

УДК 621.74.002.6:669.131.7

Л.Х. Иванова, Л.А. Шапран, А.Ю. Хитько, В.И. Шляпин

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ВАЛКОВЫХ ЧУГУНАХ

Установлены индивидуальные закономерности влияния пяти редкоземельных элементов-самария, гадолиния, иттрия, церия и лантана на карбидообразующую способность белых и серых чугунов для прокатных валков. Это дает возможность обоснования типа основы комплексного модификатора с целью достижения необходимых свойств материала валков.

Ключевые слова: литье, чугун, модифицирование, редкоземельный металл, структура.

Встановлені індивідуальні закономірності впливу п'яти рідкісноземельних металів - самарію, гадолінію, ітрію, церію та лантану на карбидоутворювальну здібність білих та сірих чавунів для прокатних валків. Це дає можливість обґрунтування типу основи комплексного модифікатора з метою досягнення необхідних властивостей матеріалу валків.

Ключові слова: лиття, чавун, модифікування, рідкісноземельний метал, структура.

Individual conformities to the law of influencing of five rare-earth metals – samarium, gadolinium, yttrium, cerium and lanthanum on carbide formation of white and grey cast irons for forming rolls have been established. It enables ground of type of basis of complex modifier with the purpose of achievement of necessary of material of forming rolls.

Keywords: casting, cast-iron, modifying, rare-earth metal, structure.

Постановка и анализ проблемы. Улучшение качества продукции литейного производства, повышение ее надежности и долговечности является насущным требованием нашего времени. Подавляющая часть отливок изготавливается из чугуна, поэтому совершенствование его физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик служит важным резервом в деле экономии энергетических и материальных ресурсов и интенсивного развития промышленности.

Модифицирование чугунов являются эффективными способами повышения механических и эксплуатационных свойств отливок. Ежегодно в Украине производится около 1 млн. т чугунных отливок, и только 5...6% от их выпуска из высокопрочных чугунов, что существенно меньше, чем в мировом выпуске таких отливок (30...60%). Особенно влиятельным это является для вальцелитейного производства как основного производителя чугунных отливок.

Основными причинами, которые сдерживают широкое применение высокопрочного чугуна (ВЧ) в практике отечественного литейного производства, является нестабильность модифицирующего эффекта, ухудшение санитарно-гигиенических условий в литейном цехе при обработке расплавов металлическим магнием, а также как показал анализ эксплуатационной стойкости валков, стойкость чугунных валков остается

низкой, в основном, из-за отсутствия современных эффективных технологий.

Чугунные прокатные валки являются сложными отливками, в которых поверхностный рабочий слой представлен белым (или половинчатым с шаровидным или пластинчатым графитом), а сердцевина – серым чугуном с графитом таких же форм [1]. Валки из ВЧ нашли широкое применение на многих листо- и сортопрокатных станах как в Украине, так и за рубежом. Общее количество типоразмеров валков из ВЧ в разных странах близкое, наибольшее количество их производится в Швеции (фирма AKERS) – 52,9% (34 типа), во Франции (фирма USINOR) – 47,6% (42 типа), ФРГ – 29,7% (27 типов), а в Украине 36,5% (19 типов).

Качество литых чугунных валков, их служебные свойства зависят от многих факторов, но, главным образом, от физико-химических свойств расплавов и процессов, протекающих в период затвердевания и последующего охлаждения их в литейной форме.

Анализ достижений. Вопросам формирования первичной структуры отливок из белых чугунов (БЧ) посвящено большое количество работ. Работами К.П.Бунина и его сотрудников раскрыт механизм и кинетика развития колоний ледебурита [2,3]. Показано, что в центре колоний образуется пакет плоскопараллельных пластинок цементита и аустенита. В зависимости от скорости роста пакета и наличия поверхностно-активных примесей на некотором этапе его развития наблюдается переход от пластинчатого ледебурита к сотовому. Пластинчатый ледебурит образуется в чистых сплавах, кристаллизующихся в условиях глубокого переохлаждения расплава. При наличии поверхностно-активных примесей или примесей, обладающих ограниченной растворимостью в твердой фазе и имеющих низкое значение коэффициента распределения, наблюдается быстрое вырождение пластинчатой структуры в сотовую [4].

Известно, что модифицирование (введение примесей) является значительным фактором управления структурой чугунных отливок. В реальных производственных условиях, когда заданы скорость охлаждения отливок, состав чугуна и температура расплава, этот фактор является единственным в руках технолога.

Эффект от ввода примесей зависит от многих факторов: величины присадки, наличия других примесей, технологических параметров и др. Это часто приводит к противоречивым результатам и свидетельствует о сложности механизма влияния примесей.

