

## Физико-химические аспекты улучшения температурных условий кристаллизации Fe-C сплавов в полости песчаных форм. Сообщение 5

Выявлены физико-химические особенности кристаллизации стали и чугуна в обычных и низкотемпературных песчаных формах с целью улучшения структуры литого металла.

**Ключевые слова:** отливка, песчаная форма, сталь, чугун, процесс кристаллизации

**К**ристаллизация высокотемпературных Fe-C сплавов и затвердевание стальных и чугунных отливок и слитков происходят в полости песчаных форм, кокилей или изложниц с разной теплоаккумулирующей способностью их стенок. Эти процессы отражают [1-11] физико-химические и теплофизические аспекты фазового перехода сплава из жидкого в твёрдое состояние между температурами ликвидуса и солидуса двухфазной зоны литой заготовки.

В двухфазной (твёрдо-жидкой) зоне затвердевающей отливки или слитка выделяется значительное количество скрытой теплоты кристаллизации сплава [12, 13]. Интенсивность тепловыделения зависит от температуропроводности двухфазной зоны отливки и теплоаккумулирующей способности стенок формы (высокотеплопроводного металлического кокиля или низкотеплопроводной неметаллической формы из кварцевого песка).

Для разных диаграмм состояния металлических сплавов наиболее важной физико-химической характеристикой процесса их кристаллизации в зоне двухфазного (твёрдожидкого) состояния сплава, затвердевающего в интервале температур ликвидус-солидус, является темп кристаллизации [14, 15]:

$$\theta_{\text{кр}} = -\frac{dg_{\text{T}}}{dT}, \quad (1)$$

где  $T$  – температура локальных участков двухфазной зоны кристаллизации, °C;  $g_{\text{T}}$  – доля твёрдой фазы в температурном интервале ликвидус-солидус;  $\theta_{\text{кр}}$  – темп кристаллизации интервального сплава, K<sup>-1</sup>.

Согласно диаграмме состояния Fe-C сплавов железоуглеродистые узко- и широкоинтервальные сплавы (стали с низкой концентрацией углерода и чугуны с высокой концентрацией углерода) имеют разный темп кристаллизации [16] в двухфазной зоне затвердевания отливки или слитка, что существенно влияет на температурное поле системы отливка-форма или слиток-изложница. По линиям ликвидуса и солидуса диаграммы состояния железоуглеродистых сплавов можно определить (рисунок) разные параметры процесса кристаллизации:

– ширину концентрационного интервала  $\Delta C_{\text{L-S}}$  между содержанием углерода в жидкой фазе на линии

ликвидуса и в твёрдой фазе на линии солидуса при разных температурах кристаллизующейся стали (или чугуна);

– долю жидкой фазы  $g_{\text{ж}} = g_{\text{о}}$  (расплав) и твёрдой фазы  $g_{\text{т}} = g_{\text{к}}$  (кристаллы) в температурном интервале ликвидус-солидус кристаллизующегося сплава;

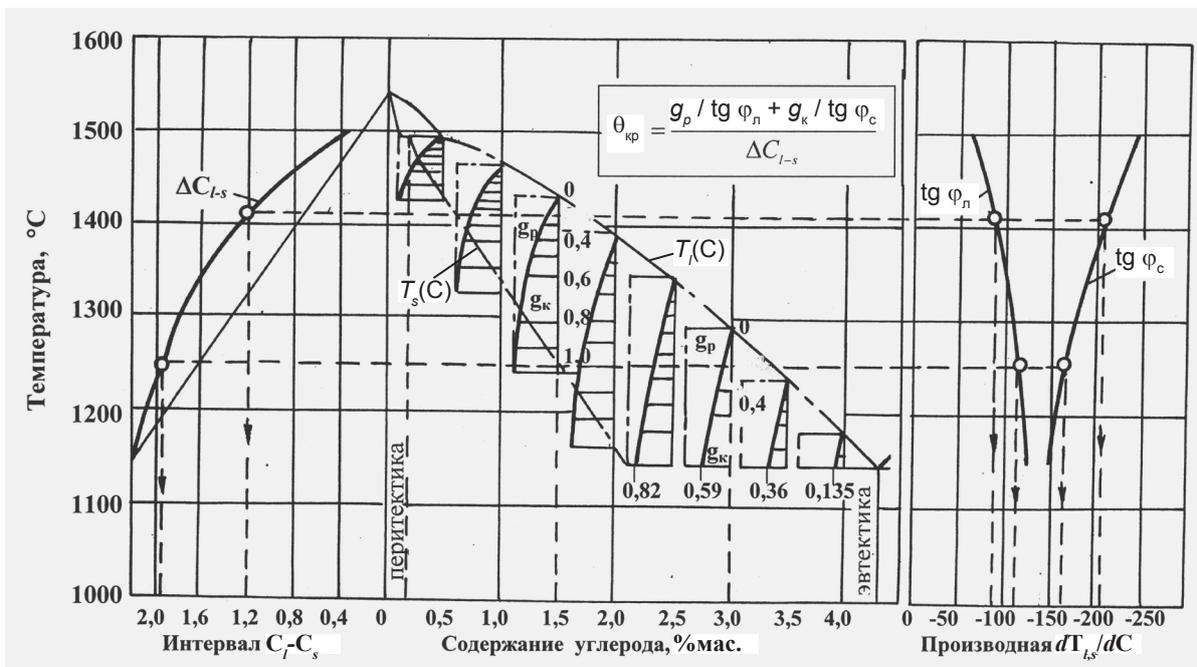
– тангенсы углов наклона кривых ликвидуса  $\text{tg } \varphi_{\text{л}}$  и солидуса  $\text{tg } \varphi_{\text{с}}$  на диаграмме состояния сплавов системы железо-углерод.

