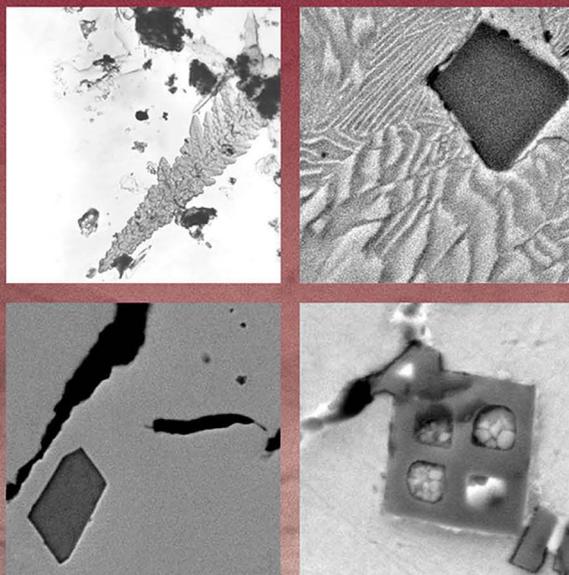


А. И. Гарост

**ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ  
СПЛАВЫ:**  
структурообразование  
и свойства



**Гарост, А. И.** Железоуглеродистые сплавы: структурообразование и свойства / А. И. Гарост. – Минск : Беларус. навука, 2010. – 252 с. – ISBN 978-985-08-1152-3.

Обобщены результаты многолетних исследований по созданию экономнолегированных сплавов, экологически безопасных технологий их термической обработки и комплексных ресурсосберегающих металлургических технологий получения высококачественных сплавов, обеспечивающих модифицирование и микролегирование путем химического взаимодействия вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества, с использованием промышленных отходов и полупродуктов смежных с машиностроением производств. Изучены и теоретически обобщены особенности структурообразования и свойства железоуглеродистых сплавов, в том числе характер распределения между фазами как основных, так и ряда других элементов-примесей, случайно или преднамеренно введенных в расплав в процессе раскисления, модифицирования или микролегирования, микросостав и природа неметаллических включений.

Монография предназначена для научных сотрудников, инженерно-технических работников предприятий машиностроительного и металлургического профиля, а также аспирантов, магистрантов и студентов.

Табл. 56. Ил. 70. Библиогр.: 260 назв.

#### Р е ц е н з е н т ы:

доктор технических наук, профессор,  
заведующий научно-исследовательской лабораторией  
новых конструкционных материалов учреждения образования  
«Белорусский национальный технический университет» О. С. Комаров;  
лаборатория физики металлов и металловедения  
Физико-технического института НАН Беларуси

**ISBN 978-985-08-1152-3**

© Гарост А. И., 2010

© Оформление. РУП «Издательский  
дом «Беларуская навука», 2010

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Практика использования новых технологий показала, что сегодня металлурги располагают реальными возможностями организации производства стали массового назначения с ничтожным количеством нежелательных примесей [1, 81–100]. Поэтому понятно то внимание, которое уделяется в технической литературе проблемам организации научно обоснованной технологии десульфурации, раскисления и дегазации стали.

Сокращение нерационального перерасхода металла, вызванного отсутствием уверенности в высоком его качестве, а также расхода металла при создании экономнолегированных технических сплавов обеспечивается прежде всего широким и повсеместным внедрением процессов микролегирования и модифицирования. Такие сплавы, в том числе и чугуны, содержат помимо специально вводимых присадок более десяти контролируемых и неконтролируемых примесей. Регулирование микро- и макросостава металла обеспечивает прежде всего уменьшение (или вообще ликвидацию) сегрегации примесей, повышение прочностных характеристик и пластических свойств и дает возможность снизить расход металла.

Важным направлением в экономии металлов, используемых в составе легирующих и модифицирующих присадок, является восстановление их из отходов и полупродуктов смежных производств [63, 144, 151, 156, 161, 164–165].

Тем не менее широкого применения представленная технология при плавке чугуна не нашла. Объясняется это отсутствием эффективных восстановителей и недостаточной реакционной способностью углерода и кремния к ряду оксидов, к тому же

уровень усвоения легирующих элементов из шлака контролируется реакцией легирующих элементов с оксидами железа.

В представленной работе в качестве модификаторов рассматриваются углеродсодержащие органические высокомолекулярные полимерные материалы синтетического происхождения, в том числе биологически поврежденные, подвергнутые старению и непригодные для переработки материалы из пластических масс, а также непригодные к регенерации эластомеры. Такие добавки приобретают высокую восстановительную способность в процессе высокотемпературного пиролиза в металлическом расплаве и обеспечивают эффект модифицирования и микролегирования за счет химического взаимодействия продуктов пиролиза с отдельными элементами кристаллизующегося вещества, при котором центры кристаллизации не вносятся, а формируются в расплаве в результате химических реакций.