В работе [5] приведена классификация примесей с учетом механизма их влияния на зарождение и рост кристаллов. В соответствии с предлагаемой классификацией примеси делятся на растворимые и нерастворимые. В свою очередь, растворимые делят на поверхностно-активные и неактивные. Добавки растворимой примеси оказывают существенное влияние на процесс зарождения центров кристаллизации в результате воздействия на поверхностное натяжение и энергию активации

образования зародышей. Нерастворимые делятся на активирующиеся и изоморфные, обладающие кристаллографическим подобием с кристаллизующимся веществом. Однако, структурно–геометрический критерий является второстепенным. Процесс же графитизации при затвердевании чугунов определяется не кристаллографическим подобием, а условиями взаимодействия инородных и графитных частиц.

К РЗМ согласно промышленной классификации металлов [6] относятся химические элементы с номерами 57...71 Периодической системы Д.И. Менделеева, имеющие одинаковое количество электронов на внешней оболочке атомов и соответственно похожие физико–химические свойства. К редкоземельным также относят близкие к ним переходные металлы третьей группы – химические элементы с порядковым номером 39 и 21 – иттрий и скандий.

В работе [7] сказано, что хотя РЗМ, как говорится, братья – близнецы, необходимо обратить внимание на то, что иногда существуют значительные различия их физических свойств, сказывающихся на их применении. Например, температура плавления лютеция 1660°C , а церия – 800°C (соотношение 2:1); гадолиний – ферромагнетик, а лантан – сверхпроводник, плотность скандия – 3, а лютеция – 9 г/см^3 . Легкие лантаноиды легко окисляются при комнатной температуре, тогда как тяжелые (гадолиний и др.) устойчивы против окисления, так как имеют плотные оксидные пленки.

В природе РЗМ встречаются в виде минералов, общее содержание РЗМ в земной коре составляет 10^{-2} мас.%, что значительно больше, чем молибдена (10^{-3} мас.%), никеля ($1,8 \times 10^{-3}$ мас.%), вольфрама (7×10^{-3} мас.%) и др. Редкоземельные элементы делят на две подгруппы: цериевую (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и иттриевую (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu). Важным источником получения редкоземельной продукции цериевой группы является лопарит, представляющий собой титанотанталониобат натрия, кальция и РЗМ. Основное количество РЗМ в этом минерале относится к цериевой группе (~ 50%).]. Для получения иттрия различными экстракционными методами используется комплексное пиритно–фосфатное сырье. При этом сначала производят разделение смеси РЗМ на группы с получением концентрата цериевых земель, европиевого продукта, содержащего в основном самарий, европий и гадолиний, и концентрата иттриевых земель, включающего иттрий и тяжелые РЗМ. Затем из концентратов извлекают соответствующие элементы в чистом виде в форме различных соединений, металлов и сплавов.

Физические свойства РЗМ, а также данные об их кристаллической структуре впервые были обобщены Гшнейдером и доложены на симпозиуме по РЗМ в 1959 г. в Чикаго:

– самарий (лат. Samarium) Sm – атомный номер 62, атомная масса 150,36, атомный радиус 1,802А, плотность $7,536 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1345K ($1072 \pm 5^{\circ}\text{C}$), температура полиморфного превращения

1193К (920°C); температура кипения 1943К (1670°C). Самарий не сильно окисляется, однако имеет очень высокое давление пара. По кристаллической структуре самарий отличается от всех других элементов периодической системы, он имеет ромбоэдрическую структуру (структура типа самария). Самарий хорошо сваривается, коррозионностоек. Растворимость самария в железе не превышает 0,2...0,3% при комнатной температуре;

– гадолиний (лат. Gadolinium) Gd – атомный номер 64, атомная масса 157,25, атомный радиус 1,802А, плотность 7,886 г/см³, температура плавления 1585К (1312±15°C), температура кипения 3103К (2830°C); гадолиний и самарий имеют очень близкие значения радиусов атомов, но отличаются кристаллическими структурами, так как гадолиний имеет гексагональную структуру типа магния;

– церий (лат. Cerium) Ce – атомный номер 58, атомная масса 140,12, атомный радиус 1,71А, плотность 6,789 г/см³, температура плавления 1077К (804±5°C), температура кипения 3743К (3470°C);

– лантан (лат. Lanthanum) La – атомный номер 57, атомная масса 138,9055, атомный радиус 1,877А, плотность 6,162 г/см³, температура плавления 1193К (920±5°C), температура кипения 3743К (3470°C);

– иттрий (лат. Yttrium) Y – атомный номер 39, атомная масса 88,9059, атомный радиус 1,801А, плотность 4,472 г/см³, температура плавления 1825К (1552±±15°C), температура кипения 2903К (2630°C).

Впервые применил церий при производстве чугуна и стали Лунд (Lund A.L) [8]. В Украине чугун с шаровидным графитом (ЧШГ) впервые был получен в институте машиноведения и сельскохозяйственной механики АН УССР в 1948 году [9]. После этого в исследования ЧШГ включился целый ряд институтов (ЦНИИТмаш, ДМетИ и др.). В Украине в качестве основного модификатора для получения ЧШГ применяется чистый магний или лигатуры на его основе. При обработке валкового расплава магнием возникают трудности, связанные с интенсивным его испарением, что влечет за собой выбросы металла, пироэффекты, загазованность помещений. Поэтому в течение многих лет ведутся работы по замене магния другими модификаторами.

