления от размеров кристалла.

С этой точки зрения в жидкости имеется своего рода „статистическая кристаллическая решетка“, т. е., за некоторый достаточно большой промежуток времени каждая область жидкости хотя и находится в неупорядоченном состоянии, но часть этого промежутка находится в упорядоченном состоянии. Чем больше становятся области и продолжительность существования неупорядоченных расположений, тем ближе данная жидкость к собственно жидкому, флюидному, как его называет Бернал [3], состоянию.

С изложенной точки зрения процесс кристаллизации начинается тогда, когда в жидкости образуется зародыш настолько большой, что он при данной температуре может находиться в состоянии термодинамического равновесия с окружающей жидкостью. Этот зародыш не обязательно должен быть кристаллом того же самого вещества, он может быть кристаллом иного вещества, близкого по кристаллической форме и химическому характеру к данной жидкости. На таком кристалле легко образуется оболочка из атомов или молекул, расположенных почти так же, как и в ее собственных кристаллах, и дальнейшая кристаллизация пойдет уже нормально. Поэтому в обычных условиях, когда не принято никаких мер предосторожности, переохлаждение наступает очень редко, так как роль зародышей играют частицы различных веществ из воздуха, стенок сосуда, содержащего данную жидкость (особенно если они негладкие), и т. д.

Рассмотрим, как будут влиять на процесс кристаллизации примеси. Если мы растворяем в кристаллизующейся жидкости какое-либо вещество, то вероятность образования зародыша изменяется; становится меньше вероятность того, что в данной области встретится число молекул данной жидкости, необходимое для возникновения зародыша. В этом случае вероятность будет равна вероятности образования зародыша в чистой жидкости, умноженной на вероятность того, что в данной области нет ни одной молекулы постороннего вещества. Затем станет возможным также образование зародышей, содержащих примесь. Эта вероятность может быть и больше и меньше вероятности образования „чистого“ зародыша. Если силовое поле молекул примеси интенсивнее силового поля молекул самой жидкости, то ясно, что молекулы примеси могут быть организующими центрами, около которых будут возникать зародыши; в обратном случае они будут препятствовать образованию зародышей. Это следствие вытекает также и из общей формулы, дающей вероятность образования зародыша,

$$W = A e^{\frac{-u}{kT}} \Delta v, \quad (2, 1)$$

в которой A обозначает константу, e — основание натуральных логарифмов, $k = 1 \cdot 10^{-6}$ (постоянная Больцмана), Δv — величина объема области, занимаемой зародышем, u — работа образования зародыша ($u < 0$).

Чтобы найти изменение вероятности образования зародыша при введении в него одной молекулы постороннего вещества, продифференцируем по n (число молекул примеси в зародыше) формулу (2, 1):

$$\frac{dW}{dn} = A e^{\frac{-u}{kT}} \left(\frac{1}{kT} \frac{\partial u}{\partial n} \right) \Delta v. \quad (2, 2)$$

Так как u всегда меньше нуля, мы имеем $-u$ в показателе и видим, что знак производной $\frac{\partial W}{\partial n}$ определяется знаком $\frac{\partial u}{\partial n}$. Если примесь уменьшает работу образования зародыша, вероятность его возникновения уменьшается, и наоборот. Из этого следует, что примеси, молекулы которых являются более слабыми (в отношении их силового поля), чем молекулы растворителя, должны повышать способность жидкости к переохлаждению, и обратно.

Однако влияние примесей не заканчивается только стадией образования зародыша, они влияют и на самый рост кристалла. Это влияние опять-таки может действовать в двух различных направлениях. Во-первых, в процессе роста при наличии жидкой фазы происходит захват молекул или атомов примеси, и, смотря по тому, будут ли они энергетически слабее или сильнее молекул кристаллизующейся жидкости, их присутствие будет замедлять или, наоборот, ускорять процесс кристаллизации. Когда кристаллы вырастут настолько, что будут уже соприкасаться своими гранями, наступит вторая стадия модификации — диффузия молекул «слабой» примеси на поверхность кристалла и образование на ней слоя из молекул примеси.

Образование этих адсорбционных слоев на поверхностях зерен микрокристаллического агрегата является важнейшей стадией процесса модификации. Эти слои препятствуют дальнейшему росту кристаллов, играя, как было еще в 1926 г. указано Филиппсом и Гвайером¹, такую же роль, как и защитные коллоиды. Очевидно, что и в том случае, когда мы попробуем вызвать рост зерен нагреванием, адсорбционные слои модификатора будут препятствовать этому, откуда ясно, что те модификаторы, которые вызывают повышение степени дисперсности (мы в дальнейшем будем их называть положительными модификаторами), должны затруднять рекристаллизацию и повышать температуру рекристаллизации². Молекулы, повышающие работу образования зародыша, будут действовать во всех отношениях обратно: они будут увеличивать скорость кристаллизации, по окончании ее они будут диффундировать внутрь зерен (отрицательная адсорбция), на поверхности их концентрация будет гораздо меньше, чем внутри, поэтому они будут мало влиять на рекристаллизацию, и это влияние будет положительнее, т. е. выразится в понижении температуры рекристаллизации. Мы будем называть такие примеси отрицательными модификаторами.

Следовательно, действие положительных модификаторов сводится к уменьшению числа зародышей, замедлению их роста и образованию на зернах агрегата адсорбционной пленки (молекулярной, а отнюдь

¹ Journ. Inst. of Metals, 2, 1926.

² Примером такого влияния являются примеси (W, Mo, V), не только повышающие степень дисперсности стали, но и делающие ее независимой от температуры.

не макроскопической толщины). Уменьшение числа кристаллизационных центров должно было бы привести к уменьшению числа зерен, следовательно, к уменьшению степени дисперсности. Однако, благодаря замедлению скорости кристаллизации и наличию адсорбционных пленок, в присутствии модификатора имеет возможность вырасти большее число зародышей, в то время как в его отсутствии значительная часть зародышей поглощается быстро растущими кристаллами, рекристаллизация происходит частично уже во время медленного охлаждения. Действие положительных модификаторов поэтому во многом аналогично действию закалки. Но при введении большого количества модификатора замедление роста кристаллов и образование адсорбционных пленок уже не в состоянии компенсировать уменьшение числа самих зародышей. Поэтому при введении избытка модификатора значение первого фактора может перевесить, и тогда наступает явление „перемодификации“; повышения степени дисперсности и связанного с ним улучшения технологических качеств наблюдаться не будет. Этот анализ подтверждает правильность гипотезы Филиппса и Гвайера о коллоидном характере явлений модификации и о роли модификатора как защитного коллоида. Однако их взгляды были слишком примитивны и односторонни, так как они ограничивались только рассмотрением образования защитной пленки, не рассматривая влияния модификатора на образование зародышей.

Из изложенных здесь рассуждений следует, что вопрос о том, будет ли данная примесь представлять собой положительный или отрицательный модификатор, решается энергетическими свойствами ее молекул. Докладчик еще в 1927 г. [4] указал, что энергетические отношения молекул растворенного вещества по отношению к растворителю связаны с их влиянием на поверхностное натяжение растворителя: если вещество понижает поверхностное натяжение растворителя, то силовое поле его молекул слабее силового поля молекул растворителя, если оно повышает его — то сильнее. Поскольку мы уже видели, что молекулы положительных модификаторов слабее, а отрицательных сильнее, мы можем заключить, что в отношении их действия на поверхностное натяжение положительные модификаторы должны быть поверхностно активными (понижающими поверхностное натяжение), а отрицательные — поверхностно инактивными (повышающими поверхностное натяжение). Это следует также из хорошо известной термодинамической теоремы Гиббса. Этот вывод показывает, что изучение поверхностного натяжения металлов и сплавов имеет существенное значение для металловедения, позволяя подвести физико-химический фундамент под технологию явлений модифицирования.

Пока имеется только одна работа, в которой одновременно исследовалось влияние вещества на поверхностное натяжение и кристаллизацию, выполненная в 1936 г. Л. П. Шихобаловой и докладчиком¹. Полученные результаты показали, что имеется полный параллелизм между действием на поверхностное натяжение расплавленного NaNO_3 солей уксусной и пропионовой кислот (KCO_2CH_3 и $\text{KCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) и их влиянием на кристаллизацию NaNO_3 . Обе соли оказались сильно поверхностно активными (рис. 1). Микроскопическое исследование показало сильное повышение дисперсности в сплавах, содержащих 5% KCO_2CH_3 и 2% $\text{KCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (% молярные). Действие $\text{KCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ оказалось сильнее, чем KCO_2CH_3 , как и следует из теоретических соображений.

¹ Минеральное сырье, XI, № 6, 1936.

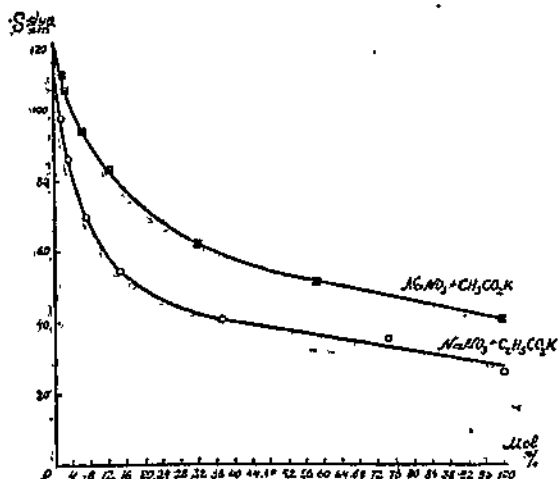


Рис. 1.

3. Побочные явления при модификации

Определение положительных модификаторов как поверхностно активных металлов позволяет объяснить некоторые из наблюдаемых при модифицировании явлений и предсказать новые. Во-первых, введение положительного модификатора должно сильно изменить свойства жидкого металла. Прежде всего он должен понизить его поверхностное натяжение, следствием чего будет значительное улучшение смачиваемости этим металлом различных поверхностей. Большая величина поверхностного натяжения металла является с технологической точки зрения фактором весьма неприятным, так как именно это явление влечет за собой плохое заполнение форм, особенно в узких местах. Поэтому введение положительных модификаторов, понижающих поверхностное натяжение и улучшающих смачивание, должно привести к улучшению литейных качеств металла, что и наблюдалось в действительности. Затем, введение поверхностно активных добавок в системы, состоящие из двух компонентов, приводит к повышению их взаимной растворимости, препятствуя, следовательно, ликвации. Правда, работы сотрудников автора [5, 6, 7], подтверждавшие его теоретические соображения по этому вопросу, были сделаны над жидкими системами, и поэтому неизвестно насколько сильно повышается (если она повышается вообще) растворимость в твердом состоянии. Однако можно думать, что даже повышение растворимости в жидком состоянии все-таки приводит к образованию более однородного слитка, поскольку при охлаждении в этом случае вместо двухфазной системы может образоваться высокодисперсная эмульсия, дающая при затвердевании мелкозернистый сплав, подобный эвтектике.

Образование адсорбционных пленок, особенно в том случае, если они являются насыщенными, т. е. целиком покрывающими всю поверхность зерна, должно изменять работу перехода ионов или электронов в раствор и вакуум. Поэтому все электрохимические свойства данного металла или сплава должны меняться так же, как и его свойства испускать электроны под влиянием света (фотоэффект), нагревания (термоэмиссия) и внешнего поля (холодная эмиссия). Поскольку коррозия данного металла определяется его электрохимическими свойствами, химическая стойкость модифицированного сплава должна быть иной чем немодифицированного. Как мы увидим в дальнейшем, модификаторами являются, главным образом, щелоч-

ные и щелочноземельные металлы, поэтому антикоррозийные свойства должны скорее ухудшаться; однако, в некоторых случаях здесь возможно, повидимому, образование поверхностных соединений, препятствующих дальнейшей коррозии.

Повышение смачиваемости и взаимной растворимости под действием положительных модификаторов, т. е. поверхностно активных металлов и добавок, должно также улучшать спаивающие свойства металлов. Этот вопрос был изучен, по моему предложению, В. В. Фроловым, данные которого подтверждают в основном теоретические предположения. К сожалению, в методическом отношении его работа вызывает много возражений, поэтому этот вопрос нельзя считать окончательно решенным.

4. Совместное действие положительного и отрицательного модификаторов

В технике весьма часто пользуются сплавами, состоящими из трех и более компонентов. Если учесть еще, что большинство технических металлов содержит примеси, то ясно, что фактически нам приходится иметь дело почти всегда с многокомпонентными сплавами. Поэтому мы разберем случай трехкомпонентной системы, где добавками являются положительный и отрицательный модификаторы. Поведение более сложных систем (в отношении числа компонентов) может быть, вероятно, сведено к случаю такой системы, поскольку все растворенные в находящемся избытке металла примеси могут быть отнесены или к положительным, или к отрицательным модификаторам.

Мы попробуем подойти к выяснению свойств таких систем, проводя, как и в случае двойных систем, аналогию между ними и жидкими системами, содержащими поверхностно активные (положительный модификатор) и поверхностно инактивные (отрицательный модификатор) вещества. Подобные системы были изучены докладчиком и его сотрудниками¹. Оказалось, что они имеют весьма интересные свойства. Разберем их. Прежде всего (как это впервые было найдено Зейтом) [8, 9, 10, 11] выяснилось, что если мы имеем раствор поверхностно активного и инактивного веществ, например, какой-нибудь соли и спирта в воде или другом растворителе, то при некоторой определенной концентрации поверхностно активного поверхностное натяжение раствора не зависит от концентрации инактивного (рис. 2 и 3). Эти рисунки показывают, что поведение раствора при увеличении концентрации инактивного компонента до буферной точки и после нее различно: до буферной точки поверхностное натяжение растет параллельно концентрации, а после нее падает. Таким образом, инактивный компонент после буферной точки действует так же как и активный. Кривые, показывающие зависимость поверхностного натяжения от концентрации (рис. 2), идут по мере повышения поверхностно активного компонента гораздо круче.

Но по известному уравнению Гиббса: $-\frac{d\sigma}{dc_n} = \frac{RT}{c_n} \Gamma$, где σ — поверхностное натяжение, c_n — концентрация поверхностно активного компонента, T — температура; эта крутизна является мерой адсорбции Γ поверхностно активного компонента. Следовательно, прибавление инактивного компонента увеличивает адсорбцию поверхностно активного компонента. Этот результат был обоснован докладчиком и теоретически. Теория показывает, что это понижение поверхностного натя-

жения инактивным веществом объясняется усилением адсорбции поверхностно активного компонента. Следовательно, действие инактивного компонента проявляется двойко: он непосредственно повышает поверхностное натяжение и, кроме того, повышая адсорбцию поверхностно активного компонента, он понижает тем самым поверхностное натя-

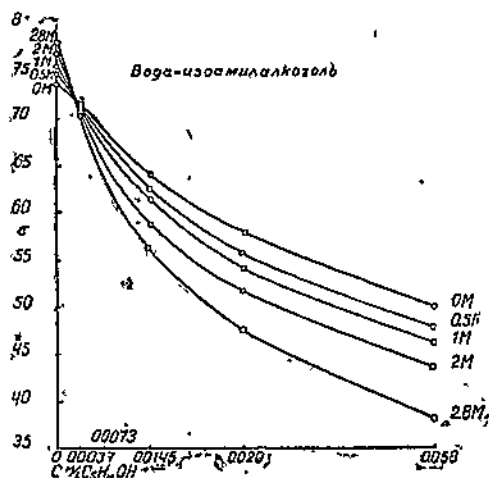


Рис. 2.

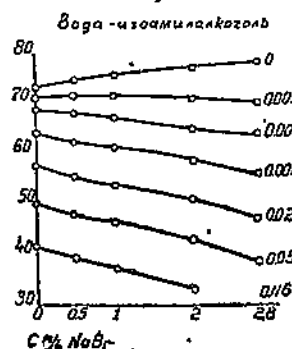


Рис. 3.

жение. При малых концентрациях первое действие превалирует, в буферной точке они равны и, наконец, за буферной точкой вторичное действие проявляется сильнее. Поэтому, в зависимости от концентрации положительного модификатора, отрицательный модификатор может действовать тройко: ослабить действие положительного модификатора, не изменить его совершенно, усилить его. Однако все сказанное относится к тройным системам, находящимся при одной определенной температуре. Изменение температуры вызывает ряд новых явлений, из которых наиболее интересным представляется появление при определенной концентрации всех трех компонентов температурной буферности; поверхностное натяжение такой системы в довольно широких пределах не зависит (рис. 4) от температуры.

Если бы предполагаемая нами аналогия оказалась правильной, то соответствующие такому „температурно-буферному“ раствору сплавы в некотором интервале температур были бы стабильны в отношении их степени дисперсности и зависящих от нее свойств. Так как такие сплавы имеются, то это дает повод думать, что приводимая аналогия действительно применима к сплавам. Однако при ее применении не следует забывать, что инактивный компонент, соответствующий отрицательному модификатору, вводится

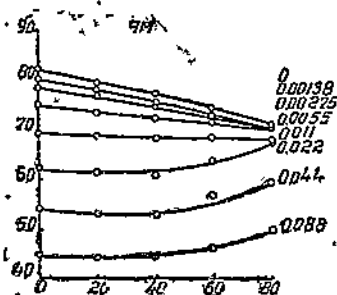


Рис. 4.

в значительных дозах и поэтому может изменить и такие свойства сплава, как параметры и даже тип кристаллической решетки, т. е. вызвать уже изменения, необъяснимые при рассмотрении модификации как адсорбционно-кристаллического процесса. Кроме того, не нужно забывать, что понятие поверхностного натяжения в точном смысле этого слова неприменимо к твердым телам и также должно быть несколько видоизменено.

С только что изложенной точки зрения отрицательные модификаторы могут влиять на рекристаллизацию сплавов, в зависимости от концентрации третьего компонента, в совершенно противоположных направлениях. В области малых концентраций (до буферной точки) они должны понижать температуру рекристаллизации, за ней—повышать ее.

5. Поверхностно активные металлы и соединения как модификаторы

На основании материала, изложенного в первых частях этого доклада, мы можем утверждать, что положительными модификаторами являются поверхностно активные металлы, понижающие поверхностное натяжение расплавленного металла или сплава. Концентрация положительных модификаторов в поверхностном слое всегда превышает их концентрацию в объеме.

В этой части мы хотим рассмотреть экспериментальные данные, подтверждающие существование таких металлов, и попытки нахождения критериев, которые позволили бы предсказать, какие именно металлы или соединения должны быть поверхностно активными или инактивными (повышающими поверхностное натяжение). Прежде всего мы должны отметить, что понятие о поверхностной активности является понятием относительным; можно говорить только о металлах или соединениях, поверхностно активных на данном металле, но не о поверхностно активных металлах вообще.

Изучение поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов в экспериментальном отношении представляет собой чрезвычайно трудную задачу. Существующие по этому вопросу данные немногочисленны и плохо согласуются друг с другом. Это обстоятельство не является неожиданным, если учесть большую химическую и адсорбционную активность большинства металлов, трудность получения их в чистом виде и почти полную невозможность подбора, особенно для тугоплавких металлов, материалов, не реагирующих и нерастворимых в металле. В качестве примера мы позволим себе привести небольшую таблицу, взятую из недавно появившейся работы Конверса (табл. 1). Это таблица представляет собой сводку имеющихся в настоящее время данных о поверхностном натяжении ртути, полученных в условиях вакуума. Как видно, эти данные весьма сильно расходятся между собой, причем это расхождение нельзя объяснить ни различием методов, ни постепенным улучшением вакуумной техники, так как в этом случае данные, полученные одинаковыми методами, совпадали бы, а данные, отложенные как функция года выполнения работы, стремились бы к определенному пределу. Однако, ни того, ни другого заметить нельзя. Моим сотрудникам—А. М. Диденко и Н. Л. Покровскому удалось, повидимому, выяснить причину этих расхождений, заключающуюся в необычайно легкой загрязняемости поверхности ртути ничтожнейшими количествами паров органических веществ, содержащихся благодаря смазкам в наших вакуумных приборах, и получить стойкое значение поверхностного натяжения в запаянном приборе, лишенном кранов.

Систематическое изучение поверхностного натяжения металлических растворов было произведено Шмидтом, Семенченко, Берингом и Покровским, Конверсом и Лемаршаном (амальгамы), Зауэрвальдом и Дратом и Шмидтом (Bi—Pb, Bi—Sn, Ag—Cu, Au—Cu, Cu—Sn, Cu—Sb—сплавы железа), Матуемой (Sb—Pb, Sb—Cd, Sb—Zn). Все эти работы показали, что действительно существует ряд металлов, сильно понижающих поверхностное натяжение других металлов и могущих поэтому с полным правом быть названными поверхностно

А в т о р	Дата	σ	М е т о д
Cenac	1913	460	Вес капель
Hagemann	1914	472	Метод вибрир. струи
Harkins-Ewing	1920	476	Вес капель
Hogness	1921	465	Давление в каплях
Irédale	1924	475	Вес капель
Bircumshaw	1928	480	Давление в каплях
Cook	1929	515	Форма капли
Burdon	1932	488	"
Brown	1933	473	Вес и форма капли
Bradley	1934	500	Форма капли
Stöckle	1898	435	Радиус кривизны
Kahläne	1902	431	Капил. волны
Schmidt	1911	435	Метод вибрир. струи
Palacios	1920	402	Давление в каплях
Papasco	1921	436	Форма капли
Richards-Boyer	1921	432	"
Irédale	1924	410	Вес капель
Oppenheimer	1928	437	Метод капил. подн.
Kernaghan	1932	438	Форма капли
Säuer-Schmidt	1933	420	"
Семенченко	1936	410	Давление в каплях

активными. Как одну из характерных и интереснейших черт действия поверхностно активных металлов, можно указать сосредоточение их влияния в области чрезвычайно малых концентраций. Например, 0,1 г Cs, растворенного в 13-500 г Hg, понижает поверхностное натяжение Hg на 125 дин, благодаря чему физические свойства ртути совершенно изменяются: она хорошо заполняет самые узкие капилляры, легко растекается и т. д. Несколько слабее действуют Rb и K, но и они, как показывают табл. 2 и рис. 5, сильно влияют на поверхностное натяжение ртути. Этот факт, как уже указывалось докладчиком¹, может иметь немаловажное значение. Не только технические металлы, но и большинство металлов, преподносимых нам под названием „чистых“, имеют по меньшей мере 0,05% примесей, вполне достаточных для того, чтобы совершенно исказить многие из его свойств. Точно так же случайное загрязнение металла во время технологического процесса ничтожными количествами поверхностно активной примеси в количествах, оцениваемых аналитиками как „следы“ или вовсе не оцениваемых, может весьма сильно повлиять на качество получаемого металла; часто причины этого разыскиваются, конечно, в факторах, оцениваемых большими цифрами, но фактически мало влияющих на свойства металла. Уже одно это обстоятельство показывает важность теоретического критерия для нахождения металлов поверхностно активных по отношению к данному, не говоря уже о необходимости такого критерия для правильной физико-химической теории металлургических процессов.

¹ Сорена, вып. 2, 1936.

Металл	$C_{\text{гр.ат}}$ лит	$\sigma_{\text{днн}}$ см	Металл	$C_{\text{гр.ат}}$ лит	$\sigma_{\text{днн}}$ см	Металл	$C_{\text{гр.ат}}$ лит	$\sigma_{\text{днн}}$ см
Чистая ртуть		410	K	0.00164	392	Li	0.0310	360
				0.00289	368		0.0317	362
Cs	0.000708	404		0.00540	326		0.0430	356
	0.000810	393		0.0123	296		0.141	359
	0.000918	286		0.0252	289			
	0.00180	271		0.0257	286	Ba	0.00287	407
	0.00297	260		0.0830	282		0.00548	398
	0.00409	262		0.0918	283		0.00735	392
	0.00533	256		0.1782	284		0.0150	384
	0.01053	254					0.0256	374
	0.01066	250	Na	0.00305	386		0.0411	368
	0.0359	228		0.00537	368		0.0472	366
	0.0535	229		0.0130	356		0.0708	362
				0.0167	354		0.1154	356
				0.0332	348		0.1478	356
				0.0369	337		0.1485	358
				0.0523	328			
				0.09112	337			
Rb	0.000756	405				Sr	0.00163	380
	0.00128	401					0.00675	368
	0.00148	386					0.0345	366
	0.00189	324					0.0465	364
	0.00398	322					0.0625	366
	0.00715	280	Li	0.000810	401			
	0.01181	292		0.00452	393			
	0.0198	255		0.00742	386			
	0.0267	258		0.0128	382			
	0.0421	245		0.02025	368			
	0.0864	237						

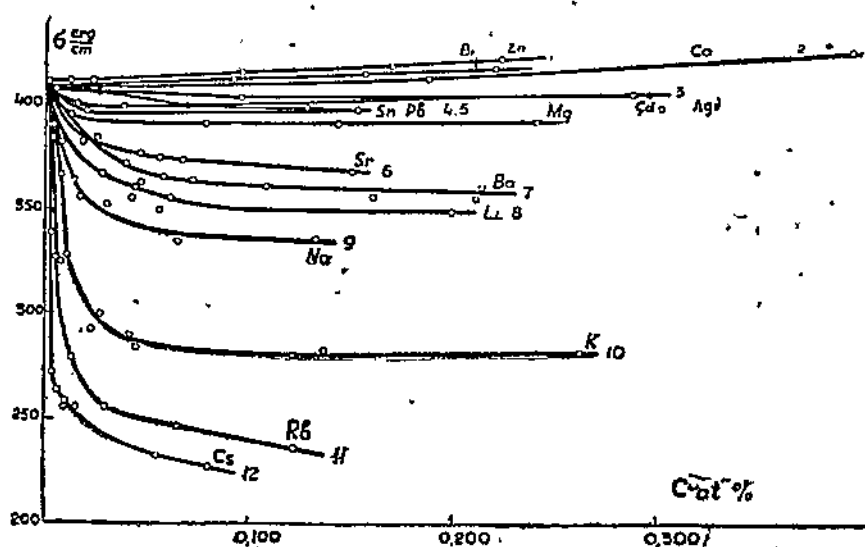


Рис. 5.

Металл	$\frac{C_{\text{гр.ат}}}{\text{лит}}$	$\frac{\sigma_{\text{дин}}}{\text{см}}$	Металл	$\frac{C_{\text{гр.ат}}}{\text{лит}}$	$\frac{\sigma_{\text{дин}}}{\text{см}}$	Металл	$\frac{C_{\text{гр.ат}}}{\text{лит}}$	$\frac{\sigma_{\text{дин}}}{\text{см}}$
Pb	0.000324	408	Zn	0.00992	411	b. Mg	0.000948	394
	0.00130	406		0.0165	412		0.00124	398
	0.00332	404		0.0701	415		0.0295	390
	0.00604	401		0.1210	417		0.0965	384
	0.0133	402		0.153	419		0.0975	384
	0.1120	402		0.360	420	Cd	0.00744	409
Sn	0.00243	406	Bi	0.880	420		0.0174	408
	0.00945	402		0.0367	412		0.0700	407
	0.0324	401		0.0985	414		0.1950	406
	0.0199	399		0.1790	415		0.610	406
Ag	0.00871	409	Co	0.269	411		0.822	406
	0.0173	408		0.338	413			
	0.0378	406						
	0.0199	406						
Cu	0.00161	405						
	0.00236	403						
	0.00348	401						

До настоящего времени предложено только два критерия для предсказания поверхностной активности металлов: величина так называемого обобщенного момента и температура плавления (Ребиндер).

Второй критерий имеет заманчивое преимущество простоты; в отношении легкости экспериментального определения оба критерия приблизительно одинаковы, так как для некоторых металлов температуры плавления известны весьма неточно. Однако этот критерий находится в резком противоречии с большинством известных в настоящее время экспериментальных данных. Прежде всего, согласно этому критерию, на ртути все известные металлы должны были бы быть инактивны (т. е. повышать поверхностное натяжение), в то время как на самом деле щелочные металлы, по данным ряда авторов (Шмидт, Семенченко, Беринг и Покровский, Опленгеймер, Конверс и Лемаршан), и щелочно-земельные (по данным Семенченко, Покровского, Беринга и Конверса) поверхностно активны. По данным Семенченко, Беринга и Покровского, поверхностно активны на ртути также и кадмий, серебро, олово и свинец. Но и в других случаях также имеются противоречия, например, по Зауэрвальду, Bi активен на Sn, хотя его температура плавления (300°) выше, чем у Sn (253°). По Матуяме, Sb активна на Cu, Zn и Pb, температуры плавления которых (330, 470, 350°) ниже, чем у Sb (640°).

Перейдем к рассмотрению второго критерия. Понятие об обобщенном моменте, введенное впервые в 1927 г. докладчиком¹, имело своей целью при оценке силового поля молекулы оценить одновре-

¹ Ztschr. f. phys. Chem., 125, 176, 192, Koll. Ztschr., 60, 177, 1920.

менно и значение ее заряда или электрического момента и ее геометрические свойства. Необходимость введения такой величины ясна из того, что заряды всех равновалентных ионов или дипольные моменты спиртов или кислот одного и того же гомологического ряда (за исключением первых членов) равны, в то время как их поверхностная активность или растворимость различаются очень сильно. В первом приближении это объясняется различием в величине и форме молекул; молекулы больших размеров, хотя и несут заряды той же величины, но не могут подойти друг к другу так близко, как маленькие молекулы, а поэтому их взаимодействие будет слабее. Для ионов, если считать их сферическими, что во многих случаях допустимо, величина обобщенного момента m равна

$$m = -\frac{ez}{r},$$

где e — заряд электрона $4,8 \cdot 10^{-10}$ э. с. е.; z — валентность иона; r — его радиус.

Первая проверка предположения правильности применения понятия обобщенного момента как величины, характеризующей поверхностную активность, была сделана на экспериментальных данных, относящихся к амальгамам, полученным Берингом и Покровским. Эта проверка показала, что если принять гипотезу об одновалентности иона Hg в жидком состоянии (что впрочем подтверждается и другими данными), то распределение ионов, по мере возрастания их действия на поверхностное натяжение, идет почти параллельно увеличению разности обобщенных моментов Hg и растворенного металла, как это и следует из теоретического уравнения, выведенного докладчиком¹.

$$\sigma_c = \sigma_0 - \frac{RTn}{1000} \frac{e^{\gamma(m_0 - m_1)}}{e^{\gamma(m_0 - m_1)} - 1} \ln \left[1 + (e^{\gamma(m_0 - m_1)} - 1) \frac{c_1}{n} \right] - \delta \frac{RT}{1000} c, \quad (5,1)$$

$$G_0 \doteq \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} = \delta \frac{RT}{1000} (e^{\gamma(m_0 - m_1)} - 1). \quad (5,2)$$

В формулах (5,1) и (5,2) σ_c обозначает поверхностное натяжение раствора концентрации c , σ_0 — поверхностное натяжение чистого металла-растворителя, δ — толщину поверхностного слоя,

$$\gamma = \frac{B}{RT},$$

где B — константа, зависящая от свойств растворителя, n — число молей растворителя в 1 л, m_0 и m_1 — обобщенные моменты ионов растворителя и растворенного вещества. Сравнение хода величин разностей $m_0 - m_1$ на табл. 3 и порядка „хвостов“ кривых на рис. 5 показывает для щелочных и щелочно-земельных металлов, что они совпадают. Для остальных металлов согласование хуже: Cd и Ag оказываются слабо активными, хотя по теории они должны быть слабо инактивными; интересно в то же время отметить, что их активности практически равны, так же как и величины обобщенных моментов. Активность свинца меньше активности Sr (хотя его обобщенный момент меньше момента Sr), то же относится и к Sn. Последовательность кривых Pb, Sn соответствует величине моментов. Таким образом, совершенно безупречные результаты получаются только для

¹ Успехи химии, III, вып. 5, 1934.

щелочных и щелочно-земельных металлов, для которых можно говорить даже о количественном подтверждении уравнения (5,2), выражающего зависимость предельного значения G_0 при c , стремящемся к 0, от разности обобщенных моментов (рис. 6).

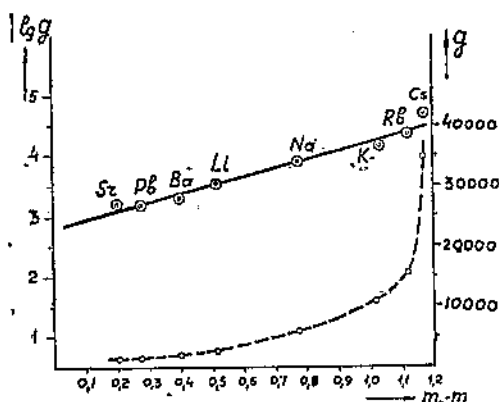


Рис. 6.

теряет свою определенность. Например, нет никаких данных о размере и заряде иона Bi, и поэтому вычислить его обобщенный момент невозможно. Радиусы ионов Ag^+ и Au^+ больше радиуса иона Cu^+ , поэтому если предположить, что все они в сплавах однозарядны, то их обобщенные моменты будут также меньше обобщенного момента Cu^+ ; обобщенный момент Sn меньше, чем у Cu, этим и объясняется его активность на Cu. С Sb мы имеем то же затруднение, что и с Bi. Во всяком случае по экспериментальным данным мы можем заключить, что $m_{Sb} < m_{Pb}, m_{Cd}, m_{Zn}, m_{Cu}$; если бы имелись какие-либо данные по активности веществ с известными обобщенными моментами на Sb и Bi, мы могли бы определить их моменты чисто эмпирически. $m_{Pb} < m_{Sn}$, и поэтому данные Биркумшоу подтверждают правило моментов.

С целью выяснения, насколько точной характеристикой влияния иона является его обобщенный момент, мной совместно с Т. А. Шашкиной было произведено исследование влияния примесей на взаимную растворимость расплавленных солей. Было определено влияние 9 катионов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, K, Rb, Cs) и 4 анионов (F, Cl, Br, J) на взаимную растворимость пары $FeBr_2 - KNO_3$. Я хочу остановить ваше внимание на этих данных, так как мне кажется, что они имеют не только принципиальное, но и технологическое значение, поскольку шлаки и флюсы представляют собой системы, близкие по своим свойствам к расплавленным электролитам. Результаты, полученные нами, показали, что в этом случае правило моментов подтверждается полностью: понижение критической температуры растворимости (при 1% молярной добавки) оказалось однозначной функцией величины обобщенного момента (рис. 7, 8 и 9) как для катионов, так и для

Перейдем к данным других авторов. По данным Зауэрвальда и его сотрудников, Bi активен на Pb и Sn, Ag и Au на Cu, Sn и Sb на Cu. Матуюма показал, что, как мы уже говорили, Sb активна на Cd, Zn и Pb, по Биркумшоу, Pb активен на Sn. При рассмотрении этих данных проявляется недостаток второго критерия — обобщенного момента. Этот недостаток заключается в том, что при переходе к амфотерным элементам, или элементам с переменной валентностью, он

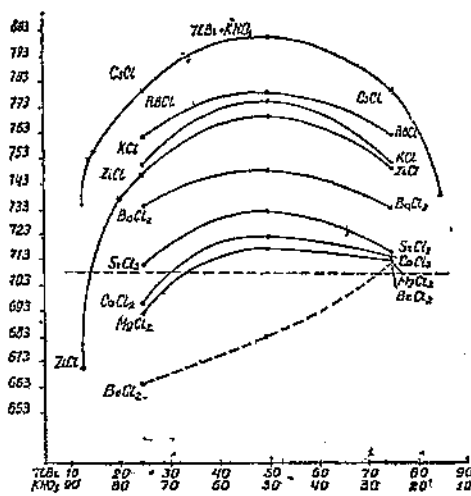


Рис. 7.

Результаты, полученные нами, показали, что в этом случае правило моментов подтверждается полностью: понижение критической температуры растворимости (при 1% молярной добавки) оказалось однозначной функцией величины обобщенного момента (рис. 7, 8 и 9) как для катионов, так и для

анионов. Интересно отметить, что и здесь сказывается характерная для всех поверхностных явлений громадная величина эффекта при небольшом сравнительно количестве действующего вещества: 1 мол. % BeCl_2 понижает критическую температуру на 115° .

Дальнейший анализ полученных результатов показал, что, несмотря на одинаковость строения катионов (все они имеют структуру газов нулевой группы), изменение критической температуры смещения нельзя представить как функцию величины момента одной простой кривой (рис. 9): экспериментальные данные распадаются на две независимые группы — в нижнюю входят щелочные, а в верхнюю щелочно-земельные металлы.

В отношении зависимости поверхностной активности расплавленных солей от величины обобщенного момента примеси, имеющиеся немногочисленные данные Л. П. Шихобаловой и автора (KCl , Br , J , Ba , Na_2SO_4) и В. В. Фролова подтверждают правила моментов.

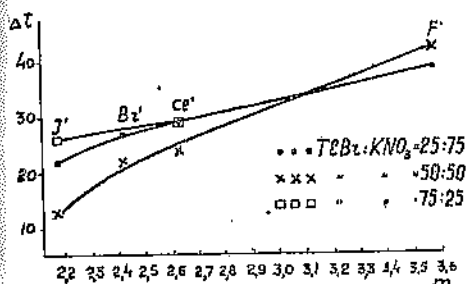


Рис. 9.

либо экспериментальных данных, трудно. Атомы элементов, не ионизирующиеся в сплаве, должны иметь момент близкий к нулю (отличие от нуля может возникнуть за счет возникновения дипольного момента благодаря асимметрии или поляризации электронной оболочки). Поэтому можно ожидать, что такие атомы должны быть поверхностно активными, а следовательно, являться положительными модификаторами.

Таким образом, мы видим, что в настоящее время знание обобщенного момента пока позволяет во многих случаях сделать правильное заключение о его действии в качестве модификатора, особенно если учесть те осложнения, которые возникают при введении третьего компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kijatschko. Koll. Zeit., 69, 215, 1934, 44, 387, 1936.
2. Семенченко. Колл. журн., 1, 25, 1935; ЖФХ, VII, 501, 1936; Сорена, в. 2, 7, 1936; Цветные металлы № 6, 92, 1936.
- Benedics, Chimie et Industrie, 41, 434, 1939.

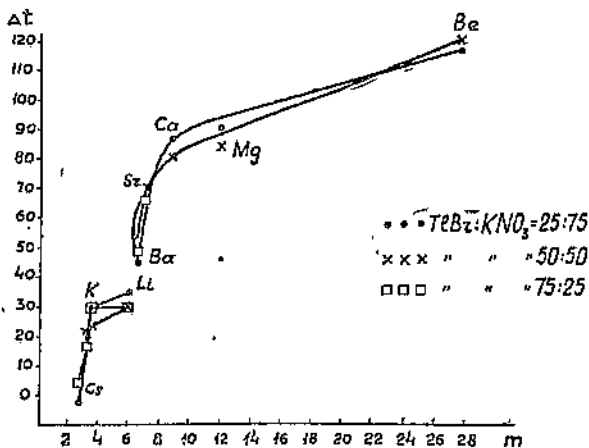


Рис. 8.

Полученные для солей результаты показывают, что правило моментов одинаково хорошо, по крайней мере качественно оно подтверждается как для катионов, так и для анионов.

Следует ли из этого, что мы можем применять его и к анионам (т. е. электроотрицательным элементам), входящим в состав сплавов? Сказать об этом что-нибудь определенное, не имея в качестве точки опоры каких-

3. Bernall. Transactions of the Faraday s-ty, № 1, 1937.
4. Sementshenko. Zeit. f. phys. Ch., Bd; 129, 176, 1927; Koll. Zeit., 60, 177, 1930.
5. Семенченко и Давидовская. ЖОХ, 4, 632, 1934; Koll. Zeit., 68, 275, 1934.
6. Семенченко и Иванова, ЖОХ, 5, 807, 1935.
7. Семенченко и Шашкина. ДАН, 1940.
8. Семенченко. Журн. прикл. физики, 7, 81, 1930.
9. Семенченко и Давидовская, ЖФХ, 6, 37, 1935; Koll. Zeit. 73, 24, 1935.
10. Семенченко и Грачева. ЖФХ, 6, 45, 1935; Koll. Zeit., 73, 30, 1935.
11. Семенченко и Густимов. ЖФХ, 8, 383, 1936.

К. И. ВАЩЕНКО, Н. А. ГОЛОВАНЬ, П. Л. ЕВТУХОВ

Центральная лаборатория завода „Большевик“ в г. Киеве

ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫЙ ЧУГУН „БОЛЬШЕВИК“¹

1. Введение

Решение задачи получения высококачественных чугунов в значительной мере зависит от правильности решения вопроса о механизме образования графита [1]. Между тем, несмотря на большое число исследований, процесс графитизации в чугуне не является достаточно изученным. В частности, окончательно не установлено:

- а) каковы природа графита и его состав в зависимости от содержания в чугуне кремния и углерода;
- б) при каких температурах протекает процесс графитизации;
- в) кристаллизуется ли графит из жидкого чугуна или образуется в результате распада цементита в твердом состоянии;
- г) обратим ли процесс распада цементита;
- д) является ли цементит ледебурита устойчивым несколько ниже температуры затвердевания эвтектики;
- е) если считать, что графит образуется в результате распада цементита, то происходит ли этот распад непосредственно или через твердый раствор;

ж) каков механизм непосредственного распада цементита;

- з) какие факторы изменяют время, необходимое для распада цементита, и как они действуют.

Не останавливаясь подробно на разборе и критике литературных данных по процессу графитизации [16], а также на методике наших экспериментов, приведем лишь основные выводы, к которым мы пришли, изучая процесс графитизации. Эти выводы необходимы для уяснения сущности процесса получения высококачественных чугунов и, в частности, чугуна „большевик“, изложение способа производства которого и является задачей настоящей работы.

2. Состав графита

Графит в чугунах не является чистым углеродом, а имеет переменный состав и состоит в основном из углерода, железа и кремния т. е. представляет сложный остаток от разложения цементита [16]. Содержание углерода в графите тем ниже, чем ниже общее содержание углерода в чугуне. Состав графитной спели, собранной нами внутри слитков чугуна, приведен в таблице 1.

¹ В проведении опытов принимали участие инженеры Н. Г. Фоменко, Г. Ф. Яковенко, М. М. Радченко, М. Э. Дубнер.

Наименование чугуна	Химсостав чугуна в %						Химсостав спели в %						
	C	Si	Mn	P	S	Al	C	Si	Fe	Al	Mn	P	S
Гематит № 00 . .	3.20	4.70	1.24	0.094	0.015	—	78.0	2.2	18.4	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.
Ферросилиций . .	0.66	16.03	0.61	0.04	0.02	0.20	7.74	16.37	76.33	0.61 He	0.54 He	0.04 He	0.05 He
„ . .	0.53	16.50	0.57	0.07	0.02	0.15	10.31	16.62	71.80	опр.	опр.	опр.	опр.

Содержание железа в собранной нами графитной спели выше, чем в графите, выделенном механическим и химическим путем акад. А. А. Байковым и проф. Л. С. Длугач [2]. Спель была собрана внутри слитков чугуна, поэтому можно считать, что окисления углерода не было. Спель довольно хорошо притягивается магнитом.

3. Растворение графита

Растворение графита во время расплавления чугуна происходит довольно медленно, особенно если графит находится в твердом чугуне в виде крупных выделений и спели. Для полного растворения графита необходима либо длительная выдержка чугуна в расплавленном состоянии, либо высокий перегрев его [3, 4, 5, 6, 8, 17]. Остатки нерастворившегося графита сильно влияют на процесс графитизации и приводят к образованию рыхлот в отливках и к понижению механических свойств чугуна, подобно тому, как нерастворившиеся карбиды хрома или молибдена понижают качество легированных сталей и сплавов [19]. В последнее время в литературе [3, 24] высказываются сомнения в исключительной роли оставшегося нерастворенным графита и указывается, что растворение графита происходит быстро. Однако в наших наблюдениях за расплавлением чугуна в пламенной печи эти положения не подтвердились.

4. Диаграмма состояния.

В случае неполной растворимости графита, нерастворившиеся остатки его принимаются иногда при затвердевании металла за выделения графита из жидкого чугуна и служат основанием для построения диаграммы с двойными линиями (например, опыты Руера и Геренса [18]). Наличие остановок, соответствующих линиям $E' F'$, $E' S'$ и $P' S' K'$ стабильной диаграммы системы железо—углерод, как правильно отмечает М. Г. Окнов [4], экспериментально не доказано, а поэтому следует пользоваться диаграммой с одиночными линиями (метастабильной).

Необходимо отметить, что до сих пор существуют расхождения в определении температуры образования ледебуритной эвтектики для сплавов железо—углерод; так, по принятой у нас диаграмме, линии $E S F$ соответствует температура 1145° , а по диаграмме, принятой в США, 1130° [1]. Точное определение температуры образования ледебуритной эвтектики весьма важно для выяснения вопроса, является ли цементит ледебурита устойчивым несколько ниже температуры затвердевания эвтектики.

Учтя, что чугуны, применяемые для литья, содержат значительные количества кремния, следует пользоваться сечением тройной диаграммы системы железо—углерод—кремний при соответствующем

содержании кремния [7]. Сечение такой диаграммы при 2% кремния показано на рис. 1.

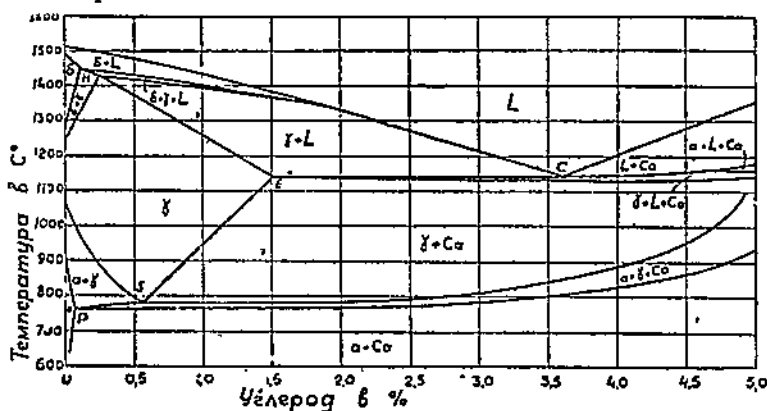


Рис. 1. Диаграмма Fe — Si — C при 2% Si.

5. Температурный интервал распада цементита

Температурным интервалом графитизации серого чугуна Эндриус считает 1150—1100°, Гонда 1130—1050°, Нортскотт 1145—1100°, Гейн и Бауэр 1130—1080°.

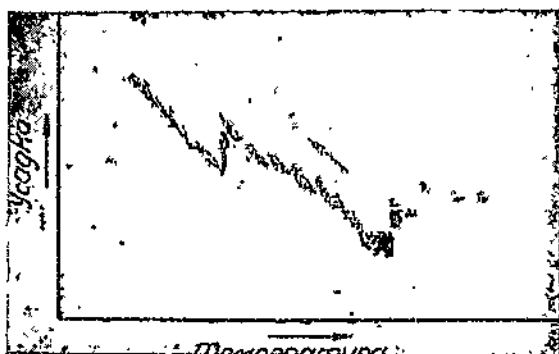


Рис. 2. Изменение объема серого чугуна при затвердевании и охлаждении.