Подробно изучен процесс модифицирования и легирования азотом и нитридообразующими элементами литых сталей, при этом особое внимание уделено процессам формирования неметаллических включений как на стадии кристаллизации, так и при последующих переделах металла. Уточнены механизм химического взаимодействия азота с отдельными элементами кристаллизующегося вещества, микросостав и морфология неметаллических включений. Для подтверждения результатов построены политермические разрезы системы Fe–Mn–C–N.

Основной акцент сделан на разработках, направленных на создание экономнолегированных сплавов, экологически безопасных технологий, их термической обработки и комплексных ресурсосберегающих металлургических процессов получения высококачественных сплавов, обеспечивающих модифицирование и микролегирование путем химического взаимодействия вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества, с использованием промышленных отходов и полупродуктов смежных с машиностроением производств. Особое внимание уделяется распределению между фазами как основных, так и других элементов-примесей, случайно или преднамеренно введенных в расплав в процессе раскисления, модифицирования

или микролегирования, микросоставу и природе неметаллических включений, в том числе составу и морфологии образованных ими химических ассоциаций (неметаллических включений и других «вторичных» фаз).

Создана технология термической обработки стальных изделий с использованием в качестве охлаждающей среды отечественных водорастворимых полимеров. Такие охлаждающие среды применяются как заменители минеральных масел. Они негорючи, не загрязняют окружающую среду, нетоксичны и не выделяют вредные вещества, не существует проблем их утилизации. Охлаждающие среды имеют низкую стоимость, рабочий состав контролируется добавкой воды или полимера. Приведены детальные исследования созданной технологии, структуры, макро- и микросостава термически обработанных сплавов.

Автор стремился, насколько это позволял объем монографии, использовать и обобщить не только наиболее достоверные данные, опубликованные в отечественной и зарубежной литературе, но и собственные опыт и материалы исследований, проводившиеся как в стенах Белорусского государственного технологического университета, так и в совместной работе с предприятиями Республики Беларусь: ОАО «Литейно-механический завод Универсал» (г. Солигорск), ПРУП «Гомельский вагоноремонтный завод им. М. И. Калинина Белорусской железной дороги», ПРУП «СТРОММАШ» (г. Минск), ОАО «Дрогичинский трактороремонтный завод». ОАО «Минский завод отопительного оборудования», ОАО «Минский подшипниковый завод» и стран СНГ: Восточно-Казахстанский машиностроительный завод (г. Усть-Каменогорск), ПО «Чебоксарский завод промышленных тракторов» (г. Чебоксары). Автор выражает признательность исследователям, технологам, производственникам этих предприятий за участие, доверие и помощь, оказанные в проведении работ, направленных на разработку и внедрение в цехах заводов новых марок чугуна, стали, технологий их производства и термической обработки.

Автор считает своим неременным долгом выразить глубокую благодарность руководству Белорусского государственного

технологического университета за представленную возможность проведения исследований на уникальном оборудовании центра физико-химических методов исследований и директору центра В. Г. Лугину за личное участие в исследовании микростава и морфологии неметаллических включений железоуглеродистых сплавов. Искреннюю признательность автор выражает ведущему научному сотруднику Физико-технического института НАН Беларуси кандидату технических наук Г. П. Горецкому за многолетнее научное сотрудничество и помощь в работе над монографией.

Автор признателен профессору доктору технических наук О. С. Комарову, сотрудникам лаборатории физики металлов и металловедения Физико-технического института НАН Беларуси за ценные замечания при рецензировании рукописи.

## ВВЕДЕНИЕ

Важнейшими направлениями в решении задачи оптимизации использования металлов в металлургии и литейном производстве являются дальнейшее повышение качества металлопродукции за счет совершенствования существующих и разработки новых прогрессивных марок чугуна, стали и ферросплавов, расширение объемов производства фасонного проката и его термической обработки, а в машиностроении и народном хозяйстве – совершенствование конструкций машин, снижение их металлоемкости при одновременном повышении надежности и долговечности в эксплуатации.

Значительные резервы повышения качества металла заложены в возможности активного и целенаправленного формирования их структуры и свойств путем введения в расплавы в предкристаллизационный период рационально выбранных модификаторов и микролегирующих добавок.