Итак, одним из наиболее доступных методов улучшения качества чугунов является модифицирование. Большая часть литературных сведений по влиянию РЗМ на свойства высокоуглеродистых сплавов железа сосредоточена на исследовании следующих вопросов: 1) нейтрализации вредных элементов, 2) сфероидизации графита и образовании зародышей и 3) образовании карбидов и характере кристаллизации чугуна. Однако сведений по влиянию таких РЗМ, как самарий и гадолиний на кристаллизацию белых, половинчатых и серых валковых чугунов нет.

Постановка задачи. Целью работы была разработка научных основ перспективных технологий производства валков из высокопрочных чугунов

путем модифицирования расплавов РЗМ, обеспечивающих улучшение их физико-механических и эксплуатационных свойств.

Для достижения этой цели была поставлена следующая задача – установить влияние самария и гадолиния, а также для сравнения иттрия, церия, лантана на микроструктуру белых и серых чугунов при разных скоростях их охлаждения 0,5...5,5 град/с, имеющих место в валковой форме [10,11], и обосновать выбор РЗМ для обработки валковых чугунов.

Основная часть. Для модифицирования чугуновых расплавов (табл. 1) использовали индивидуальные РЗМ с содержанием примесей, %: церий – 0,41, лантан – 0,39, иттрий – 0,24, гадолиний – 0,29, самарий – 0,46.

При постоянных условиях плавки, близких исходных и конечных содержаниях серы в металле целесообразно, как установлено в работе [4], оценивать усвоение РЗМ (коэффициент К) как отношение остаточного содержания РЗМ_{ост} к введенному РЗМ_в. Коэффициенты усвоения всех исследованных модификаторов при малых присадках (0,2 мас.%) в расплав чугуна были в диапазоне от 10 до 56,5%. Усвоение церия и лантана уменьшалось с ростом величины присадки их в расплав чугуна, а иттрия и гадолиния – увеличивалось. Наилучший коэффициент усвоения в исследуемом диапазоне присадок в белых и серых чугунах имели иттрий и гадолиний, а наихудший – лантан, что, по-видимому, связано с различиями в температурах плавления этих химических элементов.

Таблица 1

Химический состав базовых чугунов

Тип чугуна	Содержание химических элементов, %						Степень эвтектичности S_c	Скорость охлаждения, град/с
	C	Si	Mn	P	S	Fe		
1	3,49	0,30	0,05	0,005	0,02	ост.	0,84	5,5...1,3
2	4,13	1,47	0,15	0,004	0,02	ост.	1,09	0,5...1,3
3	3,66	1,28	0,56	0,080	0,02	ост.	0,99	1,3...1,5

Примечание. Степень эвтектичности определяли по формуле

$$S_c = \% C_{\text{общ}} / (4,26 - 0,31\% \text{ Si} - 0,33\% \text{ P} - 0,4\% \text{ S} + 0,027\% \text{ Mn})$$

Как следует из данных количественного металлографического анализа (табл.2), при постоянной скорости охлаждения количество и тип структурных составляющих чугуна зависят от вида и остаточного содержания индивидуального РЗМ. Образец из чугуна типа 1 (см. табл. 1) после кристаллизации со скоростью охлаждения 5,5 град/с имел структуру доэвтектического БЧ: дендриты аустенита были окружены ледебуритной эвтектикой сотового типа с микротвердостью $H_{50}7512$ МПа. Эвтектоидное превращение аустенита проходило с образованием троостита, микротвердость которого была 3883 МПа, редко встречались участки пластинчатого перлита. Превращение ледебуритного аустенита чаще проходило с разделением фаз, цементит наслаивался на эвтектическом, феррит выделялся отдельно.

При модифицировании БЧ возрастающими количествами самария чугуна с его остаточным содержанием 0,094% имел структуру доэвтектического БЧ, в сравнении с базовым чугуном возросло количество аустенита (40,5%), а также снизилось количество ледебурита и повысилась его микротвердость до 7893 МПа. При эвтектоидном превращении образовывался троостит с более высокой микротвердостью $H_{50}3991$ МПа.

При повышении концентрации элемента–модификатора до 0,198% при кристаллизации большая часть жидкости превращалась в аустенит, количество которого достигало 56,2%. Оставшаяся часть жидкости претерпевала эвтектическое превращение с образованием тонкого ледебурита и участков с конгломератной структурой. После затвердевания при охлаждении от эвтектической до эвтектоидной температуры происходило выделение вторичного цементита, который рос в аустените в виде пластин. Эвтектоидное превращение проходило в основном с образованием тонкодифференцированного перлита (троостита). Значения микротвердости карбидной фазы и мартенсита в чугунах с остаточным содержанием самария 0,198% были в среднем на 10% выше по сравнению с чугуном, содержащим 0,094% модификатора.