Проведя исследования, аналогичные опытам Гейна и Бауэра [12], с некоторыми видоизменениями для устранения недостатков, наблюдавшихся в опытах этих исследователей, мы установили, что графитизация начинается не во время образования эвтектики, а значительно позже, т. е. цементит ледебурита устойчив несколько ниже температуры образования эвтектики. В доэвтектических чугунах распад цементита ледебурита начинается лишь при температурах 1110—1100° и заканчивается при 1080—1070°. Этот же вывод можно сделать, анализируя опыты Гейна и Бауэра. Постепенное развитие процесса графитизации в образце чугуна диаметром 35 мм показано на рис. 3. Образец, закаленный до начала графитизации, имеет белый излом. Образцы, закаленные в период графитизации, имеют серую наружную зону и белую сердцевину. По мере протекания процесса графитизации наружная графитизированная зона увеличивается, а внутренняя, отбеленная, уменьшается. По окончании процесса графитизации излом образцов серый. Этот процесс распада цементита можно наблюдать даже в одном дендрите (рис. 4).

Исходя из того, что цементит устойчив при температурах выше $1110-1100^{\circ}$, мы нагрели его до 1130° , выдержали при этой температуре в течение 2 час. и затем закалили в воде образец серого чугуна диаметром 35 мм и длиной 50 мм. При этом графит перешел в цементит, т. е. процесс распада цементита обратим. Химический состав чугуна: 2.68% C, 1.50% Si, 0.94% Mn, 0.151% P, 0.125% S. Перед разливкой чугун был раскислен 0.3% ферросилиция. Температура конца затвердевания этого чугуна была предварительно определена нами и равна 1150° . На рис. 5 показана микроструктура этого чугуна после выдержки в печи и закалки.

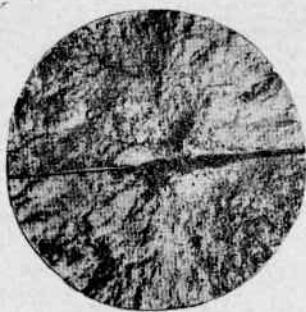
Следует отметить, что аналогичный опыт проделал Болтон [1] с серым чугуном состава 3.19% C, 2.74% Si и 0.41% P, выдержав его при температуре выше 1100° , и тоже получил переход графита в цементит. Но ввиду повышенного содержания фосфора в чугуне, который взял Болтон, его оппоненты высказали предположение, что при выдержке чугуна в печи произошло местное расплавление эвтектики, и переход графита в цементит произошел в жидком состоянии. Кроме того, темные выделения троостита на границах между цементитом и мартенситом были приняты оппонентами Болтона за пустоты и трещины. Вследствие этого Болтон четкого вывода из своего опыта не сделал.

В нашем опыте содержание фосфора в чугуне было невелико, и температура выдержки чугуна в печи была значительно ниже температуры его плавления, поэтому трудно допустить, что переход графита в цементит произошел в жидком состоянии. Опытами Гутковского [9] также установлено, что при температурах выше 1100° в сером чугуне происходит процесс цементации.

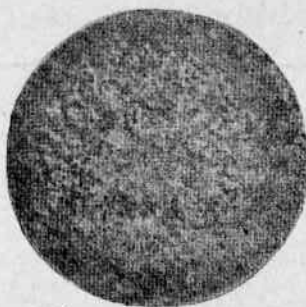
7. Скорость изотермического распада цементита

Из раскисленного и нераскисленного чугуна, содержащего 2.83% C, 1.42% Si, 0.95% Mn, 0.162% P и 0.024% S, были отлиты образцы диаметром 35 мм. В процессе охлаждения через 2 мин. после заливки, образцы были закалены в воде при температуре выше 1100° , т. е. до начала процесса графитизации. Полученные образцы разбиты на куски размером 1—2 см³, которые нагревались до 1140° , 1120° , 1100° , 1050° , 1000° и 950° , выдерживались при этих температурах 2, 4 и 6 мин. и закалывались в воде. Микроструктура полученных образцов показывает, что процесс распада цементита в раскисленном чугуне происходит значительно быстрее, чем в нераскисленном. Скорость распада цементита в раскисленном чугуне указанного состава может быть охарактеризована S-образной диаграммой, представленной на рис. 6. На оси ординат отложены температуры, при которых производилась выдержка образцов чугуна, на оси абсцисс отложено время выдержки. В области, которая огибает левую кривую, цементит не распался, в области, расположенной между кривыми, цементит находится в стадии распада и в области, ограниченной правой кривой, цементит распался. Заштрихованные участки требуют дальнейшего уточнения в части температурных границ.

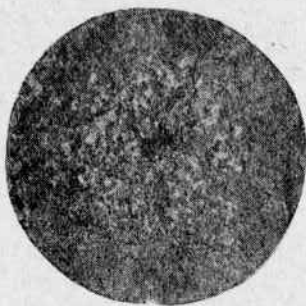
Из диаграммы (рис. 6) видно, что наибольшая скорость изотермического распада цементита наблюдается при температурах $1080-1050^{\circ}$. Назер [10] путем измерения магнитных свойств цементита, после нагрева его до разных температур, также нашел температуру интенсивного разложения цементита равной $1050-1080^{\circ}$.



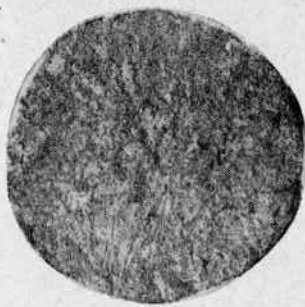
a



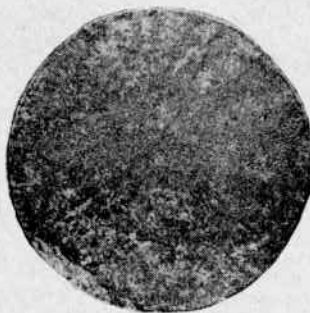
б



в

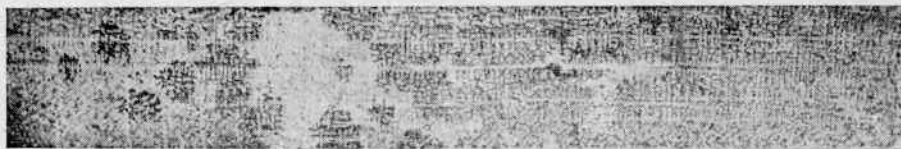


г



д

Рис. 3. Изломы образцов чугуна, процесс графитизации в которых прерван охлаждением в воде: *a*—через 1 м. 45 с.; *б*—через 2 м. 15 с.; *в*—через 2 м. 45 с.; *г*—через 3 м. 15 с. и *д*—через 3 м. 45 с. после заливки.



a



б

Рис. 4. Процесс графитизации в дендрите чугуна: *a*—не травлен, ув. 15; *б*—травлен азотной кислотой, ув. 15.

8. Механизм распада цементита

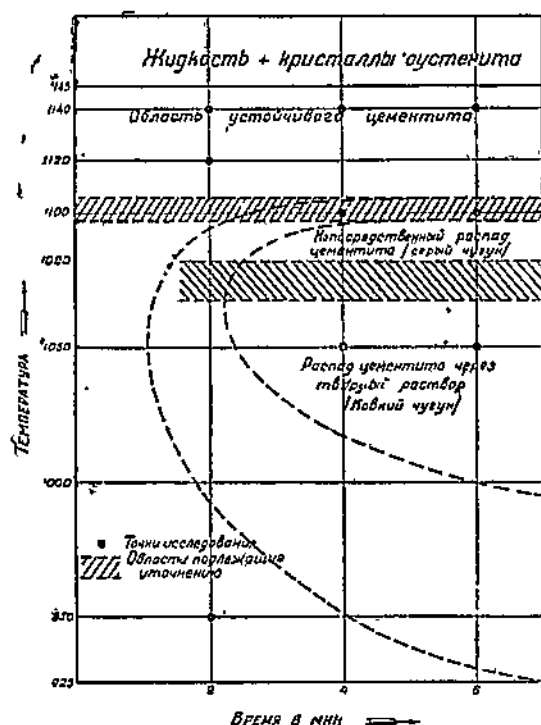


Рис. 6. Диаграмма изотермического распада цементита.

Механизм распада цементита исследован нами на основании изучения микроструктур доэвтектических и заэвтектических чугунов, раскисленных и нераскисленных, нормально охлажденных в форме и закаленных в воде при разных температурах чугунов, подвергнутых термообработке и не подвергавшихся таковой.

Распад цементита начинается у отдельных центров, независимо от того, раскислен чугун или нет (рис. 7 и 8). Центрами графитизации, как известно, могут быть все точки сплава, имеющие увеличенный запас поверхностной энергии: мелкодисперсные неметаллические включения, остатки нерастворившегося графита, местные загрязнения, границы между зернами цементита и аустенита и др. Увеличение числа центров ускоряет процесс графитизации.

Обе существующие теории о механизме распада цементита (непосредственный распад и распад через твердый раствор) правильны, но должны быть отнесены к определенным интервалам температур. В интервале температур от $1110-1100^{\circ}$ до $1080-1070^{\circ}$ происходит непосредственный распад цементита, а при температурах ниже $1060-1050^{\circ}$ распад цементита идет в основном через твердый раствор. Возможно, что в интервале температур $1080-1050^{\circ}$ первый процесс накладывается на второй, и поэтому скорость изотермического распада цементита при этих температурах наибольшая.

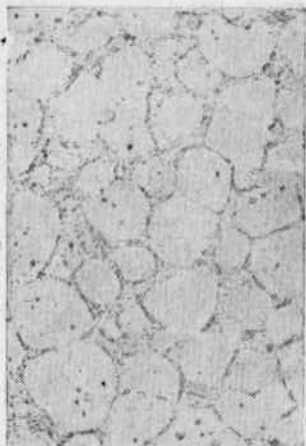
В результате непосредственного распада цементита образуются графитные пластинки (рис. 9), а в результате распада через твердый раствор образуется глобулярный графит (углерод отжига) (рис. 10). В интервале температур $1080-1050^{\circ}$ получается форма графита средняя между пластинчатой и глобулярной. Этим можно объяснить, почему при высоких температурах томления ковкого чугуна углерод отжига напоминает графит серого чугуна и расположение его ориентировано по цементиту.

9. Процесс непосредственного распада цементита

(Образование графитной пластинки)

Первой стадией непосредственного распада цементита является так называемая графитная эвтектика. Процесс образования этой эвтектики хорошо виден на рис. 11.

Графитная эвтектика весьма неустойчива и сразу же после образования собирается в графитные пластинки (рис. 12). Этот процесс образования графитной пластинки легко наблюдать, рассматривая



a



б

Рис. 5. Микроструктура чугуна, полученного из серого чугуна после 2-часовой выдержки последнего в печи при температуре 1130°: *a*—остатки графита и цементит, не травлен, ув. 130; *б*—цементит, троостит и мартенсит, травлен азотной кислотой, ув. 130.



б

Рис. 5 *а*—то же, ув. 640.

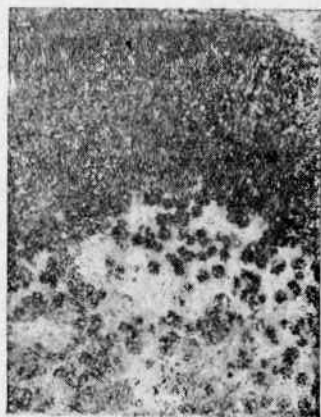
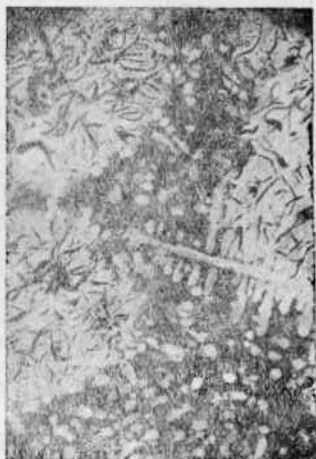


Рис. 7. Микроструктура чугуна с центрами графитизации, травлена азотной кислотой, ув. 4. Процесс графитизации прерван охлаждением в воде через 2 м. 30 с. после заливки.



a



б

Рис. 8. *a*—центры графитизации, травлен пиратом натрия, ув. 50; *б*—то же, ув. 130.

структуру образца чугуна, в которой процесс графитизации прерван закалкой в воде.

Как уже указано, процесс перехода цементита в графитную эвтектику и эвтектики в пластинку происходит в небольшом интервале температур (20—30°), т. е. протекает чрезвычайно быстро. По этой причине графитная эвтектика в чугунах встречается сравнительно редко и то преимущественно у поверхности отливок, где вследствие ускоренного охлаждения коагуляция эвтектики в пластинки не успела произойти. В заэвтектических чугунах первичный цементит непосредственно переходит в графитные пластинки.

В зависимости от условий, при которых происходит образование графитных пластинок, последние получают ту или иную форму, размеры и ориентировку, т. е. могут быть прямолинейными, слегка изогнутыми и завихренными; крупными, средними и мелкими; ориентированными по ледебуриту, из которого они образовались, или не иметь этой ориентировки. Форма, размеры и расположение графита, при прочих равных условиях, определяют механические свойства чугуна. Факторами, от которых зависит строение графита, являются температура нагрева и заливки чугуна, скорость охлаждения и особенно скорость прохода через интервал непосредственного распада цементита, состав чугуна, количество центров графитизации и т. д.

Аналогично процессу графитизации в серых чугунах, происходит процесс графитизации в высококремнистых сплавах (ферросилициде) и в кремнемолибденовых сплавах [13, 41].

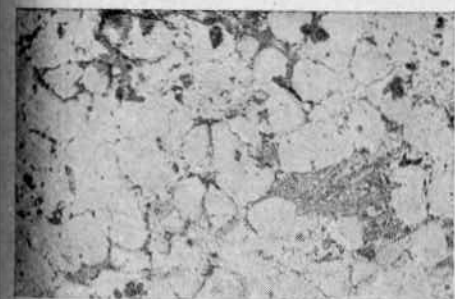
10. Сущность способа получения чугуна „большевик“

Для получения высококачественного чугуна необходимо правильное управление процессом графитизации.

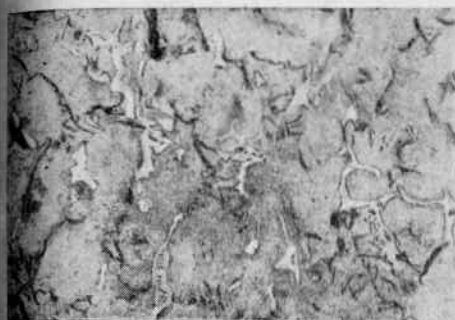
В ряде способов получения высококачественного чугуна сущность процесса заключается, с одной стороны, в повышении устойчивости цементита и, с другой, в последующем увеличении скорости его распада. Повышение устойчивости цементита достигается путем выбора соответствующего химического состава чугуна. Последующее увеличение скорости распада цементита получают либо зарождением в чугуне активных центров (чугуны „большевик“, михэнайт), либо соответствующим режимом остывания чугуна (чугун Ланца).

Основное требование к химическому составу состоит в том, что содержание кремния в чугуне необходимо иметь ниже критического, т. е. ниже того предела, при котором наблюдается скачкообразное действие кремния на графитизацию [21, 22, 23]. Кремний необходимо рассматривать не изолированно, а в связи с углеродом.

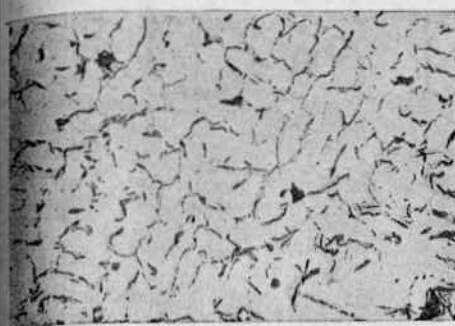
Для образования активных центров в жидкий чугун во время выпуска его из плавильного агрегата вводится небольшое количество присадок (раскислителей). Эти присадки, реагируя с составными частями чугуна, образуют мелкодисперсные неметаллические включения (окислы, нитриды, сульфиды и другие соединения), которые и являются дополнительными центрами графитизации. Белый чугун при этом превращается в серый (рис. 13). На рис. 13а показан излом трубы чугуна до введения присадки и на рис. 13б — после введения ее. Форма и распределение образующихся графитных выделений и строение основы обеспечивают получение чугуна с высокими механическими свойствами. На рис. 14 и 15 показана микроструктура чугуна „большевик“. Введение в жидкий чугун присадок может быть также рекомендовано для устранения отбела при производстве отливок из сталистого (перлитного) чугуна [20]. Как правильно указывает Пивоварский [8], необходимо применять раскисление всякого чугуна перед разливкой, особенно чугуна горячих плавок. Необходимо, одна-



a

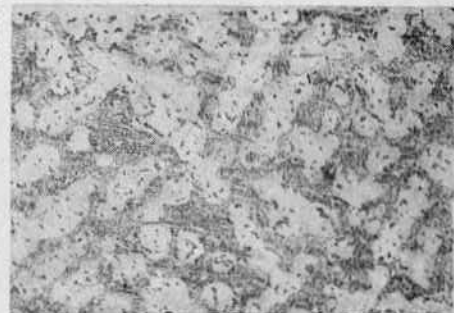


б

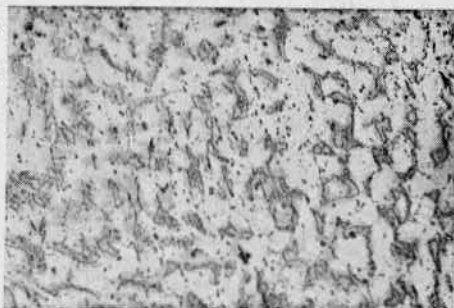


в

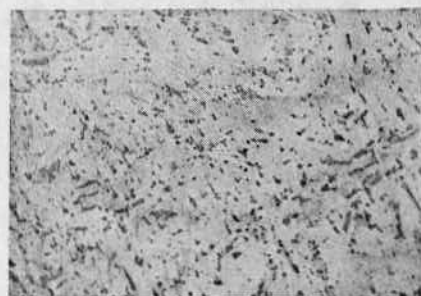
Рис. 9. Непосредственный распад цементита + графитный эвтектика, травлен пикратом натрия, ув. 130; б — ледобурит + графитные пластинки, травлен азотной кислотой, ув. 130; в — графитные пластинки, ориентированные по ледобуриту, не травлен, ув. 50.



a



б



в

Рис. 10. Распад цементита через твердый раствор: а — ледобурит + глобулярный графит (начало распада), травлен пикратом натрия, ув. 130; б — то же (процесс распада прошел больше); в — то же (процесс распада прошел больше)



a



б



в



г



д



е

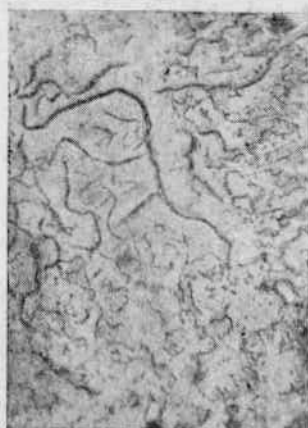


жс

Рис. 11. Образование графитной эвтектики из цементита: *a*—неразпавшийся цементит, травлен пикратом натрия, ув. 640; *б*—начало распада цементита, травлен пикратом натрия, ув. 640; *в*—дальнейший процесс распада цементита, травлен пикратом натрия, ув. 640; *г*—остаток неразпавшегося цементита и графитной эвтектики, ув. 640; *д*—то же, травлен пикратом натрия, ув. 640; *е*—графитная эвтектика, травлен пикратом натрия, ув. 640; *жс*—графитная эвтектика, не травлен, ув. 250.



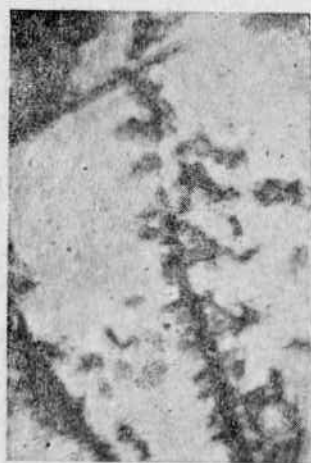
a



б



в



г



д



е

Рис. 12. Образование графитных пластинок из графитной эвтектики: *a*—ледебурит, графитная эвтектика и графитная пластинка, травлен пикратом натрия, ув. 640; *б*—начало образования графитных пластинок в графитной эвтектике, не травлен, ув. 640; *в*—образование графитных пластинок в эвтектике, травлен пикратом натрия, ув. 640; *г*—процесс образования графитной пластинки, не травлен, ув. 2000; *д*—процесс образования графитной пластинки, приближающийся к концу, травлен пикратом натрия, ув. 1500; *е*—графитные пластинки, не травлен, ув. 1500.

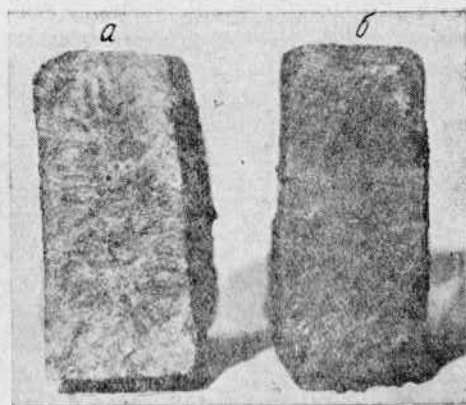


Рис. 13. Излом пробы чугуна: *a*—до раскисления (белый); *б*—после раскисления (серый).



a



Рис. 14. Микроструктура чугуна „большевик“; *a*—не травлен, ув. 130; *б*—травлен азотной кислотой, ув. 130.



Рис. 15. То же, что и на рис. 14б, ув. 640.

ко, отметить, что добавка раскислителей в чугун, который и без этой добавки получился бы серым, не дает значительного повышения механических свойств.

11. Механические свойства

По механическим свойствам чугун „большевик“ значительно превосходит свойства чугунов, предусмотренные ОСТ 8827. Сопротивление изгибу сырых необработанных образцов чугуна, отлитых в сырую песчаную форму диаметром 30 мм, при расстоянии между опорами 300 мм равно 50—70 кг/мм², при стреле прогиба равной 4—5 мм. Сопротивление разрыву образцов диаметром 10 мм и расчетной длиной 50 мм, вырезанных из проб на изгиб, равно 30—40 кг/мм². Сопротивление сжатию образцов диаметром 15 мм и высотой 15 мм, вырезанных из тех же проб на изгиб, равно 100—130 кг/мм² при относительном сжатии 20—30%. Образцы, вырезанные из деталей вблизи толстой прибыльной части последних, дают сопротивление разрыву 25—32 кг/мм² и сопротивление сжатию 96—120 кг/мм². Толщина деталей в месте отбора пробы 30—45 мм.

Разница в механических свойствах образцов, вырезанных из деталей и из проб на изгиб, объясняется, с одной стороны, различной величиной зерен чугуна и, с другой, различными условиями процесса графитизации.

Твердость чугуна 197—229 по Бринеллю. Чугун обладает хорошей квазиизотропностью, т. е. одинаковой твердостью, независимо от толщины отливок.

12. Химический состав

На диаграмме Маурера состав выплавленных чугунов лежит в нижней части области перлитных чугунов, приближаясь к переходной области между перлитными и белыми чугунами и частично захватывая ее.

Применительно к отливкам несложной конфигурации с толщиной стенки 25—40 мм, отливаемых в сырые песчаные формы, нами при плавке в пламенной печи был принят следующий химический состав чугуна: 2.6—3.0% С, 1.2—1.6% Si, 0.7—1.1% Mn, до 0.2% P, до 0.1% S. Для этих же изделий при плавке в вагранке инж. Григорьевым был принят такой состав чугуна: 2.9—3.4% С, 0.9—1.3% Si, 0.6—1.0% Mn, до 0.2% P, до 0.13% S.

Для этих отливок сумма углерод плюс кремний колеблется в пределах 3.9—4.4%, хотя чаще всего придерживаются ее равной 4.0—4.2%. Для изделий более тонкостенных сумма углерод плюс кремний должна быть выше, для более толстостенных — ниже. Для ориентировочного подсчета суммы $C + Si$ можно пользоваться уравнением:

$$C + Si = 5.4 - \lg \delta,$$

где δ — толщина стенки отливки в миллиметрах.

Пользуясь диаграммой, построенной Какуриным [11], где подобно Клинггенштейну, по оси абсцисс отложены значения δ в миллиметрах и по оси ординат — значения суммы $C + Si$ в процентах, можно принимать сумму $C + Si$, лежащей возле линии RS (рис. 16). При определении количества углерода и кремния должна быть учтена неодинаковая степень их графитизирующего действия. Существующее в практике стремление к сильному понижению углерода в чугуне, а отсюда к введению в состав шихты высокого процента стального лома не является достаточно обоснованным. Статистическая обработка результатов механических испытаний 400 чугунов,

Зависимость суммы $C+Si$ от толщины отливки.
[по Какурину]

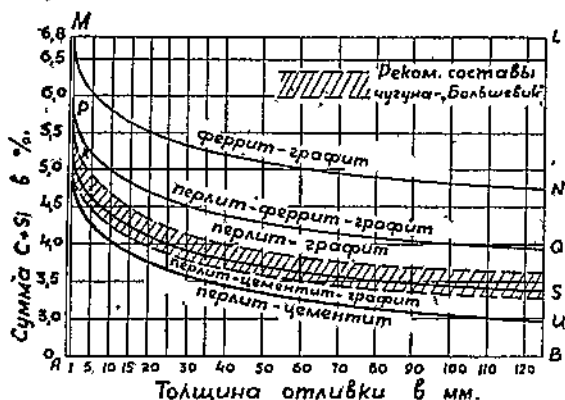


Рис. 16. Диаграмма Какурина с указанием рекомендуемых составов чугуна в зависимости от толщины отливки.

выплавленных в пламенной печи ($C=2.5-3.0\%$), и 200 чугунов, выплавленных в вагранке ($C=2.9-3.4\%$), показывает, что если сумма углерод плюс кремний не выходит за определенные, указанные выше пределы, то содержание углерода в пределах $2.5-3.4\%$ мало влияет на механические свойства чугуна (рис. 17 и 18).

Влияние содержания C и Si на сопротивление разрыву

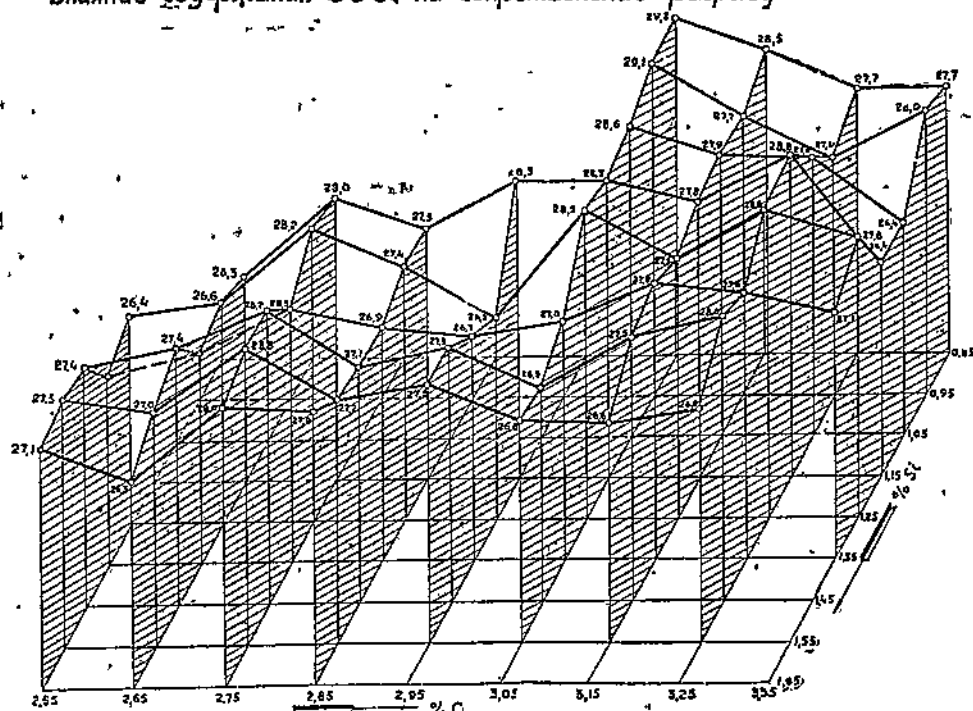


Рис. 17. Диаграмма изменения сопротивления разрыву чугуна в зависимости от содержания углерода и кремния.

Можно полагать, что положительное действие стального лома при плавке перлитного (сталистого) чугуна в вагранке в большей мере объясняется содействием растворению графита в жидком метал-

ле, уничтожению остатков графита и т. п. и лишь частично понижением содержания углерода. При указанном содержании углерода

Влияние содержания C и Si на сопротивление сжатию

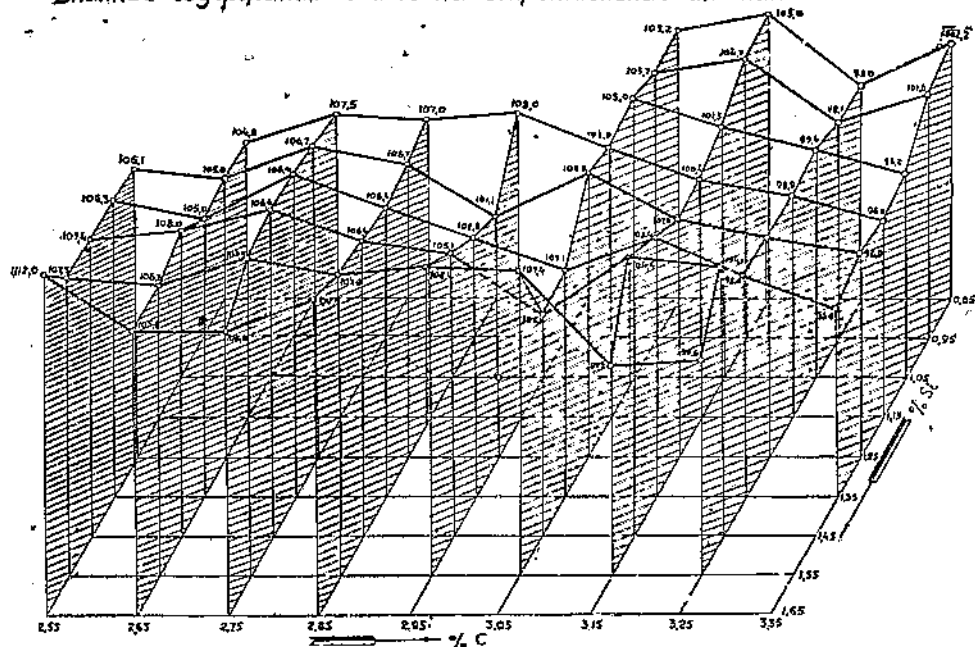


Рис. 18. Диаграмма изменения сопротивления сжатию чугуна в зависимости от содержания углерода и кремния.

доминирующее значение имеют форма и распределение графита, а не его количество. При изготовлении отливок, которые должны обладать определенным весом, необходимо учесть, что при повышении содержания углерода от 2.38 до 3.41% удельный вес чугуна понижается с 7.38 до 7.23 (рис. 19), хотя и остается выше, чем у обычных серых чугунов с тем же содержанием углерода.

Содержание кремния, как уже указывалось, должно быть ниже критического, однако, сильное понижение количества кремния против этого предела вызовет переход в область белых чугунов (рис. 15 и 16). Для перевода такого чугуна в серый потребуется введение большого количества раскислителей, которые будут производить не только раскисляющее действие, но также и изменять химический состав чугуна. Повышение содержания кремния против критического даст переход в область обычных перлитных чугунов, механические свойства которых от введения раскислителей будут изменяться мало.

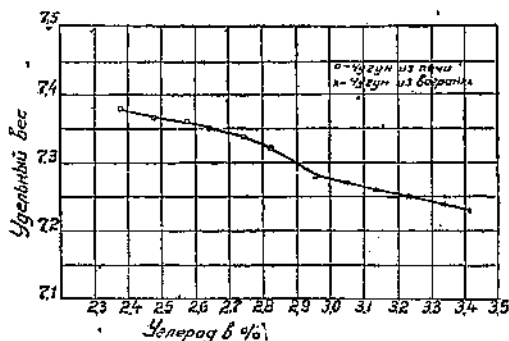


Рис. 19. Изменение удельного веса чугуна в зависимости от содержания углерода.

Повышение содержания марганца до 1.5% против обычного 0.6—1.0% выгодно, так как механические свойства чугуна при этом повышаются [14]. Марганец сорбигивизирует перлит, способствует обессериванию чугуна и растворению графита в жидком чугуне. Ведь

основу чугуна можно рассматривать как сталь, а хорошие качества кремнемарганцовистых сталей всем известны. Обычное представление литейщиков об отбеливающем действии марганца сильно преувеличено [6]. Введением раскислителя мы переводили передельный мартеновский чугун, содержащий 2.25% Mn, в серый чугун. Содержание серы и фосфора обычное. Чугун „большевик“ допускает довольно широкий диапазон колебаний химического состава, чем выгодно отличается от сталистого чугуна.

13. Шихтовые материалы и процесс плавки

В качестве шихтовых материалов применяются литейные чугуны марок № 2, 3, 4, передельный чугун, лом стали и возврат производства. Количество стального лома в шихте при плавке в пламенной печи 0—7%, при плавке в вагранке 15—20%. Количество передельного чугуна при плавке в пламенной печи 15—25%. Опытные плавки с применением 50% передельного чугуна дали хорошие результаты.

Применение литейных чугунов № 00 и 0 нежелательно, так как крупные графитные выделения и в особенности „спель“, как уже указывалось, сравнительно медленно растворяются в жидком чугуне. Осуществить в вагранке высокий перегрев [8] или длительную выдержку [15, 17] для полного растворения графита затруднительно. Применение литейных чугунов низких марок и передельного чугуна, а также увеличение содержания марганца дают возможность достичь полного растворения графита при обычном ходе плавки и нормальной температуре выпуска чугуна. Благодаря применению указанных шихтовых материалов стойкость шихты для чугуна „большевик“ ниже, чем для обычного чугунного литья.

Плавка чугуна ведется либо в вагранке, либо в пламенной печи. Никаких отклонений от общепринятого режима плавки чугуна не требуется.

Температура чугуна при выпуске 1420—1350° по Пиропто, без поправки на черное тело. Температура чугуна при заливке должна быть средней; очень высокая температура приводит к грубодендритному строению, увеличению усадки и пригара, а низкая температура к образованию газовых раковин, запугиванию в металле песка и шлака, плохому заполнению формы и т. д.

14. Образование мути и всплывание ее

Как уже указано, центрами графитизации в чугуне являются мелкодисперсные неметаллические включения, которые не растворяются или не успели раствориться в жидком металле, т. е. так называемая муть. Если эти включения (окислы, сульфиды, нитриды и др.) находятся в металле в виде крупных выделений или в жидком состоянии, то они графитизирующего действия на чугун не оказывают. С этой точки зрения можно объяснить противоречия в опытах Норбури и Болтона [25], Алисона [24], Аллена, Ролла и других исследователей о роли сульфида марганца как центра графитизации и кристаллизации.

Гипотеза „силикатной мути“ была высказана в свое время Кейлем и его сотрудниками [26] и проф. Окновым [4]. Однако в наших опытах не нашли подтверждения указания Кейля на то, что добавка ферросилиция не дает таких результатов, как добавка силикокальция, и что гипотеза мути не подтверждается непосредственными опытами. В отношении мути интересны работы Митше, который предполагает, что образование силикатов возможно всегда, когда имеется окись железа; Шейла, Руфа и Шульца [27], которые утверждают, что кислород имеет тенденцию увеличивать число графитных центров;

Норбури и Моргана [28] по добавке 0.1—0.2% титана; Бойлса [29] по влиянию водорода, азота и кислорода; Джонсона [30] о повышении прочности чугуна при увеличении содержания кислорода; Обергофера [31] по этому же вопросу. Возражение Пивоварского [8] по поводу этих опытов Обергофера [31] ошибочно.

Для того чтобы установить, что графитизирующим действием обладает именно муть, мы вводили в чугун перед разливкой: 1) тонкую фракцию предварительно отмученного глинозема, 2) графит литейный „серебристый“, 3) графит литейный „мелкий“, 4) порошок никеля и 5) мелкую стружку меди в количестве 0.2% от веса чугуна. Из этого чугуна отливали образцы диаметром 35 мм. Степень графитизирующего действия присадки определяли по виду излома, микроструктуре и твердости полученных образцов.

Результаты произведенных опытов приведены в табл. 2 и на рис. 20.

Графитизирующее действие глинозема недостаточно полное, потому что частицы глинозема были достаточно велики и плохо смешивались с металлом.

Графит, как и следовало ожидать, произвел полностью графитизирующее действие, так как он, хотя частично и растворился, но мелкие, не успевшие раствориться частицы были активными центрами графитизации.

Таблица 2

Графитизирующее действие замутнителей, введенных в чугун
(состав чугуна: 2.90% С, 1.40% Si, 0.71% Mn, 0.130% Р и 0.024% S)

Присадка	Количество присадки в % от веса металла	Твердость по Бринеллю образцов Φ 35 мм	Вид излома образца	Примечание
Чугун без присадки . . .	—	477	Белый	Рис. 20а
Глинозем (отмученный порошок)	0.2	302	Половинчатый, середина почти серая, края отбеленные	„ 20б
Графит литейный, „серебристый“	0.2	229	Серый, без следов структурно свободного цемента	„ 20в
Графит литейный, „мелкий“	0.2	229	Серый, без следов структурно свободного цемента	„ 20г
Никель (толченый порошок)	0.2	311	Половинчатый, по всему сечению графитные центры	„ 20д
Медь (мелкая стружка)	0.2	302	Половинчатый, середина почти серая, края отбеленные	„ 20е

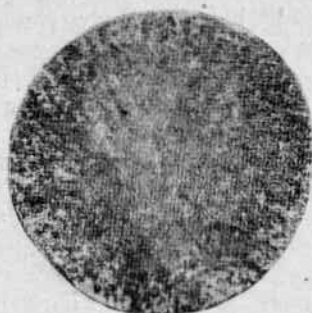
Графитизирующее действие никеля и меди объясняется тем, что они не успели полностью раствориться, так как были введены в чугун перед разливкой.

Введение в чугун непосредственно перед разливкой небольших количеств глинозема, графита, меди, никеля и тому подобных присадок безусловно не может дать устойчивых результатов в производстве, но графитизирующее действие их, как показали указанные опыты, несомненно.

Наилучшие результаты дает лишь мелкодисперсная муть, образующаяся в металле в результате химических реакций. Наиболее удобным способом образования такой мути служит процесс раскисления. Раньше высказывались сомнения о наличии в чугуне кислорода,



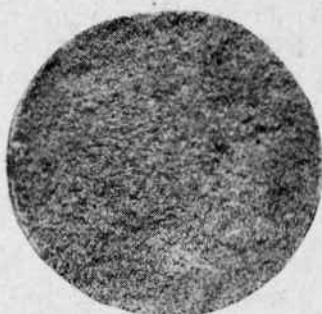
a



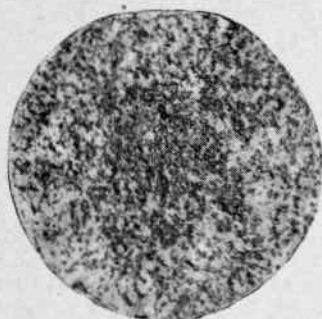
б



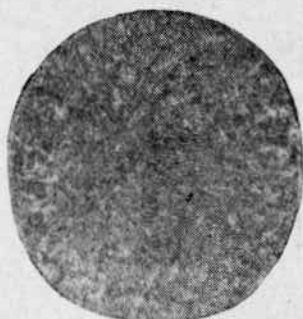
в



г



д



е

Рис. 20. Изломы чугуна: *a*—без добавки замутнителя; *б*—с добавкой 0.2% глинозема; *в*—с добавкой 0.2% графита „серебристого“; *г*—с добавкой 0.2% графита „мелкого“; *д*—с добавкой 0.2% порошка никеля; *е*—с добавкой 0.2% стружки меди.

теперь же установлено [32], что содержание кислорода в чугуне колеблется от 0.002 до 0.067%. Наряду с раскислением имеет место процесс дегазации, десульфурации и т. д.

Раскислителями, как известно, могут быть все элементы, окислы которых имеют упругость диссоциации меньшую, чем упругость диссоциации окислов железа (рис. 21). Такими элементами являются, как видно из рис. 21, кальций, магний, алюминий, титан, кремний, марганец, ванадий цирконий и др.

Результаты произведенных нами опытов с введением этих раскислителей приведены в табл. 3, где раскислители расположены в порядке увеличения их графитизирующего действия.

Раскислитель вводится всегда с некоторым избытком, поэтому необходимо учесть действие этого избытка. Такие раскислители, как ферромарганец, ферротитан и феррованадий, действуют на графитообразование недостаточно интенсивно, так как образующиеся окислы способны графитизации, а избыточный элемент препятствует ей. Следует отметить, что имевшиеся в нашем распоряжении ферротитан и феррованадий были бедны этими легирующими элементами.

Водород действует на карбид-стабилизирующим образом [29], так как при раскислении чугуна водородом центров графитизации не образуется.

Если при введении раскислителей в чугуне образуются окислы, нитриды, сульфиды и другие тугоплавкие включения, то при длительной выдержке чугуна эти включения должны коагулировать и всплывать; поэтому количество центров графитизации должно уменьшаться и чугун применяемого нами состава вследствие этого должен вновь отбеливаться, т. е. должна наступать деграфитизация.

Это действительно и наблюдалось нами на большом числе производственных плавок, когда раскислитель вводили в пламенную печь. Результаты части таких наблюдений приведены на рис. 22.

Плавки при этом велись так: после расплавления и нагрева чугуна до нужной температуры, т. е. после того как излом пробы становился белым, в печь вводили раскислитель в количестве 0.05—0.20% от веса металла. Через 4—6 мин. после введения раскислителя ванну интенсивно перемешивали и отбирали пробу; излом пробы становился серым.

Выпуск металла производили обычно в 3 или 4 ковша, в зависи-

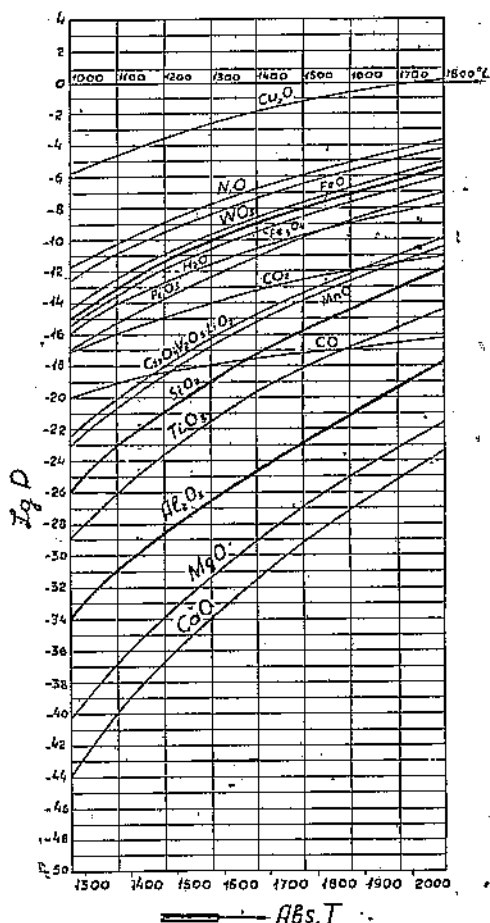


Рис. 21. Значение $\lg P$ окислов при разных температурах.

Графитизирующее действие муты, образовавшейся в чугунах в результате раскисления

Состав чугуна: а) при введении 0.1% раскислителя—2.98% C, 1.14% Si, 0.67% Mn, 0.136% P, 0.025% S; б) при введении 0.2% раскислителя—3.08% C, 1.28 Si, 0.61% Mn, 0.141% P, 0.025% S

Раскислитель	Количество раскислителя в ‰	Твердость по Бринеллю образцов diam. 35 мм	Вид излома образца	Количество раскислителя в ‰	Твердость по Бринеллю образцов diam. 35 мм	Вид излома образца
Чугун нераскисленный (исходный)	—	460	Белый	—	444	Белый
Ферромарганец (77.8% Mn, 6.2% C)	0.1	415	Белый с небольшош. колич. графит. центров	0.2	363	Почти белый с значит. колич. графит. центров
Ферритогитан (25% Ti)	—	—	—	0.2	341	Половинчатый
Кремнистая медь (20% Si)	0.1	341	Половинчатый	0.2	285	Половинчатый с большим числом графит. центров
Феррованадий (41.88% V, 0.38% C, 0.94% Si)	—	—	—	0.2	255	Серый с остатками нераспавш. цемента
Сплав типа AMS (24% Al, 25% Mn, 20% Si, 31% Fe)	0.1	302	Половинчатый, середина серая, края отбеленные	0.2	241	Серый со следами нераспавш. цемента
Ферросилиций (75% Si)	0.1	277	Почти серый с остатк. нераспавш. цемента	0.2	299	Серый
Лигатура из алюминия и 45% ферросилиция (33% Al, 28% Si, 39% Fe)	0.1	269	То же	0.2	229	"
Синкокальций (23.77% Ca, 47.45% Si, 24.24% Fe, 0.93% Al)	0.1	269	"	0.2	229	"
Силумин (12% Si, 88% Al)	0.1	262	"	0.2	229	"
Алюминий	0.1	241	Серый со следами нераспавш. цемента	0.2	229	"
Магний	0.1	235	Серый с едва заметн. следами цемента	0.2	229	"

на рис. 23. Сплошной линией показано изменение твердости, когда раскислитель введен был в печь в несколько приемов. Пунктирной линией показано изменение твердости чугуна при горячем ходе плавки и введении раскислителя в один прием.

Наличие в чугуне мути видно также из того, что при раскислении белого чугуна, применяемого для производства ковкого чугуна, число центров графитизации в нем значительно увеличивается [33].

Металлографическим путем муть может быть косвенно выявлена по центрам структурных превращений. На рис. 24 показана структура за-

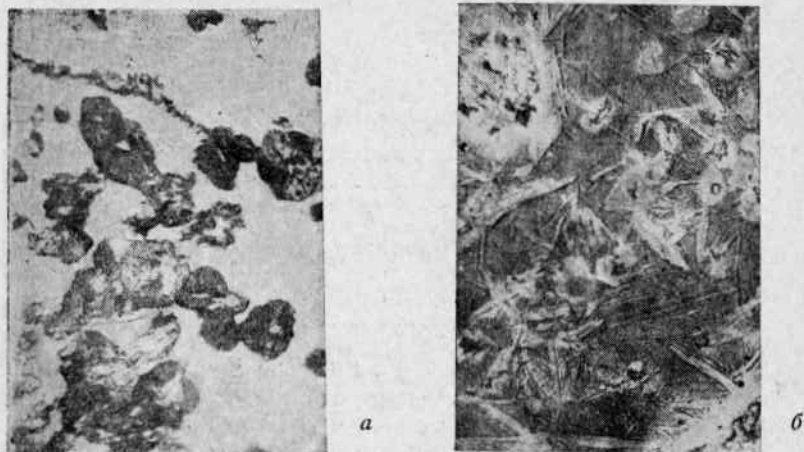


Рис. 24. Центры структурных превращений: *а*—перлит в мартенситной основе, травлен пикриновой кислотой, ув. 640; *б*—то же, травлен пикратом натрия.