Модифицирование и микролегирование чугуна и стали потенциально являются наиболее экономичными и высокоэффективными методами воздействия на формирование литой структуры отливок и придания металлу повышенных технологических и служебных свойств. Это такое воздействие на расплав и его кристаллизацию, при котором происходит измельчение и округление (глобуляризация) элементов микроструктуры, приводящее к повышению механических свойств отливки. В наибольшей степени возрастают ее пластические свойства [152–153, 159, 163]. Поэтому целью модифицирования является в первую очередь повышение дисперсности структурных составляющих отливки. Примерами могут служить обработки расплава чугуна

магнийсодержащими лигатурами [1] и жидкого силумина натрийсодержащими флюсами [174–188]. При этом происходят диспергирование и глобуляризация графита и кристаллов эвтектического кремния [168, 171–173]. В результате повышаются механические свойства отливок, особенно их пластичность, что значительно увеличивает технологичность литейных сплавов.

Известны следующие виды (способы) модифицирования [153]:

1. Примесное модифицирование – применение модификаторов I и II рода;

2. Модифицирование рафинированием – использование ремодификаторов, раскислителей, десульфураторов, дегазаторов;

3. Термовременное модифицирование – выдержка расплава при различных перегревах;

4. Силовое модифицирование – применение перемешивания расплава, ультразвука, встряхивания, вибрации и других силовых методов воздействия на кристаллизацию отливки;

5. Суспензионное модифицирование – обработка расплава твердыми металлическими порошками (микрочолодильниками);

6. Полевое модифицирование – наложение на кристаллизацию расплава магнитных и электромагнитных полей;

7. Модифицирование смешиванием расплавов;

8. Модифицирование ускорением охлаждения отливки;

9. Наследственное модифицирование – использование в качестве шихты переплава с более дисперсной структурой.

В настоящее время многие положения теории модифицирования являются спорными. Поэтому отсутствует единая классификация примесного модифицирования и модификаторов. Одни исследователи модификаторами I рода (основными) считают поверхностно-активные примеси (ПАП), блокирующие рост кристаллов или зерен, а модификаторами II рода – твердые гетерогенные центры кристаллизации [168–170]. Другие авторы дают обратную классификацию, где модификаторами I рода (основными) считают зародышеобразующие гетерогенные примеси, а ПАП являются модификаторами II рода [171–173].

При литье металлов и сплавов наиболее широко применяется примесное модифицирование.

В опубликованных работах очень мало уделено внимания процессам модифицирования, сопровождающимся химическим взаимодействием вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества. Для дальнейшего развития практики модифицирования и микролегирования требуется детальное изучение макро- и микросостава и природы неметаллических включений, в том числе состава и морфологии образованных химических ассоциаций (неметаллических включений и других «вторичных» фаз) и их роли при формировании элементов структуры.

Дальнейшее повышение качества сталей и чугунов ограничивается рамками возможностей существующих модификаторов и может быть достигнуто только применением неклассических методов обработки расплавов.

Отличительной особенностью разработанных технологий является ориентация на использование промышленных отходов и полупродуктов смежных с машиностроением производств, обеспечивающих одновременно экономию материальных и энергетических ресурсов, снижение вредных выбросов и повышение качественных характеристик сплавов.

В частности, исследован механизм графитизирующего модифицирования отходами высокополимерных соединений. В данном случае влияние добавок как прямое (модифицирование структурно свободным углеродом, находящимся в виде сажи в составе добавки), так и сложное, реализуемое за счет формирования соединений различной степени устойчивости (модифицирование атомарным углеродом из продуктов пиролиза каучуков и другими элементами высокополимерного соединения, в том числе титаном, алюминием, кобальтом, медью, цинком, свинцом, азотом).

Изучение механизма массообменных процессов при термическом разложении (пиролизе) высокополимерных соединений в металлических расплавах послужит теоретической основой для оптимизации существующих методов плавки на стадиях доводки металла (таких как модифицирование, науглероживание, раскисление) и одновременно обеспечит получение сплавов с повышенными характеристиками [2].

Несмотря на видимую простоту, процессы модифицирования и микролегирования базируются на сложных физико-химических явлениях, протекающих в расплавах на стадии кристаллизации, приводящих к развитию различного рода фазовых и структурных превращений при последующих переделах металла.

Это обстоятельство, как и незавершенность разработки теоретических основ, и практики модифицирования и микролегирования, отрицательно влияет на темпы и объемы внедрения этих процессов в металлургии и литейном производстве.

Отсюда необходимость детального рассмотрения как теоретических основ этих процессов, так и анализа современной практики выбора состава и количества вводимых добавок и техники их введения в расплавы.