Дальнейшее повышение концентрации самария в чугуне (до 0,423%) приводило к резкому уменьшению количества ледебурита, почти вся эвтектическая жидкость претерпевала распад с образованием конгломератной структуры, то есть наблюдался отдельный рост дендритов аустенита и цементитных пластин. Мелкие ледебуритные колонии встречались очень редко. После затвердевания вторичный цементит также выделялся в виде пластин. Кроме того, некоторые дендритные ветви аустенита переохлаждались до температур мартенситной области. При содержаниях самария 0,821% кристаллизация ледебурита полностью подавлялась, эвтектическое превращение проходило с разделением фаз. Количество мартенсита в структуре чугуна увеличивалось.

В первичной структуре чугуна с остаточным содержанием 0,020% гадолия дендриты аустенита занимали 34,5%, остальные 65,5% приходились на ледебурит и цементит, являвшийся продуктом отдельной кристаллизации эвтектических фаз.

В чугунах с остаточным содержанием гадолия 0,190; 0,900 и 1,446 % при эвтектической кристаллизации происходило полное разделение фаз, и первичная структура состояла из дендритов аустенита и цементита. Вторичный цементит при дальнейшем охлаждении после затвердевания выделялся из аустенита в виде тонких пластин. Эвтектоидное превращение аустенита при малом содержании гадолия приводило к образованию тонкого перлита с микротвердостью 3883 МПа. С увеличением содержания гадолия в чугуне микротвердость перлита

возрастала, в структуре образовывался троостит, микротвердость которого достигала 5120 МПа.

Таблица 2

Металлографический анализ белых модифицированных РЗМ чугунов

Тип модификатора	Среднее содержание РЗМ _{ост} %	Количество структурных составляющих, %						Микротвердость, МПа				
		графит	феррит	перлит	карбид	карбид+ ледебурит	ледебурит	перлит	феррит	карбид	ледебурит	мартенсит
-	-	-	-	24,0	-	-	76,0	3883	-	-	7512	-
Sm	0,094	-	-	40,5	-	-	59,5	3991	-	-	7893	-
	0,198	-	-	56,2	-	43,8	-	4384	-	7120	8090	-
	0,423	-	-	76,8	23,2	-	-	4770	-	7247	-	6757
	0,821	-	-	73,4	26,6	-	-	4720	-	7120	-	7247
	1,082	-	-	74,1	25,9	-	-	3991	-	7512	-	7796
Gd	0,020	-	-	34,5	-	65,5	-	3883	-	7796	7120	-
	0,190	-	-	86,1	13,9	-	-	4638	-	7757	-	-
	0,900	-	-	82,1	17,9	-	-	4992	-	7796	-	-
	1,446	-	-	83,3	16,7	-	-	5120	-	6874	-	-
Ce	0,113	-	3,0	66,4	-	-	30,6	3790	1657	-	6992	-
	0,208	-	2,3	66,7	-	31,0	-	3940	1481	7247	7796	-
	0,392	-	1,6	68,0	-	30,4	-	4280	1471	8404	8090	-
	0,651	-	-	70,8	29,2	-	-	3770	-	9463	-	-
	0,948	-	-	72,5	27,5	-	-	4373	-	9571	-	-
La	0,047	1,8	27,6	70,6	-	-	-	3940	1481	-	-	-
	0,092	-	0,8	69,9	-	-	29,3	4050	-	-	7723	-
	0,170	-	-	73,8	-	-	26,2	4930	-	-	8057	-
	0,314	-	-	72,2	-	27,8	-	5150	-	7247	8090	-
	0,427	-	-	73,7	-	26,3	-	4870	-	7120	7796	-
Y	0,023	-	-	30,5	-	-	69,5	3834	-	-	6992	-
	0,079	-	-	69,9	-	30,1	-	5217	-	6639	6841	6757
	0,250	-	-	44,2	-	55,8	-	4511	-	7247	7943	7247
	0,731	-	-	45,2	54,8	-	-	5040	-	7796	-	7247
	1,423	-	-	53,1	46,9	-	-	5727	-	9463	-	7796

При модифицировании базового чугуна 1 церием получены близкие результаты в отношении изменения структуры матрицы. В пределах исследованных концентраций (0,113...0,948%) были получены БЧ, в матрице которых количество перлита возрастало от 66,4 до 72,5%. В чугуне с содержанием церия 0,113% в сравнении с базовым чугуном возросло количество аустенита и снизилось количество ледебурита (30,6%), а также его микротвердость до 6992 МПа. При эвтектоидном превращении образовывался перлит с более низкой микротвердостью Н₅₀ 3790 МПа (см. табл. 2). При повышении церия до 0,208 и 0,392% при кристаллизации большая часть жидкости превращалась в аустенит,

количество которого достигало 68,0% (см. табл. 2). Оставшаяся часть жидкости претерпевала эвтектическое превращение с образованием тонкого ледебурита и участков с конгломератной структурой. Эвтектоидное превращение проходило в основном с образованием тонкодифференцированного перлита (троостита) с микротвердостью 4280 МПа. Следует отметить, что при концентрациях 0,113...0,392% в ледебуритных колониях встречался аномальный феррит. При содержаниях церия 0,651 и 0,948% кристаллизация ледебурита в чугунах полностью подавлялась, эвтектическое превращение проходило с разделением фаз. Микротвердость карбидов достигала максимальных значений – 9463 и 9571 МПа, соответственно. При эвтектоидном превращении образовывался троостит с микротвердостью 4373 МПа.