каленного раскисленного чугуна, в котором возле центров распада ясно виден перлит в мартенситной основе. Это показывает, что превращения возле частиц муты проходят с чрезвычайно большой скоростью.

Определение химического состава муты требует специальных исследований. Произведенные исследования природы неметаллических включений в чугуне недостаточны [34].

Раскислитель необходимо вводить в ковш или на жолоб во время выпуска металла из печи. Время разливки металла невелико, и высота ковшей довольно значительна, поэтому муть за время разливки чугуна всплыть не успеет и деграфитизации не наступит. Действительно, при раскислении металла в ковшах деграфитизации не наблюдалось.

С металлургической точки зрения поздняя присадка раскислителя также дает лучшие результаты [35]. Избыток раскислителя, введенный в печь, способствует поглощению значительного количества газов. Газы, выделяясь из металла в момент затвердевания, способствуют получению пузыристых отливок.

По этим соображениям, независимо от плавильного агрегата, раскисление лучше всего производить в ковше во время выпуска металла из печи.

Раскислитель не должен полностью раствориться в жидком чугуне. Это зависит от температуры плавления раскислителя, величины кусков и количества вводимого раскислителя, а также от объема металла и времени наполнения ковша. Для лучшего растворения раскислитель следует раздробить в куски. Величина кусков при добавке в ручной ковш — 5—10 мм, при добавке в крановый ковш — 15—20 мм. Дробить раскислитель необходимо незадолго до выпуска металла, так как поверхность кусков (особенно мелочи) легко окисляется, и пленка окислов препятствует взаимодействию раскислителя с жидким чугу-

ном. Размельчение раскислителя в тонкий порошок не рекомендуется, так как пыль легко запутывается в шлаке, не прореагировав с металлом.

15. Состав и количество вводимых раскислителей

При выборе раскислителя необходимо учитывать интенсивность раскисляющего действия его, температуру плавления, способность растворяться в жидком чугуне и изменять литейные свойства последнего, а также характер образующихся соединений, температуру их плавления, дисперсность, способность к коагуляции и т. п.

Химический состав и количество раскислителей, применявшихся нами в практике завода „Большевик“, приведены в табл. 4.

Кроме раскислителей, указанных в этой таблице, при производстве высококачественных чугунов применяются другие раскислители, например, при производстве чугуна „михэнайт“ — силикокальций [36, 37, 38, 39], при производстве прокатных валков — феррокремнетитан [40] и др. К преимуществам силикокальция следует отнести малую упругость, диссоциации окисла кальция (рис. 18), обессеривающее действие кальция [39] и др.

Таблица 4

Составы и количество раскислителей, применяющихся при получении чугуна „большевик“

Наименование раскислителя	Химсостав в %			Количество вводимого раскислителя в % от веса металла
	Si	Al	Fe	
Ферросилиций 45%-ный . . .	43—50	1—3	47—56	0.30—0.35
„ 75%-ный . . .	70—78	1—3	19—29	0.25—0.30
„ 90%-ный . . .	87—95	1—3	3—12	0.15—0.25
Лигатура из 2 ч. ферросилиция (Si = 45%) и 1 ч. Al	28—30	30—34	36—40	0.15—0.25
Лигатура из 1.2 ч. ферросилиция (Si = 75%) и 1 ч. Al	40—42	43—45	12—15	0.10—0.15
Лигатура из 1 ч. ферросилиция (Si = 90%) и 1 ч. Al	44—46	49—51	4—6	0.05—0.10
Алюминий первичный	0.6—2.0	93—99	0.5—2.0	0.05—0.07
„ вторичный	10	84	6	0.05—0.10

Выбор раскислителя определяется местными условиями. Из раскислителей, приведенных в табл. 4, легче всего растворяется в жидком чугуне алюминий (t° пл. 658°), несколько труднее лигатура из ферросилиция и алюминия (t° пл. $900—1000^{\circ}$) и еще труднее 45%-ный ферросилиций (t° пл. $1250—1300^{\circ}$). К недостаткам алюминия следует отнести то, что он при добавке более 0.1% образует на поверхности чугуна пленку окислов. При введении в состав шихты значительных количеств возврата (скрапа, литников и брака) чугуна, который был раскислен алюминием, наблюдаются газовые раковины в отливках, так как избыточный алюминий, находящийся в шихте, связывает большое количество газов.

Существенного различия в механических свойствах чугуна одной и той же плавки, когда один ковш чугуна был раскислен ферросилицием, другой — лигатурой из ферросилиция и алюминия и третий — алюминием, не наблюдалось. Лигатура из ферросилиция и алюминия выплавляется нами в барабанной печи типа „Мечта“.

В настоящее время на заводе „Большевик“ применяется в качестве раскислителя 45%-ный ферросилиций, на других заводах лигатура из ферросилиция и алюминия.

Количество вводимого раскислителя зависит от химического состава и скорости остывания чугуна и от качества раскислителя. Раскисляющее действие раскислителей зависит от содержания в них кремния и алюминия. Чем больше кремния и алюминия входит в состав раскислителя, тем действие его интенсивнее и расход меньший. Надо полагать, что по этим же соображениям в патентах на получение чугуна михэнэйт к силикокальцию предъявляется требование минимального содержания в нем железа (не более 3%). Железо является балластом, снижающим качество раскислителя.

Минимальным надо считать такое количество раскислителя, после введения которого в структуре чугуна отсутствует структурно-свободный цементит. Указанное в табл. 5 количество раскислителей является минимальным для применяемого нами состава чугуна и отливаемых деталей. Произведенные нами опыты по отливке изделий из чугуна указанного выше состава, в который было введено лигатуры до 0.65%, ферросилиция до 1.5% и алюминия до 0.4%, а также по отливке проб с добавкой в чугун лигатуры до 2.13% и ферросилиция до 1.5% не показали заметного изменения механических свойств и структуры чугуна. Результаты одного из таких опытов, когда образцы были вырезаны из деталей, приведены на рис. 25. Результаты

Состав чугуна: 2.92% C; 1.40% Si; 0.67% Mn; 0.36% P; 0.18% S.
Состав раскислителя: 33.3% Al; 30.0% Si; 36.7% Fe

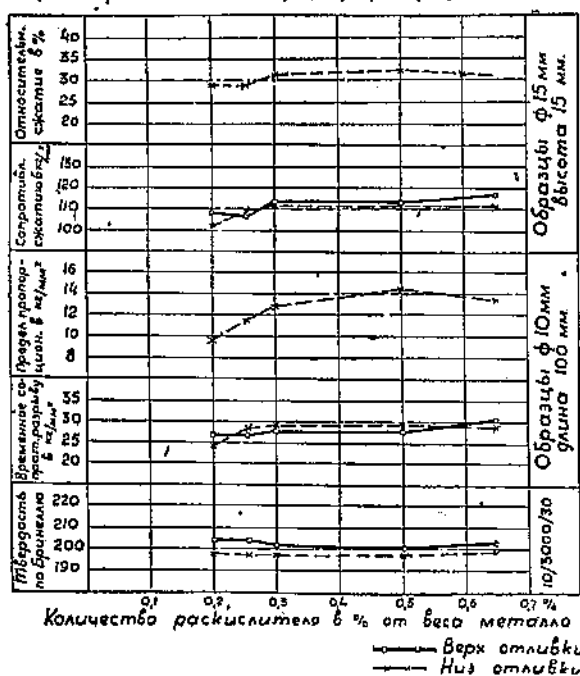


Рис. 25. Изменение механических свойств чугуна в зависимости от количества введенного раскислителя. Образцы вырезаны из деталей.

испытаний на изгиб отдельно отлитых проб и на разрыв и сжатие образцов, вырезанных из этих проб, приведены на рис. 26. Таким образом, если избыток раскислителя, изменяя химический состав чугуна, не выводит его из области перлитных чугунов (рис. 15 и 16), то выделений феррита и понижения механических свойств чугуна не наблюдается. Стремление к введению минимального количества раскислителей объясняется лишь чисто экономическими соображениями. При отливке изделий с различной толщиной стенки расчет количества раскислителя необходимо вести на наиболее тонкое сечение. Чем тоньше стенка изделия, тем быстрее остывание, поэтому тем больше необходимо вводить раскислителя для получения отливки без следов структурно-свободного цементита. Регулирование процесса графитизации, как уже указано выше, необходимо вести не только количеством раскислителя, но и выбором соответствующего химического состава чугуна.

На основании приведенных исследований нами установлено, что

литейные свойства чугуна „большевик“, примерно таковы же, как обычного серого чугуна.

16. Влияние продуктов раскисления в других металлургических процессах

Можно утверждать, что получение высококачественных чугунов путем зарождения активных центров, которое достигается раскислением чугунов перед разливкой, является наиболее простым, рациональным и удобным.

Проведенные опыты и наблюдения дают возможность рассматривать технологию получения чугуна михэнайт как частный случай получения чугуна этим методом, причем силикокальций с успехом заменен нами другими, менее дефицитными раскислителями. Механические свойства нашего чугуна не ниже, чем чугуна михэнайт. Что касается теоретических объяснений сущности процесса получения чугуна михэнайт, то нельзя согласиться с толкованием некоторых исследователей о том, что действие силикокальция объясняется перегревом, получающимся вследствие экзотермичности реакции окисления силикокальция. Тепловой эффект реакции раскисления наблюдается при применении любого из указанных выше раскислителей, но создать значительный перегрев чугуна он не может так как содержание кислорода в чугуне невелико.

Нельзя согласиться также с утверждением Смоллея [43] о том, что графитизирующим действием обладает избыточное количество силикокальция, оставшееся после реагирования с каким-либо из компонентов жидкого чугуна.

Более правильным является взгляд Портевена [44] об аналогии между михэнайт-процессом и рядом других процессов, известных в литературе под названием метода прививки, инокуляции эффективных центров. Однако центры графитизации создает не силикокальций, как указывает Портевен, а создают продукты раскисления, образованные им.

Наиболее правильное объяснение процесса получения михэнайта дает проф. Окнов [4], трактуя о замутнении металла мелкодисперс-

Состав чугуна: 2,60% C, 1,68% Si, 0,83% Mn, 0,161% P, 0,024% S
Состав раскислителя: 33,3% Al, 30,0% Si, 36,7% Fe.

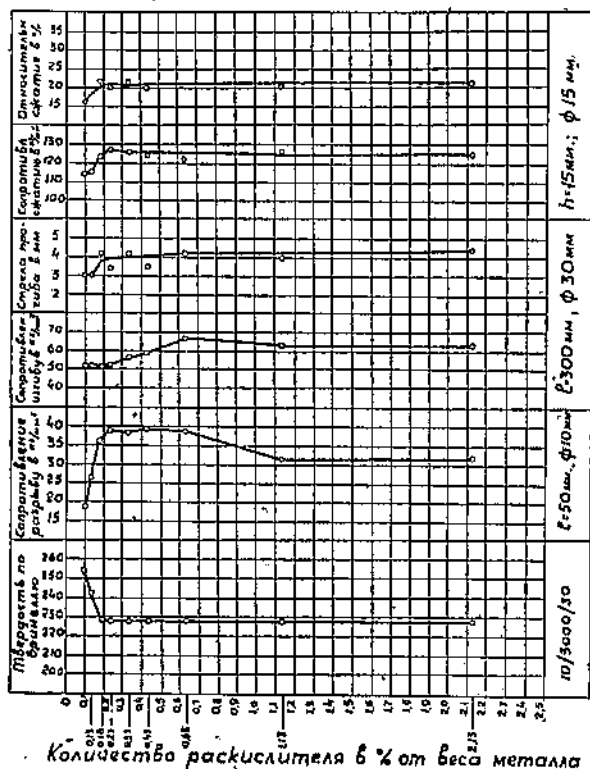


Рис. 26. Изменение механических свойств чугуна в зависимости от количества введенного раскислителя. Испытаны отдельно отлитые пробы и образцы, вырезанные из этих проб.

ными неметаллическими включениями. Последняя гипотеза нашла достаточно ясное подтверждение в наших опытах.

С этой же точки зрения можно рассматривать процессы, происходящие при получении высококачественных чугунов:

а) продувкой чугуна углекислотой с последующим раскислением его сплавом AMS или титаном [45];

б) продувкой чугуна кислородом с последующей добавкой ферромарганца и ферросилиция или штыкового чугуна (опыты АН УССР);

в) поздней присадкой в чугун кремния [46].

Необходимо лишь отметить, что в окислении чугуна кислородом или углекислотой нет необходимости, так как в чугуне достаточно кислорода для образования мути.

Аналогичные процессы происходят при модификации силуминов [47]. Факторы, вызывающие демодификацию силуминов и деграфитизацию чугунов при длительной выдержке после введения раскислителей, идентичны.

Зарождение активных центров широко используется при производстве стали, например:

а) добавка титана в нержавеющую хромоникелевую сталь для устранения интеркристаллитной коррозии в ней;

б) продувка высокохромистых малоуглеродистых сталей азотом или применение азотистого феррохрома для получения мелкого зерна [48, 49];

в) пропускание жидкой стали через кислые шлаки;

г) поздняя добавка алюминия при плавке стали с заданной величиной зерна;

д) позднее введение раскислителей для повышения механических свойств стали;

е) установка в изложницы сеток или тонких листов из той же стали перед ее разливкой и ряд других процессов.

В указанных процессах производства стали активными центрами являются окислы, нитриды, карбиды и остатки нерастворившегося металла. Самыми стойкими являются окислы, затем следуют нитриды и, наконец, карбиды. [50].

Раскисление белого чугуна при получении ковкого чугуна во много раз ускоряет процесс томления. Это неоднократно наблюдалось в наших опытах. На заводе Ростсельмаш при раскислении белого чугуна 0.2% силикокальция отжиг звеньев цепи Эверта на перлитный ковкий чугун заканчивался за 1 час [39]. Раскисление при этом необходимо производить с таким расчетом, чтобы чугун в отливках оставался белым. Разработка технологии получения ковкого чугуна этим способом и внедрение ее в производство требуют неотложного разрешения.

Включение мути служит центрами превращений. Наличие большого числа центров приводит к мелкозернистости и плохой прокаливаемости стали. Этим можно объяснить результаты наблюдений Бейна [51], что алюминий, введенный в стали, не содержащие кислорода, не уменьшает закаливаемости, не тормозит роста зерен и не способствует аномальности структуры, а в сталях, содержащих кислород, алюминий дает мелкозернистую сталь с плохой прокаливаемостью. Совершенно ясно, что в первом случае алюминий входил в твердый раствор с железом, а во втором образовал мелкодисперсные окислы, которые и явились центрами кристаллизации и структурных превращений. В литературе также встречаются указания об оценке прокаливаемости стали по количеству кремния, остающегося на фильтре. Количество мути, очевидно, определяется способом ведения плавки стали и, в особенности, процессом раскисления, т. е.

даёт возможность внести ясность в процесс плавки стали с заданной прокаливаемостью.

Таким образом, зарождение активных центров широко используется не только при получении высококачественного чугуна, но и в целом ряде других металлургических процессов.

17. Другие способы улучшения механических свойств чугуна

Повышение механических свойств чугуна при прочих равных условиях может быть достигнуто также за счет улучшения строения основной металлической массы. Последнее можно получить либо введением легирующих добавок, либо ускорением процесса охлаждения отливок с температур выше точки перлитного превращения (нормализацией). Нормализация осуществляется путем ранней выгрузки изделий из формы (при 900—950°) и последующим охлаждением на воздухе. При этом должны быть учтены напряжения, возникающие в отливках. Для снятия напряжений необходимо применять отпуск. Улучшение механических свойств отливок в результате ранней выгрузки ясно видно на рис. 27. Разница в свойствах между верхом и низом отливки объясняется различными условиями охлаждения вследствие неодинаковой толщины стенок отливок. Пробы вырезаны из отливок. Строение перлита в нормализованных деталях мелкопластинчатое, тогда как в деталях, остывших в форме, средне- и грубопластинчатое.

Улучшение строения основы с одновременным получением более мелкого зерна и мелких выделений графита; вплоть до эвтектического, может быть достигнуто путем отливки изделий несложной конфигурации в кокиль. Устранение возможного при этом отбела достигается раскислением чугуна (качеством и количеством вводимого раскислителя), выбором соответствующего химического состава чугуна (степенью склонности чугуна к графитизации), толщиной стенки кокиля и температурой кокиля во время заливки. Сопротивление разрыву чугуна, полученного этим способом, равно 45—50 кг/мм².

Механические свойства чугуна могут быть еще более повышены за счет получения глобулярного графита (рис. 28). Эту форму графита можно получить путем отливки изделий в толстостенные

Состав чугуна: 2,62% C; 1,37% Si; 0,69% Mn; 0,137% P; 0,016% S
Состав легиатур: 33,5% Al; 30,0% Si; 36,7% Fe

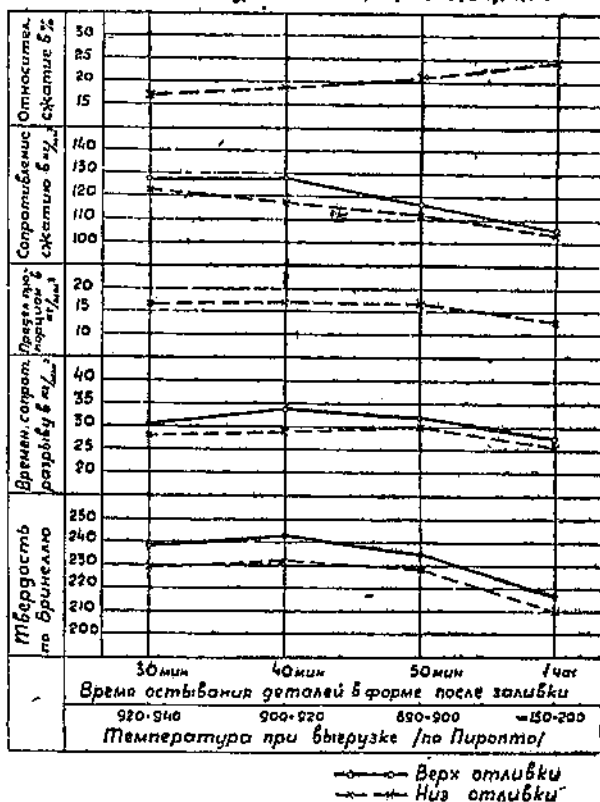


Рис. 27. Изменение механических свойств чугуна в зависимости от температуры выгрузки.

кокили с последующим отжигом отливок при 950—1050°. Скорость охлаждения в кокиле и химический состав чугуна должны быть такими, чтобы чугун в отливке получался белым. Благодаря наличию в раскисленном чугуне большого числа центров графитизации, высокому содержанию кремния и ускоренному охлаждению, вызывае-

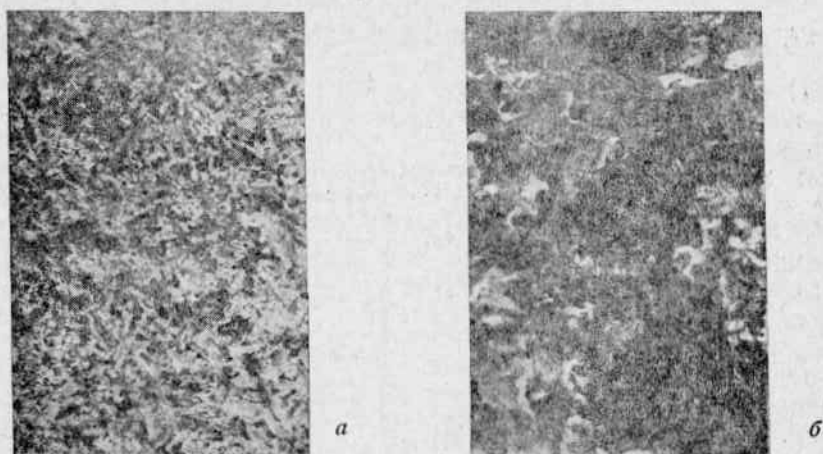


Рис. 28. Микроструктура чугуна особо высокой прочности: а—не травлен, ув. 130; б—травлен азотной кислотой, ув. 130.

мому заливкой в кокиль, процесс распада цементита при отжиге происходит быстро. Небольшая длительность процесса отжига чугуна устраняет его перегрев и связанный с ним рост зерна, что также способствует повышению механических свойств. Механические свойства чугуна, полученного этим способом, следующие: сопротивление разрыву 50—70 кг/мм², сопротивление сжатию 200—230 кг/мм², относительное сжатие 50—60%, твердость по Бринеллю 200—240.

Если при отжиге задержаться в области температур вторичной графитизации (760—720°), то за счет распада перлита сопротивление разрыву понизится до 30—40 кг/мм², но возрастет удлинение до 5—7%, т. е. получим обычный ковкий чугун.

Отливка изделий в кокиль, кроме повышения механических свойств чугуна, улучшает технологию литейного производства и увеличивает производительность литейных цехов.

18. Выводы

1. Изучение процесса графитизации позволяет правильно решать вопросы получения высококачественных чугунов.
2. Графит в чугунах не является чистым углеродом, а имеет переменный состав.
3. В доэвтектических чугунах графит образуется только в результате распада цементита в твердом состоянии.
4. Цементит ледебурита устойчив, несколько ниже температуры затвердевания эвтектики.
5. Процесс распада цементита обратим.
6. Скорость изотермического распада цементита может быть охарактеризована S-образной кривой.
7. Обе теории о механизме распада цементита (непосредственный распад и распад через твердый раствор) правильны, но должны быть отнесены к определенным температурам.
8. Графитные пластинки в доэвтектических чугунах образуются в результате коагуляции графитной эвтектики, которая является первой стадией распада цементита ледебурита.

9. Сущность процесса получения высококачественного чугуна состоит, с одной стороны, в повышении устойчивости цементита и, с другой, в последующем увеличении скорости его распада.

10. Повышение устойчивости цементита достигается выбором соответствующего химического состава чугуна. Содержание кремния должно быть ниже критического. Содержание углерода в пределах 2,5—3,4% мало влияет на механические свойства чугуна. Сумма углерод плюс кремний определяется из уравнения

$$C + Si = 5.4 - \lg \delta,$$

где δ — толщина отливки в мм.

11. Факторами, изменяющими время, необходимое для распада цементита, являются активные центры (чугуны „большевик“, михэнайт), скорость охлаждения (чугун Ланца) и др.

12. Образование активных центров в чугуне лучше всего достигается введением в жидкий чугун перед его разливкой небольших количеств раскислителей.

13. В качестве раскислителей чугуна могут применяться все элементы, упругость диссоциации окислов которых меньше, чем упругость диссоциации окислов железа. В нашей практике хорошие результаты дали ферросилиций разных марок, лигатура из ферросилиция и алюминия и др. Механические свойства чугуна, получаемого при введении этих раскислителей, не ниже, чем чугуна михэнайт, при получении которого, как известно, применяется силикокальций.

14. Экспериментальные данные нашей работы дали полное подтверждение гипотезы активных центров (мути).

15. С точки зрения теории мути может найти объяснение ряд других способов получения высококачественных чугунов (опыты АН СССР, инж. Бусселя, Кросби и Герцига и др.).

16. Зарождение активных центров широко используется при получении сталей (прибавка титана к нержавеющей стали, продувка высокохромистых сталей азотом, пропускание жидкой стали через кислые шлаки, поздняя добавка алюминия, установка в изложницы сеток и тонких листов и др.).

17. Процессы модификации силуминов и образования мути в чугунах идентичны.

18. Муть во много раз ускоряет процесс графитизации при томлении ковкого чугуна.

19. Включения мути служат центрами структурных превращений и ухудшают прокаливаемость сталей.

20. Правильно управляя процессом графитизации, можно получить чугун, механические свойства которого приближаются к свойствам стали.

21. Применение чугуна „большевик“ дает возможность значительно облегчить вес чугунных конструкций и в некоторых случаях заменить стальные отливки чугунными.

22. Чугун „большевик“ уже освоен на ряде заводов СССР. Стоимость чугуна „большевик“ равна стоимости обычного серого чугуна. Способ получения весьма прост и может быть легко освоен любым машиностроительным заводом, нуждающимся в чугуне с высокими механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bolton I. W. Trans. Am. Foundrymens Ass. № 6, 1937.
2. Климов Б. К. и Славинский М. П. Металлург № 12, 1935.
3. Piwowarsky E. Arch. f. d. Eisenhüttenwesen № 7, 1934.
4. Окнов М. Г. Металлография чугуна, ГОНТИ, 1938.

5. Бунин К. и Канцельсон Д. *Металлург* № 8, 1939.
6. Гиршович П. Г. Чугунное литье. ОНТИ, 1935.
7. Грейнер, Марш и Стаутон. Сплавы железа с кремнием (русс. перев.), ОНТИ, 1936.
8. Пивоварский Е. Высококачественный чугун, ОНТИ, 1932.
9. Гутовский Н. ЖРМО № 5, 1913.
10. Neaser G. Mitt. K. W. Inst. f. Eisenforsch., Bd. 16, 1934.
11. Какурин Л. И. Логарифмическая зависимость между содержанием С и Si в толщине стенок в чугунных отливках. Тр. Сталинградского механического ин-та, 1.
12. Heup E. und Bauer O. Stahl und Eisen, 1907, стр. 1565.
13. Васильев В. Е. и Ващенко К. И. Теория и практика металлургии № 4, 1938.
14. Wust und Meissner. Ferrum. 1913/14, стр. 97.
15. Meyersberg G. Edeltguss. 1929, стр. 74.
16. Еремин К. А. Образование графита в чугуне. ГОНТИ, 1938.
17. Hanneemann H. Stahl und Eisen. 1927, стр. 693.
18. Ruhr R. und Goerens F. Ferrum. 1917, стр. 161.
19. Ващенко К. И. Рациональный состав высокохромистого литья (техотчет). 1938.
20. Ванков С. Сталистый чугун. 1930.
21. Maurer. Stahl und Eisen. 1927, стр. 1305 и 1977.
22. Hatfield W. J. of Iron a. St. Inst. vol. 70. II, 1906, стр. 157.
23. Hagne A. a. Furner Fh. J. of Iron a. St. Inst. vol. 82, 1910, стр. 72.
24. Allison A. Foundry Trade J. 1930, стр. 417.
25. Norbury A. L. a. Bolton J. W. Foundry Trade J. 1930, стр. 468.
26. Keil, Mitsché, Legat u. Frenkier. Arch. Eisenhüttenwes., 1934, стр. 579.
27. Scheil E., Kuff W. u. Schulz E. H. Arch. Eisenhüttenwes., 1933, стр. 533.
28. Norbury A. L. a. Morgan E. J. Iron a. Steel Inst., II, 1936, стр. 327.
29. Boyles A. Transactions A. F. A. № 2, 1938.
30. Djonson D. Stahl und Eisen, т. 38, 1918, стр. 684.
31. Обергоффер. Техническое железо. Металлургиздат, 1934.
32. Калашников Н. П. Теория и практика металлургии № 2, 1938, стр. 60—63.
33. Салтыков С. А. *Металлург* № 8, 1939, стр. 10.
34. Scott F. and Joseph F. Metals and Alloys, vol. 9, November 1938, стр. 299, 302, (реферат, *Металлург* № 3, 1939).
35. Карнаухов М. А. Металлургия стали. ОНТИ, 1939.
36. Мильман Б. Литейное дело № 8, 1937, стр. 10—20.
37. Некрытый С. С. Уральская металлургия № 7, 1936, стр. 41—42.
38. Храпковский Э. Я. Сельхозмашина № 5, 1936, стр. 21—23.
39. Салтыков С. Я. Сельхозмашина № 11, 1938, стр. 21—24.
40. Некрытый С. С. Теория и практика металлургии № 3, 1939, стр. 60.
41. Ващенко К. И. Химическое машиностроение № 1, 1938.
42. Schwarz. Ind. Eng. Chem., т. 17, 1925, стр. 647.
43. Smalley A. Foundry Trade Journal № 23, XI. 1933.
44. Portevin. Association, technique de Fonderie № 9, 1936.
45. Литейное дело № 4, 1939, стр. 17.
46. Crosby a. Herzig. The Foundry, 1938, стр. 23—73 (реферат, *Металлург* № 6, 1938, стр. 121).
47. Peerce. Foundry Trade Journal. 25. III 1937.
48. Russel F. The Iron Age, 7. IX 1933, стр. 10—13.
49. Самарин, Королев и Пансов. *Металлург* № 11, 1938.
50. Гаев И. С. *Металлург* № 4, 1938.
51. Bain E. Journal of the Iron Steel Inst., октябрь 1938 (реферат, *Металлург* № 1, 1939).
52. Керцели К. Металлургические и металлографические основы чугуна, ОНТИ, 1931.
53. Гейгер. Литейное дело. (Русск. перевод).

Э. Я. ХРАПКОВСКИЙ

Всесоюзный научно-исследовательский институт с.-х. машиностроения (ВИСХОМ)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШЛАКА И ИНОКУЛЯЦИИ СИЛИКОКАЛЬЦИЕМ НА СВОЙСТВА ВАГРАНОЧНЫХ СЕРОГО И КОВКОГО ЧУГУНОВ

Все основные свойства серого и ковкого чугунов в решающей мере определяются количеством, величиной, формой и распределением включений графита. Характер металлической составляющей структуры в большинстве случаев имеет подчиненное значение, так как в значительной степени зависит от процесса графитообразования.

В условиях с.-х. машиностроения наиболее благоприятным является серый чугун с перлитовой структурой металлической массы и пластинчатым графитом. Исключительная разностенность этого вида литья требует получения чугуна, нечувствительного к толщине сечения детали.

Количество, форма, величина и распределение включений графита зависят от трех основных факторов:

1) количества эвтектики, определяющего насыщенность жидкой части чугуна в момент графитизации центрами графитизации, так как последние располагаются исключительно в жидкой части сплава;

2) количества центров графитизации, — так как при недостаточном количестве центров происходит полное или частичное затвердевание по метастабильной системе;

3) линейной скорости кристаллизации аустенита (эвтектического) и графита.

Основным и решающим из этих условий является количество имеющихся в сплаве центров графитизации. Возможность изменения количества эвтектики ограничена узкими пределами. Что же касается линейной скорости кристаллизации и скорости зарождения центров, связанных с условиями охлаждения металла, то влияние их определяется технологией формы и конструкцией отливок.

При различных видах литья (толщина сечения и др.) влияние этих факторов может быть сведено к минимуму соответствующим насыщением сплава центрами графитизации.

Принятая в с.-х. машиностроении технология не обеспечивает требуемой характером литья насыщенности центрами графитизации и, следовательно, необходимой степени квазизотропии чугуна. Изменение технологии в соответствии с известными методами получения качественного литья (регулирование химического состава металла, перегрев и выдержка и др.) дает только частичное решение вопроса. Ограниченность применения этих зарекомендовавших себя способов объясняется тем, что теоретическое обоснование их базируется на данных экспериментов с толстостенными отливками тяжелых отрядов машиностроения.

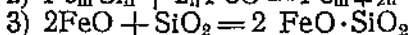
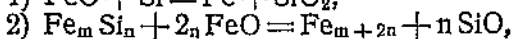
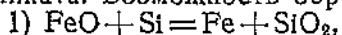
Эти методы (Напетанн [1], О. Keil [2], Е. Morgen [3] и др.) основаны на уменьшении количества центров графитизации, что может быть справедливым лишь в условиях резко замедленного охлаждения крупных отливок и совершенно неприменимо к тонкостенному литью. Вместе с тем исходные теоретические предпосылки О. Keil о силикатном происхождении центров графитизации должны быть признаны наиболее правильными.

Обоснованность этой гипотезы, помимо убедительных доводов, приведенных автором, подтверждается еще и тем, что, пользуясь ею, можно наиболее легко и правильно объяснить процесс естественного образования центров графитизации. Из двух теоретически возможных видов силикатов железа $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ следует считать практически возможным, на основании работ Херти мл., Фитерер, Грейг [4], Н. Л. Боуэн и Дж. Ф. Шерер [5], существование только ортосиликата железа $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ с t^0 пл. 1205°C . Для образования его система должна содержать оба составляющих силикат компонента— FeO и SiO_2 , т. е. в конечном итоге должно быть обеспечено наличие в чугунах, как системе, кремния и кислорода. Процесс насыщения чугуна кремнием происходит в результате восстановительных реакций в доменной печи, причем возможно как растворение элементарного кремния в железе, так и химическое соединение этих элементов. Вполне вероятно предположение, что значительная часть кремния реагирует с железом, образуя всевозможные виды силицидов: Fe_3Si_2 , FeSi , FeSi_2 .

Точное установление формы образующихся силицидов и количественной стороны процесса невозможно вследствие отсутствия данных (Г. Шенк) об устойчивости некоторых силицидов при температурах жидкого чугуна. Поэтому формулу силицидов, находящихся в чугунах, следует представлять в общем виде Fe_mSi_n .

Такая схема распределения кремния будет иметь место только в случае отсутствия в системе шлак—металл закиси железа.

Шлаки окислительной зоны доменной печи содержат, как это установлено F. Wüst [6] и N. Lenings [7], значительное количество закиси железа, которая может реагировать как с кремнием раствора, так и с кремнием силицида, так как результатом обоих процессов является образование более стойких соединений кремнекислоты и силиката. Возможность образования того или другого по реакциям:



зависит от количества закиси железа в чугунах, определяющегося условиями равновесия системы. Аналогия этих процессов в окислительной зоне доменной печи и мартеновской ванне позволяет допустить также и возможность непосредственного окисления кремния закисью железа шлака, как это установлено Г. Лейбер [8] и подтверждено последним исследованием проф. Б. В. Старк и инж. Е. В. Челищева [9].

Все эти процессы происходят одновременно, различаясь только количественно, и обуславливают известный факт одновременного сосуществования в жидком чугунах растворенного кремния, силицидов, закиси железа, кремнекислоты и силикатов.

Образовавшиеся силикатные включения, в зависимости от размеров, свойств поверхности и других факторов, могут служить центрами графитизации.

Процесс силикатообразования является неустановившимся, решающим образом зависящим от количества закиси железа в системе шлак—металл, т. е. от условий и режима плавки как в доменной печи, так и в плавильных агрегатах при последующей переплавке.

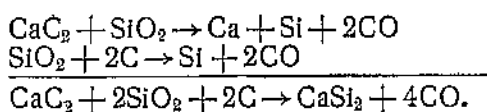
Следовательно, переменной является и насыщенность чугуна центрами графитизации. При этом в большинстве случаев для полного обеспечения процесса силикатообразования имеет место недостаток закиси железа. Недостающее количество закиси железа может быть получено при условии ведения плавки на шлаках с высокой окислительной способностью и обеспечит такую насыщенность силикатными центрами графитизации, при которой чугун будет характеризоваться высокой степенью однородности. Это положение полностью подтверждается исследованиями не только О. Keil, но и Р. Bardenheuer и А. Reinhardt [10] и Portevin и Lemoine [11].

Приведенные теоретические предпосылки позволяют правильно объяснить общепринятое, но далеко не всегда правильно трактуемое положение о роли и сущности влияния на чугун шлака и кислорода как основных факторов, определяющих насыщенность центрами графитизации.

Однако процесс силикатообразования должен протекать значительно более эффективно, если в чугун, содержащий закись железа, ввести какое-либо соединение, содержащее один из элементов, обладающих высокой химической активностью по отношению к кислороду и кремнию. В этом случае кислород будет энергично реагировать с FeO чугуна и освободит кремний этого соединения, который *in statu nascendi* будет значительно более активен, чем кремний, содержащийся в чугуне в той или иной форме. При наличии избытка в чугуне закиси железа „активированный“ кремний также вступает в реакцию с нею, образуя в итоге силикат. Вполне отвечающими поставленным требованиям будут являться соединения, содержащие один из таких элементов, как алюминий, кальций, магний и кремний, но при том обязательном условии, что форма связи их с кремнием менее высока, чем в кислородсодержащих образованиях (например $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Таким образом, будет искусственно воспроизведен процесс естественного образования в чугуне дополнительных силикатных центров графитизации, который может быть назван процессом инокуляции (прививки).

Эта схема позволяет объяснить процессы, происходящие при использовании для прививки ряда сплавов, известных под названием модификаторов, раскислителей и т. д., и в частности наиболее распространенного — силикокальция.

Состав шихты при производстве силикокальция — карбид кальция, кварц и древесный уголь — позволяет считать наиболее вероятными реакции, приводящие к образованию силицида кальция:



Рентгенографическим исследованием¹ различных образцов силикокальция нами установлено, что:

- 1) импортный силикокальций фирмы Bazel Maletta содержит только силицид кальция CaSi_2 ;
- 2) в силикокальции завода им. Ильича, помимо CaSi_2 , присутствуют кристобалит и свободный кремний;
- 3) в состав низкопроцентного силикокальция производства Главспецстали также входят CaSi_2 , но в значительно меньшем количестве,

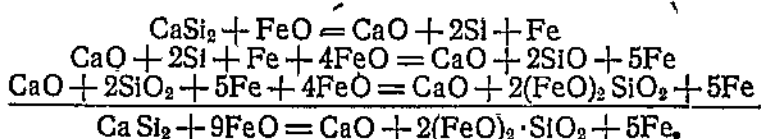
¹ Это исследование и экспериментальная проверка 2-й реакции принципиальной схемы выполнены по заданию ВИСХОМ МХТИ им. Менделеева.

кристобалит, FeSi_2 , свободный кремний и кристаллическое образование, форма которого не установлена.

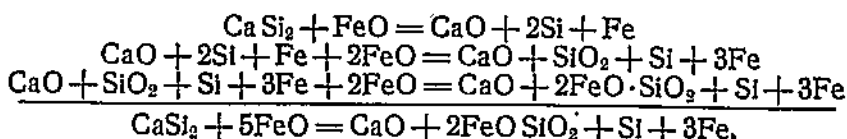
Таким образом, не подлежит сомнению, что кальций и кремний находятся в силикокальции главным образом в виде силицида кальция CaSi_2 . Такая форма связи кальция и кремния полностью отвечает поставленным требованиям.

На основании этих основных положений может быть предложена следующая схема процесса силикатообразования при присадке силикокальция:

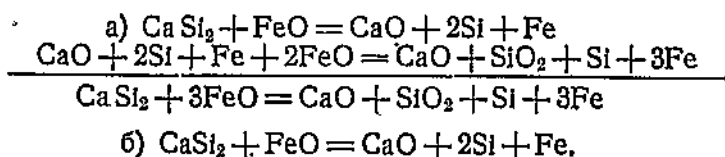
1. При условии максимального содержания в чугуна заиси железа:



2. При непередельном содержании заиси железа:



3. При недостаточном содержании заиси железа:



Наиболее вероятной практически следует считать 2-ю реакцию. Данные химического и рентгенографического анализов продуктов этой экспериментально воспроизведенной нами реакции полностью подтвердили ее предположенный ход. Правильность принципиальной схемы в целом подтверждается также ее пригодностью для объяснения всех вопросов михэнайт-процесса, столь разноречиво трактуемых в мировой литературе [12].

1. Сущность влияния присадки и незначительность размера ее

В патентах по михэнайту и ряде исследований указывается, что силикокальций является дегазатором, восстановителем, раскислителем, „графитизатором“. По тем же данным, совершенно аналогичное действие на чугун производит и присадка металлического кальция или других щелочно-земельных металлов в чистом виде.

Однако авторы, не указывая конкретных причин, считают наиболее целесообразным применение не кальция, а сплава его с кремнием — силикокальция. Существует мнение (Portevin), что это вызвано только неудобством обращения с кальцием в производственных условиях. Соглашаясь с этим, нельзя считать случайностью выбор в качестве компонента сплава именно кремния. Та же цель, но более экономично, могла быть достигнута применением других компонентов, в частности углерода. Очевидно, только кремний обеспечивал необходимый эффект воздействия на чугун и, следовательно, влияние силикокальция необходимо рассматривать как суммарное влияние кальция и крем-

ния. Влияние первого легко объясняет роль силикокальция как раскислителя, восстановителя, дегазатора и влияние второго как графитизатора. Однако незначительный размер присадки исключает возможность рассматривать влияние кремния (силикокальция) как графитизатора, т. е. как компонента, сдвигающего точки фазового превращения. Следовательно, единственно справедливым является вышеприведенное утверждение, согласующееся с мнением Portevin, что роль силикокальция заключается в увеличении количества центров графитизации. Подтверждением является мировой опыт применения силикокальция, показавший, что присадка его обеспечивает получение структуры чугуна с большим количеством мелкодисперсных выделений пластинчатого графита в любых по толщине сечениях отливок. Необходимость применения кремния в качестве одного из компонентов силикокальция не оставляет сомнений в справедливости предположения о силикатном происхождении центров графитизации, образующихся в чугуне при присадке силикокальция.

2. Влияние силикокальция в одних случаях как инокулятора, в других как „накремнителя“ и необходимость в последнем случае увеличения размера присадки

В проспекте мирового поставщика силикокальция — фирмы Bazel Maletra — влияние силикокальция рассматривается с двух точек зрения: как раскислителя и „накремнителя“. При этом указывается, что „при применении его в качестве накремнителя действие силикокальция, естественно, зависит от состояния окисления ванны“.

Настоящей работой и другими исследованиями подтверждена возможность действия силикокальция как накремнителя, причем установлено, что в этом случае эффект присадки резко снижается, а размер ее должен быть значительно увеличен. Приведенная схема дает теоретическое обоснование этой двойственности механизма действия силикокальция и указывает условия, при которых он действует как инокулятор или как накремнитель. Максимальный эффект действия инокуляции (1-я реакция) имеет место при высокой степени насыщенности чугуна закисью железа. При отсутствии этого (2-я реакция) процесс силикатообразования уменьшается количественно, часть кремния остается свободной и в дальнейшем переходит в раствор или вступает в химическое соединение с железом.

При недостаточном содержании в чугуне закиси железа (3-я реакция) процесс разложения силицида заканчивается на стадии образования кремнекислоты или даже только свободного кремния. В обоих случаях действие силикокальция сводится к действию накремнителя. Необходимость увеличения в этом случае размера присадки вполне закономерна, так как только при высокой концентрации элемента графитизатора будет иметь место сдвиг критических точек фазовой диаграммы равновесия.

3. Необходимость перегрева металла для обеспечения механизма действия силикокальция

Полная зависимость процесса инокуляции силикокальцием от степени насыщенности чугуна закисью железа объясняет отмечающуюся американской практикой и рядом авторов необходимость увеличения температуры перегрева металла при применении силикокальция. Повышение температуры перегрева увеличивает степень окисления элементов ванны, реактивную способность шлака и, в итоге, степень

насыщенности чугуна FeO . Необходимо отметить также следующий факт.

Американские фирмы, производящие михэнайт, считают соблюдение полнейшей стандартизации каждого из элементов плавки (состав шихты, химический состав металла, воздушный режим и др.) строго обязательным условием получения этого вида чугуна, но такие условия обеспечивают постоянство хода плавки, а следовательно, состава шлака, окислительной способности его, степени окисления элементов ванны и, в итоге, насыщенности ее закисью железа. В противном случае неизбежно непостоянство действия присадки, что отмечено в нашей отечественной практике. Таким образом, и это положение практики получает теоретическое обоснование.

4. Необходимость изменения размера присадки с изменением содержания кальция в силикокальции и требование минимального содержания в силикокальции железа и силиката кальция

Количественная сторона процесса силикатообразования зависит не только от наличия FeO в чугуне, но и от количества CaSi_2 в силикокальции, т. е. в общем от содержания в нем кальция. Естественно, что для постоянства эффекта действия силикокальция размер присадки его необходимо изменять в соответствии с содержанием в нем кальция. Этим же объясняется указание иностранных фирм о необходимости минимального содержания в силикокальции железа и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Первое является баластом; при наличии значительных количеств второго соответствующая часть кальция не сможет участвовать в процессе образования силиката железа, т. е. понизится эффективность присадки.

Однако основным выводом является полная зависимость процесса инокуляции от насыщенности чугуна кислородом в виде закиси железа и, следовательно, от основного источника его — шлака. Таким образом, проблема качества серого чугуна должна быть разрешена комплексно путем использования двух факторов — влияния шлака и процесса инокуляции — для необходимого регулирования количества центров графитизации. Увеличение числа центров графитизации может быть использовано и в производстве ковкого чугуна для сокращения длительности отжига.

При экспериментальной проверке теоретических положений в лабораторных и производственных условиях применялся силикокальций производства Главспецстали и частично завода им. Ильича со следующим средним содержанием основных компонентов соответственно: Ca 12.0 и 33.0%, Si 50.0 и 55.0%, Fe 35.0 и 6.5%.

Выбор шлака должен быть основан на знании окислительной способности его. Принято считать, что мерой окислительной способности может служить количество содержащейся в шлаке свободной, т. е. не связанной химически с другими компонентами, закиси железа. При этом обычно рассматривается состав твердого конечного шлака. Однако твердый конечный шлак фактически является только одним из продуктов того сложного комплекса окислительно-восстановительных процессов, которые происходят в системе шлак — металл при прохождении ею всех горизонтов вагранки. Поэтому для суждения об окислительной способности шлака и характера влияния его на чугун необходимо знать состав его именно в верхних горизонтах. Как известно, данные о химическом, а следовательно, и минералогическом составе этих шлаков отсутствуют.

Вопрос о минералогическом составе шлаков в жидком состоянии до сих пор не разрешен из-за отсутствия сколько-нибудь надежных данных о термической диссоциации их минералогических компонентов

(Г. Шенк, В. Эйтель [13], В. В. Лапин [14] и др.). Однако нельзя считать (О. К. Ботвинкин [15]), что в жидких силикатных расплавах, а следовательно и шлаках, имеет место одновременное сосуществование свободных окислов и кремнекислоты. Вполне вероятным является предположение о наличии в жидких расплавах всех тех молекул и ионов, которые выделяются из них при затвердевании, образуя кристаллы тех или иных минералов.

Из сказанного следует, что окислительная способность шлаков не определяется количеством свободной закиси железа и должна быть поставлена в зависимость от следующих факторов:

- 1) химического и минералогического составов шлака,
- 2) кинетики химических процессов в системе шлак — металл вообще и константы равновесия окислов железа в частности.

О первом из них сказано выше, отсутствие же данных о кинетике химических процессов и константе равновесия в условиях правильной зоны вагранки общеизвестно. Следовательно, единственно возможным является путь экспериментального определения оптимальной окислительной способности шлаков. С этой целью были изготовлены две серии опытных шлаков: первая в количестве 36 шт. из исходного ваграночного шлака Люберецкого завода путем последовательного изменения количества каждого из компонентов его в определенных пределах (SiO_2 от 50 до 75% и т. д.), за счет добавления соответствующего окисла; абсолютное количество остальных компонентов при этом оставалось прежним, а относительное изменялось в соответствии с изменением содержания одного из них; вторая серия в количестве 10 вариантов синтетических шихт силикатов железа, марганца и магния.