Цель монографии – обобщить результаты многолетних исследований по созданию комплексных ресурсосберегающих металлургических технологий получения высококачественных сплавов с использованием промышленных отходов и полупродуктов смежных с машиностроением производств на основе изучения и теоретического обобщения особенностей образования химических ассоциаций в процессе плавки и кристаллизации, а также в послекристаллизационном периоде.

# 1

---

Совершенствование  
состава, структуры  
и механических  
характеристик  
за счет прямого легирования  
и модифицирования  
железоуглеродистых  
сплавов

В связи с постепенным истощением разрабатываемых месторождений железорудного сырья, уменьшением объемов сбора металлолома, увеличением стоимости чушкового чугуна и железнодорожных тарифов на его доставку металлургическая промышленность поставлена перед необходимостью изыскания новых компонентов металлургического сырья.

Термин «прямое легирование» относится к процессу легирования, который осуществляется с использованием материалов, обычно применяемых при производстве соответствующих ферросплавов. При реализации ряда технологических процессов образуется значительное количество металлосодержащих отходов, преимущественно в виде оксидов (окалина, ржавчина, шлифовочные отходы, отходы футеровочных материалов и т. д.). При использовании известных восстановителей (углерода, в виде коксовой и графитной пыли, порошкового древесного угля) не обеспечивается достаточная степень извлечения металлов. Требуется создание нетрадиционных методов обработки расплавов, обеспечивающих эффективную переработку материалов, содержащих элементы с более высоким сродством к кислороду.

## **1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ**

Современная металлургия, литейное производство и металлведение располагают возможностью оказывать высокоэффективное воздействие на формирование структуры чугуна, стали и различных сплавов, применяя новые методы модифицирования и микролегирования.

Отличительной особенностью этих процессов является мощное влияние чрезвычайно малых добавок в большинстве своем недефицитных и широко распространенных в природе элементов и их соединений. Влияние малых добавок реализуется как посредством их рафинирующего воздействия, так и путем воздействия на состав и строение жидкой и твердой фаз, состав и морфологию неметаллических включений, интерметаллидов, боридов, нитридов, условия кристаллизации, размер первичных и вторичных зерен, состояние их границ.

Модифицирование и микролегирование черных металлов относится к наиболее простым, дешевым и высокоэффективным методам улучшения их структуры, механических, технологических и служебных свойств. Суть обоих процессов состоит не в рафинировании металлов, а в регулировании их «загрязненности» отдельными элементами или их соединениями. Эти соединения могут формироваться непосредственно в жидком металле, при кристаллизации, в послекристаллизационном периоде и, наконец, в твердой фазе в процессе превращений; они могут также вноситься в готовом виде во время разливки.

Новые технологические процессы обработки жидких металлов по-разному влияют на микросостав сплавов и в связи с этим на характеристики материала.

При этом под микросоставом сплава (чугуна, стали) понимается содержание в нем не только основных элементов, но и ряда других элементов – примесей, случайно или преднамеренно введенных в расплав в процессе его раскисления, модифицирования или микролегирования, а также состав и морфология образованных ими химических ассоциаций (неметаллических включений и других «вторичных» фаз).

Именно микросостав сплава определяет степень его чистоты, часто существенно влияя на характер кристаллизации, форму графита в чугуне и неметаллических включений в стали, состав и строение границ зерен и приграничных зон, вид излома, прокаливаемость, обрабатываемость резанием, способность к горячей пластической деформации, свариваемость, коррозионную стойкость, склонность к хрупкому разрушению, т. е. на целую гамму технологических и служебных свойств.

Таким образом, принципиальное отличие микросостава от макросостава состоит в том, что микросостав определяется и зависит не от марки сплава, а от особенностей его производства, от условий выплавки, раскисления, модифицирования и микролегирования.

По мнению авторов [1], под *модифицированием* понимается процесс активного регулирования первичной кристаллизации или (и) изменения степени дисперсности кристаллизующихся фаз путем введения в расплав малых добавок отдельных элементов или их соединений.

Развитие областей применения и конкретных задач, решаемых методами регулирования процесса кристаллизации и структурообразования, привело к дифференциации понятия модифицирования.

Применительно к стали модифицирование может решать задачу не только измельчения первичных зерен (кристаллитов, характера дендритной кристаллизации), но и изменения природы, степени дисперсности и морфологии избыточных фаз, а также неметаллических включений.

Применительно к чугуну следует четко определить желаемый эффект, в соответствии с ним процесс воздействия на жидкий расплав следует дифференцировать на графитизирующее, глобуляризирующее, стабилизирующее и деглобуляризирующее модифицирование [149–150, 160, 172, 192].