Чугун типа 1 с содержанием лантана 0,047% имел структуру СЧ, графит – междендритный балла ВГф4. В сравнении с базовым чугуном возросло количество пластинчатого перлита (70,6%), имеющего микротвердость 3940 МПа. Увеличение содержания лантана до 0,092 и 0,170% привело к резкому увеличению белой составляющей структуры, однако, по сравнению с базовым чугуном при кристаллизации модифицированных расплавов большая часть жидкости превращалась в аустенит – 69,9 и 73,8%, соответственно. Оставшаяся же часть жидкости претерпевала эвтектическое превращение с образованием тонкого ледебурита. Эвтектоидное превращение проходило в основном с образованием тонко дифференцированного перлита с микротвердостью 4050 МПа. Дальнейшее повышение концентрации модификатора в чугунах (0,314 и 0,427%) приводило к тому, что небольшая часть эвтектической жидкости претерпевала распад с образованием конгломератной структуры, наблюдался отдельный рост дендритов аустенита и цементитных пластин.

Влияние модифицирования итрием было аналогичным влиянию самария: оно выражалось в уменьшении количества ледебурита, кристаллизация которого полностью подавлялась при 0,731% итрия, увеличении микротвердости цементита и матрицы (троостита), в превращении части аустенита в мартенсит, доля которого с увеличением остаточного содержания итрия возрастала.

Итак, для скорости охлаждения 5,5 град/с существуют критические содержания индивидуальных РЗМ, обеспечивавшие максимальное количество карбидов в структуре БЧ. Так, максимальное количество карбидов (без учета карбидов в ледебурите сотового типа) было получено при 0,314% самария и 0,900% гадолиния, а также при 0,731% итрия, 0,651% церия, 0,427% лантана. Дальнейшее повышение содержания индивидуальных РЗМ способствовало уменьшению количества избыточных карбидов в структуре чугунов.

Металлографический анализ модифицированных индивидуальными РЗМ чугунов и расчет средних относительных величин количества карбидной составляющей на единицу остаточного содержания РЗМ показали, что по карбидообразующей способности исследуемые РЗМ можно расположить в следующий убывающий ряд: гадолиний, иттрий, самарий, лантан, церий (рис.1).

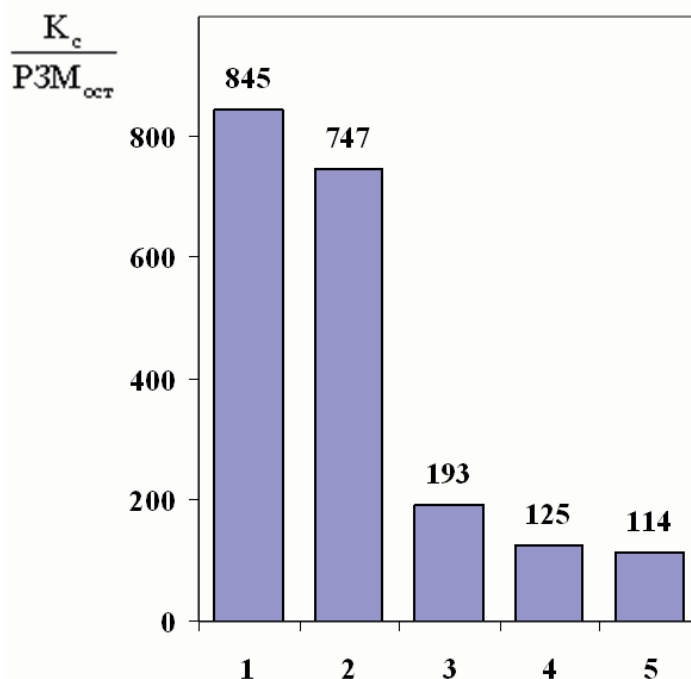


Рис. 1. Карбидообразующая способность РЗМ:
1 – Gd; 2 – Y; 3 – Sm; 4 – La; 5 – Ce

Таким образом, в интервале исследованных концентраций РЗМ и скоростей охлаждения влияние РЗМ на структурные изменения валкового БЧ аналогично. Модифицирование БЧ РЗМ обеспечивало изменение типа карбидной эвтектики и дисперсности перлита. Наибольшее изменение структуры модифицированного БЧ наблюдалось при остаточном содержании самария 0,423% или гадолиния 0,190%, иттрия 0,731%, лантана 0,314% и церия 0,651%. Изменение матрицы и пластинчатое строение карбидной эвтектики в структуре должны способствовать повышению свойств БЧ.