Предварительное исследование позволило выбрать из обеих серий следующую группу шлаков, технологическая характеристика которых — плавкость, способность к кристаллизации, влияние на огнеупоры — удовлетворяет в первом приближении требованиям нормальной эксплуатации вагранки:

шлак № 1, содержащий	65% кремнекислоты,
„ № 2 „	62% „ и 25% закиси железа,
„ № 3 „	45% окиси кальция,
„ № 4 „	30% „ алюминия,
„ № 5 „	25% закиси железа,
„ № 6 „	30% окиси магния,
„ № 7 „	25% закиси марганца,
„ № 8, состоящий из	оргосиликата железа и исходного ваграночного в отношении 1:1,
„ № 9 „	метасиликата железа и исходного ваграночного в отношении 2:1,
„ № 10 „	метасиликатов марганца и магния и исходного ваграночного в отношении 1:2:3,
„ № 11 „	тех же компонентов в отношении соответственно 1:2:1,
„ № 12 „	метасиликатов железа, марганца, магния, кальция в количествах, пропорциональных молекулярным весам каждого.

Величина модуля основности шлаков этой группы, определенная по формуле

$$M_0 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3},$$

колеблется в пределах от 0.20 до 0.98, т. е. все шлаки являются кислыми. Следовательно, в этом отношении они аналогичны обычным ваграночным, а химический состав их позволяет предполагать самый широкий диапазон окислительной способности.

Влияние всех этих шлаков на свойства чугуна было установлено

путем опытных плавов в 100 кг электропечи типа Детройт с кислой футеровкой, проведенных нами в местной лаборатории КрМММИ им. Баумана при участии проф. д-ра Н. И. Рубцова и доцента П. И. Половинкина.

Для этих плавов и двух контрольных — под исходным ваграночным шлаком и без шлака — была использована одна и та же партия чугуна, полученного в результате специальной плавки в вагранке и имевшего следующий химический состав: С 3,10%, Si 2,27%, Mn 0,43%, S 0,082%, P 0,23%.

Синтетические шлаки предварительно расплавлялись в тигле и в жидком состоянии заливались в электропечь на поверхность уже расплавленного металла, что значительно уменьшало изменение состава шлака за счет футеровки. Количество шлака 8—10% от веса металла. Методика работы предполагала исследование влияния на свойства чугуна следующих факторов: 1) шлаковой фазы, 2) присадки силикокальция (размер и способ введения в металл), 3) обоих этих факторов при условии перегрева металла в пределах 1300—1350°, 1350—1450° и 1450—1500°.

Поэтому из металла каждой плавки при каждом из указанных вариантов температуры отливались образцы как без присадки силикокальция, так и с присадкой на дно ковша и в струю металла в размере от 0,1 до 1,0% от веса металла. В качестве контрольных образцов использовались ступенчатая отливка, известная под названием „каракатица“ (рис. 1), и образец для определения временного сопро-

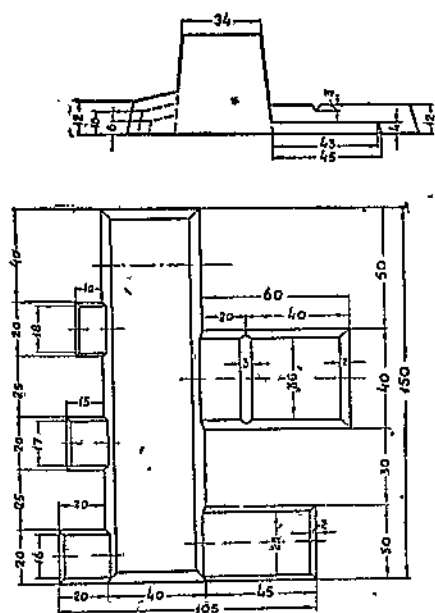
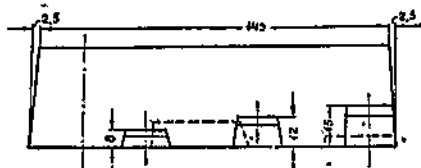


Рис. 1. Контрольный ступенчатый образец — „каракатица“.

изотропии чугуна, определяемая на основании данных твердости и структуры каждой из шести ступеней „каракатицы“.

Влияние присадки силикокальция имеет место при всех температурах перегрева и начинает ощутительно сказываться при величине присадки 0,15%, достигая оптимума при 0,6%. Сущность влияния, установленная на основании микроисследования 2000 шлифов, заключается в улучшении формы и уменьшении размеров пластинки графита, увеличении количества перлита в структуре и постепенном уменьшении отбелки ступеней с увеличением размера присадки. При



твления изгибу (диаметр 30 мм, длина 340 мм). В „каракатице“ сопряжены все наиболее употребительные в с.-х. машиностроении толщины сечений от 4 до 40 мм, и поэтому отливка является исключительно чувствительной пробой для определения степени квазиизотропности чугуна. Три из ступеней представляют собой плоские прямоугольные пластины и три имеют форму зуба шестерен.

Анализ результатов этих плавов кратко сводится к следующему.

Исходя из основной задачи исследования, критерием влияния шлаковой фазы и присадки силикокальция является степень квази-

оптимальном размере присадки структура всех ступеней „каракатицы“ имеет следующую характеристику.

Максимальная длина графитной пластинки колеблется от 0.05 мм в наиболее тонких ступенях до 0.20 мм в наиболее толстой. В тонких ступенях часто встречается графит распада. Наличие его объясняется исключительной разностенностью „каракатицы“ данной конструкции, вызывающей нестабильность затвердевания отдельных частей ее даже при большом размере присадки.

Несмотря на это, металлическая масса всех ступеней состоит из перлита, дисперсность которого определяется разрешающим увеличением от 300 до 900 в зависимости от толщины ступени. Количество феррита и твердых составляющих (цемента, ледебурита, фосфидов) находится в пределах от 0.0 до 5.0% каждого по площади шлифа.

Следовательно, такой чугун характеризуется практически полной квазизотропией, что подтверждается фотографиями структуры каждой ступени „каракатицы“ (рис. 2) и данными твердости по Бринеллю тех же ступеней (рис. 3 б, д, е).

Увеличение вдвое размера присадки силикокальция (0.6%) по сравнению с установленным иностранной практикой (0.2—0.3%) полностью соответствует приведенным теоретическим предпосылкам и объясняется тем, что в применявшемся нами силикокальции количество кальция также вдвое меньше, чем в импортном. Способ присадки не имеет существенного значения.

Если рассматривать влияние температуры перегрева в среднем для всех плавок, т. е. нивелируя роль шлаков, то легко выявляется обычное благоприятное воздействие этого фактора на свойства чугуна. Значение его резко уменьшается с увеличением размера присадки силикокальция и совершенно не имеет места при оптимальной величине присадки. Однако последнее справедливо только для случаев плавки под определенным шлаком. При изменении состава шлака температура перегрева является одним из основных факторов, определяющих возможность механизма действия силикокальция.

Влияние состава шлака на свойства чугуна обнаруживается с совершенной очевидностью как без применения силикокальция, так и при любых размерах присадки во всем диапазоне исследуемых температур перегрева. Твердость чугуна (в тонких сечениях) без присадки силикокальция, увеличиваясь с повышением температуры перегрева, все же остается минимальной для группы шлаков № 1, 8, 9 (стр. 79) и исходного ваграночного и максимальной—для группы шлаков № 3, 4, 6, 7, 11 и 12 (рис. 3). Тот же характер влияния сохраняется и при небольших размерах присадки. При присадке в 0.6% твердость чугуна некоторых шлаков (№ 3, 9, 12 и исходного) колеблется в широких пределах (рис. 3а, в, г), другие же (рис. 3б, д, е) обеспечивают ту степень равномерности и постоянства твердости во всех шести ступенях „каракатицы“, которая характеризует квазизотропию чугуна. Необходимо особо отметить, что исходный ваграночный шлак (рис. 3а) при всех размерах присадки не обеспечивает необходимой однородности чугуна. Та же зависимость обнаруживается и при определении временного сопротивления изгибу. Средние данные результатов испытания чугунов наиболее характерных шлаков при присадке силикокальция 0.6% приведены в табл. 1.

При остальных шлаках чугун имеет пеструю характеристику. Так, чугун, полученный под шлаком № 4 (глиноземистый), характеризуется высокими механическими свойствами, но низкой степенью квазизотропии, что исключает возможность использования его в с.-х. машиностроении.

Наиболее показательны данные микроисследования, обнаруживающие изменение количества твердых составляющих в структуре

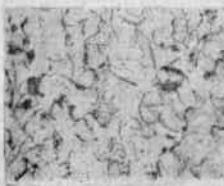
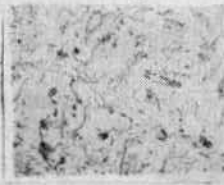
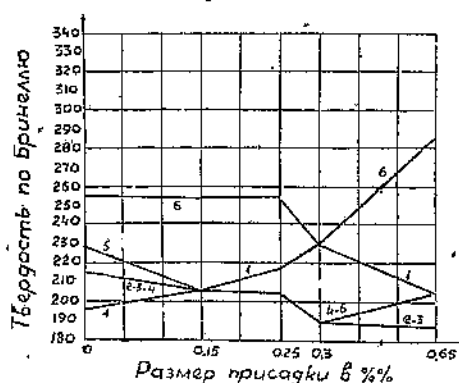
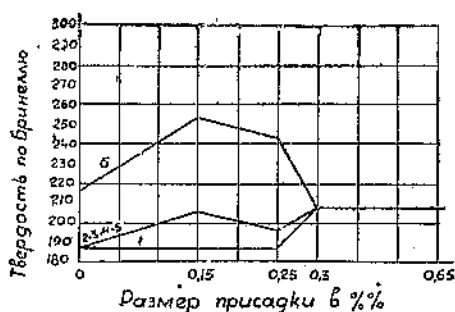
40		12.0		13.5		9.5		6		4	
толщина сечки в мм	H_s	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205
Структура											
N	см	1	2	3	4	5	6				

Рис. 2. Структура всех ступеней „каракатцы“ при оптимальных шлаках и величине присадки силикокальция 0.6%.

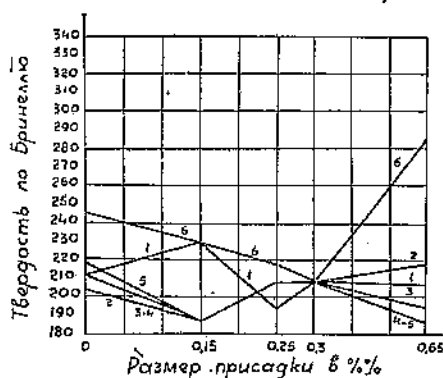
самой тонкой ступени „каракатицы“ при плавке под различными шлаками без присадки силикокальция (рис. 4). Присадка силикокальция



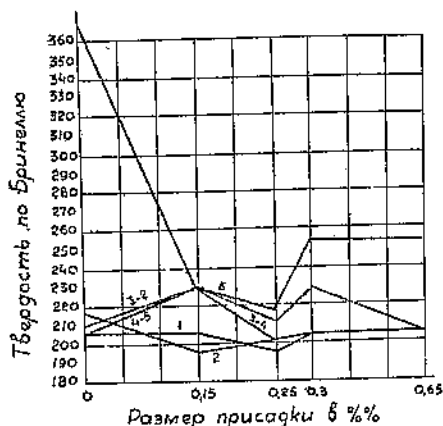
а



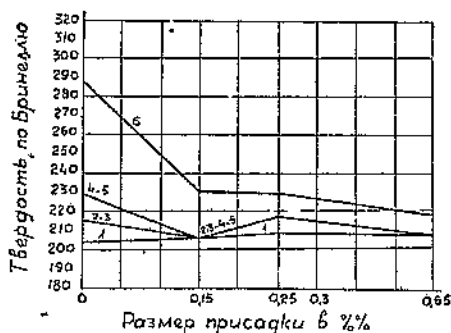
б



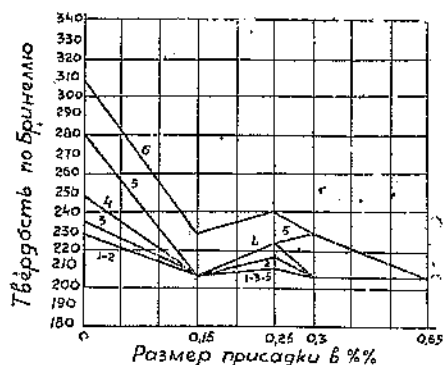
в



г



д



е

Рис. 3. Твердость ступеней „каракатицы“ при различных шлаках и величинах присадки силикокальция: а—обычный ваграночный шлак; б—шлак № 8; в—шлак № 9; г—шлак № 6; д—шлак № 3; е—шлак № 7.

снижает количество твердых составляющих до пределов, нормальных для квазиизотропного чугуна, но это имеет место не при всяком составе шлака. Структура чугуна имеет вышеприведенную характеристику только при шлаках № 1, 6, 8 и 10. При остальных необходимая степень однородности не наблюдается. По совокупности всех показателей качества чугуна и технологических свойств шлака оптимальными следует считать шлаки № 6, 7 и 8.

Показатель	Характеристика шлака					
	контроль- ная плавка без шлака	исходный заграночный шлак	ш л а к и			
			№ 1	№ 6	№ 7	№ 8
Временное сопротивление изгибу в кг/мм ²	42.0	40.0	45.0	61.0	60.0	62.0
Стрела прогиба в мм	3.7	3.2	3.3	3.7	4.0	4.5

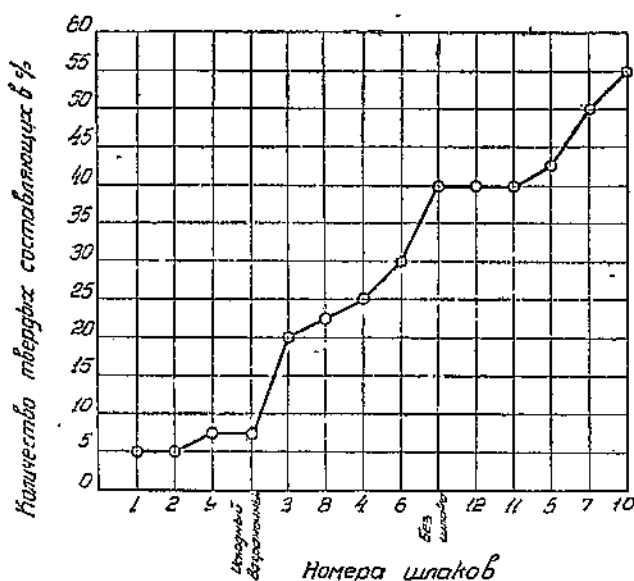


Рис. 4. Количество твердых составляющих в структуре наиболее тонкой (4 мм) ступени „каракатицы“ при каждом из опытных шлаков.

Таким образом полностью подтверждается предположенное влияние состава шлака на свойства чугуна и механизм действия силикокальция.

Из двух указанных выше факторов, определяющих окислительную способность шлака, был подвергнут анализу первый, т. е. состав шлака. Изменение первоначального химического состава шлаков с высоким содержанием окислов железа и марганца наблюдалось уже при расплавлении в тигле и характеризовалось уменьшением содержания остальных компонентов. Это объясняется инконгруэнтным плавлением FeO и даже любых смесей $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ (Н. Л. Боуэн и Дж. Ф. Шерер) с выделением металлического железа, а также восстановлением этих окислов углеродом графитового тигля. Изменение химического состава шлаков в результате плавки выражалось в увеличении абсолютных и относительных количеств кремнекислоты и глинозема во всех шлаках, за счет оплавления футеровки, уменьшении количеств FeO и MnO в шлаках с высоким содержанием этих окислов (№ 2, 7 и др.) и увеличении количеств тех же окислов в шлаках с низким их содержанием (№ 1, 3 и др.). Уменьшение является результатом окисления элементов ванны и известного в металлургии (4, 6, 7, 16, 17) факта восстановления FeO и MnO , увеличение —

результатом окисления соответствующих элементов ванны. Совершенно необъясним факт резкого (с 30.0 до 4.15%) уменьшения содержания MgO в шлаке № 6. В итоге содержание основных компонентов во всех шлаках укладывается в следующие значительно более узкие пределы (в % по весу):

SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
52—62	5—20	7—27	2—6	3—14	4—10	1—4

Исходя из содержания FeO в шлаках № 1, 2, 5, 8 и 9 до плавки (1—1.5%, 25.0, 25.0, 35.46 и 36.46% соответственно), можно было бы предполагать аналогичное изменение, в частности увеличение, их окислительной способности. Однако необходимую степень квазинизотропии чугуна, при оптимальной величине присадки силикокальция, обеспечивали только шлаки № 1 и 8. В первом содержание FeO настолько мало, что ее недостаточно даже для покрытия фактического расхода на окисление элементов ванны, во втором — близко к максимальному. В то же время плавка под шлаком № 9, содержащим FeO в практически том же количестве, что и шлак № 8, дает отрицательный результат. Эти данные не только дают экспериментальное подтверждение несостоятельности суждения об окислительной способности шлаков по содержанию свободной FeO , но и показывают, что одним из решающих факторов является форма связи FeO с другими компонентами, в данном случае с SiO_2 . При незначительных количествах других окислов оптимальной формой является ортосиликат железа (шлак № 8).

Вместе с тем результаты плавки на шлаках марганцово-магнезиальной группы показывают, что часть из них (№ 6 и 7) обеспечивает не только необходимую степень квазинизотропии, но и наиболее высокие показатели остальных свойств чугуна по сравнению со всей серией опытных шлаков. Содержание FeO в каждом из них не превышает 6%. Следовательно, окислы марганца и магния оказывают не меньшее влияние на характер воздействия шлаков на чугун, т. е. на окислительную способность их, чем FeO . Очевидно, решающая роль принадлежит какой-то определенной комбинации различных компонентов. При недостаточном количестве FeO в таких шлаках, недостаток ее покрывается за счет окисления железа ванны. Этим объясняется более заметное влияние перегрева при плавках на шлаках с минимальным содержанием FeO .

Данные петрографического и рентгенографического анализов позволяют отметить усложнение минералогического состава всех шлаков после плавки. Характерно появление в каждом из них фаялита — ортосиликата железа. Остальные составляющие шлаков и характер соединений их дают чрезвычайно пеструю картину, исключающую возможность установления какой-либо закономерности, объясняющей или характеризующей различное влияние шлака. Следовательно, принятый путь экспериментального подбора шлаков с оптимальной окислительной способностью является единственно возможным.

Химический состав металла изменяется в соответствии с угаром элементов, величина которого зависит от состава шлака, температурного режима и длительности каждой из плавки. В зависимости от этих факторов величина угара для всей серии плавки колеблется в широких пределах: Si — от 0.0 до 29.0%; Mn — от 0.0 до 20%; C — от 0.0 до 9.0%. Содержание марганца при плавке на шлаках с высоким содержанием окислов марганца не изменялось, а иногда и увеличивалось. Ряд плавки был проведен при высокой температуре перегрева чугуна и значительно уменьшенном времени соприкосновения металла со шлаком. В этих случаях состав шлаков после плавки изменялся

только в сторону некоторого увеличения SiO_2 (за счет футеровки), а содержание остальных компонентов, в частности FeO , было таким же, как и до плавки. Естественно, что угар кремния при всех этих плавках не наблюдался. Представляет особый интерес тот факт, что при этом не имела места и необходимая степень квазинизотропии чугуна. Тонкие ступени „каракатицы“ в этих случаях затвердевали метастабильно с образованием в дальнейшем структур полного или частичного распада. Это полностью соответствует изложенным теоретическим положениям: отсутствие угара кремния, а следовательно и образования SiO_2 , указывает на недостаток в металле FeO , отсутствие обоих компонентов исключает возможность силикатообразования, т. е. насыщения чугуна центрами графитизации. Необходимая степень квазинизотропии в этих случаях не достигалась даже при увеличении размера присадки силикокальция до 0.9% от веса металла.

Данные приведенного анализа дают все основания считать, что установленное влияние шлака на чугун и роль его как фактора, обеспечивающего эффект действия силикокальция, в полной мере справедливы и при плавке в вагранке. Можно предполагать, что те же результаты будут достигнуты при условии, что состав шлака плавильного пояса вагранки будет соответствовать составу одного из оптимальных шлаков (№ 6, 7 и 8); принципиальная проверка этого положения для всех трех шлаков осуществлялась при плавке белого чугуна, так как в этом случае влияние шлака и присадки силикокальция на процесс графитизации могло быть установлено наиболее наглядно путем контроля количества выделений свободного графита. Для этой цели были использованы нормальные производственные плавки в двухтонных вагранках цеха ковкого чугуна Первомайского завода.

Расчет процесса шлакообразования, приведенный в табл. 2 для шлака № 8, показывает, что при условии введения в вагранку в качестве флюса железной руды достигается вполне удовлетворительное для целей практики совпадение составов шлака. Для получения шлаков № 6 и 7 необходимо использование соответственно марганцовой руды и доломита.

Сопоставление расчетного и фактического анализов (табл. 2) обнаруживает, что составы шлаков плавильной зоны и твердого конечного отличаются только содержанием FeO и MnO , которые восстанавливаются в процессе плавки. Наличие этого процесса соответствует теоретическим положениям, подтверждается рядом исследований (В. Osann [18] и др.) и легко устанавливается расчетом, показывающим, что совпадение расчетного и фактического анализов шлака достигается только при том абсурдном допущении, что количество расплавленной футеровки вагранки составляет 50% от веса металла.

Для сопоставления влияния обычного ваграночного шлака и каждого из опытных, а также присадки силикокальция при каждом из них, первая половина (2 часа) каждой плавки велась при обычных условиях цеха, вторая — на опытном шлаке. Из чугуна, выплавленного под каждым из этих шлаков, отливались контрольные образцы ($25 \times 25 \times 340$ мм) без присадки силикокальция и с присадкой в размере 0.2% от веса металла. Химический состав чугуна каждого из четырех вариантов колебался только в пределах допустимой ошибки анализа: С 3.05—3.20%, Si 0.70—0.80%, Mn 0.40—0.46%, S 0.18—0.20%, P 0.11%.

Результаты плавки под шлаком № 8 (рис. 5) позволяют с полной очевидностью установить:

1) ничтожное влияние обычного ваграночного шлака на степень графитизации чугуна данного химического состава и минимальный эффект действия силикокальция при этом шлаке;

Составляющие шлака, переходящие из:	Количество в кг	Химический анализ комбинированного шлака № 8, его количество за плавку и растег					
		Компоненты химического состава шлака в кг и %					
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	FeO
Зола топлива	1.619	0.721	0.094	0.361	0.0129	0.026	0.377
Чугуна (угар элементов)	1.14	0.61	—	—	0.53	—	—
Известняка	1.352	0.065	1.236	0.015	—	0.035	0.005
Железной руды	5.026	0.379	0.057	0.069	—	—	4.521
Футеровки вагранки	3.056	0.961	0.026	0.934	—	0.028	0.058
Примеси на шихте	0.935	0.8	—	—	—	—	0.0156
Итого в кг	13.128	4.536	1.412	1.449	0.543	0.085	5.096
Расчетный состав шлака в %	—	34.5	10.73	11.01	4.13	0.64	38.8
Состав синтетического шлака № 8 при плавке в электро- печи	—	38.81	10.08	13.08	2.03	0.31	35.46
Фактический анализ твердого конечного шлака	—	50.56	14.65	20.43	3.25	0.08	8.99
Расчетный состав шлака за вычетом количества восстано- вляющих компонентов	8.42	53.19	16.49	17.0	3.25	1.00	8.9

2) резкое увеличение степени графитизации и максимальный эффект действия силикокальция при плавке на шлаке № 8.

Совершенно аналогичные данные были получены и при шлаках № 6 и 7 при многократной повторяемости. Таким образом, принципиальные теоретические положения и данные опытных плавов в электропечи полностью подтверждаются и при плавке в вагранке.

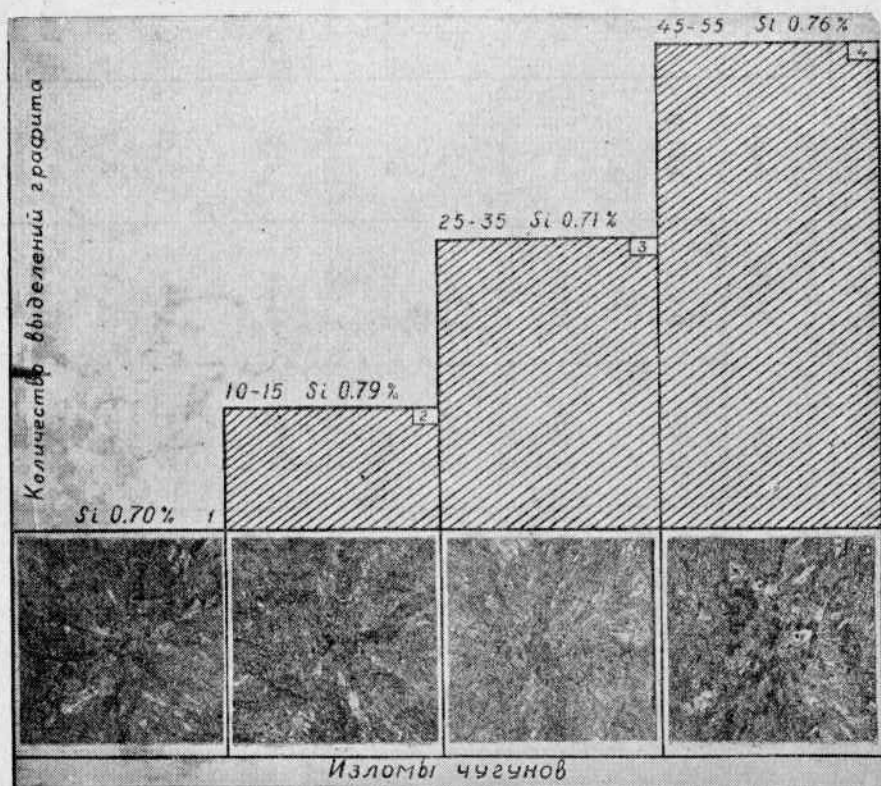


Рис. 5. Количество выделений свободного графита в структуре белого чугуна: 1—выплавленного при обычном ваграночном шлаке; 2—того же чугуна при присадке 0.1% силикокальция; 3—выплавленного при шлаке № 8; 4—того же чугуна при присадке 0.1% силикокальция.

Следует считать, что структура любого белого чугуна обязательно содержит выделения свободного графита, отличающиеся только степенью дисперсности — вплоть до субмикроскопических. Весь экспериментальный материал настоящего исследования (в частности рис. 5 и 9) показывает, что количество и величина этих выделений, при постоянстве таких факторов, как химический состав и условия охлаждения, полностью определяются количеством силикатных центров графитизации. Это подтверждается производственной практикой, работами Voegchold [19], К. А. Еремина [20] и др. и в ряде случаев объясняет данные этих исследований. Это дает основание утверждать, что образование всех или значительной части выделений свободного графита в белом чугуне имеет место в результате стабильного затвердевания отдельных количеств эвтектики. Рассматривая эти выделения как возможные центры графитизации при отжиге, следовало предположить, что влияние шлака и силикокальция будет иметь место и в данном случае. Это предположение было проверено путем установления длительности I стадии графитизации образцов диаметром 12 мм при постоянном режиме отжига ($950 \pm 10^\circ$), длительности

выдержки 3 часа. Объектами микроисследования структуры чугунов после отжига с последующей закалкой являлись количество цемента в процентах по площади шлифа и количество выделений углерода отжига на 1 мм² площади шлифа.

Результаты микроисследования позволили сделать следующие выводы:

1. Характер влияния шлаков и присадки силикокальция на склонность чугунов к графитизации при отжиге (I стадии) и затвердевании совершенно аналогичен (рис. 5, 6, 7 и 9).

2. Склонность к графитизации при затвердевании и отжиге чугунов, выплавленных под нормальным ваграночным шлаком, различна, несмотря на практически одинаковое содержание кремния и других элементов (рис. 8 и 9). Можно отметить

увеличение склонности к графитизации с увеличением содержания в чугуне кремния (рис. 8), но эта зависимость не имеет характера прямой пропорциональности. Изменение склонности к графитизации при каждом данном содержании кремния объясняется различным влиянием на чугун шлаков, состав которых различен при различных плавках, или комплексным влиянием шлака и присадки силикокальция.

3. Присадка силикокальция повышает склонность чугуна к графитизации при отжиге при любом его химическом составе. Эффект присадки определяется составом шлака — минимален при обычном ваграночном и резко увеличивается при опытных шлаках (рис. 8 и 9).

4. Увеличение склонности к графитизации при отжиге находится в полной и прямой зависимости от увеличения склонности чугуна к графитизации при затвердевании.

5. Длительность I стадии графитизации при плавке на опытных шлаках сокращается на 25—50% и выше по сравнению с необходимой для чугунов аналогичного химического состава, выплавленных при обычном составе шлака.

Аналогичное исследование длительности II стадии графитизации показывает, что в данном случае, повидимому, имеет место та же зависимость от состава шлака и присадки силикокальция. Однако влияние тех же факторов обуславливало задержку II стадии графитизации при плавке серых чугунов. Эта противоречивость объясняется условиями экспериментирования. Длительность выдержки при температуре 950° при исследовании II стадии превышала действительно необходимое время для стадии графитизации большинства чугунов. Следовательно, равновесие твердого раствора в этих случаях было более установившимся, что увеличивало скорость перлитного превращения. Это необходимо учитывать в производственной практике, но для теоретического решения вопроса необходимо дополнительное исследование.

Влияние присадки силикокальция и обработки
шлаком на способность к графитизации белого чугуна

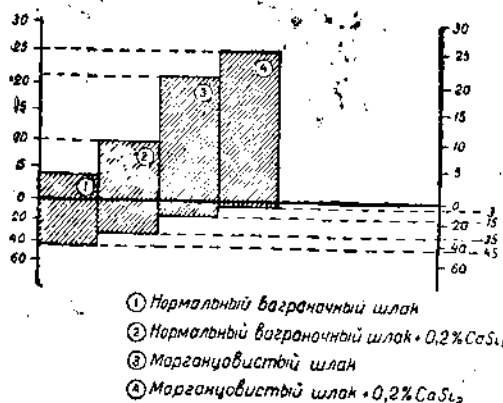


Рис. 6. Влияние состава шлаков и присадки силикокальция на склонность чугуна к графитизации при отжиге.

Массовая проверка установленных положений была выполнена на 70 рядовых производственных плавках серого и ковкого чугунов в литейном цехе Первомайского завода. Методика этой части работы была значительно изменена. При проведении плавки на оптимальных шлаках необходимая степень квазиизотропии зачастую достигалась без присадки силикокальция. Такое решение вопроса имело бы ряд

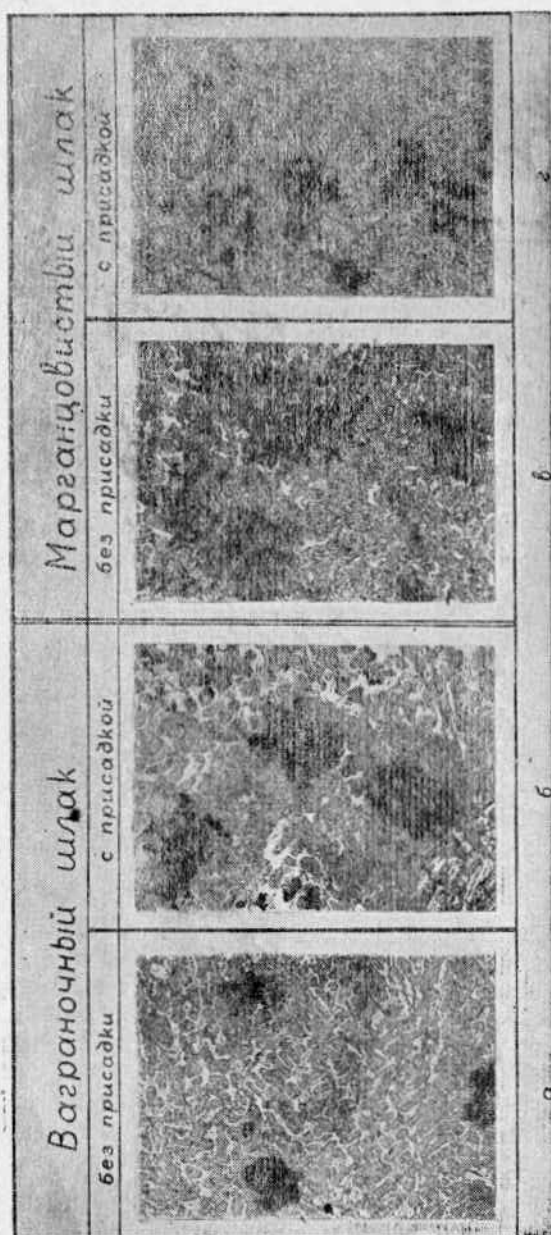


Рис. 7. Структура белого чугуна после отжига в течение 3 час. при температуре 950° с последующей закалкой: а—чугун, вылавленный под обычным ваграночным шлаком, без присадки силикокальция; б—тот же чугун с присадкой 0.2% силикокальция; в—чугун, вылавленный под шлаком № 7, без присадки силикокальция; г—тот же чугун с присадкой 0.2% силикокальция.

технологических и экономических преимуществ. Эти соображения, наряду с отсутствием перспектив получения силикокальция в промышленных масштабах, заставили отказаться от его применения. Очевидно, в этом случае окислительная способность шлака должна быть максимально усилена и стабилизирована.

Основным отрицательным свойством марганцовистого (№ 7) и магниального (№ 6) шлаков служит то, что содержание FeO в их

Влияние обработки шлаком и добавки силикокальция на Тстадию
графитизации белого чугуна.

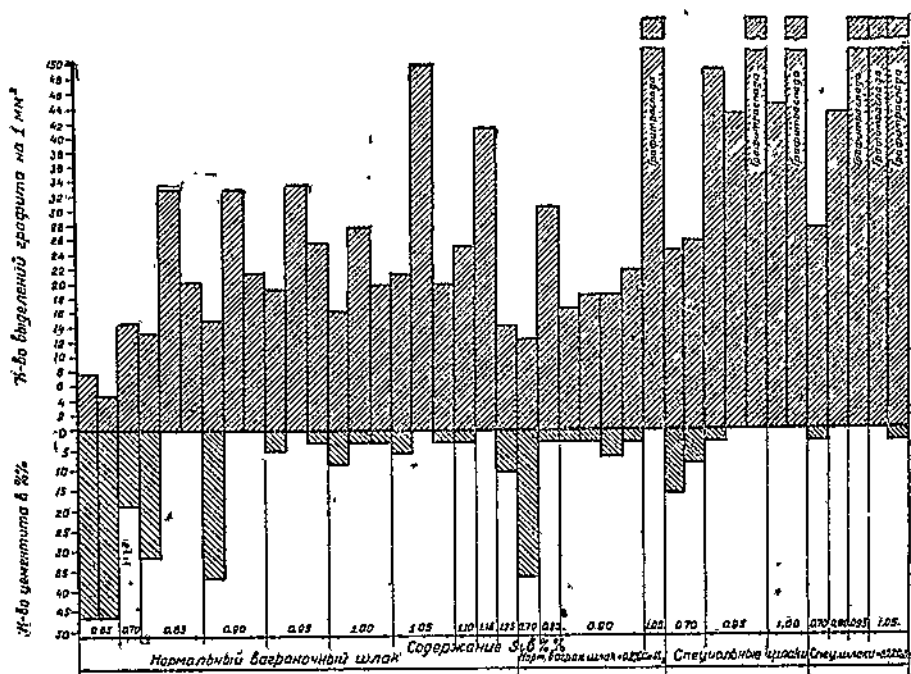


Рис. 8. Влияние состава шлаков и присадки силикокальция на склонность белого чугуна при отжиге.

составе в процессе плавки полностью зависит от величины угара железа в вагранке. Следовательно, и окислительная способность их в известной мере определяется тем же непостоянным фактором. Поэтому представлялось наиболее целесообразным применение шлака комбинированного состава с таким содержанием FeO , MnO и MgO , комбинация которых обеспечит оптимальную и стабильную окислительную способность. Результаты предварительных плавов показали, что такой шлак обеспечивается применением в качестве флюсов 6—8% от веса металла доломита и по 3% железной и марганцевистой руд.

Количество флюсов для создания этого шлака превышает обычное, но количество жидкого шлака, в результате восстановления FeO и MnO и разложения карбонатов, равно 10—12% от веса металла, т. е. не выходит из практически существующих пределов. Количество восстановленного железа составляет 1.0—1.5% от веса чугуна.

Применение указанных материалов в качестве флюсов не сопровождается увеличением оплавления футеровки, а остальные технологические свойства, в частности вязкость шлаков, при этом значительно улучшаются, что подтверждается работами Васильева и Козел [21] и Смоляницкого [22]. Одновременно имеет место повышение жидкотекучести и температуры чугуна. Угар кремния при этом шлаке 30.0%, марганца 20.0%. Необходимо еще отметить, что 25% доломита, от загруженного в вагранку, не входит в состав шлака, видимо, вследствие выноса мельчайших частиц его при разложении карбонатов.

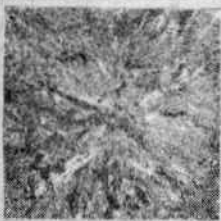
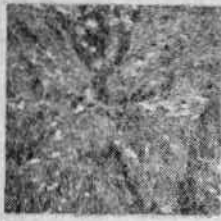
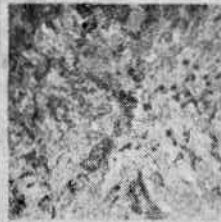
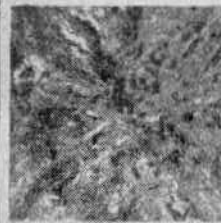
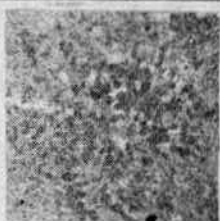
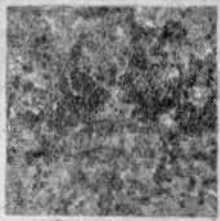
Количество выделений графита				
0	15 - 20	20 - 30	35 - 45	50 - 60
				
1 Si 1.0 %	2 Si 0.9 %	3 Si 0.9 %	4 Si 1.0 %	5 Si 0.9 %
Количество выделений графита				
100 - 150	200 - 500	1000 - 5000	половинчатый	серый
				
6 Si 1.0 %	7 Si 1.0 %	8 Si 1.0 %	9 Si 1.0 %	10 Si 1.0 %

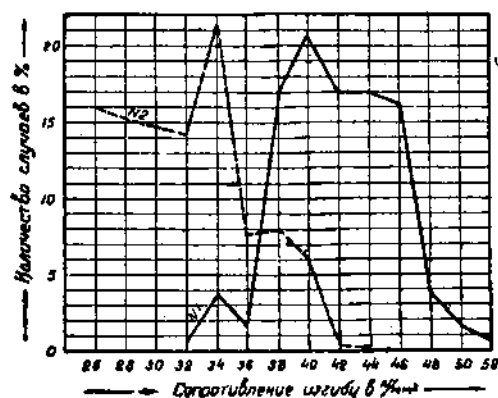
Рис. 9. Количество выделений свободного графита в структуре ваграночного белого чугуна спрессованным одинаковым содержанием кремния (0.9—1.0%): 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7—чугуны различных плавок под обычным ваграночным шлаком; 8—чугун, выплавленный под обычным ваграночным шлаком с присадкой 0.20% силикокальция; 9—чугун, выплавленный под железистым шлаком; 10—тот же чугун (5) с присадкой 0.20% силикокальция.

Серый чугун этих плавов (химический состав см. табл. 3) характеризуется практически достаточной степенью квазиизотропии.

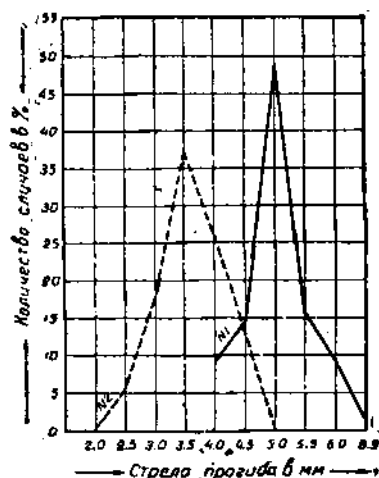
Таблица 3

Вид чугуна	Пределы содержания основных элементов в чугунах плавов под комбинированным шлаком				
	C	Si	Mn	S	P
Серый	3.2—3.4	1.7—2.1	0.50—0.70	0.11—0.14	0.08—0.11
Ковкий	2.9—3.3	0.55—1.0	0.33—0.80	0.13—0.19	0.08—0.11

Общая характеристика структуры всех ступеней „каракатицы“ и различных по толщине сечений деталей (шестерни, звездочки) идентична приведенной на стр. 78, рис. 2; но в тонких ступенях в данном случае наблюдается несколько большее количество графита распада, что вполне закономерно вследствие отсутствия присадки силикокальция. Однако при этом структура металлической массы во всех ступенях — сорбитообразный перлит. Твердость каждой из ступеней, а также зуба и обода шестерен лежит в пределах 205—229 единиц Бринелля. Показатели остальных механических свойств также значительно превышают аналогичные данные Первомайского завода за 1939 г. (рис. 10), но уступают полученным при плавках в электропечи,



а



б

Рис. 10. Частотная диаграмма величин временного сопротивления изгибу и стрелы прогиба: а—чугуна опытных плавов под комбинированным шлаком—кривая № 1; б—чугуна обычного производства завода—кривая № 2.

что объясняется различием химического состава чугуна, плавильных агрегатов и отсутствием присадки силикокальция. Учитывая же, что для сравнения данных испытания квадратных и круглых образцов первые должны быть увеличены приблизительно на 15%, показатели величины временного сопротивления изгибу чугунов ваграночных плавов лишь немного уступают данным для чугунов плавов в электропечи.

Плавки ковкого чугуна проводились в условиях, полностью соответствующих принятым в практике работы цеха. Количество металла (химический состав см. табл. 4) соответствовало ежедневной производственной программе цеха. Отжиг литья производился в 4-тонных

камерных печах в окислительной среде. Режим отжига первых 25 плавов соответствовал принятому заводом. В дальнейшем длительность отжига была сокращена на 25%, так как проверка в лабораторных условиях показала, что длительность I стадии графитизации (при температуре $950 \pm 10^\circ$) чугунов опытных плавов не превышает 3—6 час., в то время как для чугунов обычного производства завода необходимо от 6 до 12 час.

С целью проверки возможности упрощения состава шлака и уменьшения количества флюсов, ряд плавов был проведен на магнезиальном шлаке, окислительная способность которого была стабилизирована. Последнее достигалось применением в качестве флюса, помимо доломита (6—8%), 3% железной руды.

Следовало предполагать, что окислительная способность такого шлака будет ниже, чем комбинированного, вследствие резкого снижения количества MnO. Правильность этого предположения, а также сущность и степень влияния каждого из этих шлаков на свойства ковкого чугуна подтверждаются результатами микроисследования. Количество выделений углерода отжига на 1 мм² площади шлифа при плавке на комбинированном шлаке 25—58, в среднем 34, а при плавке на магнезиальном 15—30, в среднем 20; среднее количество перлита соответственно 15—25 и 40—50 в процентах по площади шлифа. В структуре этих чугунов наблюдается очень большое количество точечных выделений углерода отжига, которые не поддаются учету. Количество выделений в чугуне обычного производства завода колеблется в широких пределах, но в подавляющем большинстве случаев остается ниже указанных для опытных плавов; точечные выделения совершенно отсутствуют. Показатели остальных элементов структуры (толщина ферритной и перлитовой каймы, дисперсность перлита) аналогичны для всех этих чугунов. Показатели механических свойств чугунов опытных плавов (табл. 4) значительно выше аналогичных данных завода.

Таблица 4

Характер шлака	Пределы колебания показателей механических свойств				Примечание
	временное сопротивление разрыву в кг/мм ²	удлинение в %	угол загиба в °	твёрдость по Бринеллю	
Комбинированный	32—48; выше 48 кг/мм ² 16% случаев	7—11; 9% и выше 64% случаев	100—300°; 150° и выше 80% случаев	130—160	Данные испытаний 350 образцов
Магнезиальный	35—50; выше 48 кг/мм ² 58% случаев	6—10; 9% и выше 43% случаев	100—300°; 150° и выше 50% случаев	140—170	
Обычный* ваграночный (чугун производства завода)	30—46; выше 43 кг/мм ² 8% случаев	5—9; 9% и выше 8% случаев	60—200°; 150° и выше 15% случаев	140—170	Результаты статистич. обработки данных за 8 мес. 1939 г.

Такой чугун, хотя и отжигался по европейскому методу, но имел черносердечный излом и по механическим свойствам ближе к американскому ковкому чугуну дуплекс-процесса, даже превышая его по

величине временного сопротивления разрыву. Представляет большой интерес характер зависимости удлинения чугуна опытных плавов от временного сопротивления разрыву. Диаграмма рис. 11, построенная на основании данных 350 испытаний, показывает лишь незначительное (1,5%) падение удлинения при значительном увеличении временного сопротивления разрыву (с 32 до 50 кг/мм²).

Таким образом, правильность основных теоретических положений проведенного исследования доказана путем массовой экспериментальной проверки в условиях производства серого и ковкого чугунов. Установленная аналогия процессов инкуляции и воздействия на чугун шлака позволяет заменить первый вторым. Необходимое регулирование процесса графитизации чугуна путем увеличения количества центров графитизации и соответствующее изменение свойств чугуна могут быть достигнуты в результате только изменения состава шлака. Этот метод основан на расчете и регулировании состава ваграночного шлака при плавке путем использования в качестве флюсов недорогих и недефицитных материалов и не требует никаких изменений существующей технологии плавки. Поэтому разработанный метод проще и экономнее и, кроме того, даст возможность значительно улучшить технологию плавки и литейные свойства чугуна. Серьезным экономическим преимуществом этого способа является также увеличение количества жидкого металла за счет железа, восстановленного из шлака.

Применение метода регулирования состава шлака обеспечивает получение из вагранки высококачественного серого чугуна, практически нечувствительного к толщине сечения деталей, повышение механических свойств ковкого чугуна и ускорение процесса графитизации его, т. е. возможность сокращения длительности отжига. Результаты исследования полностью подтверждают правильность основных положений дуалистической теории графитизации чугуна, роль силикатных включений как центров графитизации и устанавливают роль состава шлака при плавке как основного фактора, обуславливающего степень насыщенности чугуна центрами графитизации. Уместно еще раз подчеркнуть недопустимость рассмотрения роли шлака вне связи с химическим составом чугуна, в частности содержанием кремния. В полной зависимости от обоих этих факторов находится возможность образования и количество в чугуне FeO и SiO₂, т. е., в конечном итоге, качественная и количественная стороны процесса силикатообразования. Справедливость этих положений доказывается не только успешным разрешением задач, поставленных настоящим исследованием, но и возможностью объяснить, исходя из этих положений, значительное большинство теоретических и практических вопросов. Это может быть иллюстрировано несколькими примерами.