Модифицирование при химическом взаимодействии вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества, по существу, является частным случаем модифицирования готовыми центрами, которые не вносятся, а формируются в расплаве в результате химических реакций [1, 18, 23–24, 63, 71, 78–79].

Ю. З. Бабаскин и другие исследователи [3, 12–13, 73–75, 77] весьма критически оценивают этот способ модифицирования, противопоставляя ему метод введения заранее подготовленных тугоплавких карбидов или нитридов титана или циркония. Однако достоинства такого способа модифицирования перекрываются крупным его недостатком – меньшей однородностью рас-

пределения в макро- и микрообъемах вносимых центров по сравнению с возникающими в процессе кристаллизации при правильном, конечно, выборе и соотношении произведений концентраций карбидонитридообразующих элементов и азота, не говоря уже о его непригодности при производстве крупных слитков или многотонных отливок.

Тонкий порошок с размерами частиц в несколько микрометров трудно ввести в сталь так, чтобы он равномерно распространился по всему сечению слитка [4, 14, 122].

Вероятно, наиболее совершенным способом инокуляции готовыми центрами со временем станет продувка расплавов инертными газами, несущими набор соответствующих частиц. Однако инъекционная металлургия пока не нашла широкого применения.

Выбирая между неустойчивой технологией введения порошков тугоплавких частиц в ковш или изложницу и формированием их в расплаве в результате физико-химических реакций, протекающих в процессе кристаллизации, предпочтение следует отдать последнему способу.

Под микролегированием принято понимать введение в состав сплава, чаще всего совмещаемое с раскислением и дегазацией, отдельных элементов или их соединений, остаточное содержание которых не превышает 0,1 % (по массе). Такие добавки оказывают значительное и наследуемое влияние на процессы, протекающие в твердой фазе (на фазовый состав сплавов, размер вторичного аустенитного зерна, строение и чистоту границ и приграничных зон). Однако такое определение не дает четкой физической грани между понятием микролегирования и обычного легирования [3, 5].

В связи с вышеизложенным предлагается [1] рассматривать микролегирование как введение в состав сплава малых добавок элементов или их соединений, повышающих его свойства благодаря локальному легированию границ зерен и субзерен и формированию упрочняющих фаз с резко ограниченной растворимостью последних в  $\alpha$ -,  $\gamma$ -растворах. Понятие «малости» добавок зависит от состава сплава и растворимости примеси в основном его компоненте.

Известных представлений о роли сегрегаций примесей в межзеренном охрупчивании (механизмов влияния примесей, образующих сегрегации, на прочность границ) недостаточно для построения теории микролегирования, поскольку они не затрагивают вопросов химической активности микродобавок по отношению к металлоидам и некоторым другим элементам железоуглеродистых расплавов. Одновременно они не рассматривают влияние микродобавок и их соединений на зеренную характеристику матрицы, не раскрывают особенностей фазовых превращений, протекающих под воздействием микродобавок в процессах высокотемпературной деформации и термической обработки, т. е. не охватывают всего комплекса явлений, возникающих и определяющих эффект микролегирования.

Исследование составов и строения металлических и шлаковых расплавов, их влияния на технологию плавки, структуру и качество получаемого продукта является одной из важнейших проблем в металлургии. Влияние различных факторов (атмосфера плавильного аппарата, состав шлака, наличие вредных примесей и др.) приводит к тому, что в реальных металлургических процессах невозможно полностью достичь прогнозируемого равновесия. Также не всегда удается точно оценить вклад того или иного компонента в общий окислительно-восстановительный процесс в системе металл–шлак–газ (М–Ш–Г). Помимо главной движущей причины металлургического процесса – градиента концентраций – на границе металл–шлак возникают короткозамкнутые микрогальванические элементы, которые также определяют состав получаемого сплава [101–121, 125]. Однако влияние последнего фактора незначительно из-за малого значения эдс на границе М–Ш.

Ввиду указанных выше причин является целесообразным использование внешних электрических полей при доводке расплава непосредственно в плавильном агрегате, придание сплаву необходимых параметров как по химсоставу, так и по физико-механическим свойствам [127–134].

Далее, с учетом разработанных ресурсосберегающих технологических процессов, обеспечивающих модифицирование

путем химического взаимодействия вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества, будут рассмотрены характерные признаки, особенности, сходства и различия процессов формирования неметаллических включений различной природы, в том числе состава и морфологии образованных ими химических ассоциаций, на стадии кристаллизации и при последующих переделах металла [2, 26–30, 32, 34–35, 39–41, 43–44, 139–140, 142–143, 223–244].