Были проведены также экспериментальные исследования влияния повышенного содержания индивидуальных РЗМ на микроструктуру и свойства нелегированного чугуна эвтектического состава типа 3 (см. табл.1) при охлаждении со скоростью 1,5 град/с.

В микроструктуре чугуна эвтектического состава в исходном состоянии не было графита (~0,07%), а количество ледебурита сотового типа достигало 35%. При обработке расплава иттрием количество графита практически не изменялось (~0,2%), а сотовое строение ледебурита

изменялось на пластиночное. Модифицирование гадолинием и самарием приводило к веерообразному разветвлению пластиночного ледебурита, причем при модифицировании самарием веерообразные колонии были более развитыми и характеризовались большей степенью изолированности карбидной фазы. Количество карбидной фазы цементитного типа при обработке иттрием уменьшалось на 15% по сравнению с исходным состоянием, а при обработке исходного расплава самарием и гадолинием – не более чем на 7%. Однако твердость чугуна, обработанного иттрием, несмотря на пониженное содержание карбидов типа Fe_3C , повышалась с 490 до 544 НВ. Очевидно, этот эффект объясняется образованием специальных карбидов, упрочняющих матрицу. Наибольшее разупрочнение вызывала обработка чугуна гадолинием, а при введении самария твердость изменялась незначительно.

Чугун заэвтектического состава типа 2 (см. табл.1) при охлаждении со скоростью 0,1 град/с кристаллизовался серым. Первичной фазой в исследованных заэвтектических сплавах кристаллизовался графит. Общая площадь его в исходном немодифицированном чугуне по данным количественного анализа составляла 5,3% площади шлифа (табл.3). Пластинчатый графит согласно ГОСТ 3443–87 характеризовался баллами ПГф1–ПГд180–ПГр5. По границам аустенито–графитных колоний располагались небольшие участки цементита, количество которого не превышало 2%.

Таблица 3
Металлографический анализ СЧ, модифицированных РЗМ

Тип модификатора	Сред-нее содержание РЗМ _{ост} %	Количество структурных составляющих, %				Микротвердость, МПа		
		графит	феррит	перлит	карбид	перлит	феррит	карбид
-	-	5,3	28,6	64,1	2,0	2599	1481	8090
Sm	0,040	8,9	47,5	42,7	0,9	2314	1451	8904
	0,128	7,4	18,4	69,8	4,4	3109	1177	9071
	0,179	5,9	17,1	60,4	16,6	3369	1579	9484
	0,447	4,3	15,2	66,5	14,0	3740	1893	10071
Gd	0,021	9,0	81,0	9,2	0,8	2167	1471	9091
	0,152	8,1	34,8	55,8	1,3	2716	1746	9660
	0,356	7,8	18,6	67,9	5,7	2873	1657	10071
	0,650	4,8	–	58,8	36,4	2716	–	8247
Y	0,090	8,8	63,8	25,5	1,9	2226	1481	8738
	0,167	5,7	12,9	67,1	14,3	2314	1568	9060
	0,302	3,4	9,5	64,3	22,8	2658	1521	9384
La	0,041	8,1	67,7	24,2	–	2189	1451	–
	0,079	8,7	66,2	25,1	–	2203	1481	–
	0,154	6,6	26,0	58,1	9,3	2463	1657	8519
Ce	0,103	7,4	45,5	44,3	2,8	2608	1499	9035
	0,140	5,2	37,9	53,3	3,6	2775	1632	9281
	0,223	5,8	21,4	65,6	7,2	2914	1579	9660

Эвтектоидное превращение проходило двумя путями: $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ и $A \rightarrow \Psi + \Phi$. Эвтектоидный графит наслаивался на эвтектическом, новых включений не было обнаружено. Феррит в количестве 28,6% окружал графит. Перлит имел строение, соответствующее баллу Пд1,4. Кристаллизация чугуна типа 2 с содержанием 0,040% самария (присадка 0,2% по массе) приводила к образованию доэвтектического СЧ. Графит в количестве 8,9% характеризовался баллами ВГф3–ВГр3–ВГ92. Матрица чугуна была перлитно–ферритной. Перлит имел строение, соответствовавшее баллу ПД1,0. Увеличение остаточного содержания самария в чугуне приводило к изменению формы графитных включений от вермикулярной (при содержании 0,040% самария) до компактной (при содержаниях 0,128 и 0,179%) и шаровидной – при остаточном содержании самария 0,445%. Графит характеризовался баллами ШГф4–ШГд90–ШГр1. С увеличением остаточного содержания самария в чугуне уменьшалось количество графита в структуре и увеличивалось количество карбидной фазы (см. табл.5). При остаточном содержании самария 0,447% в структуре чугуна выделялась пластинчатая эвтектика. Кроме того, изменение количества карбидной фазы в чугунах, модифицированных самарием, имело экстремальный характер: максимум был получен при остаточном содержании самария 0,179%. Микротвердость структурных составляющих с увеличением самария увеличивалась.