1. Совершенно очевидна, на основании данных настоящего исследования, сущность решающей роли кислорода в процессе графитизации чугуна, устанавливаемой каждым исследованием в этой области. В частности, тот факт, что кремний является графитизатором только в присутствии достаточного количества кислорода (рис. 5, 6, 7, 8 и 9).

2. Всеобъемлющее понятие „наследственность“ и ее влияние на свойства чугуна получают простое и логичное объяснение как влия-

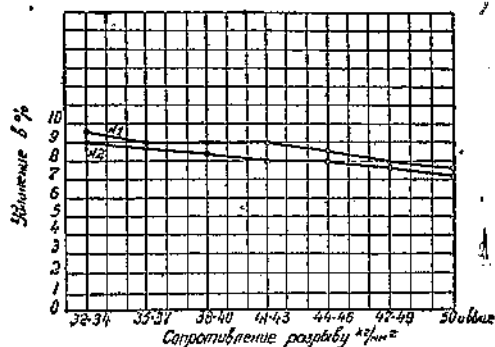


Рис. 11. Зависимость удлинения от временного сопротивления разрыву ковкого чугуна опытных плавов.

яние условий и режима плавки в любых плавильных агрегатах на физико-химические процессы в системе шлак—металл и в итоге на процесс силикатообразования, т.е. процесс естественного насыщения чугуна центрами графитизации. Сюда же относится вопрос о качестве древесноугольных и коксовых чугунов.

3. Влияние повторных переплавок, приводящее к увеличению количества выделений графита, улучшению формы их и качества чугуна (А. Wagner [23], П. П. Берг [24] и др.), объясняется как результат повышения насыщенности чугуна силикатными центрами в процессе каждой из плавов.

4. Объяснимо и влияние перегрева как фактора, уменьшающего вязкость шлака, увеличивающего содержание окислов железа в нем за счет увеличения окисления железа ванны и, в общем итоге, повышающего окислительную способность шлака. В данном случае будет иметь место увеличение количества силикатных центров, но может быть достигнуто и обратное явление, если перегрев вести в вакууме, под нейтральным или восстановительным шлаком (Р. Bardenheuer и К. Legen [25] и др.). В том и другом случаях необходимо считаться с процессом коагуляции.

Роль выдержки сводится к влиянию фактора времени.

5. Увеличение количества воздуха при плавке увеличивает окисление железа ванны, капель металла, повышает содержание FeO в шлаке, окислительную способность его (но не при любом химическом составе шлака).

6. Улучшение качества чугуна при введении в шихту стружки (Е. П. Бабич [26]) является следствием повышения угара железа, повышения окислительной способности шлака плавильной зоны вагранки.

7. Различие в процессах графитообразования и качестве чугунов различных заводов при аналогии шихты, химического состава и пр. обуславливается различием окислительной способности шлаков. Диапазон содержания основных компонентов даже в твердых конечных ваграночных шлаках различных заводов (Ростсельмаш, Люберецкий, „Красный Аксай“, Станколит, „Борец“, Первомайский): FeO от 0.95 до 27.88%, MnO от 0.94 до 10.21%, MgO от 0.0 до 4.82%.

8. Еще более характерен пример производства ковкого чугуна. Склонность к графитизации при затвердевании и отжиге различна для чугунов каждого из заводов и изменяется даже от плавки к плавке. Общеизвестно различие в качестве ковких чугунов дуплекс-процесса, пламенной печи и ваграночного.

Среднее содержание основных компонентов в шлаках этих плавильных агрегатов (в вес. %):

	FeO	MnO	MgO
Ваграночный	7.0	3.0	1.0
Электропечь	15.0	2.5	1.0
Пламенная печь	35.0	2.5	1.0

Закономерность различия в качестве ковких чугунов очевидна так же, как и путь повышения качества ваграночных чугунов, апробированный настоящим исследованием.

9. Замена кислой футеровки электропечи основной привела к увеличению вдвое срока отжига ковкого чугуна на одном из заводов США (М. Г. Гиришвич [27]). Аналогичное явление наблюдалось и в практике работы ЗИС; основной причиной этого является понижение окислительной способности шлака в результате увеличения содержания в нем CaO. Окись кальция связывает окислы железа в шлаке в результате образования ферритов извести, прочность которых определяется фактом безусловного существования их в жидких шлаках (Г. Шенк).

10. Различие окислительной способности ваграночных шлаков различных заводов и шлаков электропечи объясняет причину различного эффекта действия присадки силикокальция при опытах различных заводов. Получает объяснение и требование американской практики и ряда отечественных и иностранных авторов повышения температуры перегрева как обязательного условия при применении метода присадок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hanemann, Giesserei № 31, 1938.
2. Keil O., Mitsche, Legat, Trenkler. Arch. für Eisen hüttenwes. № 10, 1934.
3. Morgen E. Bull. Brit. Cost Iron Bes. Assoc., vol. 4, 9, 1936; Burcon Report № 152.
4. Шенк Г. Физико-химия металлургических процессов. Изд. ГОИТИ Украины, 1935.
5. Боуэн Н. Л. и Шерер Дж. Ф. Классические работы по физико-химии силикатов, Изд-во ОНТИ, 1937.
6. Wüst F. Stahl u. Eisen. № 37, 1928; Домез № 6, 1929.
7. Lenings N. Arch. f. d. Eisenhüttenwes., 1928, реф. Домез, № 5, 1929.
8. Leibor G. Stahl u. Eisen № 9, 1937.
9. Старк В. В. и Челищев Е. В. Металлург № 7, 1939.
10. Bardenheuer P. u. Reinhardt A. Mitt. d. k. W. Institut für Eisenforschung, 250, Bd. XVI, Liefg. 6, 1934.
11. Portevin et Lemoine. La Fonderie, X, в. II, XIV, ноябрь 1936.
12. Smolleg A. Foundry Trade Journal, 23, XI, 1933; Bremer E. The Foundry № 2, 1935; Portevin. Association Technique de Fonderie № 9, 1936; Некрытый С. С. Уральская металлургия № 7, 1936; Perce. Foundry Trade Journal, 25, III, 1937; Мильман Б. С. Литейное дело № 8, 1937; Розенберг Е. М. Литейное дело № 1, 1938; Ващенко. Литейное дело № 4—5, 1940.
13. Эйтель В. Физическая химия силикатов. Изд-во ОНТИ, 1936.
14. Лапин В. В. Металлург № 11, 1938.
15. Ботвинкин О. К. Введение в физическую химию силикатов. Изд-во Гизлегпром, 1938.
16. Карнауков А. А. Производство стали. Изд-во ОНТИ, 1934, 1938.
17. Линин В. И. Металлургия чугуна, железа и стали. Изд-во ИХТИ, 1925.
18. Osam. Die Giesserei № 34, 1929; реф. Домез № 5, 1925.
19. Boeghold. Metal Progress № 5, 1, 34, ноябрь 1938, реферат, Сельхозмашина № 7, 1939.
20. Еремин К. А. Образование графита в сером чугуне. Изд-во ОНТИ, 1938.
21. Васильев В. Е. и Козел А. Г. Литейное дело № 8, 1933 и № 2, 1935.
22. Смоляницкий Я. А. Литейное дело № 2—3, 1938.
23. Wagner A. Stahl u. Eisen, 1927, 1930.
24. Берг П. П. Литейное дело № 11, 1936.
25. Bardenheuer P. u. Zegen K. Stahl u. Eisen, 1928.
26. Бабич Е. П. Литейное дело № 4, 1939; № 10, 1937.
27. Гиршович Н. Г. Производство ковкого чугуна в США, 1932.
28. Соколов И. А. Термодинамика доменного процесса. Металлургиздат, 1933.
29. Соколов И. А. Химическая термодинамика и теория металлургических процессов. Металлургиздат, 1933.
30. Иванов П. И. Металлург № 4, 1938.
31. Смоляницкий Я. А. Основы учения о шлаках. НТИ Украины, 1936.
32. Швецов Б. С. Введение в химию кремния. Гизлегпром, 1936.

Е. М. РОЗЕНБЕРГ, Б. С. МИЛЬМАН

(ЭНИМС и завод „Станколит“)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЧУГУНА ПРИСАДКАМИ СИЛИЦИДА КАЛЬЦИЯ И ФЕРРОСИЛИЦИЯ

(Применительно к задачам станкостроения)

1. Введение

В 1921—1924 и 1928 гг. американский металлург Август Михэн предложил так называемый михэнайт-процесс, заключающийся в получении высококачественного чугуна присадкой к жидкому чугуну, относящемуся по своему химическому анализу к белым или половинчатым чугунам, небольших количеств: а) силицида кальция, б) кальция, в) сплавов кремния, кальция с алюминием или никелем, г) сплавов кальция, кремния с магнием и др. Широкое практическое применение (особенно в США) получила присадка силикокальция. Один из известных патентов указывает на возможность улучшения свойств также и серого чугуна присадкой силикокальция. Согласно взглядам Михэна на сущность процесса модифицирования, изложенным им только в патентах, силикокальций (или просто кальций) действует как графитизатор, раскислитель и дегазатор. В качестве графитизатора действует та часть вводимого в металл кальция, которая остается в избытке после нейтрализации всех окислов в жидком металле, могущих вступить с ним в реакцию.

По Смоллею, который работал совместно с Михэном, экзотермическая реакция окисления силицида кальция дает значительные местные перегревы чугуна. Продукты реакции газообразны и потому не загрязняют металла. Введение стального скрапа в шихту снижает содержание углерода в чугуне, что обуславливает получение плотной перлитной структуры. Основным различием между михэнайтом и обыкновенным чугуном является характер графита: „вторичный у первого и первичный у второго“. Как Михэн, так и Смоллей подчеркивают точность регулировки степени графитизации, возможную при михэнайт-процессе благодаря применению в качестве графитизатора силицида кальция, свободного от железа и потому очень однородного по своему составу. Эта регулировка осуществляется „путем разложения избытка карбидов и регулирования структуры остающихся карбидов“, — утверждает Смоллей. В качестве характерной особенности михэнайта отмечается некоторая независимость его свойств от содержания кремния, который, таким образом, не приходится держать в таких узких пределах, как у обыкновенного перлитного чугуна. Одним из крупнейших практических достоинств этого метода признается та легкость, с которой (измене-

нием дозировки присадки) можно изменять свойства металла в каждом ковше, приспособляя их к требованиям, предъявляемым к данным отливкам.

Практика производства михэнайта, разработанная Смоллеем, является в настоящее время стандартной в литейных цехах, применяющих михэнайт-процесс. Добавка мелкодробленого силицида кальция диаметром зерна 2—3 мм производится автоматически дозатором, действующим от электромотора и позволяющим осуществлять точную регулировку подачи силицида кальция. На основании длительного экспериментирования выработаны дозировки присадок, изменяющиеся в зависимости от химического состава исходного чугуна и требований, предъявляемых к отливке. Качество металла в каждом ковше контролируется путем заливки клиновой пробы; отбел клина не должен превышать $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ от толщины минимального сечения отливки, что полностью обеспечивает отсутствие отбелов и хорошую обрабатываемость отливки.

Из сказанного видно, что основоположники михэнайт-процесса не раскрыли в своих сообщениях внутренней сущности этого процесса. Что же касается практической методик работы, то приводимые в литературе (Смоллей, Бремер) и в патентах отдельные, не связанные между собой примеры шихтовки и дозировки присадок совершенно недостаточны и не дают четких указаний для практического применения.

Значительное распространение (особенно в Англии) получило также производство модифицированного чугуна „Ни-тенсил“ по методу Койля. Сущность метода заключается в выплавке малоуглеродистого чугуна с содержанием кремния 0,5—0,8%. Присадка состоит из смеси дробленого ферросилиция и никелевой дроби. За счет присадки содержание кремния в чугуне повышается до 1,2—1,7%, а содержание никеля доводится до 1—2%. Ввиду того что введение такого количества присадок в металл с небольшим температурным интервалом затвердевания представляет некоторые трудности, никель часто добавляется в ковш с металлом в виде расплавленной лигатуры с чугуном, а ферросилиций вводится непосредственно в ковш в дробленом виде. Получаемый чугун имеет сопротивление разрыву ~ 35—45 кг/мм² при хорошей обрабатываемости и высокой квазизотропности. Однако этот метод требует довольно значительных количеств никеля, что делает его малоприменимым в наших условиях.

Был предложен еще ряд методов модифицирования чугуна, которые, однако, не получили пока широкого практического применения.

Приведенные в настоящем сборнике (стр. 14) литературные данные свидетельствуют о том, что в настоящее время нет еще общепризнанной теории модифицирования чугуна, которая могла бы служить основанием для практической разработки этого метода, детали технологии которого, как уже упоминалось, недостаточно известны и требуют раскрытия и уточнения.

Авторами настоящей работы были опубликованы в начале 1938 г. сообщения, содержащие описание практики михэнайт-процесса [1] и попытку объяснить его сущность [2]. Тогда же на заводе „Станколит“ была проведена серия опытных плавов, преимущественно на электропечи, давших вполне обнадеживающие результаты; образцы такого чугуна, испытанные ЭНИМС, показали высокую прочность и износостойкость, высокую и равномерную по сечению твердость при удовлетворительной обрабатываемости. Вместе с тем процесс модифицирования не был достаточно изучен в условиях ваграночной плавки, и некоторые детали оптимального технологического процесса оставались недостаточно ясными.

- Вскоре после этого были опубликованы сообщения о работах, проведенных на заводах „Большевик“ [3], „Ростсельмаш“ [4], в литейной лаборатории красносламенного мех.-маш. института им. Баумана [5], в ВИСХОМ [6], в Московском институте стали и др.

В работе ВИСХОМ модифицирование чугуна разрабатывалось под углом зрения специфических требований, предъявляемых к литью для с.-х. машин (применение чугунов с относительно высокой суммой $C + Si$ и т. д.); в дальнейшем эта работа пошла по несколько иному направлению (воздействие на свойства чугуна соответствующими шлаками без применения модифицирующих добавок и пр.). Несомненной заслугой работников завода „Большевик“ является то, что они напомнили о возможности¹ достижения известных результатов, модифицируя чугун более доступным ферросилицием (или его лигатурой с Al). Однако некоторые результаты, полученные на заводе „Большевик“², при проведенной нами экспериментальной проверке не подтвердились. Не подтвердились также при экспериментальной проверке и некоторые результаты, полученные на заводе „Ростсельмаш“³.

Вместе с тем во всех ранее проведенных работах не нашел должного разрешения ряд вопросов, особо существенных для станкостроения — сопротивление чугуна изнашиванию, чувствительность к скорости охлаждения в достаточно широком диапазоне, технологические свойства, возможность применения модифицированного чугуна в станкостроении взамен чугуна 1 класса, взамен некоторых стальных и бронзовых деталей и пр.

Недостаточные результаты проведенных до сих пор работ, по имеющимся сведениям, были связаны с ограниченным объемом исследований и неудовлетворительным качеством применявшегося силикокальция.

В силу всего сказанного конференция работников лабораторий станкостроительной промышленности признала необходимым проведение настоящей работы⁴ совместно ЭНИМС и заводом „Станколит“, что и было осуществлено.

Задачей настоящей работы явилось: 1) выяснение условий, обеспечивающих надежное получение высоких свойств чугуна при его модифицировании, и 2) сравнительное изучение эксплуатационных и технологических свойств модифицированного чугуна для установления рациональной области его применения в станкостроении.

На заводе „Станколит“ проводились опытные плавки, наблюдения за литейными свойствами чугуна и, частично, исследование структуры и прочности на изгиб и разрыв; последние исследования параллельно проводились в ЭНИМС, где, кроме того, велись испытания на износ, на ударную вязкость, проводились dilatометрические исследования и пр., а также обрабатывались и испытывались экспериментальные детали. Всего было проведено 22 экспериментальные плавки (около 100 вариантов), примерно 2000 металлографических и свыше 3000 механических испытаний.

-¹ Привлекшей в последнее время внимание литейщиков благодаря работам Кросби и Гердига (Foundry, I, 1938), Лорига (Foundry, III-IV, 1939) и др.

² Например, по вопросу о влиянии степени и давности дробления модифицирующих присадок.

³ Например по вопросу о дозировке силицида кальция и о степени усвоения чугуном кремния из присадок.

⁴ В работе принимали непосредственное участие инж. И. С. Маянц и техники С. И. Четверухин, К. Н. Гурвич, А. Н. Изюмова и Л. М. Солодарь; кроме того, существенную помощь при проведении данной работы оказали инж. Г. И. Клецкин, а также инженеры С. А. Скоморохов, К. А. Корнилов, Н. З. Зайченко и Ф. О. Глазыхов.

2. Экспериментальные плавки

Плавки производились на экспериментальной вагранке завода „Сталь-колит“ производительностью 0,5—0,6 т/час, с диаметром в свету (в зоне фурм) 400 мм и высотой от фурм до загрузочного окна 1,6 м. Отношение площади суммарного сечения четырех фурм к площади поперечного сечения вагранки составляло $\frac{1}{4}$. Количество воздуха, подаваемого в вагранку в единицу времени, изменялось на $\pm 30\%$ для выявления возможного влияния этого фактора на окисленность жидкого металла. С этой же целью высота холостой колоши изменялась от 700 до 1150 мм над верхней кромкой фурм, а вес рабочей топливной колоши изменялся от 12 до 15% от веса металла. Однако влияния этих факторов на ход процесса модифицирования (путем измерения уменьшения отбела в результате модифицирования) не было обнаружено, за исключением тех случаев, когда в результате изменения режима плавки заметно снижалась температура выпуска металла.

При снижении температуры замечалось плохое усваивание модификатора жидким металлом, а в ряде случаев прекращение модифицирующего действия присадок. Неизменно обнаруживалась тенденция к прямой зависимости между температурой выпуска и эффективностью модифицирования, что подтверждает выводы работы Лорига. Поэтому были стабилизированы следующие условия: высота холостой колоши над верхним краем фурм 1150 мм, расход кокса на рабочую топливную колошу 15% от веса металлической закладки, вес металлической закладки 50 кг, расход флюса (мартееновский шлак) 30% от веса топливной колоши, давление дутья 120 мм вод. ст., подача дутья 110—125 м³ (минуту) м² сечения. Выполнение этих условий обеспечивало высокую температуру выпуска металла порядка 1420—1440°.

Длительность плавки составляла в среднем 1,5—2 часа; за это время проплавлялось 15—18 колош. После каждой 1—2 плавки производился текущий ремонт вагранки с тщательным восстановлением всех нарушений в размерах в результате плавки.

Наиболее трудным при эксплуатации этой вагранки оказалось обеспечение равномерного химического анализа выплавляемого металла, что, повидимому, было бы возможно только при исключительно мелком дроблении шихты (у Мак-Кензи шихта состояла из болтов, у других исследователей шихта дробилась до величины ореха) или при работе на переплаве определенного химического анализа. Ввиду неосуществления этих требований в данной работе, несмотря на тщательное наблюдение за дроблением шихты (отбор чугунных чушек с двумя пережимами, нарезка стальной ломом на куски длиной 80—100 мм и т. д.), все же имели место отклонения в содержании С, Si и Mn в 2—4 десятых доли процента в пределах одной и той же плавки. Для того чтобы выявить изменение химического состава чугуна в процессе модифицирования, для большого количества ковшей были взяты пробы металла на химический анализ непосредственно из струи металла перед присадкой модификатора, а затем из того же ковша после присадки, причем, так как плавильный режим незначительно варьировал в различных плавках, имелась возможность группировать по сходному химическому анализу (до и после присадки) результаты испытаний образцов, залитых металлом различных плавков. Шихтовка в соответствии с намеченным планом работы велась на выплавку металла следующих двух классов по химическому анализу:

Класс А: С — 2,8 — 3,0%; Si — 1,2 — 1,4%; Mn — 0,8 — 0,9%

В: С до 2,8; Si — 1,1 — 1,2%; Mn — 0,8 — 0,9%

При выплавке класса А в шихту давалось около 40% стальной

лбми, для класса В—60%. Угар кремния и марганца в шихте составлял 20—25%; содержание углерода в шихте возрастало при переплавке до 2.7—3.0%. В качестве модификаторов применялись силикокальций и ферросилиций следующего химического состава (табл. 1):

Таблица 1

Характеристика применявшихся модификаторов

Модификатор	Содержание элементов в %					
	Si	Ca	Fe	Al	P	S
Силикокальций производства Зестафонского ферросплавного завода	57.7	27.84	11.45	1.91	0.22	0.12
Силикокальций производства Ленинградского абразивного завода „Ильич“	59.24 60.11 61.24	32.97 31.90 30.23	4.25 5.00 2.25			
Силикокальций импортный, французской фирмы Bozel Maletta	55.79 58.85	27.35 34.12	4.04 6.00			
Ферросилиций	45.00	—	—	—	—	—

Отдельные пробы не обнаружили заметных преимуществ силикокальция импортного и производства завода „Ильич“ перед силикокальцием производства Зестафонского завода, который поэтому, как правило, и применялся в данной работе.

Повидимому, рекомендуемое патентами на михэнайт-процесс содержание железа в силикокальции не выше 5% обусловлено тем, что силикокальций, выплаваемый с минимальным содержанием железа, гораздо более однороден по содержанию кальция и кремния. В патенте от 1924 г. (№ 1499068 U. S., Patent office) Август Михэн утверждает, что при применении в качестве присадки силикокальция с малым содержанием железа „...имеется возможность весьма точно регулировать графитизацию и получить однородный по структуре чугуна благодаря тому, что силикокальций (либо другой силицид) с малым содержанием железа может быть получен однородным по составу“. Это подтверждается также и данными инж. И. С. Григорьева: отдельные куски силикокальция, даже взятые из одного и того же барабана, имели различное содержание кальция от 13 до 32% при содержании железа от 7 до 40%. Ясно, что, применяя такой неоднородный продукт, невозможно выработать сколько-нибудь стандартизованную методику работы, так как одна и та же доза присадки будет давать резко отличный эффект.

В нашей работе модифицирование велось путем добавок модификаторов в количестве 0.5—0.7% (CaSi_2) и 0.7—0.8% (FeSi) от веса жидкого чугуна. Как показал опыт, жидким металлом усваивается 60—70% от общего количества кремния, содержащегося в модификаторе.

Из этого видно, что речь идет не об „исчезающе малых“ добавках, не улавливаемых обычными методами химического анализа, как указывают некоторые авторы, а о довольно заметном изменении химического анализа, могущем, вне зависимости от самого процесса модифицирования, несколько изменять свойства и структуру металла.

Однако, как видно из дальнейшего, одним только изменением химического состава результаты модифицирования объяснить невозможно.

Для проверки того, какое влияние на действие модификатора имеет степень его дробления, а также возможное окисление (в случае если

дробление произведено задолго до присаживания модификатора в ковш, на что указывал К. И. Ващенко), была произведена в нескольких плавках параллельная присадка одного и того же количества (0.5%) мелко- и крупноразмолотого силикокальция, причем мелкоразмолотый силикокальций присаживался как дробленый непосредственно перед плавкой, так и стоявший на воздухе в течение 2—3 месяцев. В этих же плавках проверялось влияние способа присадки: 1) в струю на жолоб, 2) непосредственно в ковш и 3) на жолоб с применением промежуточной, смесительной воронки, установленной над ковшом (рекомендуемый инж. Григорьевым). Как показали результаты испытаний образцов каждой из этих плавов, сопротивление изгибу и твердость вариировали в практически несущественных пределах, не обнаруживая какой-либо закономерности, из чего можно сделать вывод о практической равноценности всех испытанных способов. Однако с целью уменьшения зависимости усвоения присадки от колебаний температуры металла и с целью более равномерного ввода присадки в металл, мы считаем наиболее рациональным следовать стандартной американской практике, т. е. присаживать модификатор в зернах, раздробленный до 2.5 мм в диаметре (10 меш), равномерно на струю металла на жолобе.

С целью проверки влияния выдержки модифицированного металла в ковше, весьма существенного в производственных условиях, в плавках № 11 и 12 заливка образцов для испытаний на изгиб производилась из одного и того же ковша как непосредственно после очистки шлака (т. е. через 3—4 мин. после присадки модификатора), так и после 4—5-минутной выдержки (т. е. через 8—9 мин. после присадки модификатора). Результаты испытаний образцов этих плавов показывают наличие определенного ухудшения механических свойств и роста величины отбела в результате выдержки, которое (в частности — рост отбела) трудно объяснить заливкой проб более холодным металлом. Конечно, необоснованно обобщать эти выводы нельзя, и допустимую длительность выдержки необходимо практически устанавливать для каждого вида литья с учетом конкретных условий заливки: температуры выпуска металла, рода и количества модификатора, емкости ковша, условий его транспортирования, металлоемкости формы, толщины сечений отливки, теплопроводности формовочных материалов и других факторов, обуславливающих длительность пребывания модифицированного металла в жидком состоянии.

3. Микроструктура модифицированного чугуна

Вследствие некоторого изменения химического состава чугуна в результате модифицирования, сравнение структур одного и того же чугуна до и после модифицирования не всегда может показать специфические особенности структуры, появляющиеся в результате модифицирования. Учитывая эти соображения, мы проводили изучение структур модифицированного чугуна путем сравнения их не только со структурой металла до присадки модификатора, но и со структурами немодифицированных чугунов, имеющих аналогичный химический состав при одинаковых условиях охлаждения и пр.

Рассмотренное значительное количество шлифов иллюстрируется типичными образцами, представленными на рис. 1—5. Сопоставляемые в них чугуны почти одинаковы по химическому анализу, но получены тремя различными путями: 1) непосредственно шихтовкой, рассчитанной на получение данного химического анализа в жидком металле, 2) шихтовка велась на пониженное содержание Si в жидком чугуне (понижение порядка 0.2—0.25%) с таким расчетом, чтобы недостающее



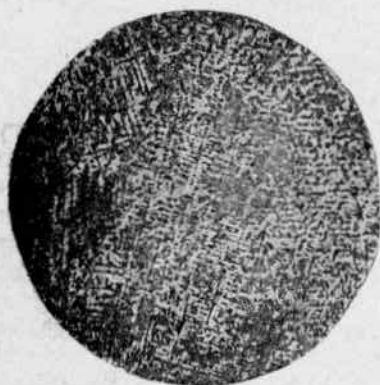
a



б



в



г



д

Рис. 1. *a*—не травлен, ув. 100х; *б*—не травлен, ув. 100х; *в*—травлен 4% HNO_3 , ув. 300х; *г*—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х; *д*—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х. Без присадки (*a*, *в* и *г*—край темплета, *б* и *д*—середина темплета; обозначения эти одинаковы для рис. 1—5).

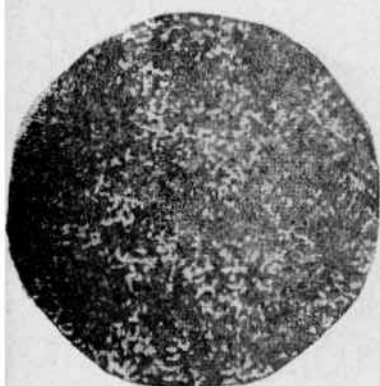
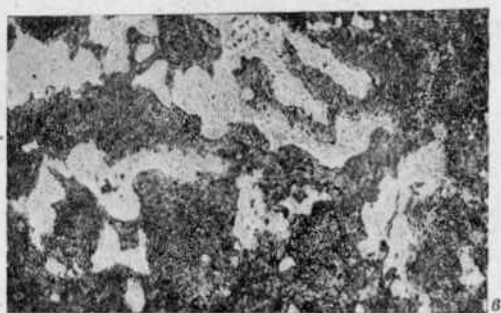
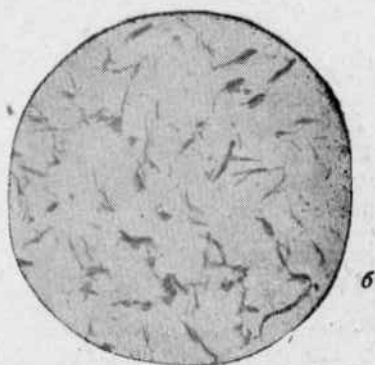
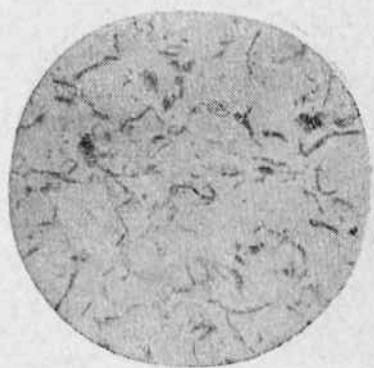


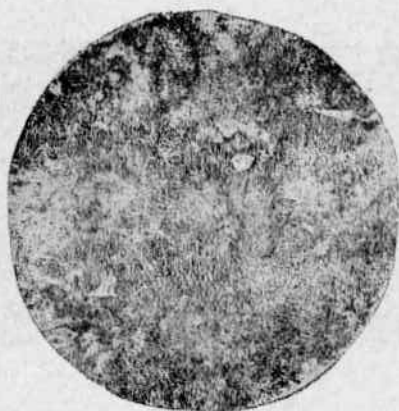
Рис. 2. а—не травлен, ув. 100х; б—не травлен, ув. 100х; в—травлен 4% HNO_3 , ув. 300х; г—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х; д—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х. Без присадки.



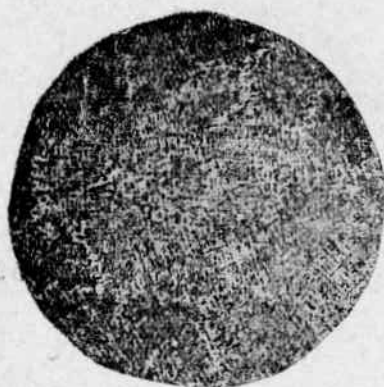
a



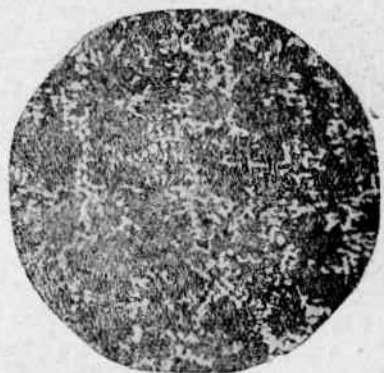
б



в



г



д

Рис. 3. *a*—не травлен, ув. 100х; *б*—не травлен, ув. 100х; *в*—травлен 4% HNO_3 , ув. 300х; *г*—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х; *д*—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х. Присадка 0,8% FeSi.



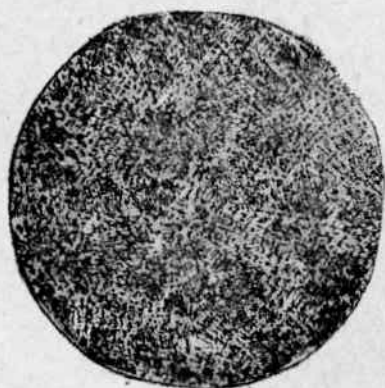
a



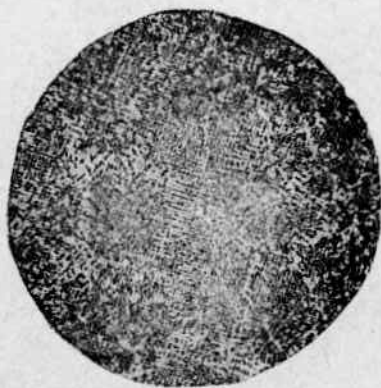
б



в

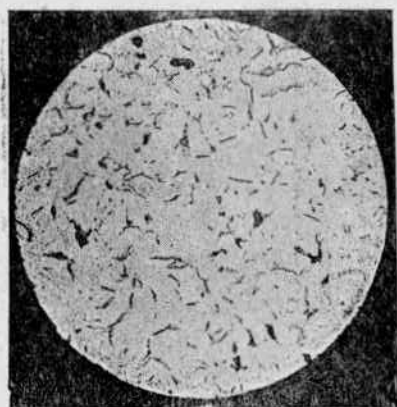


г

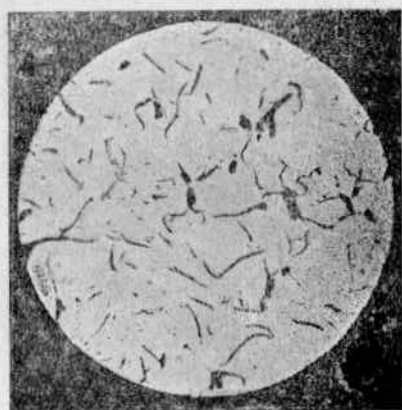


д

Рис. 4. *a*—не травлен, ув. 100х; *б*—не травлен, ув. 100х; *в*—травлен 4% HNO_3 , ув. 300х; *г*—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х; *д*—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х. Присадка 0.7% SiCa.



a



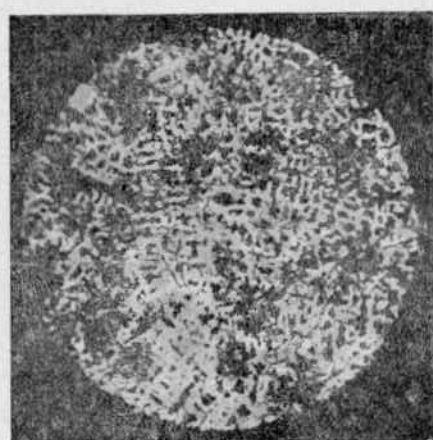
б



в



г



д

Рис. 5. *a*—не травлен, ув. 100х; *б*—не травлен, ув. 100х; *в*—травлен 4% HNO_3 , ув. 300х; *г*—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х; *д*—травлен реактивом Стэда-ле-Шателье, ув. 18х. Присадка 0.7% SiCa.

количество Si было усвоено металлом из присадки CaSi_2 , 3) то же, но в качестве присадки применялся ферросилиций.

Условия шихтовки в отношении содержания стали и чугунного лома в шихте соблюдались одинаковые. Разница в содержании кремния была получена за счет пониженного содержания кремния в чушковом чугуне. Условия плавки, заливки и охлаждения также были приняты одинаковые (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Характеристика сравниваемых чугунов

Способ получения чугуна	№ шлифа	Расход модификатора в %	Хим. анализ чугуна после присадки модификатора в %					Сопротивление		Отбел в мм (величина подкала)	№ фигуры
			C	Si	Mn	P	S	изгибу	разрыву		
								в кг/мм ²			
Без присадки . . .	242	—	2.94	1.39	1.22	0.18	0.08	50.6	Отбел, проба не обрабатывалась	37	2
Присадкой силикокальция	776	0.5	2.91	1.32	1.11	—	0.12	62.0	36.6	8	5
Присадкой ферросилиция	271	0.8	2.97	1.37	0.95	0.16	0.11	55.5	35.4	25	3

Таблица 3

Характеристика сравниваемых чугунов

Способ получения чугуна	№ шлифа	Расход модификатора в %	Хим. анализ чугуна после присадки модификатора в %					Сопротивление		№ фигуры
			C	Si	Mn	P	S	изгибу	разрыву	
								в кг/мм ²		
Без присадки . . .	273	—	3.02	1.39	1.08	0.16	0.095	50.1	Отбел, проба не обраб.	1
Присадкой силикокальция	269	0.7	2.97	1.37	1.11	0.16	0.09	59.5	35.8	4
Присадкой ферросилиция	271	0.8	2.97	1.37	0.95	0.16	0.11	55.5	35.4	3

Как видно из табл. 2 и 3, сравниваемые чугуны практически почти не различаются по химическому анализу (разница в содержании C и Si не превышает сотых долей процента). Шлифы были изготовлены из наружных и центральных частей одних и тех же образцов диаметром 30 мм, залитых в сухие формы. В таблицах эти шлифы соответственно обозначены „край“ и „середина“.

При рассмотрении рис. 1—5 трудно обнаружить достаточно четко заметное изменение в графитовой структуре после модифицирования¹. Во всяком случае никакого измельчения графита при модифицирова-

¹ В некоторых шлифах чугуна, модифицированного CaSi_2 , отношение длины к ширине графитовых пластинок было меньше, чем у такого же чугуна, модифицированного FeSi .

нии не наблюдается. Приводимые часто в рекламно-информационном материале фирмы Mechanite Metal Corp. характерные для михэнайта графитовые включения, с одинаковой толщиной по всей длине пластинки с закругленными концами, почти совершенно не пересекающиеся между собой, также не были обнаружены даже в модифицированных чугунах, по своим показателям совпадающих с показателями, приводимыми фирмой.

По химическому анализу все приведенные чугуны относятся примерно к области половинчатых по диаграмме Маурера (построенной также на основании данных об образцах диаметром 30 мм). Это оправдывается для немодифицированного чугуна; что же касается модифицированного, то он обнаруживает отклонения от закономерностей, охваченных этой диаграммой, которой, таким образом, без поправок нельзя пользоваться в применении к модифицированным чугунам.

Разница в степени графитизации у модифицированных и обычных чугунов равного химического анализа может быть установлена также и количественно по формулам проф. Гиршовича. Из полученных данных, кроме того, следует, что силикокальций является более сильным графитизатором по сравнению с ферросилицием, при расчете на одинаковое в обоих случаях содержание кремния в присадке.

Резкое различие обнаруживается в основной металлической массе при рассматривании травленого шлифа „края“. Немодифицированный чугун содержит значительное количество включений структурно свободного цементита, который отсутствует у модифицированного чугуна. В зависимости от химического состава чугуна (при прочих равных условиях) это различие сказывается в большей или меньшей степени, но всегда имеет место.

Перлит модифицированного чугуна, рассматривавшийся также при больших увеличениях, может быть отнесен к мелкопластинчатому частично сорбитообразному виду. На другие структурные составляющие (фосфидная эвтектика, включения MnS и т. д.) процесс модифицирования, повидимому, не влияет достаточно заметным образом.

По мнению ряда исследователей (Барденгофер, Пивоварский, Кросби и Герцог), действие модификаторов предотвращает появление в структуре малоуглеродистого чугуна, выплавленного при высокой температуре, мелкодисперсного графита сетчатого строения (крупнообразный графит, ложная графитная эвтектика, графит распада), получающегося в результате значительного переохлаждения, причем, например, Барденгофер считает одним из основных достоинств процесса модифицирования именно то обстоятельство, что в структуре модифицированных чугунов такого рода графит отсутствует. Между тем графитовые включения этого вида иногда обнаруживались нами также и в модифицированных чугунах, обладающих высокими показателями прочности. Например, на рис. 6 (а, б) представлен характерный образец такого рода графита в чугуне ($C\ 3.0\%$, $Si\ 1.56\%$), модифицированного присадкой $0.7\% CaS_2$. В некоторых случаях (ср. рис. 6 в) при травлении такого шлифа обнаруживались ферритовые включения, расположенные сходно с графитной сеткой. Возможно, однако, что области структуры распада занимали весьма незначительный объем.

Величина зерна в чугуне, выявляемая травлением по Юриху, а также реактивом Стэда-ле-Шателье, в результате модифицирования уменьшается, особенно там, где медленное охлаждение делает зерно крупным (рис. 1—5 и 7).

4. Прочность модифицированного чугуна

Результаты испытаний модифицированного и немодифицированного чугунов на разрыв и изгиб приведены в табл. 4. Несмотря на



a

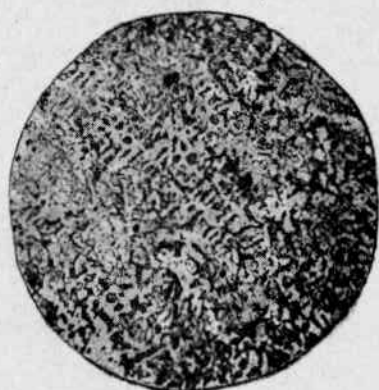


c

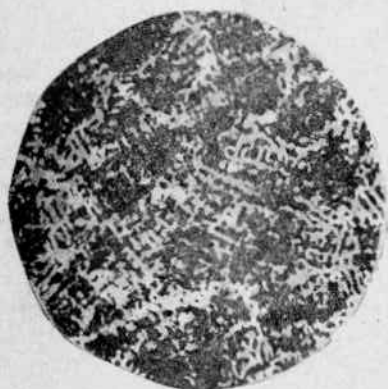
Рис. 6. *a*—не травлен, ув. 100х; *б*—не травлен, ув. 250х;
в—травлен 4% HNO_3 , ув. 400х.



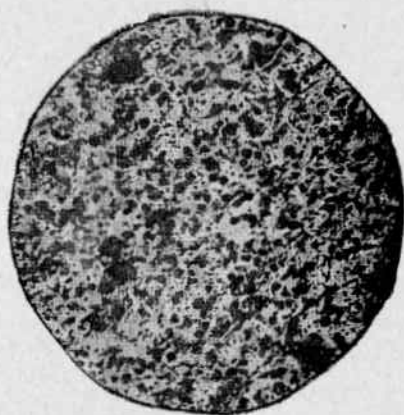
a



б



в



г

Рис. 7. *a* и *б*—(край и середина темплета) немодифицированный чугун $C + Si = 4.4$ [3.1% C; 1.3% Si; 0.9% Mn; 0.3% P; 0.1% S]. $K_H = 54$ кг/мм²; $f = 5$ мм; $K_p = 22$ кг/мм²; подкал 21 мм, ув. 18х; *в* и *г*—(то же) модифицированный чугун $\Sigma C + Si = 4.3$ [2.9% C; 1.4% Si; 0.9% Mn; 0.3% P; 0.1% S] $K_H = 65$ кг/мм²; $f = 6.5$ мм; $K_p = 37$ кг/мм²; подкал—7 мм. Шлифы травлены реактивом Стэда-ле-Шателье; ув. 18х.

разброс данных, обычный для испытаний чугуна на разрыв и при испытаниях на изгиб необработанных образцов¹, тенденция, указывающая на небольшое преимущество модифицированных чугунов перед немодифицированными (порядка 10%), выявляется довольно

Таблица 4

Сопротивление разрыву и изгибу модифицированного и немодифицированного чугунов (содержание стали в шихте 40%)

Сумма C + Si в %	Присадка	Кразр			Кизг		
		средн. вел. в кг/мм ²	кол. испыт. образ.	нижн. предел	средн. вел. в кг/мм ²	кол. испыт. образ.	нижн. предел
4—4,25	—	—	—	—	47,2	20	36,5
	CaSi ₂	33,1	5	29,3	55,5	11	51,1
	FeSi	—	—	—	—	—	—
4,25—4,5	—	30,9	13	24,2	50,8	20	47
	CaSi ₂	31,4	38	25,6	55,3	64	51
	FeSi	30,8	12	24,4	52,9	22	48
4,5—4,75	—	29,1	4	26,9	—	—	—
	CaSi ₂	31,5	15	26,5	52,8	19	48
	FeSi	30,1	8	25,5	50,1	4	47

Примечание. Стрела прогиба была, примерно, одинакова для всех испытанных образцов и колебалась в пределах от 3,3 до 4,5 мм для модифицированных чугунов и 3,0 и до 3,9 мм для немодифицированных.

четко. В этом отношении наши результаты совпадают с данными других исследователей в СССР (например, по работе, проведенной КрМММИ) и расходятся с рекламными данными бюллетеней Mechani-
nite Metal Corp., в которых приводятся несколько заниженные характеристики для немодифицированных чугунов (например $K_p = 15—21$ кг/мм² для сталлистого чугуна и пр.). Это противоречие следует объяснить тем, что модифицирование позволяет получать высокую прочность в отливке без отбела ее тонких частей; немодифицированный же чугун, который показывает $K_p = 30$ кг/мм² и выше, на образце, вырезанном из стержня диаметром 30 мм или больше, может быть непригоден для изготовления отливки с различной (в том числе малой) толщиной стенки.

Максимальные значения K_p составляют для модифицированного силикокальцием чугуна 36—39 кг/мм², для модифицированного ферросилицием 34—36 кг/мм² и для немодифицированного чугуна 33—35 кг/мм².

Некоторые сравнительные данные для чугунов с содержанием стали в шихте 60% приведены в табл. 5.

Испытания на ударную вязкость показывают большой разброс результатов, что является довольно обычным, особенно для чугуна. Испытания проводились на копке Шарпи на образцах $10 \times 10 \times 65$ мм без запила; после излома обе половинки складывались, и работа, затрачиваемая на их разбрасывание, вычитывалась из ранее определенной работы излома. Количество образцов для испытания на ударную

¹ Обточка образцов на изгиб несколько улучшала степень воспроизводимости результатов; но такие условия испытания были бы нестандартными; кроме того, введение механической обработки образцов на изгиб уничтожает одно из основных преимуществ этого испытания, столь распространенного в наших литейных.

Сопротивление разрыву и изгибу модифицированного и немодифицированного чугунов (содержание стали в шихте 60%)

Дата плавки	№ плавки	№ ковша	Присадка	Сумма C + Si в % (после присадки)	Хим. анализ, в % (после присадки)		K _{изг} средн. в кг/мм ²	число исп. образ.	K _{изг} — нижн. пред. в кг/мм ²	Кривэр в кг/мм ²	Отбел в мм (величина подкала)
					C	Si					
11/VI 1940	16	3	CaSi ₃ 0.7%	4.35	2.96	1.39	56.9	3	56.0	29.6	18
11/VI 1940	16	7	—	4.38	3.02	1.36	51.5	5	50.8	Образ. не обраб.	28.5
11/VI 1940	16	2	CaSi ₂ 0.7%	4.37	2.93	1.47	61.7	1	—	37	10
11/VI 1940	16	6	—	4.35	2.94	1.41	47.9	3	44.8	Образ. не обраб.	32
11/VI 1940	16	5	FeSi 0.8%	4.35	2.85	1.5	55.1	2	51.7	32.6	27
14/VI 1940	17	2	CaSi ₂ 0.7%	4.48	3.01	1.47	60.3	3	59.1	37.2	12
14/VI 1940	17	7	—	4.33	2.97	1.36	46.6	3	43.1	Образ. не обраб.	24
14/VI 1940	17	3	CaSi ₃ 0.7%	4.33	2.94	1.39	58.3	2	57.1	35.8	25
14/VI 1940	17	5	FeSi 0.8%	4.27	2.95	1.32	55.5	1	—	35.4	25
14/VI 1940	17	4	FeSi 0.8%	4.54	3.02	1.52	59.6	4	52.4	30.9	24

Примечание. У всех чугунов содержание Mn ≈ 1 — 1.3%, P ≈ 0.16 — 0.25%, S ≈ 0.05 — 0.1%.

вязкость, которое имело в нашем распоряжении, мы считаем недостаточным для окончательных выводов, принимая во внимание достигнутую степень воспроизводимости. Тем не менее в табл. 6 приведены найденные значения, которые могут все же иметь некоторый интерес для качественного сопоставления и показывают тенденцию к более высокой ударной вязкости модифицированных чугунов в сравнении с немодифицированными.