## **1.2. ГРАФИТИЗИРУЮЩЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ**

Современное машиностроение предъявляет все более высокие требования к литейным сплавам, среди которых особое место занимает чугун как распространенный и дешевый конструкционный материал. Методами модифицирования решается целый комплекс вопросов, в том числе получение высокопрочного чугуна с шаровидным графитом (ВПЧ); получение чугуна с вермикулярным графитом (ЧВГ); интенсификация режимов отжига ковкого чугуна; применение синтетических чугунов.

Явление модифицирования чугуна заключается в изменении степени дисперсности и морфологии фазовых составляющих в результате введения в его состав небольших количеств активных добавок. Соответственно фазовым и структурным превращениям существенно изменяются механические, технологические и служебные свойства материала.

Графитизирующее модифицирование является одним из наиболее давних технологических приемов воздействия на структурообразование и свойства чугуна. Несмотря на это, многие аспекты данного процесса остаются невыясненными и спорными, и в том числе такие, как влияние элементов на графитизацию и сам механизм его влияния.

Модифицирующий (графитизирующий) эффект отдельных элементов или соединений связывают с различными факторами. Выдвинуто значительное число гипотез и теорий такого процесса [153]. Однако ни одна из них сама по себе, видимо, не может объяснить все многообразие явлений, основных и сопутствующих процессу модифицирования.

Предпринимались попытки [6] установить связь между графитизирующим влиянием элементов и их положением в таблице Д. И. Менделеева. Однако анализ предложенной диаграммы указывает на ее несовершенство. Так, бор в ней отнесен к наиболее графитизирующим элементам, азот – к нейтральным, а кальций, барий, лантан и титан – к отбеливающим, что чаще всего находится в противоречии с подлинным характером влияния этих элементов.

В. К. Григорович [7] влияние легирующих элементов на склонность к графитизации и карбидообразованию в сталях и чугунах связывает с электронным строением соответствующих карбидов и прочностью их межатомных связей. Если железо в цементите замещается атомами более электроположительного металла, то в связи с повышением теплоты образования устойчивость такого легированного цементита возрастает и карбидообразование в стали и чугуне усиливается, а графитообразование ослабляется. Однако при введении ниобия, тантала, титана, циркония, гафния, ванадия образуются карбиды типа NbC, TaC, TiC, ZrC, HfC, гораздо более прочные, чем цементит. Они могут служить центрами образования графита и инициировать графитизацию.

Более электроотрицательные металлы, чем железо (например, Ca, Ni), замещая последние в цементите, понижают устойчивость карбида и способствуют графитизации. Такие элементы, как алюминий, кремний, фосфор и в некоторой степени сера, растворяясь в железе в виде ионов  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $S^{6+}$  с внешними  $P^{\sigma}$ -оболочками, стабилизируют окк  $\alpha$ -,  $\delta$ -растворы и расплавы с тем же ближним порядком. Они вытесняют углерод ( $C^{4+}$ ) из раствора, повышают его активность и способствуют графитообразованию [7].

Устойчивость жидкой фазы при охлаждении в значительной мере связана со степенью ее чистоты и однородности состава. Повышение степени чистоты и однородности расплава сопровождается переохлаждением чугуна, а «замутнение» жидкого чугуна продуктами раскисления, десульфурации, деазотирования – повышением температуры эвтектической кристаллизации, раз-

витаем графитизации. Перегрев расплава действует в том же направлении, что и повышение чистоты чугуна, поскольку он приводит к растворению избыточных фаз, в том числе пакетов «осколков» графита. При последующем процессе охлаждения жидкого чугуна с высоких температур нагрева происходит изменение физико-химической природы расплава, сопровождаемое образованием новых дисперсных формирований (оксидов, сульфидов, нитридов), способных играть роль зародышевой фазы.

Активность возникающей зародышевой фазы определяется температурным интервалом ее выделения из жидкой фазы, с которым в значительной мере связаны степень ее дисперсности к моменту эвтектической кристаллизации, ее плотность, возможность и интенсивность всплывания частиц из раствора; степенью структурного соответствия зародыша кристаллизующейся на нем основной фазы и, наконец, характером изменения состава жидкости на границе раздела зародыш – расплав в момент выделения зародыша.

Особенность строения жидкой фазы высокоуглеродистых сплавов железа состоит в присутствии в них графитных комплексов [260]. Процесс графитизации при затвердевании чугунов определяется не кристаллографическим подобием, а условиями взаимодействия инородных частиц и графитных комплексов [259]. Графитизирующее действие присадок химически активных элементов, образующих тугоплавкие частицы непосредственно в жидком растворе, объясняется активизацией этих частиц комплексами графита.