Кристаллизация чугуна, содержащего 0,021% гадолиния (присадка 0,2% по массе), приводила к образованию доэвтектического СЧ (см. табл.4). Графит имел пластинчатую завихренную форму и характеризовался баллами ПГф2–ПГд45...ПГд180–ПГр3. Матрица чугуна была ферритной (81% площади шлифа) с небольшим количеством перлита (9,2%), располагавшегося по периферии графито-аустенитных колоний. Перлит имел строение, соответствовавшее баллу ПД1,0. В перлитных участках по границам эвтектических колоний располагались небольшие цементитные кристаллы. С увеличением концентрации гадолиния возрастало количество карбидной фазы, форма графитных включений изменялась от вермикулярной до шаровидной, уменьшалось количество феррита, кроме того, микротвердость матрицы и карбидов повышалась. При содержаниях гадолиния 0,152...0,650% (присадка 0,4...1,6% по массе) эвтектический распад проходил двумя путями: $\mathcal{J} \rightarrow \Gamma + A$, причем графит приобретал шаровидную форму (балл ШГф4), и $\mathcal{J} \rightarrow \Psi + A$. В результате второй реакции образовывались участки со структурой пластинчатой цементито–аустенитной эвтектики. Максимальное количество карбидной фазы 36,4% было получено при остаточном содержании гадолиния 0,650%. Однако, при сравнении модифицирующего эффекта гадолиния и иттрия получено, что при приблизительно одинаковых остаточных содержаниях РЗМ (0,3...0,35%) иттрий имел в 4 раза больший отбеливающий эффект. Превращение аустенита в модифицированном гадолинием чугуне после

затвердевания проходило с образованием тонкого перлита балла ПД0,5, в строении которого наблюдалась незначительная аномальность балла Па1.

Чугун 2 с минимальным содержанием иттрия 0,090% (присадка 0,2% по массе) кристаллизовался серым. Графит имел вермикулярную извилистую форму – балл ВГф5, размер – балл ВГраз90 и распределение – балл ВГр1. Количество графита в модифицированном иттрием чугуна по сравнению с исходным состоянием заметно возросло и составило 8,8% (см. табл.4). По границам графито–аустенитных колоний располагались небольшие участки цементита (1,9%). Эвтектоидный распад происходил двумя путями: $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ и $A \rightarrow \Psi + \Phi$, причем первая реакция протекала интенсивнее, количество феррита возросло с 28,6 до 63,8% в модифицированном чугуна по сравнению с немодифицированным. Перлитные участки располагались на периферии графито–аустенитных колоний. Перлит имел пластинчатое строение и характеризовался баллом ПД1,0.

Увеличение остаточного содержания иттрия до 0,167% приводило к получению ПЧ. При этом модифицирование в структуре чугуна способствовало улучшению формы графитных включений, количество феррита в 4,9 раза уменьшалось и резко увеличивалось количество цементита. Увеличение содержания иттрия привело к уменьшению площади, занимаемой графитом. При остаточном содержании иттрия 0,302% (присадка 0,8% по массе) образец имел структуру ПЧ, состоящего из тонкопластинчатого перлита балла ПД0,5, компактных графитных включений в количестве 3,4% площади шлифа и цементитных пластин в количестве 22,8%.

Введение церия в количестве 0,103 и 0,140% в чугун исходного состава 2 приводило к образованию, в основном, компактного графита, количество которого составляло 7,4 и 5,2% соответственно (см. табл.4). Эвтектоидный распад происходил двумя путями: $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ и $A \rightarrow \Psi + \Phi$, причем первая реакция протекала интенсивнее, количество феррита возросло с 28,6 (в исходном чугуна) до 45,5 и 37,9% – в модифицированных (см. табл.4). Кроме того, в микроструктуре появлялись эвтектические карбиды в количестве до 3%. При остаточном содержании церия 0,223% в микроструктуре чугуна количество феррита уменьшалось до 21,4%, а количество эвтектических карбидов увеличивалось ~ в 2 раза (см. табл.4). Перлит был пластинчатым, характеризовался баллом ПД0,5. Изменение количества графита в модифицированных церием чугунах имело такой же характер, как в модифицированных иттрием и лантаном. Однако проявлялась тенденция несколько более сильного, чем для лантана, влияния церия на подавление кристаллизации графита.

Модифицирование лантаном чугуна 2 при остаточном содержании лантана 0,041% приводило к значительной (в 2,4 раза) ферритизации матрицы по сравнению с исходным немодифицированным чугуном, что обусловлено рафинированием расплава. Структура матрицы оставалась

перлито–ферритной, а форма графитных включений от грубой пластинчатой изменялась до вермикулярной баллов ВГф3–ВГр2–ВГ92 с небольшим количеством компактной. Увеличение остаточного содержания лантана до 0,154% привело по данным количественного металлографического анализа к уменьшению количества феррита до 26% площади шлифа и появлению в структуре карбидной фазы в количестве 9,3%. По сравнению с иттрием приблизительно такое же количество лантана обеспечивало несколько меньшее количество карбидной фазы в структуре чугуна. Графит кристаллизовался в компактной форме.