Таблица 6

Результаты испытаний на ударную вязкость (кг/мм²) образцов без запыла

Присадка	$\Sigma C + Si = 4.0 - 4.25$			$\Sigma C + Si = 4.25 - 4.5$		
	средн. уд. вязкость	кол. испыт. образ.	мин. уд. вязкость	средн. уд. вязкость	кол. испыт. образ.	мин. уд. вязкость
FeSi	0.54	4	0.29	0.42	4	0.33
CaSi ₂	0.58	5	0.38	0.59	5	0.47
				0.73	6	0.49

5. Износостойкость модифицированного чугуна

Сравнительные испытания чугуна на износ производились на плоских образцах при возвратно-поступательном движении на испытательной машине Розенберга-Богатырева; конструкция этой машины, методика и результаты испытаний обычных применяющихся в станкостроении чугунов (в различных условиях испытания) были подробно описаны ранее [7,8]. Результаты таких испытаний сопоставлялись с данными специально поставленных систематических наблюдений за износом станин токарных станков в производственных условиях и хорошо совпадали с результатами этих наблюдений. Испытания велись при среднем удельном давлении в 10 и 20 кг/см² при средней скорости 32.4 м/мин, без смазки. Результаты испытаний, сведенные в табл. 7, показывают в некоторых случаях большой разброс характеристик износостойкости¹; все же общая тенденция указывает на большую износостойкость модифицированного чугуна в сравнении с немодифицированным. При давлении в 20 кг/см² эта тенденция является более четко.

При низком содержании углерода и кремния ($C + Si = 4.0 - 0.25$) образцы из немодифицированного чугуна не могли быть обработаны вследствие отбела и потому не испытывались.

Интересно сопоставить полученные результаты с данными сравнительных испытаний, проведенных ранее [9]. При давлениях до 10 кг/см² модифицированный чугун не показывал преимуществ перед обычным. При 10 кг/см² модифицированный чугун изнашивался, примерно, на 15% меньше, а при 20 кг/см² на 45% меньше перлитного чугуна I класса.

Особо благоприятные по износостойкости результаты, которые мы получали [9] на модифицированном чугуне с повышенным содержанием марганца, в данной работе (где содержание марганца, как правило, было порядка 0.8—1.0%) достигнуты не были.

¹ В прежних работах по изучению износа чугуна по этой методике при самом тщательном соблюдении единообразия в изготовлении и испытании образцов приходилось все же считать с возможностью отклонений порядка $\pm 10\%$ от принятого среднего значения. В данном же случае, поскольку приходилось сопоставлять результаты испытаний разных плавок, различные неучтенные факторы значительно ухудшали воспроизводимость результатов, и наблюдались колебания, которые видны в таблице из сравнения значений среднего и максимального износов.

Результаты сравнительных испытаний на износ

Р в кг/см ²	Испытан. чугун	C + Si = 4.0 — 4.25			C + Si = 4.25 — 4.5		
		средн. износ. в г/1000 м	кол. испыт. образ.	макс. износ в г/1000 м	средн. износ в г/1000 м	кол. испыт. образ.	макс. износ в г/1000 м
10	Без присадки	—	—	—	0.21	15	0.33
	Присадка FeSi	0.14	6	0.21	0.13	6	0.14
	CaSi ₂	0.06	12	0.09	0.18	14	0.25
20	Без присадки	—	—	—	1.84	8	3.08
	Присадка FeSi	1.51	6	1.80	1.05	4	1.37
	CaSi ₂	1.00	4	1.09	0.67	4	0.80

Вывод о сравнительно высокой износостойкости модифицированного чугуна, который с большой степенью вероятности можно сделать на основании результатов лабораторных испытаний, подтверждается высокой износостойкостью, которую показали экспериментальные детали (диски и шестерни, правда, в несколько иных условиях износа).

6. Технологические свойства модифицированного чугуна

Чувствительность к скорости охлаждения исследовалась при экспериментальных плавках на залитых по сырому ступенчатых пробах длиной 250 мм, шириной 50 мм и толщиной ступеней в 40, 25, 15, 10 и 5 мм. У 9 таких проб, отлитых из различных чугунов, близких по химическому анализу, ступени толщиной 40, 25 и 15 мм разрезались по высоте и на сечениях 40×50 мм, 25×50 мм и 15×50 мм было произведено соответственно по 5, 3, 3 замера твердости H_н 3000/10/10. Всего, таким образом, было произведено 99 замеров. Разница в средней твердости на сечении 40×50 мм и на сечении 15×50 мм составляла: 1) у немодифицированных чугунов от 19 до 53 единиц, 2) у чугунов, модифицированных ферросилицием, от 13 до 24 единиц и 3) у чугунов, модифицированных силикокальцием, от 5 до 10 единиц. Это указывает на повышенную квазизотропию модифицированных чугунов, особенно резко сказывающуюся при модифицировании силикокальцием.

При проведении производственной плавки были залиты по сухому ступенчатые пробы общей длиной в 450 мм, шириной 118 мм и толщиной 140/90/46/22 и 18 мм. На поверхности каждой ступени была снята стружка на глубину 7—8 мм, после чего было сделано по 5 замеров твердости на прессе Бринелля. Разница в средних твердостях на наиболее толстом (140 мм) и тонком (18 мм) сечениях составляет (рис. 8): 1) для чугуна без присадки 50 единиц, 2) для чугуна, модифицированного ферросилицием, 28 единиц и 3) для чугуна, модифицированного силикокальцием, 25 единиц.

Таким образом, подтверждаются сделанные выше выводы.

Для определения линейной усадки производилась заливка проб образцов между концами металлической скобы. Путем определения процентного отношения уменьшения длины образца после затвердевания к расстоянию между концами металлической скобы, определялся коэффициент линейной усадки. Полученные результаты показывают, что хотя у модифицированного чугуна усадка (1.4—1.5% при C + Si =

$\approx 4.3 - 4.6$ и $1.6 - 1.7\%$ при $C + Si = 4.0 - 4.3$) несколько ниже по сравнению с немодифицированным, однако, это снижение весьма невелико. Таким образом, при производстве модифицированных малоуглеродистых и малокремнистых чугунов необходимо принимать обычные в таких случаях мероприятия по борьбе с усадкой.

Модифицированные чугуны по сравнению с немодифицированными такого же химического состава обнаруживают резкое снижение склонности к отбелу, что связано с большой степенью графитизации в них. На рис. 9 показано изменение отбела на пробе, залитой на

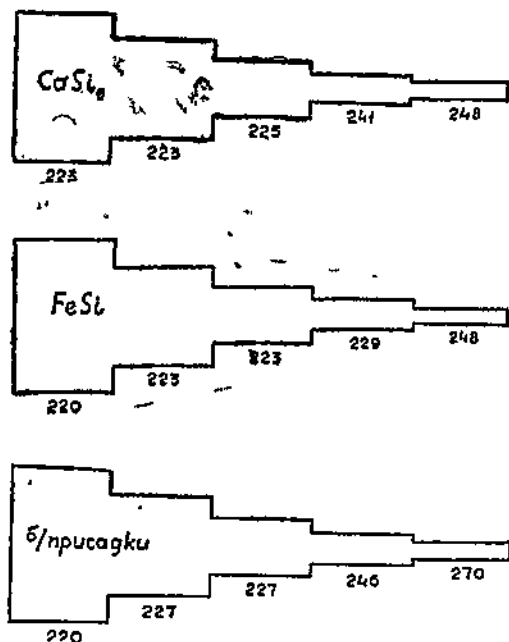


Рис. 8. Изменение твердости в ступенчатых пробах.

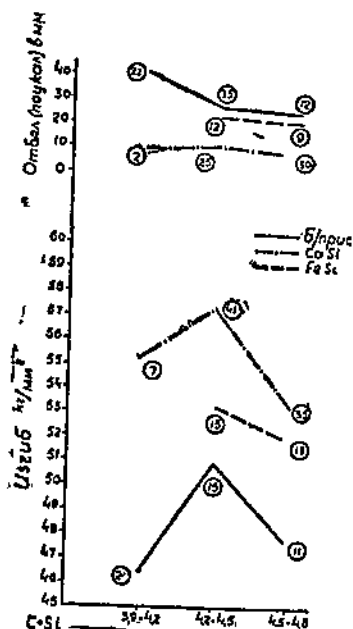


Рис. 9. Склонность к отбелу в сопоставлении с прочностью на изгиб.

кокиль (проба на подкал) у трех типов чугуна (без присадки, с присадкой $CaSi_2$, с присадкой $FeSi$).

Из рис. 9 видно, что наибольшее снижение отбела замечается у чугунов с наименьшим суммарным содержанием углерода и кремния, модифицированных силикокальцием. При совмещении на одной диаграмме данных об отбеле и показателей прочности на изгиб, как это сделано на рис. 9, становятся весьма наглядными достоинства метода модифицирования, делающего возможным использование наиболее прочных чугунов с низкой суммой $C + Si$ без опасения отбелов.

Обработка всех образцов (точение, строжка, сверление, фрезерование) проводилась в механической мастерской ЭНИМС при таких же режимах, какие обычно применяются для нормального чугуна I класса. Следует отметить, что образцы модифицированного чугуна хорошо обрабатывались даже при твердости, равной 260 единицам H_v , в то время как образцы из немодифицированного чугуна при такой же твердости имели следы отбела и показывали худшую обрабатываемость (вплоть до полной потери обрабатываемости).

Для определения жидкотекучести заливалась спираль Кери, формуемая в стержнях. Разницы в величине жидкотекучести между немодифицированным и модифицированным чугуном не было выявлено; как в том, так и в другом случаях длина заполненной металлом части спирали составляла 300—400 мм. При заливке проб во время экспериментальных плавов, а также при заливке проб и станин во

время производственной плавки модифицированный жидкий чугун показал достаточно хорошую заполняемость форм, не отличавшуюся от свойств обычного чугуна I класса (ОСТ 2062).

7. Испытания экспериментальных деталей

В конце настоящей работы было проведено несколько испытаний, показавших высокие эксплуатационные свойства модифицированного чугуна; эти испытания носили по необходимости предварительный характер, но все же дают достаточно оснований для проверки уже в чисто производственных условиях и на большой серии деталей преимущества применения модифицированного чугуна и позволяют также поставить вопрос о применении его в качестве заменителя стали и бронзы.

Сравнительные испытания шестерен из модифицированного чугуна и из стали проводились при участии бюро зуборезных станков ЭНИМС на стэнде (рис. 10), работающем по замкнутому циклу.

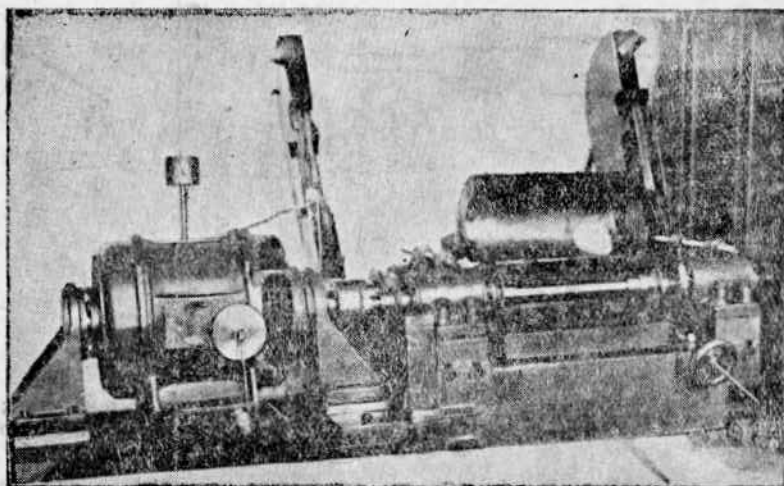


Рис. 10. Стэнд для испытания шестерен.

Принятая схема стэнда обеспечивала большую точность измерений к. п. д. и требовала незначительного расхода энергии. На стэнде одновременно испытывались 4 шестерни с числом $z=50$ и модулем $m=3$ при ширине зуба в 10 мм (рис. 11); обработка зубцов велась на зубодолбежном станке. Условия работы шестерен были более жесткими, чем это нормально имеет место в станках¹. Испытания проводились на шестернях из модифицированного присадкой 0.7% CaSi_2 чугуна ($C=2.6\%$, $Si=2.0\%$; $Mn=1.1\%$, $P=0.24\%$, $S=0.10\%$, $H_B=226-241$, структура — мелкопластинчатый перлит плюс фосфидная эвтектика плюс графит V—VI класса по М. Н) и нормализованной стали 1050 ($C=0.54\%$, $Mn=0.66\%$, $Cr=0.17\%$, $H_B=207-217$; структура — перлит плюс 3—4% феррита) в однородных парах и в сочетании друг с другом.

На основании измерений износа и произведенных подсчетов бюро зуборезных станков дало следующее заключение: „Модифицированный чугун может служить заменителем сырой или улучшенной стали в зубчатых передачах станков“. К. п. д. при чугунных шестернях равнялся 0.98 (без смазки 0.95).

¹ Окружная скорость (11.8 м/сек) в 3—4 раза выше нормальной, удельная нагрузка (9.3—15.4 кг/мм²) на 60—70% выше нормальной и пр.

Сравнительные испытания модифицированного чугуна (того же химического состава, структуры и твердости, что и для шестерен) и бронзы АМПКО (состава: 86.2%Cu, 10.2%Al и 3.3%Fe, $H_B = 137-149$) проводились на дисках к гидроприводам (рис. 12).

Испытания проводились в цехе гидроприводов завода „Станкоконструкция“ и в лаборатории гидроприводов ЭНИМС.

Испытания дисков в цехе гидроприводов проводились на насосе гидропривода с мотором в 3 KWA при 960 об/мин; давление равнялось 18—20 ат; смазка — масло веретенное 3. Насос работал около 200 час, без каких-либо недостатков; температура масла за все время испытаний не превышала 60—70°. Износа по торцу дисков не было обнаружено как у модифицированного чугуна, так и у бронзы АМПКО. Износ по отверстию диска составлял 0.017—0.015—0.013 мм у бронзы АМПКО и соответственно 0.015—0.010 мм у модифицированного чугуна.

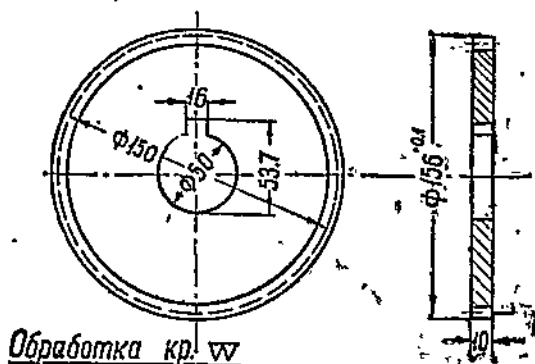


Рис. 11. Эскиз шестерни стэнда для испытания цилиндрических зубчатых колес.

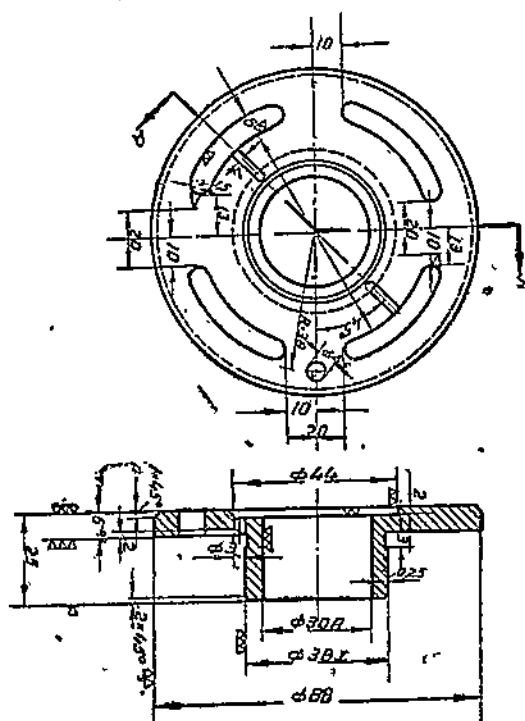


Рис. 12. Диск насоса У471-20.

На серийном насосе У/471/20 в лаборатории гидроприводов ЭНИМС производились испытания дисков из модифицированного чугуна в течение 150 час. под давлением 60 ат. Сравнительные замеры износа и изменения к. п. д. насоса, произведенные до начала и после окончания работы чугунных дисков и дисков из бронзы АМПКО, показывают (рис. 13), что при работе насоса на дисках из модифицированного чугуна результаты получаются даже несколько лучше, но во всяком случае не хуже, чем при работе на бронзовых дисках. Крайне незначительное нарушение размеров (в 0.005—0.01 мм) после 150 час. работы неприработанных дисков должно рассматриваться как неизбежная приработка, устраняющая недостатки макроконтакта трущейся пары.

Эти результаты дают основание к тому, чтобы перейти к опытному внедрению взамен бронзы АМПКО модифицированного чугуна на серии насосов непосредственно в производственных условиях.

Для более полного сравнения модифицированного чугуна с обычным чугуном I класса (ОСТ 2062) в заключение работы была прове-

Денá плавкá в чистó производственных условиях на вагранке производительностью 8 т/час. При этом были залиты образцы, характеристики которых в основном совпадали с ранее полученными в экспериментальных плавках. Кроме того, были залиты 3 станины револьверного станка 136. Как показывали данные испытаний, станины из модифицированного чугуна, несмотря на большое содержание кремния, отличаются несколько более высокой и равномерной твердостью, что находится в соответствии с результатами испытаний ступенчатых проб.

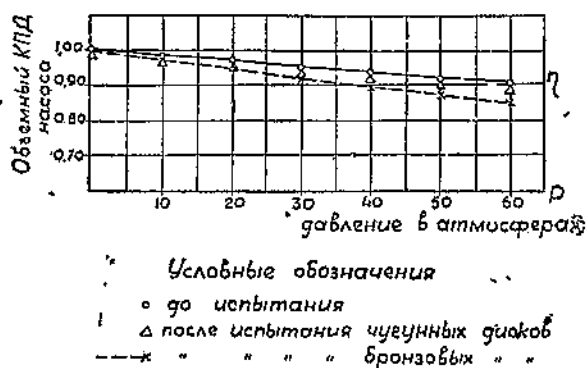


Рис. 13. Объемный КПД насоса У471 — 20 при работе с чугунными и бронзовыми дисками.

8. Выводы о целесообразности области применения модифицированного чугуна в станкостроении

Настоящая работа показала, что чугун, модифицированный присадкой силикокальция, а также (в несколько меньшей степени) высокопроцентного ферросилиция, обладает при прочих равных условиях более высокой прочностью¹ и износостойкостью, чем обычный перлитный чугун, при удовлетворительных технологических свойствах. Важнейшим достоинством модифицированного чугуна мы считаем его меньшую чувствительность к скорости охлаждения; это свойство позволяет применять весьма стойкие малоуглеродистые и малокремнистые чугуны на сложном литье с разной толщиной стенки, не опасаясь отбела в тонких сечениях.

Все сказанное позволяет рекомендовать модифицированный чугун для ответственного станочного литья — станин, барабанов автоматов, патронов токарных станков и т. п. Высокие эксплуатационные свойства модифицированного чугуна дают возможность применять его в качестве заменителя бронзы (например, на дисках гидроприводов и т. п.) и стали (например, на шестернях, шпинделях сложной конфигурации и т. п.); в отношении шестерен следует в особенности ожидать максимальных выгод от применения модифицированного чугуна на больших шестернях, ранее изготавливавшихся из стали. Несомненных выгод можно ожидать от применения модифицированного чугуна на различных штампах.

Термообработка модифицированного чугуна может значительно расширить дальнейшие области его применения.

9. Практические указания по проведению процесса модифицирования

Проделанная экспериментальная работа, а также данные, собранные одним из авторов при непосредственном ознакомлении с практикой михэнайт-процесса в США, дают основание для следующих указаний по проведению модифицирования чугуна в производственных условиях.

Процесс модифицирования предъявляет серьезные требования технологии плавки. Плавка должна вестись на выпуск как можно более горячего чугуна (с температурой не ниже 1380—1400°). С этой точки зрения следует предпочесть работу на вагранках без

¹ При испытании на изгиб, разрыв, ударную вязкость и пр.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
117	9 снизу	$\sim 50\%$	не менее 50%

Машинописные рукописи

копильников. Следует тщательно и во время спускать шлак, не допуская его попадания в струю металла. Рекомендуется работать на шихтах с содержанием стали 20—25% или выше.

Прежде чем перейти на производство модифицированного чугуна, нужно проверить, достаточно ли производительность вентилятора для обеспечения подачи 120—130 м³/мин. воздуха на 1 м² сечения вагранки, оснастить вагранку манометром, прибором для измерения количества подаваемого воздуха и пирометром. Только наладив все участки плавильного хозяйства, вплоть до мерной цепи для замера высоты холостой колоши, и убедившись в том, что вагранка может давать горячий чугун, равномерный по химическому составу, следует приступать к освоению процесса модифицирования; в противном случае попытка легко может привести к неудаче.

Наиболее прочный чугун, пригодный для заливки разностенного ответственного литья с минимальной толщиной стенки 12—15 мм, может быть получен при выпуске из вагранки чугуна с содержанием С 2.7—2.9%, Si 1.1—1.3, с тем чтобы в результате присадки модификатора содержание кремния повысилось до 1.4—1.5%.

Применение модифицированного чугуна целесообразнее начинать с отливок, допускающих заливку таким чугуном. Метод модифицирования дает возможность перевода отливок на чугун с меньшим содержанием С и Si%, т. е. перевод их в высший класс прочности и износостойкости, например, из II в I класс литья (ОСТ 2062).

Модифицированный чугун указанного выше химического состава может иметь следующие показатели прочности: $K_{изг} = 55—65$ кг/мм²; $K_{разр} = 30—35$ кг/мм² при склонности к отбелу значительно меньшей, чем у немодифицированного чугуна аналогичного химического состава, и при одновременном повышении износостойкости.

Наилучшие результаты получаются при применении в качестве модификатора силикокальция с содержанием Ca 30%, Si 55—60% и Fe 5%. При больших содержаниях Fe состав силикокальция обычно крайне неравномерен. В этом случае рекомендуем тщательное перемешивание дробленного $CaSi_2$ для получения одинаковых химических анализов при взятии пробы в разных местах тары.

Если содержание Ca в $CaSi_2$ составляет ~25—30%, то количество присадки можно рассчитать, исходя из заданного содержания кремния в отливке, которое у модифицированного чугуна ниже на 0.2—0.4%, чем у немодифицированного, из содержания кремния в чугуне, подлежащем модифицированию, и из содержания кремния в силикокальции, учитывая, что ~70% кремния модификатора переходит в чугун.

Для чугуна с химическим составом, указанным выше, при содержании кремния в $CaSi_2$ 60%, следует его присаживать в количестве ~0.5%. При обнаружении структурносвободного цементита в микроструктуре модифицированного чугуна следует крайне осторожно несколько повышать дозу присадки. В период наладки необходимо периодически брать пробу на химический анализ из струи металла до присадки и из ковша после присадки для контроля усваиваемости модификатора металлом.

При отсутствии силикокальция можно вести модифицирование чугуна ферросилицием с содержанием кремния ~50%. Дозу присадки можно рассчитать аналогично изложенному выше для силикокальция.

Для приведенного выше химического анализа чугуна это составит ~0.7% FeSi. Ферросилиций дает менее надежное действие, поэтому следует ориентироваться на получение несколько пониженных показателей прочности при повышенной склонности к отбелу (рис. 9).

Дробление присадки должно производиться до зерна диаметром 2—3 мм (помол 10 меш.). При таком дроблении присадка равномернее усваивается металлом, и меньше сказывается колебание в темпе-

ратуре выпускаемого металла. После дробления CaSi_2 необходимо отсеять образующуюся пыль, так как при присадке в струю металла на жолоб эта пыль преждевременно сгорает от действия горячих газов, и, таким образом, в металл попадает количество присадки несколько меньше расчетного.

Наилучшим способом, обеспечивающим наиболее равномерную подачу присадки в наиболее горячий чугун, является присадка модификаторов в струю на жолоб. Удобнее всего над осевой линией жолоба недалеко от его конца установить воронку с таким отверстием, чтобы за время наполнения ковша данной емкости успело сыпаться необходимое количество присадки, засыпаемой сразу из ведра в эту воронку после открытия летки вагранки. При этом вагранщик освобождается от тяжелой работы по медленной сыпке присадки над струей жидкого чугуна. Можно также давать присадку заранее развешенными пакетами непосредственно в ковш, после начала его наполнения, с обязательным последующим перемешиванием металла. Вообще замечено, что чем дольше присадка соприкасалась с жидким металлом, не усваиваясь им, тем слабее эффект модифицирования; поэтому при обнаружении неусвоившейся присадки на поверхности металла необходимо немедленно перемешать металл.

После дачи присадки чугун выдерживается под шлаком в течение ~2 мин., затем шлак тщательно счищается.

Графитизирующее действие присадки с течением времени ослабевает. Для ковша заданной емкости необходимо практически установить предел допустимой выдержки жидкого металла. Для этого надо, после наполнения ковша и систики шлака, через каждые 2 мин. заливать пробу на подкал (на кокиль) или клин (см. описание и фото клина в журн. „Литейное дело“ № 8 за 1937 г., стр. 12). Таким образом можно установить, с какого времени отбел начинает заметно увеличиваться. В применявшихся нами малых ковшах емкостью на 70 кг заметное увеличение объема началось уже через 6—8 мин. после наполнения ковша.

Модифицирование не улучшает заметным образом жидкотекучесть и усадочность чугуна. Поэтому при переходе на чугун с меньшим содержанием суммы $\text{C} + \text{Si}$ необходимо учесть понижение жидкотекучести, соответственно увеличив сечение питателей; заливку следует вести при более высоких (~на 30—60°) температурах; предусмотреть дополнительное питание металлом или установку кокилей холодильников в местах возможного образования усадочных раковин. Заливку следует вести с „передачей“ металла.

Контроль действия модификатора по ходу плавки осуществляется заливкой пробы на подкал (заливаемой в стержне на кокиль) или заливкой клина точно так же после систики шлака. При повышенных против нормального отбелах пробы следует дать дополнительную небольшую присадку модификаторов в ковш.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мильман В. С. Литейное дело, VII, 1938.
2. Розенберг Е. М. Литейное дело, I, 1938.
3. Григорьев И. С. Литейное дело, IX, 1939 и Ващенко К. И. (см. наст. сборник).
4. Салтыков С. А. Сельхозмашина, № 11, 1938. Головань Н. А. и Евтухов Н. Л. Литейное дело, V, 1940.
5. Половинкин П. И. Литейное дело, I, 1940 (аннотация).
6. Храповский Э. Я. Сельхозмашина, 1939.
7. Розенберг Е. М. Известия ОН АН СССР, 10, 1938.
8. Розенберг Е. М. Вестник металлпромышленности, 7, 1939.
9. Розенберг Е. М. Сборник „Трение и износ в машинах“ под ред. акад. Е. А. Чудакова.

П. Н. БИДУЛЯ

(Московский институт стали)

К ТЕОРИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНА

Определения и признаки модифицирования

Модифицированием силумина было названо получение мелкокристаллической структуры и повышение прочности при помощи обработки жидкого сплава добавками в ковш. В Англии в 1936 г. доктор Мэри Гейлер¹ предложила обработку чугуна добавками в ковш называть модифицированием, по аналогии с силумином.

Систематическими опытами доказано, что изменения свойств отливки (удельного веса, твердости и прочности) и изменения структурных составляющих (первичного цементита, перлита и феррита), формы и распределения графитовых отложений подчиняются вполне определенным положениям модифицирования.

Основные положения модифицирования

Положение первое. Всякая отливка из серого чугуна имеет неодинаковые твердость, плотность и металлографическую структуру в различных своих частях. Модифицирование жидкого чугуна выравнивает это различие.

Положение второе. Внесение в ковш стывающего горячего чугуна твердых добавок, имеющих раскислительный характер, уменьшает разность твердости и плотности по сравнению с исходным немодифицированным чугуном, а при внесении в ковш окалины или ржавого скрапа в шихту или после короткой, например, полуминутной, продувки чугуна в ковше струей кислорода, различие в твердости, плотности и структуре данной чугунной отливки увеличивается.

Таким образом, модифицирование чугуна при помощи веществ-раскислителей уменьшает, а при помощи веществ-окислителей увеличивает различие в твердости, плотности и в структуре тонких и толстых мест, наружного и центрального слоев, а потому первое может быть названо модифицированием положительным, а второе, в противоположность первому, модифицированием отрицательным.

Положение третье. Чем богаче ферросплав модификатором, тем меньшее его количество, внесенное в ковш, вызывает одинаковую положительную модификацию.

¹ Journal of the Iron and Steel Institute. II, 1936,

Например, пусть для одинаковой степени уменьшения твердости тонких место отливки требуется 0.2% 90%-ного ферросилиция. Действие получается то же, если взамен взять 40%-ный ферросилиций, но в количестве обратно пропорциональном концентрации ведущего элемента раскислителя, т. е. $\frac{0.2 \times 90}{40} = 0.45\%$ от веса жидкого чугуна.

Положение четвертое. Для положительного модифицирования можно пользоваться только такими элементами-раскислителями, упругость диссоциации окислов которых при температурах жидкого чугуна (1340—1500°) меньше диссоциации закиси железа.

Положение пятое. Из элементов-раскислителей, которые применяются в металлургии и оказывают модифицирующее действие на структуру и свойства чугуна, можно составить ряд элементов по убывающей способности к положительному модифицированию: кальций — магний — алюминий — титан — кремний — марганец — цирконий — цинк — фосфор.

Иными словами, модифицирующее действие элемента-раскислителя пропорционально не только концентрации его в ферросплаве, но и пропорционально разности упругости диссоциации окисла элемента-раскислителя и закиси железа.

Положение шестое. Положительное модифицирование чугуна любого химического состава, независимо от его положения на диаграмме состояний, прямо пропорционально количеству растворенной закиси железа в жидком сплаве.

Доказательства указанных положений приводятся ниже и основаны на лабораторных и полувзаводских опытах в количестве более 1200, проведенных в Институте стали в 1935—1940 гг. и на некоторых заводах.

Краткое описание опытных работ автора по модификации чугуна

Влияние окружающей среды на образование и распад структурных составляющих чугуна сказывается на нем гораздо скорее, чем на других технических сплавах, например, стали, бронзе и других литейных материалах. Известно, что отливку из обыкновенного серого чугуна можно получить с самыми разнообразными механическими свойствами — твердостью и прочностью. Стоит только разлить чугун в форму, облицованную сырой или сухой формовочной смесью, или в форму металлическую, и отливки из одинакового чугуна будут иметь разные физические свойства, дадут различную структуру. Иногда отливки дают отбел тонкого места или выступающих углов, наружные утяжины, напоминающие собой то трещину во входящих углах, то большую наружную газовую раковину и, наконец, различную прочность и твердость в зависимости от того, откуда была взята проба. Большого внимания заслуживает и газонасыщенность чугуна, которая иногда приводит к газовым раковинам, имеющим гладкие стенки. Аномалии этого рода зависят не только от химического состава чугуна, но и от других, менее явных факторов, вытекающих из металлургической практики и основанных на законах физической химии.

Изменение структуры и свойств чугуна при помощи добавок в ковш

После внесения в ковш с жидким чугуном некоторых металлов и ферросплавов изменяется ход кристаллизации при затвердевании данного сплава. Была установлено, что вносимые добавками изменения связаны с изменениями структурных составляющих твердого

сплава, с изменениями его физических свойств—удельного веса, плотности в различных частях сечения отливки, твердости и, наконец, прочности. Но явления, замеченные в сплавах, неодинаковы и более сложны, чем этого можно было ожидать.

Отличия изменений зависят, в первую очередь, от металлургических свойств веществ, добавляемых в ковш. Хотя англичане (Пирс, Морган, Норбюри и др.) называют всякие изменения от внесенных добавок в ковш прививками (Inoculation), подразумевая под этим названием внесение дополнительных центров кристаллизации и графитизации. Однако можно легко убедиться в том, что одни добавки действуют в одном, другие в другом направлении, а третьи и вовсе не действуют или влияние их остается почти незаметным.

В отливках с разной толщиной стенки твердость в центре поперечного сечения следует известному закону—чем тоньше сечение, тем выше твердость. В некоторых случаях, в зависимости от химического состава чугуна, тонкие сечения отбеливаются. Если по абсциссе отложить толщину сечения отливки (рис. 1), а по ординате

твердость по Бринеллю, то обыкновенный чугун образует кривую 2 изменения твердости в зависимости от толщины в пределах от 5 до 100 мм², тогда как после внесения в ковш десятых долей 40% ферросилиция, ферромарганца, силикокальция, силикоциркония, силикотитана, алюминия или магния твердость тонких сечений уменьшается, а толстых увеличивается (кривая 3). Если же внести в ковш десятые доли процента кузнечной окалины или продуть чугун техническим кислородом в ковше всего в течение полуминуты, или вести плавку с большим избытком дутья, или, наконец, вести плавку в вагранке на ржавом скрапе в шихте, то распределение твердости чугуна окажется совсем иным, чем во всех предыдущих случаях (кривая 1).

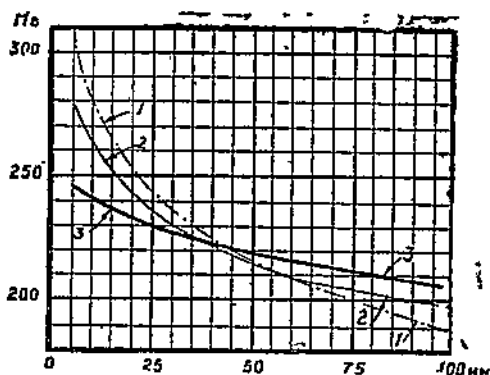


Рис. 1 Изменение твердости сечений отливки разной толщины в зависимости от окисленности чугуна.

Таким образом, распределение твердости под влиянием различных условий плавки или после обработки чугуна добавками в ковш меняется. Отсюда следует, что, подбирая соответственно добавку, способную раскислять чугун, как это принято в производстве стали, мы способствуем тому, что твердость тонких частей отливки уменьшается, а при соблюдении некоторых условий отбел отливки в тонких местах может исчезнуть бесследно, а в толстом месте твердость увеличивается. Точное изучение этого последнего явления в сотнях образцов показывает увеличение удельного веса чугуна образцов, вырезанных из центра сечения в виде параллелепипеда, на 0.1—0.3 г/см³, а макро- и микроскопическое исследование дает неизменное исчезновение точечной рыхлости, видимой простым глазом.

Видимо, явления, производимые раскислителями в виде ферросплавов, а также алюминием, магнием (последний взрывонебезопасен) или литием (опыты Пивоварского), надо отделить от явлений, про-

¹ Е. Пивоварский опубликовал подобную работу, сделанную одновременно с автором. Beiträge zur Frage des Einflusses von Pfannenzusätzen auf die Eigenschaften von Gusseisen. Die Gusserel, № 2, 1940 и № 3 1940. Ср. с нашей работой [6].

изводимых в чугуна добавками - окислителями в виде окалины, ржавого скрапа в шихте или кислорода.

Действие добавок в смысле преобразований структурных составляющих чугуна подобно модификации алюминиевых сплавов натрием или фтористыми солями, но отличается от нее своими особенностями. В тонких сечениях исчезает структурно-свободный цементит, если добавки в ковш имели характер раскислителей, а чугун имел до обработки химический состав, отвечающий полю *IIa* (рис. 2) диа-

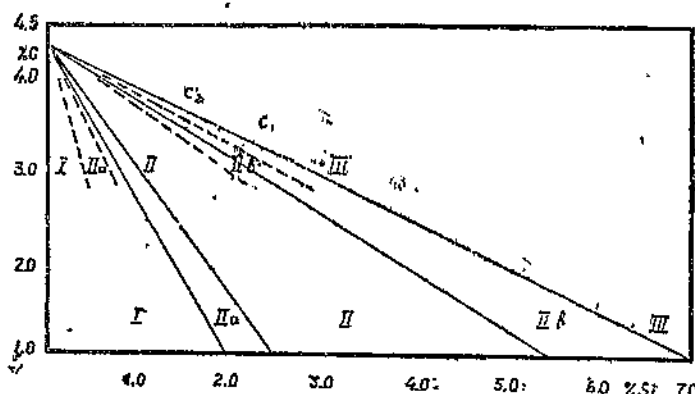


Рис. 2. Изменение структуры чугуна и положения ее на диаграмме Маурера.

граммы Маурера. Раскислительное преобразование структуры чугуна поля *II* диаграммы Маурера передвигает структуру влево. Если структура соответствует точке поля *III*, например C_1 (рис. 2) чугуна, то после обработки чугуна раскислительными добавками в ковше точка C_1 может остаться на месте, но структура модифицированного чугуна содержать свободного феррита не будет, т. е. окажется в поле *II*, соответствующем чисто перлитовому чугуна. Поля диаграммы Маурера при помощи раскислительных добавок в ковш как бы передвигаются влево, как указано пунктирными линиями. В соответствии с этими перемещениями полей следует изменять и состав шихты, например, содержание кремния в шихте для модифицируемого чугуна следует понизить на величину от 0.3 до 0.4%, а затем при помощи добавок в ковш вернуть 0.2% кремния в сплав.

Допустим, что для получения перлитного чугуна в отливке диаметром 30 мм при 3% углерода должно быть кремния 1.1% (в шихте — 1.22%).

При модифицировании кремния в шихте должно быть на 0.4% меньше, т. е. $1.22\% - 0.4\% = 0.82\%$ (в отливке 0.75%). Содержание кремния нужно увеличить на 0.20%. В среднем, угар кремния при даче в ковш составляет 20% от вносимого. Следовательно, всего в ковш надо добавить $\frac{0.20}{0.80} = 0.25\%$ кремния или, в пересчете на 40%

ферросилиций, $\frac{0.25}{0.40} = 0.6\%$ от веса чугуна.

В обыкновенном чугуна с содержанием углерода 3.1%, кремния около 0.90%, марганца 0.90%, фосфора 0.22% и серы 0.10% твердость в толстом сечении слитка диаметром 150 мм на расстоянии 100 мм от низа (рис. 3) распределяется неодинаково. Тонкая линия относится к металлу без раскисления и составлена по среднему итогу измерений темплетов от 17 слитков. После внесения в ковш 0.4% ферросилиция с 46% кремния твердость стала более равномерной. Характерно, что твердость центральной части несколько увеличилась благодаря

более плотному строению чугуна в этом месте, а твердость слоя, лежащего на глубине 20—40 см от поверхности, уменьшилась. Твердость корки осталась без изменений, так как на нее, видимо, оказала главное воздействие окружающая атмосфера газов полости литейной формы. После продувки чугуна в ковше кислородом твердость, следуя закону отрицательной модификации, снова распределилась иначе (пунктирная линия на рис. 3). Корка отливки и наружный слой до некоторой глубины оказались тверже, а середина мягче обыкновенного чугуна. Измерения твердости относятся к чугунам указанного выше состава и полученного в одинаковых условиях со слитками из обыкновенного чугуна. Пунктирная кривая выведена по среднему исчислению результатов измерения темплетов от шести слитков. Поверхность отливок содержит свободный феррит и твердость ее ниже средней.

Опыты, как указано, протекали по двум направлениям — при окислении чугуна кислородом и при внесении в ковш раскислителей или при раскислении чугуна.

Обыкновенный чугун занимает среднее положение между окисленным и раскисленным металлом, но по своим свойствам — по структуре и распределению твердости — он ближе подходит к окисленному чугуну. Это иначе и быть не может, так как плавка в вагранке происходит в условиях непосредственного соприкосновения капель металла с воздухом, с окислительными газами плавильной зоны. По нашим наблюдениям, сделанным в многочисленных плавках заводов А, Б и В и в лаборатории Института стали, можно установить, что действие раскислителей на чугун в направлении положительной модификации тем эффективнее, чем меньше был расход кокса и больше напряженность подачи дутья, чем меньше углерода и кремния в чугуне, чем больше в нем марганца, хрома, никеля, меди и молибдена.

Эффект раскисления и преобразования структуры, т. е. уничтожение отбела, изменение твердости и плотности, тем больше, чем больше был окислен перед этим чугун. В плавках завода В, в котором по установленной необходимости вести сильное науглероживание чугуна расход кокса на рабочую колошу составлял 40%, а в шлаке присутствовало 0.99% FeO и 0.32% Fe₂O₃, чугун собирался в копыльнике, не будучи окисленным.

Дача раскислителей в ковш в этом случае не оказала никакого действия, а модификации произойти не могло. Наоборот, чугун того же состава, но переплавленный в вагранке завода Б, дал укрупнение графита, твердость изменилась и стала равномерной. Расход кокса в этой вагранке — 14%, копыльник подогревался нефтью, а шлак содержал 6.70% FeO и 1.45% Fe₂O₃. Повторные опыты дали те же результаты.

Из сделанных опытов необходимо сделать вывод, что понятие об окисленной или раскисленной стали вполне приложимо и к чугунам какого угодно химического состава и что суждение о степени

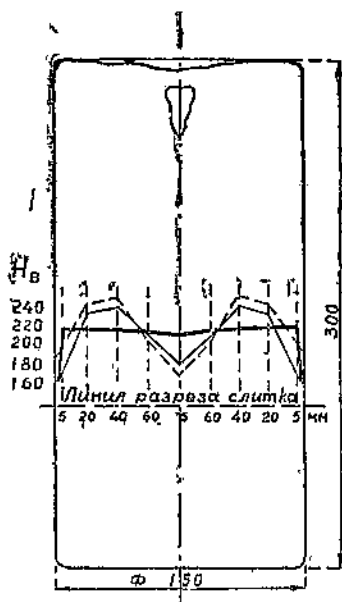


Рис. 3. Изменение твердости в сечении слитка диаметром 150×300 мм после раскисления и модифицирования чугуна. Тонкая кривая — раскисленный, а толстая — раскисленный чугун, продутый кислородом.

окисленности или раскисленности чугуна должно быть основано на количественном определении окислов железа в шлаке и в металле.

Явления модификации чугуна нельзя рассматривать изолированно от металлургической природы явлений, предшествовавших модификации. Например, если бы исключить влияние растворенной в чугуне закиси железа, а в чугуне, содержащем хром, кроме того, и закиси хрома, то мы ничем не могли бы объяснить совершенно противоположных процессов, которые наблюдались при короткой продувке чугуна или после присадки в ковш ферромарганца, т. е. явлений положительной или отрицательной модификации.

Английские исследователи Норбюри и Морган [10] получили после присадки силикотитана и продувки чугуна током CO_2 мелкозернистую структуру, а после продувки водородом крупнозернистую. Но объяснение ими этих преобразований влиянием жидких неметаллических включений явно неудовлетворительно, так как нельзя не учесть влияния закиси железа, растворенной в металле, где ее в одном случае больше, а в другом меньше [11].

В нашем прежнем исследовании мы доказали, что дачей в ковш добавок, различно реагирующих с закисью железа в чугуне, можно парализовать так называемые наследственные свойства чугуна (повторяемость структуры и, в особенности, формы, величины и распределения графитовых выделений) и получить резкое изменение структуры.

Эти явления служат доказательством природы всякой модификации чугуна как нового состояния обычных структурных составляющих, содержащих в твердом растворе газы и неметаллические включения (водород, окись углерода, азот, закись железа, марганца, хрома, двуокиси кремния и титана и другие химические соединения, а также сульфиды, нитриды и гидриды) сначала в δ -железе, а потом и в твердом γ -железе.

Указанные растворы газов при охлаждении могут стать насыщенными, тогда образуются микропузырьки, которые делают чугун растущим, как и сталь, что было замечено в опытах при сильно графитистой и газонасыщенной плавке заэвтектического чугуна. После добавки алюминия от 0.05 до 0.5% по периферии поперечного сечения отливки получают подкорковые газовые раковины (рис. 4).



Рис. 4. Вид газовой раковины на рабочей поверхности поршневого кольца.

Количество выделенных газов этого чугуна было определено специально сконструированным прибором (рис. 5) и оказалось равным 20.5 л из 25 кг чугуна.

Растворы неметаллических включений, например, сульфидов и нитридов, относятся к разряду насыщенных. При затвердевании чугуна идет выпадение из растворов этих соединений. Но растворы окислов далеки от состояния насыщения. Они сохраняются в твердом чугуне и дают уловимые количества при электролизе образца, например, с помощью так называемого иодинового способа Скотта [12]. Анализы

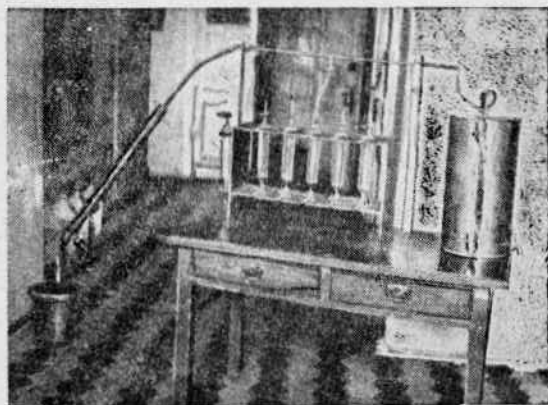


Рис. 5. Аппарат для отбора проб газов из замерзающего чугуна.

их, сделанные нами в Институте стали, дают пределы содержания закиси железа в раскисленном чугуне от 0.001 до 0.01%, а в окисленном до 0.04%, закиси марганца соответственно от 0.0007 до 0.003%.

Вместе с тем, чтобы направить модификацию чугуна по заранее избранному направлению, например, для получения более однородной структуры толстых и тонких сечений отливок с любой толщиной стенок, при получении так называемого квазиизотропного чугуна, отливок, работающих под давлением воздуха, пара, аммиака и других газов, отливок с закаленной поверхностью или отливок с заданной величиной графитовых выделений и т. д., следует строжайше соблюдать следующие правила.

1. Чугун квазиизотропный для паровозных цилиндров, цилиндров дизелей, аммиачных компрессоров, маслот для поршневых колец, чугунных вагонных центров без закаленной поверхности, корпусов насосов для жидкого топлива и штампов для стеклянных изделий может быть получен из шихты: 1) состоящей только из чугунов, 2) с присадкой стали или 3) с добавкой в шихту халиловского или елизаветинского доменных чугунов. Но во всех трех случаях чугун до модифицирования должен иметь структуру пестрого чугуна, отвечающего полю *IIa* диаграммы Маурера, а после внесения в ковш одного из раскислителей—ферросилиция, ферромарганца, силикокальция или силикотитана в количестве от 0.2 до 0.6%—чугун должен соответствовать полю *II* диаграммы Маурера.

2. Плавка чугуна в вагранке должна сопровождаться более интенсивной подачей дутья—не менее 120—150 м³/м² в минуту и расходом кокса не более 12—13% от веса металла в колоше с расходом известняка от 20 до 30% от веса кокса.

3. Температура чугуна при выпуске в ковш должна быть не ниже 1320°.