Между содержанием оксидных включений и числом эвтектических ячеек наблюдается прямая связь [259]. В зависимости от типа раскисляющих и модифицирующих присадок в расплавах обнаруживается наличие сульфидов, нитридов и сложных комплексов оксидов алюминия, магния, кальция, хрома, марганца и железа. Содержание неметаллических включений определяется качеством шихты, типом плавильного агрегата и особенностями доводки металла.

Предположение о «слипании» графитных комплексов с неметаллическими включениями в расплаве чугуна подтверждается

наличием углерода в выделенных из чугуна комплексах оксидов, находящихся не в виде самостоятельной фазы, а в виде микроробъемов графита, заполняющих микротрещины и поры. Процесс активизации примесей может происходить не только за счет коагуляции неметаллических включений и графитных комплексов, но и в результате контакта включений с твердой фазой в ходе кристаллизации.

В ряде случаев эффект при введении графитизирующих добавок объясняют образованием солеподобных карбидов, являющихся подкладками или образующих в результате распада графитные включения, облегчающие зарождение графита [259].

Известно, что газы, растворенные в чугуне (кислород, азот, водород), способствуют его переохлаждению при кристаллизации.

Карбидообразующее действие кислорода одни исследователи связывают со снижением им термодинамической активности углерода, другие – с окислением графитизирующих добавок, третьи – с адсорбцией кислорода на пакетах графита.

Азот препятствует зарождению центров кристаллизации, занимая энергетически выгодные для этого места в границах сиботаксических групп (кластеров) жидкости и повышая поверхностное натяжение чугуна.

Отсюда следует, что введение добавок, снижающих содержание этих элементов ( $O_2$ , N, H) в расплаве или связывающих их в стойкие ассоциации, должно сопровождаться усилением склонности к графитообразованию.

Известны работы А. А. Горшкова [31, 253] по продувке чугуна предельными углеводородами, обеспечивающими глобуляризацию включений графита. Из-за низкой эффективности такого процесса и значительных энергетических потерь, связанных с догоранием углеводородов на поверхности расплава, такой процесс не нашел широкого применения при модифицировании чугуна.

Приведенные данные указывают на множественность факторов и механизмов графитизирующего модифицирования. Так, влияние добавок может быть прямым (случай модифицирования графитом) или сложным, реализуемым за счет формирова-

ния соединений различной степени устойчивости, способных самостоятельно или в результате последующего своего распада играть роль зародышей фазы.

Представленные в данной главе результаты направлены на создание ресурсосберегающей технологии выплавки высококачественных сплавов путем использования нетрадиционных подходов при доводке металлов, совмещающих возможности высокополимерных соединений получать высокую реакционную способность при высокотемпературном пиролизе и обеспечивать эффект модифицирования и микролегирования за счет химического взаимодействия продуктов пиролиза с отдельными элементами кристаллизующегося вещества, при котором центры кристаллизации не вносятся, а формируются в расплаве в результате химических реакций [2, 223, 225–229, 240].

### **1.3. АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ РАЗРАБОТОК ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Непригодные к переработке углеродсодержащие органические высокомолекулярные полимерные материалы синтетического происхождения в огромных количествах накапливаются на свалках и наносят значительный экологический вред. Так, масса переработанных автомобильных шин на свалках Республики Беларусь составляет 600 тыс. т, причем ежегодное приращение составляет около 60 тыс. т.

Значительная часть изделий из углеродсодержащих органических высокомолекулярных полимерных материалов содержит текстильные или металлические армирующие материалы. В качестве примера можно привести современную автомобильную шину, в которой текстильные материалы (корд) составляют 15–35 % массы.

Совсем не пригодны для изготовления регенерата высокополимерные материалы, подвергавшиеся сильному старению, особенно под действием солнечных лучей и атмосферных условий, т. е. затвердевшие, хрупкие.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Введение</b> .....	7
<b>Глава 1. Совершенствование состава, структуры и механических характеристик за счет прямого легирования и модифицирования железоуглеродистых сплавов</b> .....	11
1.1. Теоретические аспекты модифицирования и микролегирования .....	12
1.2. Графитизирующее модифицирование .....	17
1.3. Анализ отечественных и зарубежных разработок по переработке отходов высокополимерных соединений .....	21
1.4. Технологические особенности выплавки и модифицирования чугунов отходами высокополимерных соединений .....	25
1.5. Восстановление металлов из оксидов при легировании и модифицировании чугуна .....	35
1.5.1. Совершенствование состава и свойств чугуна за счет обесесеривания .....	38
1.5.2. Использование отходов и полупродуктов смежных производств в качестве модифицирующих и легирующих добавок чугунов .....	51
1.5.2.1. Прямое легирование и модифицирование чугуна титаном из оксидов .....	52
1.5.2.2. Прямое легирование и модифицирование чугуна ванадием из оксидов .....	60
<b>Глава 2. Совершенствование структуры и свойств литых сталей изменением состава и морфологии неметаллических включений</b> .....	69
2.1. Изменение характера включений при химическом взаимодействии вводимых добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества .....	70
2.2. Влияние модифицирования и микролегирования на структуру и свойства литой аустенитной стали классического состава .....	75
2.2.1. Сталь 110Г13Л, модифицированная азотом .....	80