Итак, при охлаждении со скоростью 0,1 град/с валкового чугуна заэвтектического состава в интервале исследованных концентраций индивидуальных РЗМ влияние их на структурные изменения чугуна было аналогичным. Первичной фазой в исследованных заэвтектических сплавах кристаллизовался графит. Малые присадки РЗМ способствовали увеличению в структуре количества феррита до 47,5...85% площади шлифа при остаточном содержании 0,021...0,090% РЗМ. Увеличение остаточного содержания РЗМ в составе чугуна приводило к уменьшению площади, занимаемой графитом. По достижении определенного максимума количество феррита при дальнейшем увеличении остаточного содержания РЗМ уменьшалось. Одновременно резко увеличивалось количество эвтектических карбидов и изменялась их структура. Максимальное количество карбидов в структуре исследуемых модифицированных чугунов было получено при остаточных содержаниях 0,302% иттрия (22,8%) и 0,650% гадолиния (36,4%).

Таким образом, графит в заэвтектических модифицированных чугунах приобретал вермикулярную форму уже при остаточном содержании РЗМ 0,04%, компактную – 0,1%. ШГ получали только в чугунах, модифицированных гадолинием в интервале остаточных содержаний 0,152...0,650% или самарием при остаточном его содержании 0,442%. Отсюда, для половинчатых валковых чугунов следует применять модифицирование гадолинием или самарием, а для серых – гадолинием или лантаном. Указанные индивидуальные особенности РЗМ необходимо учитывать при выборе высокоэффективных составов КМ, так замещение части церия (20...50%) на гадолиний в КМ при модифицировании, например, белых валковых чугунов, дает эффект в 1,5...3,7 раза больший, что свидетельствует об особенной ценности его как составляющей КМ.

Выводы

Выявлены закономерности влияния редкоземельных элементов цериевой группы - самария и иттриевой группы - гадолиния в интервале скоростей охлаждения 0,5...5,5 град/с, имеющих место в валковой литейной форме на процессы структурообразования и свойства белых чугунов, а также половинчатых и серых чугунов для прокатных валков. Это дает возможность обоснования типа основы комплексного

модификатора с целью достижения необходимых свойств материала отливок.

Модифицирование белых чугунов редкоземельными металлами обеспечивало изменение типа карбидной эвтектики и дисперсности перлита. Наибольшее изменение структуры модифицированного белого чугуна наблюдалось при остаточном содержании самария 0,423% или гадолиния 0,190% или иттрия 0,731% или лантана 0,314% или церия 0,651%. Изменение матрицы и пластинчатое строение карбидной эвтектики в структуре должны способствовать повышению свойств чугунов.

Для половинчатых валковых чугунов следует применять модифицирование гадолинием или самарием, а для серых – гадолинием или лантаном.

Указанные индивидуальные особенности редкоземельных металлов необходимо учитывать при выборе высокоэффективных составов комплексных модификаторов, так замещение части церия (20...50%) на гадолиний в комплексном модификаторе при модифицировании, например, белых валковых чугунов, дает эффект в 1,5...3,7 раза больший, что свидетельствует об особенной ценности его как составляющей комплексного модификатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривошеев А.Е. Литые валки (теоретические и технологические основы производства). М.: Металлургиздат, 1957. 360 с.
2. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов М.: Металлургия, 1968. 312 с.
3. Бунин К.П., Таран Ю.Н. Строение чугуна. М.: Металлургия, 1972. 200 с.
4. Белай Г.Е. Исследование влияния модифицирования на кристаллизацию чугуна, структуру и свойства листопрокатных валков: Дис. ... канд. техн. наук: 05.323. Д., 1967. 298 с.
5. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей. К.: Изд-во АН УССР, 1956. 260 с.
6. Уткин Н.И. Производство цветных металлов. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 442 с.
7. Савицкий Е.М. Перспективы исследования и применения редкоземельных металлов, сплавов и соединений // Редкоземельные металлы и сплавы. М.: Наука, 1971. С. 517.
8. Lund A.L. Process of Employing Cerium in the Production of Iron and Steel. British Patent, 1928, 302574.
9. Василенко А.А., Григорьев И.С. Инструктивные и методические указания по технологии получения чугуна с глобулярным графитом. К.: АН УССР, 1950. 38 с.
10. Колотило Е.В. Исследование и усовершенствование процессов производства листопрокатных валков из модифицированных чугунов: Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04. Д., 1977. 207 с.
11. Иванова Л.Х. Теоретические основы и практические методы получения литых прокатных валков из комплексномодифицированных чугунов: Дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04. – Д., 2008. – 499 с.