4. Для более полного использования элементов-раскислителей (марганца, кремния, кальция или титана) вносимые в ковш ферросплавы не должны быть пылеватыми и иметь среднюю величину зерна от 0.5 до 5 мм в поперечнике. С этой же целью лучше всего вносить до-

бавки в струю на жолобе или на поверхность жидкого чугуна в ковше при наполнении. В малые ручные ковши добавки вносятся тут же после их наполнения, а в большие—под конец, за 3—4 мин. до разливки по формам.

5. Нормальная положительная модификация чугуна получается при помощи добавок, имеющих характер раскислителей, которые при соблюдении предыдущих четырех условий способствуют вытеснению свободного цементита из сплава, уменьшают отбел углов и тонких мест, дают равномерное выделение пластинок графита, равномерную величину зерен перлита и отсутствие каплеобразных и точечных выделений свободного феррита в тонких сечениях.

6. Добавки в ковш кузнечной окалины от углеродистой стали или, что все равно, плавка на ржавом или горелом скрапе, приводит к отрицательной модификации, т. е. к повышенной степени отбела углов и тонких мест, к наружным утяжинам в местах перехода от толстых к тонким местам отливки, к образованию точечной рыхлости у тепловых центров отливки, к образованию течи во время гидравлической пробы и другим дефектам.

7. Внесение раскислителей, например, бедного ферросилиция или зеркального чугуна, не в ковш, а вместе с шихтой не дает положительной модификации чугуна, подобно тому как внесение в ванну мартеновской печи этих ферросплавов в начале плавки дает только более высокий угар элементов-раскислителей, переводит их в шлак и частично увеличивает содержание введенных элементов в сплаве, т. е., другими словами, приводит к простому легированию чугуна кремнием и марганцем. Чтобы уничтожить отбел, сделать чугун более однородным и плотным и более прочным, износостойчивым и антикоррозийным, добавки надо вводить перед заливкой форм, подобно тому как раскислители вводятся в ванну мартеновской печи: перед выпуском плавки в струю на жолобе или в ковш после выпуска.

8. Обыкновенный чугун, выпущенный из вагранки, следует рассматривать как металл нераскисленный, подобный рослой или кипящей стали, но с менее резко выраженными характерными свойствами последней, а процесс плавки в вагранке есть процесс, подобный начальному периоду бессемерования, что вполне доказывается составом шлака вагранки и в особенности на основании определений в нем закиси и окиси железа. Сильно железистый губкоподобный, шлак из вагранки содержит закиси железа до 12—16%, имеет черный цвет и получается в конце плавки при интенсивной подаче воздуха и пониженном уровне засыпки, а чугун дает отбеленные и трещиноватые отливки, характерные для окисленного чугуна.

После внесения в ковш добавок, в чугуне, видимо, происходит образование новых молекул в количествах, способных перестроить форму первых кристаллов, выпадающих из раствора при охлаждении. Избирательное затвердевание наиболее тугоплавких веществ имеет самое главное значение, так как от формы самых первых кристаллитов зависит форма остальных структурных составных частей чугуна. Окислы кремния, марганца, алюминия, кальция и других раскислителей, появившихся в достаточном количестве за счет восстановления закиси железа, могут образовать с остатками ее ряд тугоплавких частиц, имеющих характер шлаковых соединений. Одни из них успевают всплыть и присоединиться к шлаку, собирающемуся на поверхности металла, а другие, оставаясь в чугуне, обращаются в зародыши будущих кристаллов γ -железа в доэвтектическом чугуне или зародышей графитовых, спелеобразных листочков или зародышей кристаллов первичного цементита в заэвтектическом чугуне. Главное влияние, которое могут оказать тугоплавкие зародыши, зависит от

температуры перехода этих дисперсных частичек из жидкого в твердое состояние или от степени их тугоплавкости. Чем раньше эти частицы обратятся в твердый центр, тем раньше на границе твердое тело — жидкость начнется рост первичных кристаллов γ -железа доэвтектического или графита и цементита заэвтектического чугунов. Форма первичных кристаллов, т. е. отношение длины к ширине и толщине, становится подчиненной функцией физико-химических свойств зародыша. Величина же первичных кристаллов есть функция скорости кристаллизации и зависит от времени, которое предоставлено условиями замерзания и которое ограничено температурами ликвидуса и солидуса. Составляющие эвтектической жидкости вымерзают из раствора после того, как окончится выпадение из раствора γ -железа доэвтектического, графита или цементита заэвтектического чугунов. Например, графит, выделенный эвтектикой вблизи эвтектической температуры, откладывается на поверхности первичных кристаллов γ -железа доэвтектического чугуна и по форме своих выделений он соподчинен форме ранее образовавшихся твердых первичных кристаллов γ -железа (рис. 6). Пластинки графита доэвтектического чугуна образуются из глобулярных вначале графитовых частичек, смешанных, повидимому, с более дисперсными твердыми частицами силикатов, нитридов и сульфидов и других менее тугоплавких соединений, которые не могли стать зародышами первичных кристаллов γ -железа, более тугоплавких. Междендритное пространство при эвтектической температуре заполнено еще маточной жидкостью весьма сложного состава и включает в свой комплекс успевшие выделиться газы из раствора в виде микропузырьков (рис. 7), а также и неметаллические соединения, кото-



Рис. 6. Расположение глобул графита между ветвями кристаллов гамма-железа.

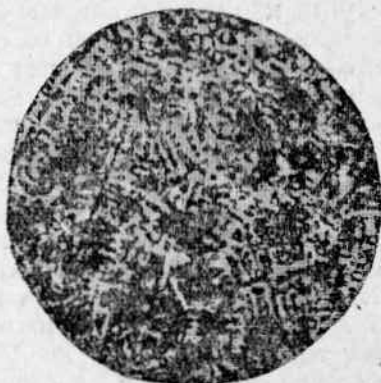


Рис. 7. Вид точечной рыхлоты газонасыщенного чугуна; ув. 500х.

рые уже никакого влияния на первичную структуру чугуна оказать не могут.

Прослеженный в сотнях опытов механизм положительной модификации, основанной на раскислении, приводит к образованию более крупных первичных кристаллов γ -железа и к более крупным пластинкам графита вследствие образования более тугоплавких зародышей и вследствие более раннего начала действительной кристаллизации первичных кристаллов γ -железа. Присутствие в чугуне большого количества закиси железа при плавках на ржавом ломе или искусственно внесенной в ковш в виде окалины дает всегда более мелкий графит при прочих равных условиях охлаждения и более мелкие дендриты γ -железа, так как при отрицательной модификации закись железа способствует появлению более легкоплавких соединений типа шлаковых частиц, которые задерживают начало кристаллизации и

увеличивают степень переохлаждения раствора. Присутствие в окисленном чугуна закиси железа после внесения в ковш окислы понижает растворимость водорода и окиси углерода; они застревают в эвтектической жидкости и по правилам ликвации собираются в виде точечной рыхлости в тепловых центрах отливки из обычного окисленного и немодифицированного чугуна.

Раскисление прежде окисленного чугуна сопровождается вытеснением остатка растворенных газов на поверхность, что можно видеть простым глазом, наблюдая игру чугуна в ковше, а сплав замерзает более компактно и не дает почти никакой точечной рыхлости.

Внесение раскислителей в ковш со слабоокисленным чугуном, но насыщенным газами, не освобождает чугун от газов, и газовые раковины застревают в отливке с равномерным распределением их во всей толще застывшего сплава. Это явление обязано тому, что при отсутствии достаточного количества растворенной закиси железа в чугуна растворимость водорода и окиси углерода повышена, а раскислители повлечь на нее могут только в сторону увеличения растворимости. Видимо, для получения нормального плотного чугуна при помощи положительной модификации требуется вести плавку в вагранке с нормальной степенью окисления, так как плавка чугуна в восстановительной атмосфере не может дать хорошего металла, если до того тем или иным способом из него не были удалены восстановительные газы.

Если водород в опытах Норбюри, Моргана и других дает неизменно крупную структуру, то такой чугун отличается от модифицированного чугуна на основе раскисления большей газонасыщенностью в твердом состоянии и меньшей механической прочностью.

Чугун нормально окисленный в вагранке, например, при неизменном наличии в шихте своего обратного скрапа, дает до известного предела, определяемого содержанием серы в металле, наивысшую прочность и однородность. Но подобный чугун, при некотором понижении в нем кремния и раскисления в ковше при помощи ферросилиция и других ферросплавов, дает прочность и однородность еще более высокую вследствие модификации, которую мы назвали положительной. Так, например, при модифицировании чугуна 0.4% 45%-ного ферросилиция металл имел временное сопротивление разрыву свыше 37 кг/мм² при химическом составе: С 3.01%, Si 1.52%, Mn 1.41%, P 0.41% и S 0.08%.

Образцы диаметром 5 мм были вырезаны непосредственно из отливки толщиной 15 мм. Твердость чугуна 241 кг/мм². Излом серый. Структура — графит и сорбитообразный перлит. Свободного цемента или феррита нет. Чугун никакой термической обработке не подвергался.

Увеличение прочности под влиянием положительной модификации, основанной на раскислении, наблюдается в чугунах самого различного происхождения и было подробно описано в специальном исследовании, проведенном по поручению Главного управления металлургической промышленности (ГУМП) Народного комиссариата черной металлургии (НКЧМ) в 1937 г. В большинстве случаев обычный серый чугун с содержанием углерода 3.3—3.6%, кремния 1.6—2.2%, марганца 0.6—0.9%, фосфора 0.25—0.60% и серы 0.05—0.10% в результате модификации при помощи добавок в ковш силикокальция, силикотитана, ферросилиция или ферромарганца давал прирост прочности в 20% против исходного немодифицированного чугуна.

В работе, сделанной по поручению бюро „Чугунлегир“ ГУМП НКЧМ, чугун, составленный из халиловского или елизаветинского чугунов, дал сравнительно небольшое увеличение прочности в сравнении с немодифицированным хромоникелевым чугуном, но, что надо

отметить особо, под влиянием модифицирований в легированном чугуна отбел исчезает так же, как и в обыкновенном чугуна, и это дает возможность при прочих равных условиях получить в отливках с толщиной стенки в 40—60 мм серый излом, несмотря на наличие 3% хрома, тогда как отливки той же толщины, но без модифицирования, дают излом пестрый с белой каймой.

В нескольких заводских плавках, проведенных на шихте из стального лома 35%, своих отходов 20%, елизаветинского чугуна 30% и липецкого чугуна 15%, нами был присажен ферромolibден, содержащий $C=0.05\%$, $Si=0.99\%$ и $Mo=51\%$ в количестве 0.4% и 40%-ный ферросилиций в количестве 0.4%. При этом получилось усвоение чугуном молибдена как легирующей добавки в 90—95%, а угар кремния в ковше составил 20%. Образец чугуна в литом виде дал сопротивление разрыву 52 кг/мм², а твердость по Бринеллю 246.

Заклучение и выводы

Чугун при выплавке в доменной печи и при переплавке в вагранке от соприкосновения в жидком виде с окислительными печными газами и шлаком, содержащим закись и окись железа, попадает в ковш в несколько окисленном виде.

Чем больше окислов железа в печном шлаке, тем больше закиси железа попадает в раствор в жидком металле. Вместе с другими окислами, например, MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др., растворенная закись железа оказывает весьма существенное влияние на ход первичной кристаллизации чугуна. Чем больше окислен чугун, например, металл, полученный на горелом скрапе или с весьма большой *напряженностью* дутья в вагранке, тем тверже наружный слой чугунной отливки и тем менее плотны средние слои отливки, тем сильнее проявляется отбел тонких мест отливки, тем больше в них свободного цементита. Центр утолщений отливок окисленного чугуна содержит тем больше точечной рыхлости и имеет тем меньший удельный вес, чем больше был окислен чугун за время плавки в вагранке. Отливки из окисленного чугуна имеют наибольшую разность в твердости, т. е. твердость у литника, в центральном слое или под прибылью меньше, а у выпора, в тонких местах и в наружном слое больше.

Так как эта закономерность весьма точно повторялась в сотнях опытов, то первые два положения надо считать доказанными. Наибольшая неоднородность твердости наблюдается в отливках из гематитового чугуна, а наименьшая в отливках из чугуна, содержащего 0.4—0.5% фосфора. При помощи внесения в ковш силикокальция, алюминия, силикотитана, ферросилиция или ферромарганца, но при соблюдении правил, указанных ранее, разность в твердости указанных физических элементов отливки уменьшается; этими опытами также доказано второе положение. Доказательством от противного этого же положения служат опыты с короткой продвкой чугуна в ковше кислородом или при помощи обработки чугуна кузнечной окалиной, в результате чего почти не происходит угара обычных элементов чугуна, но происходит горение железа (отрицательная модификация). Эффект получается противоположным, т. е. отбел тонких сечений возрастает, а твердость центра вследствие выделения микропузырьков и плотность чугуна уменьшаются.

Положения третье, четвертое и пятое доказаны в опытах автора, проведенных и доложенных ранее.

Опыты по определению химического состава неметаллических включений чугуна по методу Скотта явились доказательством положения шестого.

Остается пока-что один нерешенный вопрос, тесно связанный с

темой доклада, — вопрос о влиянии природы газов, растворенных в чугунах и выделяющихся из него при затвердевании. Первые опыты, связанные с количественным и качественным определением природы газов, дают возможность сделать некоторые выводы. Чугун, содержащий восстановительные газы CO , H_2 и CH_4 , затвердевает с весьма интенсивным их выделением, но газы полностью выделиться не успевают и образуют в отливке газовые раковины с гладкими стенками.

При получении плотных отливок, чтобы окислить газы плавильной зоны и сделать чугун несколько окисленным с целью понижения растворимости в нем метана и водорода, надо стремиться к наименьшему расходу кокса, но к более интенсивной подаче дутья, а раскисление вести в ковше. Температура чугуна при выпуске из вагранки не должна быть ниже 1360° .

Последовательность, с которой должен происходить процесс получения модифицированного чугуна, состоит из отдельных операций:

1) плавка чугуна по режиму, который дает в колошниковых газах высокое отношение $\text{CO}_2:\text{CO}$, в шлаке содержание высокое FeO более 4—6%, при химическом составе конечного металла, соответствующего полю *IIa* диаграммы Маурера;

2) раскисление чугуна в ковше, а не в вагранке, при температуре не ниже 1360° , что приводит металл к положительной модификации, сопровождающейся получением однородного металла с укрупненным графитом, но с весьма равномерным отложением его выделений и с сорбитообразным перлитом, и, наконец, металла, не имеющего точечной рыхлости в центре утолщений и отбела тонких сечений. Полное отсутствие отбела поверхности и углов отливки дает возможность при обточке или строжке, как показала практика завода им. Фрунзе, ускорить обработку на станках почти вдвое без порчи режущего инструмента.

Положительная модификация чугуна дает более плотный и более прочный металл, что делает его способным к тонкой полировке до зеркального блеска и обеспечивает получение точных штампов, имеющих износостойкость, превышающую в несколько раз обыкновенный чугун.

По части общих выводов, основанных на исполненных и оконченных исследованиях как в лабораторной, так и в заводской обстановке, мы пришли к следующим положениям.

1. Чугун, переплавляемый в вагранке, окисляется, в результате чего в нем имеется большее или меньшее количество растворенной закиси железа, исчисляемой в количестве до 0.05%, а в иных случаях и больше, и определяемой электролизом по методу Скотта.

2. Растворенная закись железа способствует, с одной стороны, стабилизации цементита в наружном слое массивных отливок или в углах и тонких частях тонкостенных отливок, что в свою очередь приводит к резкому различию структуры тонких и толстых частей или наружного и центрального слоев утолщенной части отливок, т. е. чугун затвердевает неоднородным.

3. Обработка чугуна десятими долями процента ферросплава, например ферросилиция, силикокальция или ферромарганца, способствует восстановлению части закиси железа и вытеснению ее из раствора в виде шлакообразных дисперсных частиц, что дает более однородный или более квазинизотропный чугун с почти одинаковой твердостью сечений разной толщины и с почти одинаковым удельным весом.

4. Короткая продувка чугуна в ковше кислородом или обработка его окислительными веществами, например, кузнечной окалиной, приводит к противоположному эффекту — к получению чугуна с отбелом

тонких сечений и к точечной рыхлости, т. е. к металлу с весьма резко выраженной неоднородной структурой, понижающей прочность.

5. Раскисление чугуна вызывает положительную, а окисление в ковше отрицательную модификацию или преобразование исходной структуры, что объясняется исключительно химическим влиянием закиси железа, растворимой в жидком чугуне и остающейся в твердом растворе в аустените, а при полном остывании чугуна — в силикоферрите. В раскисленном чугуне раствор содержит закиси железа меньше, но вне раствора ее больше.

При этом вне раствора появляется дополнительное количество твердых дисперсных тугоплавких частиц, которые в первые же моменты начала затвердевания сплава служат центрами кристаллизации смешанных кристаллов γ -железа доэвтектического чугуна или центрами кристаллизации графита или первичного цемента заэвтектического чугуна. Как первый, так и второй чугуны затвердевают с меньшей степенью переохлаждения, и первичная кристаллизация оказывается более крупнозернистой.

В результате положительной модификации, основанной на раскислении, графит получается более крупным, а перлит — сорбитообразным.

Увеличение прочности при положительной модификации, видимо, происходит как следствие более равномерного выделения графита и как следствие более плотного строения чугуна, лишенного междендритных газовых раковин.

6. Окисление чугуна способствует отрицательному преобразованию, или модификации структуры благодаря наличию увеличенного количества закиси железа в растворе и более легкоплавким дисперсным шлакообразным частицам. Окисленный сплав по этой причине затвердевает с переохлаждением и дает более мелкокристаллическую структуру с неравномерными выделениями графита и отложениями газовых микропузырьков в местах отливки, стынувших последними. Чугун оказывается более твердым в наружном слое, что затрудняет его обработку резцами, и менее плотным в центральном слое, что дает течь на пробе и износ в эксплуатации и понижение прочности.

7. Газовый и шлаковый режимы плавки в вагранке имеют огромное, решающее значение на подготовку кристаллизации чугуна; как тот, так и другой, подлежат дальнейшему изучению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бидуля П. Влияние добавок титана на литейные и механические свойства чугуна. Неопубликованный отчет о работе. Моск. ин-т стали им. И. В. Сталина 1936.
2. Федоров П. С. Влияние режима работы доменной печи на механические качества литейного чугуна. XII сборник. Труды Моск. ин-та стали, Оборонгиз, 1938.
3. Бидуля П. Н. Литейные и механические качества чугуна Новолипецкого завода после переплавки в вагранке. Неопубликованный отчет Моск. ин-та стали, 1937.
4. Бидуля П. Н. Получение чугуна полуторной прочности при помощи обработки его присадками. Неопубл. отчет Моск. ин-та стали, 1938.
5. Бидуля П. Н. Модификация и раскисление серого чугуна. Доклад на Второй Всесоюзной конференции литейщиков 1938 г. (см. Труды конференции, Москва, 1940).
6. Бидуля П. Н. Раскисление чугуна. Диссертация, МИС, 1938.
7. Бидуля П. Н. Раскисление и модификация чугуна. Сборник XVIII, Тр. Моск. ин-та стали, Оборонгиз, 1940.
8. Бидуля П. Н. Получение стойких изложниц для качественных сталей при помощи обработки ферросплавами. Неопубл. отчет о работе чл.-и. части Ин-та стали, 1939. Дипломная работа студента П. И. Голицына.
9. Бидуля П. Н. Повышение прочности халиловского высокохромистого чугуна при помощи силикокальция и других твердых присадок. Отчет по теме № 460 Моск. ин-та стали, 1939.
10. Бидуля П. Н. Получение чугуна полуторной прочности при помощи обработки присадками, МИС, 1938.
11. Scott T. W. Extraction of Oxide Inclusions in High Carbon Iron-Electrolytic Jodine Method, Metals and Alloys, 1938.

К. БУНИН

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЕРЫХ ЧУГУНОВ

(Основные положения доклада)

Современные способы улучшения чугуна, использующие модифицирование, в конечном счете основаны на вмешательстве в процессы кристаллизации. Основным процессом, определяющим структуру и свойства чугуна, является эвтектический распад. В зависимости от условий, в которых он происходит, могут быть получены белые, полувинчатые и серые чугуны с разным характером графита.

Изыскание новых и усовершенствование уже известных методов получения высококачественных чугунов требует, ясных и правильных представлений о механике и кинетике эвтектического процесса в чугунах. В настоящем докладе и излагаются результаты работы предпринятой в этом направлении.

1. О графите белых чугунов

Технические структурно белые чугуны, как правило, содержат графит, выявляемый при химическом анализе. Количество этого графита не зависит от скорости охлаждения и выдержки жидкого чугуна. Не зависит оно также и от исходной структуры чугуна. Увеличение перегрева понижает содержание этого графита, причем действие перегрева обратимо и выдержка при низких температурах устраняет эффект предварительного перегрева.

Количество графита в белых чугунах тесно связано с их составом. Увеличение содержания углерода и кремния повышает количество графита, а увеличение содержания марганца и серы понижает его.

Графит белых чугунов отражает строение жидких чугунов и характеризует их склонность к образованию зародышей графита. Источником графита белых чугунов является статистическая неоднородность жидкого чугуна. Размеры этой неоднородности иллюстрируются рис. 1—4.

2. Механизм кристаллизации серых чугунов

Изучение кристаллизации методом закалки показывает, что образование графита в серых чугунах происходит непосредственно при эвтектической температуре в момент эвтектического превращения.

Последовательные этапы развития эвтектического превращения показаны на рис. 5 и 6 для эвтектического и доэвтектического чугунов. Моменты закалки показаны на рис. 7.

Продуктами превращения являются аустенито-графитовые агрегаты, чаще всего в форме сферолитов. Рост их начинается из центров и происходит путем одновременной кристаллизации аустенита

и графита, причем последний несколько опережает при своем росте аустенит, в силу чего конец кристалла графита остается в соприкосновении с жидким раствором, что обуславливает своеобразие

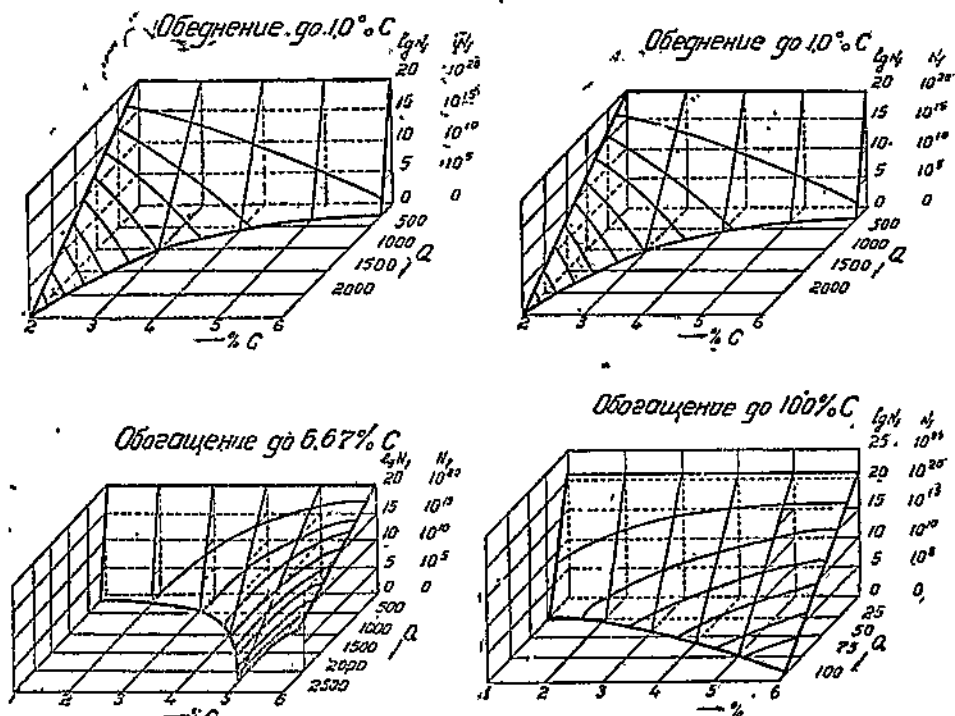


Рис. 1—4. %C—содержание углерода в жидком чугуна; Q—размер участка (выраженный числом атомов), имеющего искаженную концентрацию углерода, показанную сверху каждой диаграммы; N_j —число участков с искаженной концентрацией в 1 см³ жидкого чугуна.

формы кристаллов графита. Схематически рост аустенито-графитовых агрегатов показан на рис. 8.

Необходимо различать диаграмму равновесия и диаграмму возможного поведения Fe—C сплавов. Значение линий и областей первой должно определяться наблюдающимся взаимодействием фаз в условиях равновесия и должно быть согласовано с правилом фаз. На основании имевшихся и полученных автором опытных данных с достаточной определенностью устанавливается, что диаграмма равновесия Fe—C сплавов есть диаграмма с одинарными графитными линиями.

Диаграмма же с цементитными линиями является диаграммой возможного поведения Fe—C сплавов в условиях недостигающегося равновесия. Эта диаграмма удобна для практического анализа превращений в низкоуглеродистых сплавах, но она неудобна для высокоуглеродистых сплавов, особенно тогда, когда рассматриваются высокотемпературные процессы, при которых даже в практических условиях легко достигаются условия равновесия.

Диаграмма с двойными линиями одинаково удобна для анализа превращений как в высокоуглеродистых, так и в низкоуглеродистых сплавах.

Кристаллизация графита в серых чугунах при малых скоростях охлаждения происходит без предварительного образования кристаллов цементита. Процесс диссоциации молекул цементита, в форме которых основная часть углерода, вероятно, находится в жидком³ чугуна, совершается в момент эвтектического распада путем после-

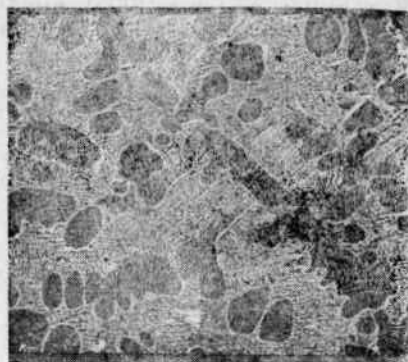
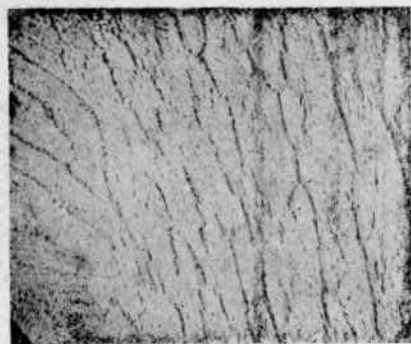


Рис. 5-а и 6-а. Закалка в момент а. Эвтектическая кристаллизация до закалки не начиналась. В условиях закатки жидкость перешла в тонкий ледобурит; ув. 100х.

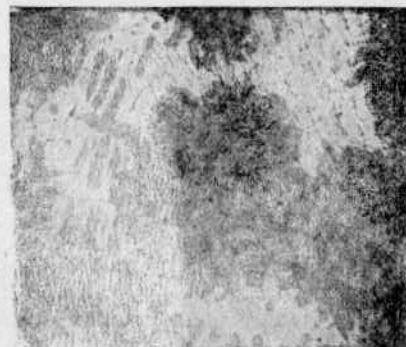
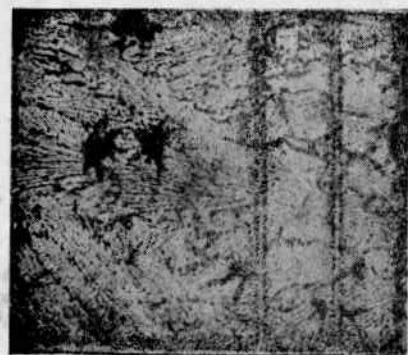


Рис. 5-б и 6-б. Закалка в момент б. В жидкости зародились аустенито-графитовые агрегаты. Основная часть сплава в момент закалки была жидкой и перешла в тонкий ледобурит; ув. 100х.

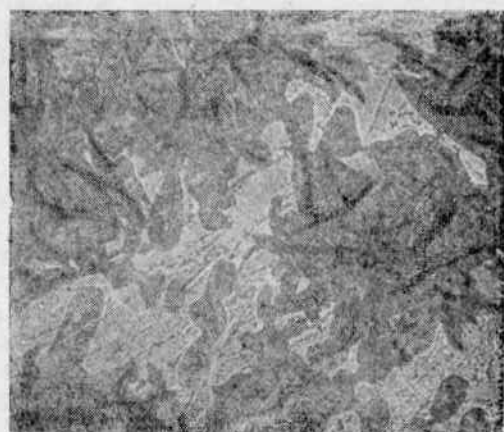


Рис. 5-в и 6-в. Закалка в момент в. До закалки происходил рост графито-аустенитовых колоний. Количество жидкости, переходящей при закалке в тонкий ледобурит, значительно уменьшилось; ув. 100х.

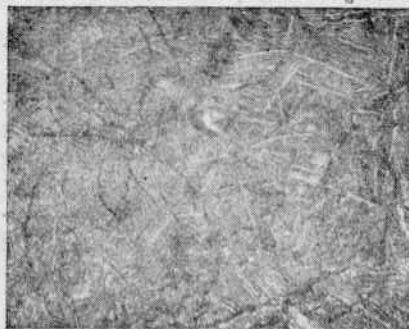


Рис. 5-2 и 6-2. Закалка в момент 2. Вся жидкость испытала эвтектический распад до за-
калки. Продуктом распада был графит-аустенит, 101х.

довательной, постепенной диссоциации молекул цементита в жидком чугуна в порядке восстановления нарушающейся при выделении графита степени диссоциации.

Такие представления хорошо согласуются с опытными данными и удовлетворяют правилу фаз.

В условиях повышенных скоростей охлаждения, в которых скорость эвтектической кристаллизации превышает скорость диссоциации молекул цементита в жидком чугуна, происходит образование кристаллического цементита, судьба которого определяется условиями дальнейшего охлаждения и составом чугуна.

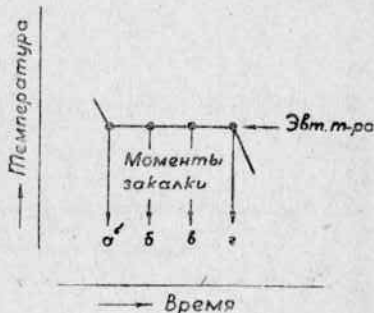


Рис. 7. Кривая охлаждения, схематически показывающая моменты за-
калки.

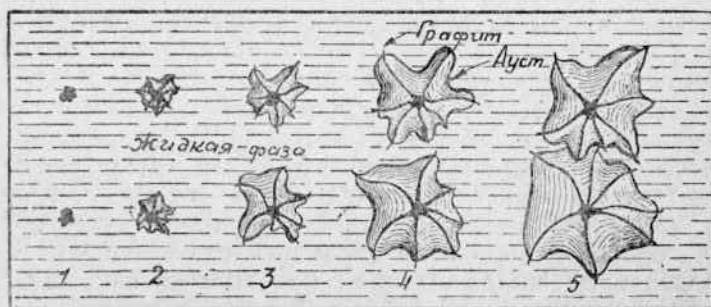


Рис. 8. Схема образования аустенито-графитовых агрегатов при кристаллизации серых чугунов.

3. Кинетика кристаллизации серых чугунов

Кинетика эвтектической кристаллизации серых чугунов удовлетворительно излагается теорией Миркина-Колмогорова и Johnson-Mehl. На основании анализа полученных результатов предлагаются кривые зарождения и роста эвтектических колоний, показанные на рис. 9. Скорость зарождения резко увеличивается и достигает максимума при той скорости охлаждения, при которой начинают появляться первые следы отбела. При дальнейшем увеличении скорости охлаждения, ведущем к усилению отбеливания, скорость зарождения умень-

шается и становится равной нулю при получении структурно белых чугунов.

Скорость роста аустенито-графитовых колоний постепенно уменьшается с увеличением скорости охлаждения.

Термический анализ показывает, что увеличение скорости охлаждения понижает температуры эвтектического распада в чугунах. При промежуточных скоростях охлаждения, когда возникают половинчатые структуры, наблюдается разрыв функции, связывающей температуру эвтектического превращения и скорость охлаждения. Эта связь показана на рис. 10. В области промежуточных скоростей охлаждения

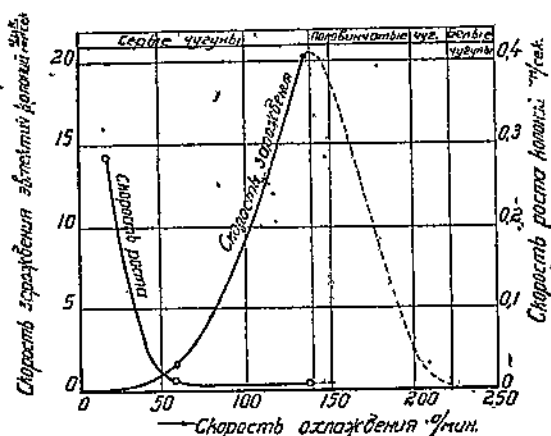


Рис. 9. Кривые кристаллизации чугуна.

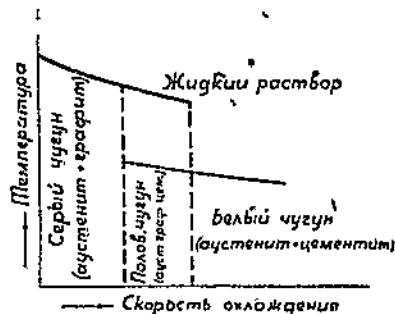


Рис. 10. Диаграммы влияния скорости охлаждения на температуру эвтектического распада в чугунах.

показанная диаграмма предусматривает сосуществование двух эвтектических процессов, из которых один приводит к получению аустенито-графитных, а другой — аустенито-цементитных агрегатов. Данная диаграмма, отражая соотношение между скоростями процессов диссоциации молекул цементита и эвтектической кристаллизации, хорошо описывает поведение чугуна при затвердевании в разных условиях охлаждения. Скорость охлаждения имеет основное влияние на кристаллизационные параметры эвтектического превращения в чугунах. Существенное влияние на эти параметры имеют также химический состав чугуна, термическая обработка жидкого чугуна, естественная и искусственная замутненность жидкого чугуна. Успехи в улучшении серого чугуна путем обработки его в жидком состоянии малыми присадками модификаторов показывают как сильно могут быть изменены указанные параметры. В связи с этим ближайшей задачей металловедов необходимо считать детальное изучение тех изменений в процессах кристаллизации чугуна, которые вызываются модификацией.

Ю. А. НЕХЕНДЗИ и Н. Г. ГИРШОВИЧ (ЛИИ)

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИНОКУЛЯЦИИ И МОДИФИКАЦИИ ЧУГУНА И СТАЛИ

(Расширенные тезисы)

1. Первичная кристаллизация и графитизация чугуна и стали зависят от двух основных факторов: количества центров кристаллизации и скорости их роста. Поэтому все пути воздействия на первичную кристаллизацию и графитизацию, а следовательно, и на свойства чугуна, сводятся к воздействию на эти два параметра.

2. В качестве кристаллизационных центров при первичной кристаллизации служат как самопроизвольные, так и имеющиеся органические и чужеродные зародыши. Изменение первых возможно переохлаждением, изменение вторых возможно специальным введением зародышей либо их уничтожением. И, наконец, третий путь воздействия на характер кристаллизации—это изменение скорости роста кристаллов, которое возможно осуществить либо переохлаждением, либо изменением скорости диффузии и величины поверхностного натяжения растущего зерна.

3. Ввиду существующей путаницы в терминологии предлагается изменению количества зародышей введением дополнительных центров кристаллизации называть *инокуляцией*, а изменение скорости роста путем создания поверхностноактивных пленок *модификацией*.

4. Общая результирующая изменения самопроизвольных зародышей, вынужденных зародышей и скорости роста может быть такой, что дополнительное введение или уничтожение центров (инокуляция) может оказаться либо размельчающим, либо укрупняющим кристаллизацию фактором. Модификация же во всех случаях имеет своим следствием размельчение структуры.

5. Применяемые в настоящее время инокуляторы и модификаторы для чугуна и стали весьма разнообразны. Исследования кафедры „литейное производство“ ЛИИ показали, что силикокальций, если он надлежащего качества, обладает преимуществами в качестве примеси для чугуна. В противном случае он не только не лучше, но часто даже хуже других присадок, в частности ферросилиция. Для стали инокуляторами являются алюминий, титан, ванадий и азот (для хромистых сталей), силикокальций является инокулятором и модификатором.

6. Создание дополнительных центров при введении силикокальция, ферросилиция, алюминия и др. связано с процессом раскисления, вследствие чего наличие окислов в металле имеет влияние на результаты присадки. Создание дополнительных центров при введении титана и ванадия связано с образованием тугоплавких карбидов их, а азота с

образованием нитридов хрома. Кроме того, возможно образование дополнительных центров сульфидами алюминия.

7. Так как образуемые чужеродные зародыши имеют возможность коагулировать и всплывать, удаляясь в шлак, то присадка в шихту или длительная выдержка после присадки в ковш уменьшают или даже уничтожают действие присадки.

8. Результаты инокуляции сильно связаны с перегревом металла; от величины перегрева зависит положительное или отрицательное влияние присадок на ход кристаллизации.

9. Действие инокуляторов обычно тем интенсивнее, чем меньше содержание углерода в чугуне. Для каждого состава металла и каждого инокулятора существует какая-то оптимальная величина присадки, обеспечивающая наилучшие свойства. Действие инокуляторов для стали зависит от некоторого оптимального содержания окислов и серы (для алюминия), углерода (для титана и ванадия) и хрома (для азота).

10. С увеличением содержания углерода в чугуне, как показали работы в ЛИИ, не только уменьшается интенсивность действия инокуляторов (возможно, по причине уменьшения кислорода в чугуне и увеличения частичек графита), но и сглаживается разница в их действии. Как показали работы в ЛИИ, с увеличением количества титана и азота увеличивается действие инокуляторов в стали; влияние алюминия на углеродистую и никелевую сталь не проявляется при низком содержании серы и кислорода. Влияние силикокальция на сталь весьма эффективно и, по всей вероятности, должно рассматриваться как инокулирующее и модифицирующее.

11. При плавке в вагранке, вследствие сравнительно малого перегрева, присадка инокуляторов и графитизаторов в большом количестве может дать неуверенные и пестрые результаты. По крайней мере, в результате исследований в ЛИИ остановились на применении малоуглеродистого (2,8%) и сравнительно высококремнистого чугуна (~1,6%) с последующей присадкой в ковш небольшого количества силикокальция или ферросилиция.

12. Метод инокуляции и модификации является очень важным, с практической стороны осуществляющим наиболее простым способом воздействие на кристаллизацию и получение высококачественных отливок из стали и чугуна. Однако, ни механизм этого воздействия, ни его оптимальные практические условия еще в полной мере не выяснены. Задачей ближайших исследований является изучение теории и практики этого практически важного способа получения качественных отливок.

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ТЕОРИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНА

Еще в 1886 г. Гетье предложил применять добавки ферросилиция в шихту, причем было замечено, что добавки его к жидкому чугуну в ковше дают более плотные отливки с повышением механических свойств на $\sim 15\%$. На возможность раскисления чугуна ферросилицием давно указывал также Молденке. К 1900 г. накопился уже некоторый практический материал о присадках в ковш, в связи с чем Вюст подразделял их на 2 группы: а) механически действующие — свинец, цинк, олово (по мнению Вюста, дающие такой же эффект, как и перемешивание чугуна перед разливкой) и б) химически действующие присадки — алюминий, натрий, магний. Гейленкирхен включает в число рассматриваемых присадок также кальций и ванадий. Кальций рассматривается им не только как раскислитель, его добавка удаляет из жидкого металла растворенный водород путем образования ацетилена, выделяющегося из чугуна. Реакция протекает до полного удаления водорода или до постепенного окисления самого кальция. Если одновременно присаживать также и алюминий для раскисления, то, по мнению Гейленкирхена, такой метод в большей степени, чем какой-либо иной, может освободить чугун от растворенных в нем окислов и газов.

Хотя прямые доказательства выделения ацетилена при добавке кальция к жидкому чугуну отсутствуют, косвенным доказательством можно считать запах ацетилена, явственно ощущаемый при добавке к чугуно силикокальция. Пивоварский, однако, указывает, что запах технического ацетилена обусловлен примесями к ацетилену фосфористого водорода и сероводорода. Эти газы образуются из фосфида и сульфида кальция, которые получают в качестве примесей при изготовлении карбида кальция и также разлагаются влагой. Так как карбид кальция служит обычно сырьем при производстве силикокальция и, следовательно, в последнем также могут содержаться примеси фосфидов и сульфидов кальция, то это объяснение Пивоварского является также вероятным. Как видно из изложенного, отдельные теоретические и практические работы по модифицированию различными присадками относятся еще к концу прошлого века. Модифицирование же ферросилицием уже довольно давно известно практикам¹.

¹ Кросби и Герциг (Foundry № 1, 1938, стр. 28) пишут: „Как известно многим металлургам и литейщикам, добавки кремния к жидкому чугуно часто дают улучшение структуры и свойств чугуна большие, чем этого можно было бы ожидать, судя только по количеству добавляемого кремния. Некоторые литейщики, базируясь на опытных данных, выработали практическое правило, что добавка кремния в ковш почти в 3 раза эффективнее, чем эквивалентное количество кремния, введенного в металл за счет шихтовки“.

Тем не менее переломным моментом в истории модифицирования чугуна следует считать разработку американским металлургом Августом Михэном „михэнайт-процесса“. Здесь мы имеем использование принципа модифицирования для создания технически разработанного метода, дающего возможность получения надежных, устойчиво воспроизводимых результатов [35].

Основные патенты А. Михэна относятся к 1922, 1924, 1928 гг. Согласно взглядам Михэна, изложенным им только в патентах, сущность изобретения сводится к добавлению к жидкому чугуну в струю металла, при его выпуске, или в ковш реагента (металл щелочно-земельной группы или его силицид, предпочтительно силикокальций), выполняющего функции раскислителя, графитизатора и дегазатора.

По Михэну, графитизирующее действие оказывает та часть вводимого в чугун кальция, которая остается в избытке после нейтрализации всех элементов или соединений (окислов), способных вступить с ним в реакцию. Так как количество таких элементов и соединений может варьировать в жидком чугуне, то необходимое для графитизации количество кальция будет также меняться. Неоднократно подчеркивается, что силикокальций должен иметь минимальное содержание железа, так как только такой силикокальций может быть получен весьма однородным по составу и, следовательно, может обеспечить точную регулировку степени графитизации исходного чугуна, т. е. обеспечить однородную структуру модифицированного чугуна.

Получаемые по михэнайт-процессу чугуны высших сортов имеют сопротивление разрыву до 35—42 кг/мм², сопротивление изгибу до 65 кг/мм² при хорошей обрабатываемости и отсутствии отбелов в отливках с минимальной толщиной сечения ≈ 10 мм. Сорта михэнайта, обеспечивающие серый излом в более тонких сечениях отливки, имеют несколько пониженные показатели прочности.

Смоллей [5] утверждает, что при производстве михэнайта „металлургический контроль осуществляется путем разложения избытка карбидов и регулирования структуры остающихся карбидов“. „Основное различие между обыкновенным чугуном и михэнайтом заключается в том, что первый содержит первичный графит, а второй вторичный“. Эта особенность объясняет повышенную вязкость, свойственную михэнайту. Характерной особенностью михэнайта Смоллей считает то, что в нем содержание кремния не приходится держать в таких узких пределах, как это имеет место для обычного перлитного и даже легированного чугунов. По Смоллею [1], кальций воздействует на газовую фазу, не создавая загрязняющих включений в металле. Окисление силикокальция экзотермично и имеет большой тепловой эффект, что способствует некоторому перегреву жидкого чугуна.

Как видно из предыдущего изложения, включающего обзор всех основных опубликованных работ создателей михэнайт-процесса—Михэна и Смоллея, эти последние, детально разработав практическую сторону вопроса, ограничились опубликованием довольно неопределенных, недоказанных утверждений насчет внутреннего механизма модифицирования чугуна.

В числе многочисленных исследований, посвященных модифицированию, следует упомянуть работу Пивоварского [8], хотя и посвященную другой проблеме—причинам влияния перегрева на свойства чугуна, но впервые выдвинувшую предположение о влиянии неметаллических включений в жидком чугуне на характер графитизации. По Пивоварскому, нерастворившиеся в процессе плавления частицы графита из шихтовых материалов образуют при затвердевании жидкого чугуна центры кристаллизации графита. Влияние перегрева на

измельчение графитовых выделений в чугуна объяснялось с этой точки зрения большей степенью растворения графита шихтовых материалов в перегретом жидком металле. Последующие исследования как самого Пивоварского (1933—1934) [9, 10], так и других исследователей, в частности, Норбери и Моргана [11], доказали, что даже сравнительно крупные частицы графита растворяются весьма быстро в жидком чугуна и что, таким образом, приведенное выше объяснение получения различного характера графитовой структуры чугуна несостоятельно.

Было обращено внимание и на другие неметаллические включения. Из работ этого рода в первую очередь можно выделить работу Кейля и сотрудников [6, 7]. Кейль [6] исходит из того факта, что один и тот же (по химическому составу) чугун может затвердевать либо по стабильной, либо по метастабильной системе, в зависимости от наличия в нем неметаллических включений, связанных с характером шихтовых материалов, условиями плавления и перегревом. Из всех имеющихся в жидком чугуна неметаллических включений, по Кейлю, такое значение могут иметь только субмикроскопические включения силикатов, образующие „силикатную муть“. Прямое доказательство наличия и влияния включений этого рода не может быть дано, так как современное состояние аналитической техники не дает возможности достаточно точно определить неметаллический остаток в сплавах железа с повышенным содержанием углерода. Кейль основывает свои утверждения на следующих косвенных доказательствах: 1) предотвращение возможности образования силикатов приводит к метастабильному затвердеванию чугуна (характеризующемуся, по Кейлю, наличием только крупинок графита, образовавшихся при разложении цементита уже в затвердевшем чугуна), 2) создание возможности образования силикатов способствует затвердеванию по стабильной системе, характеризующейся выделениями графита игольчатой формы.

Первое достигалось следующими путями:

а) жидкий чугун, выплавленный из бескремнистой шихты, раскислялся добавками Al, Mn, Mg, Ca, после чего в ванну, не содержащую кислорода, присаживался ферросилиций,

б) жидкий чугун выплавлялся из шихты, не содержавшей кремния, в тигле, не содержавшем кремнекислоты. В обоих случаях силикатная муть не могла образоваться, и затвердевание чугуна происходило по метастабильной системе, несмотря на то, что чугун по своему химическому составу и скорости охлаждения должен был затвердеть как серый.