2.2.2. Сталь 110Г13Л, модифицированная титаном и азотом . . . . .	89
2.2.3. Сталь 110Г13Л с добавками ванадия и азота . . . . .	100
2.2.4. Сталь 110Г13Л с добавками хрома и азота . . . . .	112
2.2.5. Сталь 110Г13Л с комплексными добавками нитридообразующих элементов (титана, ванадия, хрома) и азота . . . . .	127
2.3. Влияние модифицирования и микролегирования на структуру и свойства литой экономнолегированной аустенитной стали . . . . .	137
2.3.1. Износостойкая сталь с пониженным содержанием марганца . . . . .	138
2.3.2. Модифицированная титаном износостойкая сталь с пониженным содержанием марганца . . . . .	144
2.3.3. Модифицированная ванадием износостойкая сталь с пониженным содержанием марганца . . . . .	148
2.3.4. Легированная хромом износостойкая сталь с пониженным содержанием марганца . . . . .	155
2.4. Фазовые равновесия в системе сплавов Fe–Mn–C–N . . . . .	166
2.5. Природа и характер распределения неметаллических включений при модифицировании взаимодействующими с примесями стали добавками . . . . .	175
<b>Глава 3. Совершенствование технологических процессов термической обработки изделий из черных металлов.</b> . . . . .	183
3.1. Анализ известных разработок по оптимизации составов охлаждающих сред для термической обработки . . . . .	184
3.2. Охлаждающая способность синтетических закалочных сред . . . . .	187
3.3. Технологические особенности охлаждения в закалочных средах, представляющих собой водные растворы акриловых полимеров . . . . .	189
3.4. Коррозионная стойкость металлов в водно-акриловых закалочных средах . . . . .	190
3.5. Термическая обработка деталей машин в разработанных охлаждающих средах . . . . .	195
3.5.1. Детали из углеродистых сталей . . . . .	195
3.5.2. Наружные кольца упорных шариковых подшипников из стали ШХ15 . . . . .	200
3.5.3. Массивные детали штампов из стали 4Х5МФС . . . . .	201
3.6. Влияние охлаждающей среды на поверхность закаливаемых изделий . . . . .	202
3.6.1. Микросостав пленок на деталях из углеродистых сталей . . . . .	202
3.6.2. Микросостав пленок на деталях из стали ШХ15 . . . . .	208
<b>Глава 4. Совершенствование структуры и свойств железуглеродистых сплавов оптимизацией составов</b> . . . . .	213
4.1. Экономнолегированные износостойкие чугуны . . . . .	214
4.1.1. Белые износостойкие чугуны . . . . .	215

4.1.1.1. Оптимизация состава белого чугуна для отливок уплотнительных колец . . . . .	220
4.1.1.2. Экономнолегированный чугун с повышенной прочностью, ударной вязкостью и износостойкостью . . . . .	224
4.1.1.3. Оптимизация состава чугуна типа «нихард» . . . . .	226
4.1.1.4. Оптимизация состава белого чугуна для отливок корпусов центробежных насосов. . . . .	227
4.2. Антифрикционный серый чугун . . . . .	228
4.3. Коррозионностойкие стали для литых заготовок . . . . .	230
<b>Литература</b> . . . . .	232

Научное издание

**Гарост Александр Иванович**

**ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ СПЛАВЫ:  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА**

Редактор *А. В. Волченко*

Художественный редактор *А. М. Гасова*

Технический редактор *М. В. Савицкая*

Компьютерная верстка *Л. В. Харитонова*

Подписано в печать 22.04.2010. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.  
Усл. печ. л. 14,65. Уч.-изд. л. 12,5. Тираж 120 экз. Заказ 180.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом  
«Беларуская навука». ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009.  
Ул. Ф. Скорины, 40, 220141. г. Минск.