При добавке же к жидкому чугуна окислы и последующей присадке ферросилиция или при плавке в тиглях, содержащих кремнекислоту, образовывалась силикатная муть, и тот же чугун затвердевал по стабильной системе. При восстановлении силикатов в этом чугуна добавками сильных раскислителей Mg или Ca или при переводе силикатной муты в шлак в результате перегрева, чугун вновь застывал по метастабильной системе. Влияние перегрева сказывается на уменьшении вязкости жидкого металла, что способствовало флотации и всплыванию силикатов. Плавка под сильно основными шлаками также способствует связыванию силикатной муты; этим способом за счет образования более мелких включений графита Кейль достигал повышения сопротивления изгибу на 10—20 кг/мм². Из двух чугунов, одинаковых по химическому анализу, но с различным содержанием силикатной муты, чугун, содержащий меньшее ее количество, обнаруживал (при одинаковых условиях заливки на кокиль) большую глубину отбела. Кейль объясняет явление наследственности у чугунов различием в содержании силикатной муты у доменных чугунов,

которое зависит от состава шлаков доменной плавки. Основным недостатком изложенных взглядов Кейля является отсутствие прямых доказательств существования и влияния силикатной мути (Болтон [12] и др.). Непонятным также является, с точки зрения теории Кейля, несомненный факт графитизирующего влияния добавок кальция, тогда как, по Кейлю, кальций, восстанавливая силикатную мусть, должен способствовать метастабильному затвердеванию чугуна.

Дальнейшее развитие теории о роли неметаллических включений в процессе модифицирования чугуна нашла в работах Норбэри и Моргана [11, 13], предполагающих, что различия в характере графитовой структуры, в том случае, когда они необъяснимы различием в содержании обычно анализируемых элементов, следует приписать различию в природе неметаллических включений. Эти исследователи проводят аналогию между модифицированием силумина и чугуна.

При модифицировании силумина добавкой 0.1% натрия, в периоде затвердевания сплава, натрий осаждается в виде жидких пленок на имеющихся в сплаве твердых включениях Al_2O_3 , покрывает их жидкой оболочкой, чем предотвращает их действие как „зародышей“ „инокуляторов“ при кристаллизации кремния. В результате сплав затвердевает с сильным переохлаждением, вследствие чего включения кремния носят мелкодисперсный характер. При добавлении к жидкому чугуну небольших количеств ~0.2% титана и последующем окислении его пропусканием углекислого газа через жидкий металл имеющиеся в чугуне силикатные включения превращаются в силикатно-титановые включения с гораздо более низкой температурой плавления, чем первые. Допускается, что происходит обволакивание твердых силикатных включений кристаллического характера низкоплавкими пленками титановых окислов.

Таким образом, при температурах выделения графитовой эвтектики (~1140°) отсутствуют твердые неметаллические включения, которые могли бы служить центрами кристаллизации, и графитизация происходит с сильным переохлаждением, причем графит выделяется в виде мелкодисперсных включений. При пропускании водорода через жидкий чугун, обработанный указанным выше способом, низкоплавкие окислы восстанавливаются, при этом температура их плавления повышается, и при нормальной температуре выделения графитовой эвтектики—неметаллические включения—находятся в твердом состоянии и могут служить центрами кристаллизации графита. В этом случае переохлаждение не имеет места, и графит выделяется в виде обычных крупных включений.

Получение мелкодисперсной графитовой структуры, по методу Норбэри и Моргана, неприменимо к чугунам ваграночной плавки главным образом вследствие того, что соприкасающийся с коксом жидкий металл насыщается восстановленными силикатными включениями, препятствующими образованию титановых включений нужного химического состава. Норбэри [13] указывает, однако, что исследования Моргана доказали применимость этого метода также и к ваграночному чугуну при особом режиме плавки, который Норбэри не приводит. Наблюдающиеся на практике резкие отличия в графитовой структуре чугунов, имеющих кажущийся одинаковым химический состав, объясняются различным содержанием в шихтовых материалах титана (который не определяется в обычных анализах чугунов), проявляющего свое действие при окислительных условиях плавки.

Действие присадок силикокальция к чугуну объясняется, по Норбэри и Моргану, образованием включений карбида кальция (отсюда запах ацетилена, которым пахнут изломы такого чугуна), имеющих высокую температуру плавления и способных поэтому стать центрами кристаллизации графита. Если такого рода „инокуляция“ имеет место в

низкоуглеродистых чугунах, то в результате ее образуются только сравнительно крупные выделения графита в меньшем количестве и дальше отстоящие друг от друга, чем в обыкновенных чугунах. В последних имеются как крупные, так и мелкие графитовые включения, часто пересекающиеся между собой с образованием сетки, сильно ослабляющей основную металлическую структуру. Заслуживают изложения некоторые выступления в дискуссии по докладу Норбэри и Моргана [11]. По мнению Деша вызывает сомнение основное положение авторов об инокулирующем влиянии на выделение графита неметаллических включений, находящихся в твердом состоянии при температуре затвердевания графитовой эвтектики, поскольку у этих включений и у графита нет сходства в кристаллических структурах. Влияние перегрева жидкого металла на его структуру в затвердевшем виде может быть обусловлено разрушением имеющихся в жидком металле молекулярных группировок, соответствующих железу, карбиду железа или графиту. Такие молекулярные группировки, еще не выкристаллизовавшиеся из жидкого раствора, могут играть роль зародышей.

Доктор Мария Геллер возражала против отождествления докладчиками понятий „переохлажденный“ и „модифицированный“. Модифицирование всегда связано с переохлаждением эвтектики сплава, но переохлаждение не всегда модифицирует эвтектику, которая при переохлаждении может сохранять нормальный характер своих составляющих, становящихся только несколько меньше по размерам. Так, в модифицированном силумине структурные составляющие имеют округленную форму, а в немодифицированном, но переохлажденном — игольчатую.

Гольбек и Комшток высказали сомнение в том, что титан находится в чугуне в виде окислов, считая более вероятным его существование в виде сложных соединений (в цианистых нитридах или карбидах). Такие титановые включения, имеющие весьма высокую температуру плавления, затвердевают в первую очередь и образуют зародыши кристаллизации. Таким образом, Комшток высказывает точку зрения, противоположную гипотезе Норбэри и Моргана. По Комштоку, измельчение графита обусловлено не отсутствием, а наоборот, наличием твердых титановых включений, способствующих образованию более мелких зерен первичного аустенита за счет образования большего количества кристаллов в том же объеме металла. При последующем выделении графита внутри этих уменьшенных аустенитовых зерен включения графита также будут меньших размеров. Влияние в том же направлении пропускаемых через металл окислительных газов может быть объяснено увеличением числа включений за счет образования окислов железа или силикатов. Пропускание восстановительных газов, разрушая эти окислы, уменьшает общее число включений и приводит к выделению более крупных включений графита.

Серьезные возражения против теорий о роли включений содержатся также в обширных работах американского металлурга Бойлса [13, 14], исследовавшего влияние газов на модифицирование графитовой структуры чугуна.

Изложим в начале некоторые взгляды Бойлса на причины, обуславливающие характер графитизации чугуна, без чего не будет понятна примененная им методика.

На основании изучения процесса затвердевания чугуна методом закалки в воду расплавленных образцов, взятых в различных периодах процесса затвердевания, Бойлс пришел к выводу, что графитизация происходит во время затвердевания эвтектической жидкости по схеме:

1. Жидкость → аустенит + карбид.
2. Карбид → аустенит + графит.

При этом имеет место следующая зависимость между величиной графитовых включений, скоростью затвердевания сплава и устойчивостью карбидов. При большой склонности карбидов к диссоциации образуется большое количество центров графитизации; имеющих уменьшенную возможность роста. В пределе, при „бесконечно быстрой“ диссоциации карбидов, может быть получена структура из весьма мелких графитовых включений в ферритовой основной массе.

С увеличением стабильности карбидов число центров графитизации уменьшается, и каждый из них имеет большие возможности роста. Так продолжается до достижения некоторого максимума величины графитовых включений. При дальнейшем увеличении стабильности карбидов скорость затвердевания чугуна становится больше скорости диссоциации карбидов, дающих материал для роста графитовых включений, которое происходит главным образом за счет диффузии углерода через жидкий раствор. В результате размер графитовых включений уменьшается, и, как крайний предел, чугун затвердевает белым. Обычно скорость разложения карбидов зависит от химического состава или скорости охлаждения чугуна. Однако опыт показывает, что в ряде случаев размер графитовых включений варьирует без заметных изменений в химическом составе или скорости охлаждения чугуна. Исходя из изложенного выше, для объяснения этого явления необходимо выяснить, какие дополнительные факторы могут влиять на стабилизацию карбидов.

Одним из объяснений (по теории Норбэри и Моргана) является ссылка на переохлаждение как следствие отсутствия в жидком чугуне при температуре затвердевания неметаллических включений. Однако рассмотрение шлифов чугунов, модифицированных по методу Норбэри, показывает, что в них наряду с мелкими графитными включениями, которые могут быть приписаны переохлаждению, имеются также участки с графитом „нормального“ типа, т. е. получившиеся без переохлаждения. Логично приписать эту разницу различию в химическом составе в различных участках образца за счет неравномерного распределения какого-то вещества, не выявляемого обычным анализом. Первым предположением явилось влияние кислорода. Для проверки этого была поставлена задача выплавки чугуна „не содержащего кислорода“.

При выплавке такого чугуна кремний добавлялся в ванну металла после предварительной длительной выдержки жидкого металла под водородом, т. е. в металл, практически не содержащий кислорода. Окончательный химический анализ чугуна: C—2.7%, Si—1.67%, Mn—0.08%, S—0.03%, P—0.02%. Излом был белым, что не соответствовало химическому анализу и скорости охлаждения. Произошло увеличение стойкости карбида, что можно было объяснять либо потерей кислорода, либо поглощением водорода в процессе плавки в описанных выше условиях. Проверка была произведена переплавкой полученного белого чугуна в вакууме. При этом могло произойти только понижение содержания как водорода, так и кислорода вследствие восстановления окислов железа, марганца, кремния углеродом металла и удаления из металла образующегося CO. Материал тигля был подобран с таким расчетом, чтобы содержащиеся в нем окислы не разлагались при принятой температуре перегрева. Таким образом, изменения в структуре переплавленного в этих условиях чугуна можно объяснить только удалением водорода¹. После переплавки и охлаж-

¹ По Сивертсу и Крумбаар, количество водорода, поглощаемого металлом, пропорционально квадратному корню из давления.

дений с такой же скоростью, как и при первой плавке, оказалось, что твердость чугуна снизилась с 415 до 140 единиц Нв, а структура стала феррито-перлитовой с мелкими включениями графита. Имелись следы бурного выделения газа. Таким образом было установлено, что водород способен стабилизировать карбиды в чугуне. При повторной переплавке этого чугуна в атмосфере водорода чугун вновь затвердевал с белым изломом.

Дальнейшие эксперименты показали, что ни азот, ни кислород не влияют на изменение величины графитовых включений, не изменяют стабильности карбидов.

В ряде плавов с меняющимися температурой и давлением были получены чугуны с различным содержанием водорода. Исследование структур чугунов показало прямую зависимость между содержанием водорода в чугуне и стойкостью карбидов; с увеличением содержания водорода размеры графитовых включений возрастали до некоторого максимума, после чего начинали уменьшаться. Установлено также, что только в присутствии серы и марганца изменение содержания водорода модифицирует структуру чугуна, стабилизируя карбиды. Установление такого действия водорода дает возможность объяснить действие на чугун различных печных атмосфер и роль перегрева. Модифицирование чугуна по методу Норбэри Бойлс объясняет тем, что при продувке через жидкий чугун углекислоты часть водорода выделяется, что оказывает такое же влияние, как плавка при пониженном давлении. Бойлс не объясняет внутреннего механизма воздействия водорода на стойкость карбида. В основном влияние водорода обуславливается его содержанием в металле в период затвердевания. Это содержание сильно снижается с охлаждением чугуна ниже температуры его затвердевания.

Доказав возможность модифицирования структуры чугуна, выплавленного в условиях, исключавших образование в нем силикатной мути (так как кремний вводился в полностью раскисленный чугун) Бойлс тем самым сильно поколебал убедительность косвенных доказательств Кейля о роли силикатной мути в модифицировании структуры (Лориг [18]). Работа Бойлса указывает также и возможный путь для объяснения повышенного графитизирующего действия кремния и кальция, вводимых в ковш незадолго до затвердевания металла. Кальций и кремний могут давать устойчивые при высоких температурах соединения с водородом и, следовательно, уменьшая его количество в жидком малоуглеродистом и низкокремнистом чугуне, способствовать понижению устойчивости карбидов и графитизации. Большая же интенсивность графитизирующего действия кремния, вводимого в ковш, может объясняться тем, что после действия присадки чугун уже не успевает вновь насытиться водородом из печной атмосферы или из водяных паров воздуха.

Несколько в стороне от изложенных работ по модифицированию чугуна стоит интересная работа американских исследователей Кросби и Герцига [18], исследовавших влияние на механические свойства и структуру чугуна различных соотношений между количеством кремния, вводимого в металл через присадку в ковш ферросилиция и получаемого из шихты, при сохранении неизменных суммарного окончательного содержания кремния в металле и содержания остальных элементов. Химический состав чугуна был принят следующий: С — 3%, Si — 2%, Mn — 0.9%. Чугун выплавлялся синтетически из чистых исходных материалов в высокочастотной печи. Всего было проделано 5 плавов: При первой весь кремний был введен через шихту; начиная со второй плавки, кремний вводился за счет добавок в ковш, увеличиваемых с каждой плавкой на $\frac{1}{4}$ от общего содержания кремния. В пятой плавке весь кремний был введен через присадку При-

содка давалась за 5 мин. до разливки металла в формы. Температура перегрева 1510—1525°. Температура заливки 1450—1460°.

Микроструктура чугуна первой плавки показала наличие дендритообразно расположенного, мелкодисперсного графита. Со второй плавки графитная структура резко изменилась, превратившись в нормальную с более равномерно распределенными по всему сечению шлифа графитовыми включениями, что сопровождалось также и повышением механических свойств. Чугун третьей плавки имел еще более равномерно распределенные графитовые включения и более высокие показатели прочности. Оптимум был достигнут при вводе через присадку $\frac{3}{4}$ от общего содержания кремния. При этом достигнуто повышение сопротивления разрыву на 8,5 кг/мм². Ввод всего кремния через присадку дал резкое ухудшение свойств. По мнению авторов, последнее объясняется отсутствием достаточного времени для раскисления жидкого металла кремнием. Авторы считают метод присадок весьма эффективным для борьбы с дендритообразной графитовой структурой. К этому взгляду примыкает и Лориг [17], который, отмечая улучшение свойств чугуна в результате перегрева, указывает вместе с тем на опасности появления „дендритообразного“ графита при перегреве малоуглеродистых чугунов, сильно ухудшающего их свойства. Для полного использования всех преимуществ перегрева следует одновременно применять присадки в ковш силикокальция, ферросилиция и др., являющиеся в данное время единственным надежным средством для предупреждения образования дендритной формы графитовой структуры. Влияние присадок в ковш тесно связано с влиянием температуры перегрева.

Лоригом изучено сравнительное влияние перегрева на низкоуглеродистые (C—3%, Si—2,5%) чугуны одинакового химического состава, выплавленные без присадок в ковш и с присадками силикокальция и ферросилиция. Повидимому, учитывая более интенсивное действие добавок силикокальция, за счет его присадки было введено в металл 0,2% Si, а за счет добавки FeSi—0,5% Si. Плавки производились в высокочастотной электропечи с постепенным повышением температуры перегрева от 1290 до 1730° при температуре заливки, не превышавшей 1400°. Результаты испытаний механических свойств показали резкое отличие во влиянии перегрева на обычный и модифицированный чугуны. В результате максимального перегрева прочность обычного чугуна снижалась на 10%, стрела прогиба уменьшалась вдвое, твердость возрастала на 10%. Перегрев же модифицированного чугуна дал максимальное повышение сопротивления на разрыв на ~40% (с 25—35 кг/мм²) при неизменившихся стрелах прогиба и при небольшом (меньше 40%) увеличении сопротивления изгибу.

Для немодифицированного чугуна изменение микроструктуры с повышением температуры перегрева полностью соответствует изменению (ухудшению) показателей прочности: сначала заметно измельчение графита, затем, с повышением температуры перегрева, образуется дендритообразной формы графит с ферритовыми пятнами в основной металлической структуре; при дальнейшем повышении перегрева замечается исчезновение феррита и значительный рост количества „дендритообразного“ графита.

В модифицированных же чугунах благотворное влияние присадок на графитовую структуру достигает оптимума еще при сравнительно невысоких температурах, и рост прочности такого чугуна при дальнейшем повышении температуры перегрева не находит отражения в изменениях графитовой структуры. Лориг предполагает, что в этом случае имеют место какие-то изменения в основной металлической структуре, хотя они и не могли быть выявлены при ее исследовании

обычными металлографическими методами. Это могло бы быть объяснено раскисляющим действием присадок, что связано с ролью включений, однако, по приведенному нами выше мнению Лорига, такое объяснение весьма сомнительно в свете результатов работы Бойлса.

К той же группе исследований следует отнести и работы Пивоварского [4] и Барденгойера [20], также считающих основным действием присадок в ковш предупреждение образования сетчатой структуры графита (сетчатый графит, графит распада, эвтектический графит, междендритный графит) за счет уменьшения переохлаждения. В результате исследования Пивоварского было подтверждено известное из практики положение о том, что присадки в ковш оказывают наиболее сильное влияние на чугуны с низким содержанием углерода (менее 2.8%), выплавленные из шихты с высоким содержанием стали и слюха. У таких чугунов (немодифицированных) в большинстве случаев (при затвердевании без перемешивания или сильных сотрясений) благодаря переохлаждению первичные кристаллы продолжают выделяться и расти ниже эвтектической температуры, вследствие чего сами кристаллы принимают глобулярную форму, а количество эвтектической жидкости сильно уменьшается и кристаллизующиеся пластинки графита располагаются более тесно одна к другой, образуя сетчатую структуру, ослабляющую прочность чугуна. Присадки в ковш, уменьшая переохлаждение, способствуют затвердеванию первичных кристаллов в дендритной форме с неравномерным распределением между ними эвтектического графита.

Измельчение графита под влиянием присадок в ковш Пивоварский не наблюдалось, скорее можно было наблюдать противоположное явление. Основная металлическая структура модифицированных чугунов — чисто перлитная, несмотря на то, что эти чугуны по диаграмме Маурера относятся к области чугунов с половинчатым изломом.

На высокоуглеродистые же сорта чугуна, по Пивоварскому, присадки в ковш оказывают главным образом раскисляющее действие, способствуя образованию более плотной структуры. Пивоварский подчеркивает значение немедленного погружения присадки в ванну жидкого чугуна; для этой цели им применялось приспособление в виде сифона. Рекомендуются дробить присадку до размеров порошка или горошин.

Барденгойер [20] считает, что мелкие включения окислов, силикатов и сульфидов являются центрами кристаллизации в том случае, если они находятся в твердой кристаллической форме в период выделения графита. Такое же влияние могут иметь и растворенные газы. При перегреве усиливается восстановительное действие углерода, разрушающего эти включения, что способствует, переохлаждению, связанному с образованием графито-ферритовой „ложной эвтектики“, заметно снижающей механические свойства и износостойкость чугуна. Это имеет место главным образом у малоуглеродистых чугунов с высокой температурой плавления или при плавлении чугунов в электропечи.

Роль присадок (ферросилиция и силикокальция) заключается в устранении вредного влияния чересчур высокой температуры плавления путем искусственного создания центров кристаллизации. Барденгойер указывает, что в случае выплавки в вагранке даже малоуглеродистых чугунов отсутствует чрезмерный перегрев ввиду быстрого прохождения чугуна через зону плавления. Большое количество примесей вносит в чугун достаточное количество неметаллических включений, предупреждающих переохлаждение. Последнее имеет место в редких случаях, при отливках тонкостенных деталей. В этих случаях следует применять присадки для обеспечения своевременной кристаллизации графита.

При плавке малоуглеродистого чугуна в отражательной печи, вследствие большой длительности процесса плавления, большая часть включений, могущих служить центрами графитизации, вероятно, разрушается, и переохлаждение может иметь место. В этом случае применение присадок в ковш целесообразно. Таким образом, согласно точке зрения Барденгойера, при выплавке малоуглеродистых чугунов в вагранке только в редких случаях имеется нужда в использовании метода присадок. Это противоречит практике, так как независимо от характера плавильного агрегата метод присадок является сильнейшим средством для борьбы с отбелами при выплавке малоуглеродистого литья. Основного отличия модифицированных чугунов — их графитизированности, необъяснимой содержанием обычно анализируемых химических элементов, Барденгойер не подчеркивает и не объясняет.

Такой же недостаток имеет и работа Пивоварского [4].

Совершенно непонятно игнорирование Пивоварским вопроса о причинах более интенсивной графитизации, имеющей место в результате модифицирования; в своей работе он четко признает это характерной чертой модифицированных чугунов, но в дальнейшем не только не дает ей объяснения, но даже не упоминает о ней, сводя роль присадок к гарантии против возможности появления сетчатого графита и то только в тех случаях, когда отсутствует перемешивание жидкого чугуна.

Такой взгляд, естественно, приводит к недооценке модифицирования как метода значительно расширяющего область применения малоуглеродистых чугунов, обладающих повышенной прочностью.

В нашей отечественной литературе на точке зрения теории включений стоит Окнов [21] (см. также — Ващенко [22]). По Окнову, наличие в жидком металле частиц нерастворившегося графита, а также окислов (FeO , MnO , Al_2O_3), сернистых соединений (MnS) и силикатов ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) имеет значительное влияние на процесс кристаллизации. Отсутствие таких включений или их наличие, но в мелкодисперсной форме, способствует измельчению структурных составляющих чугуна. Наличие же включений в грубой форме приводит к образованию в небольшом количестве грубой структуры (грубые пластинчатые включения графита и грубопластинчатое строение перлита). Дисперсная муть может быть создана в жидком чугуне за счет введения примесей, реагирующих с растворенными в металле газами с образованием тугоплавких неметаллических включений. Это имеет место при вводе в чугун алюминия, кальция, титана, ванадия, разрушающих имеющиеся в чугуне до их введения окислы и сами образующие с освобождением кислорода окислы, получающиеся в крайне распыленном состоянии.

Развивая взгляды П. А. Ребиндера и В. К. Семенченко [23 и 24], Е. М. Розенберг [25, 26, 36] высказал предположение, что действие модификаторов связано в одних случаях с образованием, а в других с удалением адсорбционных пленок на субмикроскопических зародышах или на гранях растущих из раствора кристаллитов, причем преимущественно — на гранях с большей поверхностной активностью.

Пассивирующее действие таких пленок связано не с жидким их состоянием (как предполагали Морган и Норбэри), а главным образом с тем, что они состоят из вещества, способного адсорбироваться зародышем или растущим кристаллитом, но не способного включиться в его кристаллическую решетку; это действие можно сравнить с отравлением катализатора в гетерогенном катализе вследствие уменьшения активных участков в результате труднообратимой преимущественной адсорбции.

Избирательная адсорбция пассивирующих пленок на графите мо-

жет способствовать его выделению в виде более изолированных включений с менее острыми краями и меньшим отношением длины к ширине. С другой стороны, возможно, что при первичной кристаллизации смешанных кристаллов (в доэвтектических чугунах) пленки, препятствующие росту и коагуляции первичных смешанных кристаллов, устраняются, что приводит к образованию более изолированных, мелких и равномерных эвтектических колоний.

Объективным признаком модифицированного чугуна (кроме благоприятной первичной структуры и формы и распределения графита) является небольшое количество графита, который выделяется не за счет высокого содержания ($C + Si$), а—искусственного образования зародышей кристаллизации. В связи с этим этот автор указывает на существенную роль смачивания зародышевых включений, как важного фактора, регулирующего наряду с вязкостью металла и пр. скорость всплывания этих включений. В этом можно найти объяснение несомненному факту зависимости между степенью окисленности металла и действием на него модифицирующих добавок, так как некоторые окислы резко влияют на смачивание включений (SiO_2) жидким металлом.

Теорию пленок (модификация I рода) и зародышей (модификация II рода) цитируемый автор считает возможным сочетать с теорией дегазации, объясняющей действие модификаторов их влиянием на понижение содержания водорода в чугуне. Он приводит данные, указывающие на то, что водород, стабилизируя карбиды, способен, кроме того, образовать пленки, оказывающие неблагоприятное влияние на межкристаллитную прочность. Понижение содержания водорода при модифицировании может протекать не только по реакциям $Ca + C_2 = CaC_2$ и $CaC_2 + H_2 = Ca + C_2H_2$ (всплывает) и т. п., но также вследствие того, что при пониженном содержании кремния в шихте уменьшается растворимость водорода и его поглощение металлом при переплавке.

Проф. А. Ф. Ланда (см. отчет ЦНИИТМАШ) указывает на то, что при обычных методах шихтовки, согласно диаграммам Маурера и Клингенштейна, с уменьшением содержания углерода должна облегчаться задача получения квазизотропной перлитовой структуры вследствие увеличения при этом диапазона содержания кремния и толщин сечения отливок, обеспечивающих перлитовую структуру. Однако это не соответствует действительности, ибо необходимость увеличения содержания кремния при понижении углерода повышает количество выделившегося графита, приближая его к количеству графита в более углеродистом, но менее кремнистом чугуне; следовательно, выигрыша в прочности за счет уменьшения бьющего содержания углерода не получается. Уменьшение скорости диффузии за счет повышения содержания кремния (при малом содержании углерода) должно сказаться на том, что образовавшееся при распаде эвтектического и вторичного цементита свободное железо за время остывания отливки не успеет растворить в себе соответствующее количество углерода, и структура, вместо чисто перлитовой, станет перлито-ферритовой. Таким образом, получение чисто перлитовой основы, пересеченной небольшим количеством графита при пониженном содержании углерода, недостижимо (при обычных методах производства) за счет повышения содержания кремния. Пониженное же содержание как углерода, так и кремния влечет за собой появление структурно свободного цементита. Для устранения этого явления эффективным средством является модифицирование, дающее возможность повышения степени графитизации чугуна без заметного увеличения содержания кремния. Это повышение степени графитизации связывается в первую очередь с устранением за счет действия присадок,

растворенных в жидком чугуна, кислорода и водорода, являющихся карбидообразующими элементами. В отношении кислорода это доказывается проведенной А. Ф. Ланда экспериментальной работой с непосредственными определениями содержания кислорода в чугуна (методом горячей экстракции) и установлением влияния этого содержания на стабильность цемента.

Из представленного обзора, охватывающего наиболее значительные оригинальные работы, посвященные проблеме модифицирования чугуна, видно, что многие из них защищают сходные точки зрения на сущность этого процесса.

Значительная часть этих работ может быть разделена на две группы.

1) Рассматривающие сущность процесса модифицирования как изменение характера кристаллизации графита в результате изменения количества или природы неметаллических включений, которые действуют как центры кристаллизации в жидком металле или как пленки на гранях растущего кристаллита.

2) Полагающие, что модифицирование структуры чугуна обусловлено изменением содержания некоторых растворенных в нем газов.

Некоторые работы не могут быть отнесены ни к одной из указанных выше групп, поскольку авторы их либо не рассматривают полностью вопроса о внутреннем механизме модифицирования, либо же, не соглашаясь с существующими точками зрения, оставляют вопрос открытым.

В качестве общих основных недостатков всех теорий, относящихся к первой группе, можно отметить следующие:

а) недоказанность прямым путем, т. е. химическим анализом или исследованием микроструктур, наличия в модифицированном чугуна и отсутствия в немодифицированном чугуна тех включений, которым приписывается модифицирующее действие, и неизученность тех физических свойств самих этих включений, которые определяют их действие в процессе модифицирования;

б) недостаточную согласованность с физико-химическими представлениями (Деш) о том, что необходимо определенное соответствие между кристаллическими структурами зародышей (ядер) кристаллизации и растворенного компонента, кристаллизующегося под влиянием этих зародышей;

в) сомнительность роли неметаллических включений, если эти включения представляют по своей природе окислы, в связи с экспериментами Бойлса, доказавшего возможность обратимого модифицирования чугуна в условиях, почти полностью устранявших возможность наличия окислов в жидком чугуна как до, так и после модифицирования;

г) недоработанность у большинства авторов увязки их взглядов на роль неметаллических включений с представлениями о механизме графитизации чугуна.

Из работ, могущих быть отнесенными ко второй группе, нами приведена работа Бойлса.

Следует отметить высокую технику экспериментирования, вызывающую большое доверие к результатам этой работы и выводам автора, несмотря на отсутствие в ней прямых аналитических определений изменяющегося содержания водорода, растворенного в чугуна.

Бойлс, однако, ограничился только установлением самого факта влияния содержания водорода, растворенного в жидком чугуна, на стойкость карбида (в присутствии серы и марганца) и, исходя из развиваемых им взглядов на процесс графитизации, указал на связь этих изменений стойкости карбида с модифицированием структуры чугуна.

Причины такого влияния водорода, по словам самого Бойлса,

не установлены. Не дано также объяснения модифицирующего действия довольно широко применяемых на практике присадок ферросилиция, силикокальция и др. Таким образом, несмотря на большую ценность работы Бойлса, в ней не содержится разработанной теории модифицирования. Однако, несомненно, дальнейшая разработка такой теории будет в значительной степени опираться на результаты экспериментов Бойлса.

Из приведенного обзора видно, что в настоящее время отсутствует однозначное решение основных проблем, связанных с модифицированием чугуна.

Теория модифицирования чугуна находится еще в процессе „становления“.

Перед советскими исследователями, занимающимися вопросами модифицирования чугуна, стоит задача создания такой теории, согласованной с данными современной науки и основывающейся на точном экспериментальном установлении как свойств, характерных для модифицированных чугунов, так и влияния различных факторов, изменяющих эти свойства. Нам кажется, что такое изучение вопросов модифицирования потребует привлечения новой экспериментальной техники, до настоящего времени почти не применявшейся при изучении чугунов.

Такая теория, будучи разработана, имела бы исключительно большое значение для успешности практического использования метода модифицирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smalley O. Transactions AFA, Vol. XXXVII, 1929.
2. Portevin A. Association technique de Fonderie, № 9, XI, 1936.
3. Champion A. Foundry Trade Journal, 25/II, 18/II, 1937.
4. Piwowarsky E. Glesserei, №№ 2, 3, 1940.
5. Smalley O. Foundry Trade Journal, № 901, 1933.
6. Keil O., Mitsche R., Legat A. Archiv für das Eisenhüttenwesen, Heft 10, IV, 1934.
7. Mitsche R., Iron and Steel Inst. Carn. Schol. Mem., Vol. 25, 41, 1935.
8. Piwowarsky E. Transactions AFA, Vol. 34, 1926.
9. „ Archiv für das Eisenhüttenwesen, H. 7, 1933/34.
10. Glesserei, 7/VI, 1935.
11. Norbury A. a. Morgan. Journal of the Iron and Steel Institute, p. p. 327—358, 1936.
12. Bolton, Transactions A. F. A. № 6, 1937.
13. Norbury A. Foundry Trade Journal, 16/XII, № 1113, 1937.
14. Boyles A. Metals Technology, № 809, april 1937.
15. Boyles A. Transactions A. F. A. № 2, December 1938.
16. Boyles A. Metals Technology, 1939.
17. Bardenheuer u. Bottenberg. Mitt. K. W. Inst. Eisen, 13, 1931.
18. Lorig. Foundry, № 4, 1939.
19. Crosby V. a. Herzig A. Foundry, № 1, 1938.
20. Bardenheuer. Glesserei, № 22, 23, 1939.
21. Окнов М. Металлография чугуна, 1938.
22. Ващенко. Литейное дело, № V, 1939.
23. Семенченко В. Цветные металлы, № 6, 1936.
24. Ребиндер П. Качественная сталь, № 3, 1934.
25. Розенберг Е. М. Литейное дело, № 1, 6, 1938.
26. „ Сб. „Трение и износ в машинах“, изд. АН СССР, стр. 163—179.
27. Смиттельс К. Примеси в металлах.
28. Mc Elwse. Transactions A. F. A. № 2, Desember 1938.
29. Comstock G. a. Starkweather E. Transactions A. F. A., № 2, 1938.
30. Foundry, № 2, 1935.
31. Foundry Trade Journal. 25/III, 1937.
32. Smalley O. Foundry Trade Journal № 1092, 1043, 1938.
33. Portevin A. Foundry Trade Journal, 1153, 1938.
34. Norbury a. Morgan Trade Journal 11/VI, 1938.
35. Morgan. Bull. British Cast Iron Research Assn № 9, 4, 1936, p. p. 335—61.
36. Розенберг Е. М. Литейное дело № 11—1, 1940.

Я. И. ИЗРАИЛОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКОКАЛЬЦИЯ

В 1937—1938 гг. на Ленинградском заводе „Ильич“ инженеры Я. И. Израйлович, М. А. Варзанов и А. С. Неговский изучили условия получения силикокальция и разработали новый промышленный способ получения силикокальция, обеспечивающий высокие качественные показатели и экономические преимущества в сравнении с уже известными в СССР методами.

Производство силикокальция за границей ведется по засекреченным методам; никаких данных по этому вопросу в печати не опубликовано.

Во всех иностранных патентах на получение чугуна „Михэнайт“ настойчиво подчеркивается, что применяемый для этой цели силикокальций должен отличаться минимальным содержанием железа. Требование это на первый взгляд мало обосновано, так как силикокальций добавляется к чугуну в незначительных дозах (0.3—0.5%) и увеличение содержания железа здесь, конечно, не может иметь никакого значения. По нашему мнению, содержание железа в силикокальции может иметь значение только в части изменения (повышения) температуры плавления силикокальция при присадке последнего в чугун. Полный ответ на этот вопрос можно получить при изучении температуры плавления системы Ca—Si—Fe .

При разработке метода получения силикокальция авторами было принято условие — малое содержание железа — как обязательное, так как во всяком случае очевидно, что повышенное содержание железа снижает эффективность действия силикокальция ввиду относительного уменьшения абсолютного количества активного раскислителя в продукте¹.

Анализы небольших образцов французского и американского силикокальция, любезно предоставленные в наше распоряжение инж. Мильманом Б. С., показали следующее:

Наименование образца	Ca%	Si%	Fe%
Американский силикокальций	27.35	55.75	4.04
Французский силикокальций	34.13	58.85	6.00

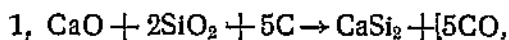
Определение содержания кальция производилось путем солянокислой вытяжки. Для проверки применялся косвенный метод по увеличению навеси силикокальция при окислении при 1000°C, этот метод давал во всех случаях, результаты, совпадающие с первым методом.

¹ Некоторые практические наблюдения указывают на тесную связь между низким содержанием железа в силикокальции и степенью его однородности.

Кроме того, предполагая, что в силикокальции кальций может содержаться в виде карбида, содержание последнего определялось из водной вытяжки.

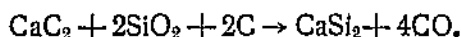
В дальнейшем описанный метод химического анализа применялся и для силикокальция, выплавленного на заводе „Ильич“, и давал воспроизводимые результаты.

Теоретически плавка силикокальция может идти по нескольким схемам



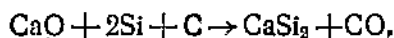
т. е. из чистых окислов. Эта схема несомненно очень трудна, так как в электропечи приходится вести одновременно два восстановительных процесса, отличающихся своими оптимальными условиями.

2. Пользуясь не известью, а карбидом кальция по реакции:



Эта схема несомненно легче второй, так как здесь мы имеем только один восстановительный процесс в печи.

3. Через силиколь — металлический кремний



4. Схема, предложенная инж. Израйлович, Варзаноным и Иеговским, через карбид кремния (карборунд) и карбид кальция, по следующей реакции



Наиболее трудной для получения силикокальция является первая схема (через окислы кальция и кремния). При этом восстановление (совместное) извести и кварца возможно вести только в присутствии железа, что не обеспечивает получения силикокальция вышеуказанных кондиций. Как показал опыт выплавки силикокальция по этому методу на Джученьском заводе НКЧМ, кроме большого колебания в содержании кальция, имеет место еще и чрезвычайно большой удельный расход электроэнергии — 35000 квч на тонну силикокальция.

По данным Кутань, при получении силикокальция указанным методом расход электроэнергии на тонну силикокальция должен составлять 25000 квч, практически же он получался еще выше.

Второй из указанных методов (через кварц и карбид кальция) более благоприятен, чем первый, но также требует очень большой затраты электроэнергии так как восстановление кремнекислоты при отсутствии железа затруднено.

Получение силикокальция посредством силиколя является наиболее благоприятным (из первых трех схем). Но принимая во внимание громадную затрату электроэнергии на получение силиколя (обычно содержащего всего 95% металлич. кремния), едва ли можно рассчитывать на какое-либо преимущество по сравнению с первым из описанных способов.

Четвертая из указанных выше схем является самой благоприятной для получения высококачественного силикокальция.

Если сравнить предварительный расчет электроэнергии для исходных продуктов по 3-й и 4-й схеме, то теоретически можно установить:

а) через силиколь — расход силиколя на 1 т силикокальция 583 кг, на что нужно израсходовать: $13000 \times 0.583 = 7600$ квч;

б) через карбиды кремния кальция на 1 т силикокальция

нужно израсходовать 278 кг карборунда и 665 кг карбида кальция, для получения которых необходимо предварительно затратить $8000 \times 0.278 + 3000 \times 0.665 = 4200$ квч электроэнергии.

В вышеуказанной работе на 3-де „Ильич“ были испытаны 1-ая, 2-ая и 4-ая из указанных выше схем.

Вся работа проводилась на опытной электрической печи, типа печей, применяемых для выставки ферросплавов или карбида кальция. Мощность печи 200 квт, печь однофазная с двумя подвесными электродами. Минимальное напряжение на дуге каждого электрода 38 вольт, максимальное 60 вольт. Опытная печь подключена параллельно к трансформатору производственной печи мощностью 1300 квт для плавки электрокорунда. Последняя работала периодически (по условиям производства); поэтому и опытная печь, на которой проводились работы по выплавке силикокальция, также работала периодически.

При первых же опытах выплавки силикокальция было установлено, что этот процесс обладает рядом характерных особенностей, заставляющих подобрать для него индивидуальный электрический режим и специальные условия плавки.

Было установлено:

1. Что процесс может идти сколько-нибудь успешно только в том случае, если печь будет работать на режиме сопротивления, а не на дуговом режиме; это создает дополнительные затруднения ввиду высокой электропроводности шихты.

2. Процесс получения силикокальция требует, несмотря на относительно низкую температуру плавления продукта процесса, громадной плотности энергии в плавильной зоне, в несколько раз превосходящей плотность энергии в обычных электротермических процессах.

В результате проведения целого ряда опытов был установлен следующий оптимальный режим выплавки силикокальция: напряжение на дуге электрода—38 вольт, объемная плотность энергии в кал. 3—3.5 квт/дм³, поверхностная плотность энергии—36 А/дм².

Следующим этапом работы явилось детальное опробование различных указанных схем получения силикокальция.

Получение силикокальция из CaO и SiO₂ при отсутствии железа не дало благоприятных результатов. Силикокальций получался в незначительных количествах с низким содержанием кальция.

При использовании карбида кальция с кварцем процесс образования силикокальция шел более успешно, но металл настолько перемешивался с шлаком, что отделить один от другого было практически невозможно. Выпуск металла из печи в этом случае осуществиться не удалось. Несомненно, однако, что процесс получения силикокальция можно проводить и по этой схеме, на более мощной печи, но со значительной затратой электроэнергии.

Наиболее успешно пошел процесс получения силикокальция по реакции:



По этой схеме и был осуществлен выпуск силикокальция. Полученный продукт имел следующий химический состав:

Ca — 29 — 33%
Si — 55 — 60%
Fe — 2.25 — 5.0%

т. е. не уступающий французским и американским образцам.

Для получения силикокальция такого состава необходим избыток CaC_2 в 18—20% против расчетного.

Другой характерной особенностью процесса является то, что шлак, получающийся одновременно с металлом, оказывается тяжелее последнего и при выпуске из печи вытесняет его в верхнюю часть изложницы.

Расход электроэнергии на 1 тонну силикокальция, выплавленного по этому методу, составлял 13500 квч, что несомненно говорит в пользу указанной схемы.

Несомненно, что при плавке на печи мощностью не менее 1000 квт расход на выплавку силикокальция составит не более 10 000 квч/тонну. С учетом же предварительного расхода энергии на образование карборунда и карбида кальция суммарный расход энергии составит не более 15 000 квч на тонну против 35 000 квч при плавке из чистых окислов.

Дальнейшие работы показали принципиальную возможность замены карборунда отходами карборундового производства — силоскиконом, который имеет эмпирический химический состав $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$. При этом производство силикокальция удешевляется и не зависит от наличия дефицитных металлов.

СОДЕРЖАНИЕ

Акад. Е. А. Чудakov. Предисловие	3
1. Е. М. Розенберг. К вопросу о модифицировании и термообработке чугуна	5
2. В. К. Семенченко. Модификация как физико-химический процесс	22
3. К. И. Ващенко, Н. А. Головань, П. Л. Евтухов. Высококачественный чугун „Большевик“	39
4. Э. Я. Храпковский. Влияние состава шлака и инокуляции силикокальцием на свойства ваграночных серого и ковкого чугунов	69
5. Е. М. Розенберг и Б. С. Мильман. Модифицирование чугуна присадками силицида кальция и ферросилиция	94
6. П. Н. Бидуля. К теории модифицирования чугуна	119
7. К. Бунин. Кристаллизация серых чугунов	132
8. Ю. А. Нехендзи и Н. Г. Гиршович. Некоторые вопросы инокуляции и модификации чугуна и стали	137
9. Б. С. Мильман. Обзор современных теорий модифицирования чугуна	139
10. Я. И. Израйловский. Получение силикокальция	152

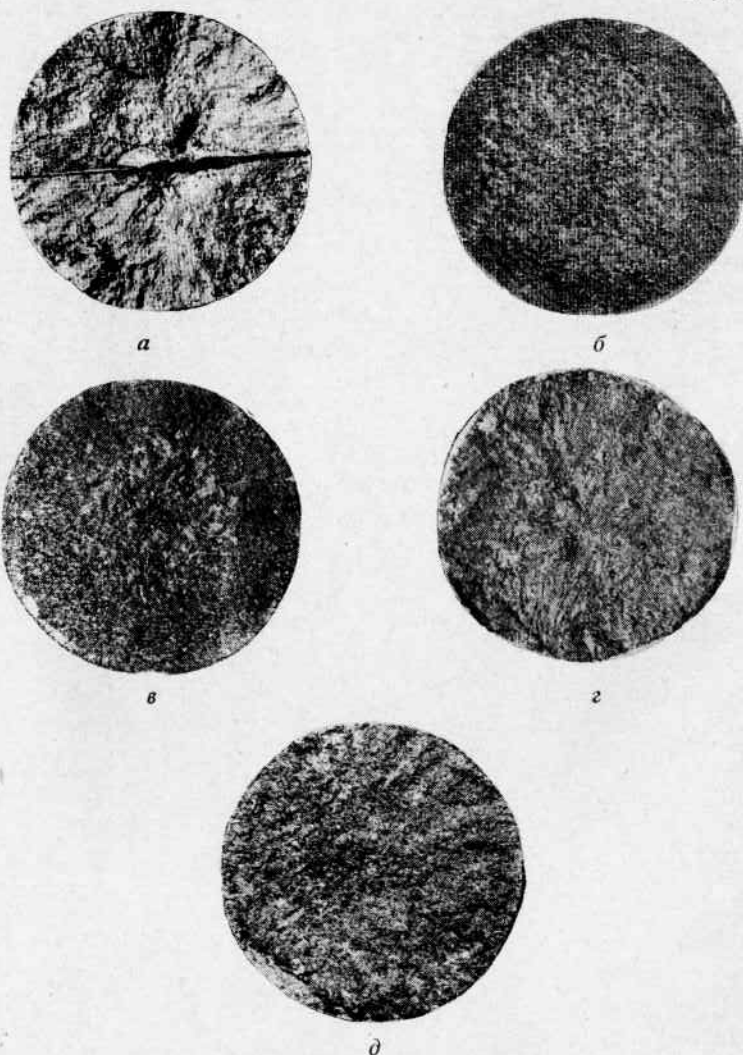


Рис. 3. Изломы образцов чугуна, процесс графитизации в которых прерван охлаждением в воде: а—через 1 м. 45 с.; б—через 2 м. 15 с.; в—через 2 м. 45 с.; г—через 3 м. 15 с. и д—через 3 м. 45 с. после заливки.

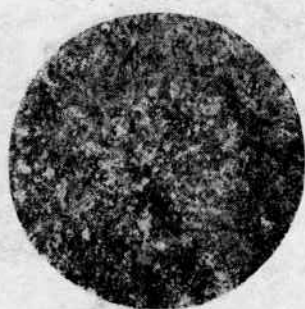


а

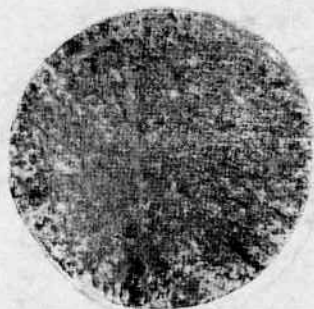


б

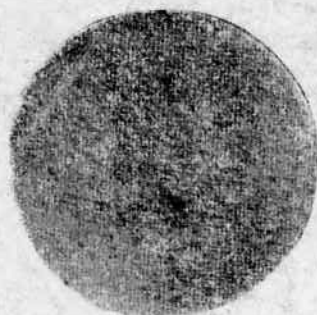
Рис. 4. Процесс графитизации в дендрите чугуна: а—не травлен, ув. 15; б—травлен азотной кислотой, ув. 15.



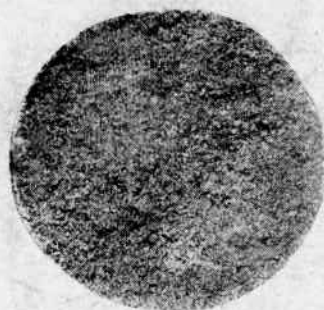
а



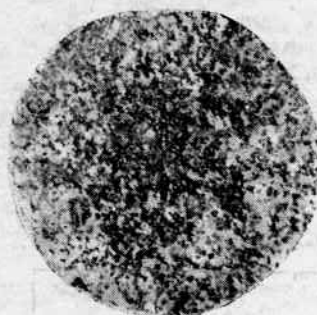
б



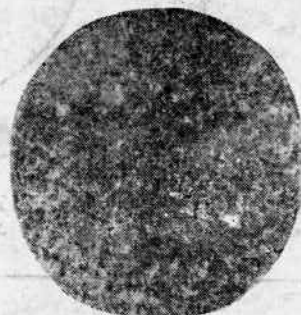
в



г



д



е

Рис. 20. Изломы чугуна: а—без добавки замутнителя; б—с добавкой 0.2⁰/₀ глинозема; в—с добавкой 0.2⁰/₀ графита „серебристого“; г—с добавкой 0.2⁰/₀ графита „мелкого“; д—с добавкой 0.2⁰/₀ порошка никеля; е—с добавкой 0.2⁰/₀ стружки меди.