Эти данные необходимы для оценки темпа кристаллизации сталей и чугунов с разной исходной концентрацией углерода [16, 17].

Так как теплопроводность песчаных форм низкая, то при затвердевании отливок распределение температуры по толщине стенок формы из кварцевого песка будет очень неравномерным [7]. Из-за быстрого нагрева расплавом рабочих слоёв песчаной формы в зоне контакта стальной или чугунной отливки с внутренней поверхностью формы температура её приповерхностных слоёв может достигать высоких значений (1000 °C и более). Температура наружных слоёв песчаной формы значительно ниже. Поэтому в стенках форм из кварцевого песка формируются большие перепады и градиенты температуры. При высокой температуре рабочих слоёв песчаной формы происходит задержка теплоотвода от затвердевающей отливки через стенки формы в окружающую среду, что способствует более равномерному, чем при литье в металлический кокиль, распределению температуры в затвердевающей отливке [18].

Процесс кристаллизации Fe-C сплавов в низкотеплопроводных песчаных формах соответствует [19] схемам объёмной или объёмно-последовательной кристаллизации. По этим схемам кристаллизации в затвердевающем расплаве создаются теплофизические и физико-химические условия для зарождения и свободного роста [20] дендритных или недендритных кристаллов.

При затвердевании расплава в низкотеплопроводной песчаной форме по сечению отливки образуется протяжённая двухфазная зона кристаллизации сплава [21]. Из-за длительного пребывания Fe-C сплава в жидком и двухфазном состоянии в объеме затвердевающего расплава создаются температурные условия для значительного укрупнения кристаллов.



Определение параметров двухфазного состояния сталей и доэвтектических чугунов для оценки темпа их кристаллизации по диаграмме состояния железоуглеродистых сплавов

На развитой поверхности дендритов концентрируются [22] ликвирующие элементы и примеси (углерод, кислород, сера, фосфор). Поэтому при получении отливок в песчаных формах в температурно-концентрационных условиях кристаллизации сталей и чугунов формируются низкие прочностные и пластические свойства литого металла.

При дендритной ликвации основного элемента железоуглеродистого сплава (углерод) и вредных примесей (сера и фосфор) плёнки легкоплавких ликватов образуют в литом металле хрупкие межкристаллические прослойки. В итоге, получить высокие физико-механические свойства литого металла стальных и чугунных отливок при их затвердевании в низкотеплопроводных формах из кварцевого песка в обычных условиях теплообмена затруднительно.

Так как при затвердевании толстостенных стальных отливок в песчаных формах и стальных слитков в чугунных изложницах в жидком металле возникает естественная тепловая конвекция [1, 23] температурно-неоднородного расплава, то в теле массивных отливок и слитков образуется зональная химическая неоднородность литого металла [24, 25] в виде ликвационных шнуров. Разные аспекты вероятных механизмов формирования протяженных ликвационных шнуров в процессе кристаллизации стали при затвердевании слитков и массивных отливок рассмотрены в работах [1, 3, 4, 23-26 и др.].

Для создания в полости песчаных форм или чугунных изложниц температурных условий кристаллизации стали, препятствующих образованию в отливке или слитке дефектов затвердевания ликвационного происхождения, таких как дендритная и зональная химическая неоднородность литого металла, необходим поиск [27] технологически эффективных схем литья, которые позволят увеличить скорость затвердевания стальных отливок и слитков.

К прогрессивным методам физико-химического и теплофизического воздействия на жидкий и кристаллизующийся металл относятся: ковшевое и внутриформенное модифицирование стали и чугуна [28]; введение в расплав лигатур, инокуляторов и микрохолодильников [29].

Так как при ковшевом и внутриформенном модифицировании расплава в жидкий металл вводится небольшое количество дисперсных модификаторов, то эффект их теплофизического воздействия на жидкий и кристаллизующийся металл оказывается недостаточным для снятия перегрева расплава на величину, необходимую для значительного увеличения числа центров кристаллизации с целью получения более мелкой первичной структуры литого металла.

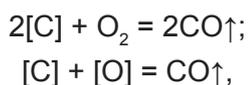
Однако физико-химическое воздействие дисперсных модификаторов на жидкий и кристаллизующийся металл является эффективным способом измельчения кристаллического строения литых заготовок. Этому способствует [28] высокая поверхностная активность дисперсных модификаторов при кристаллизации сталей и чугунов. На твердых частицах модификатора сначала по механизму теплопроводности с фазовым переходом типа затвердевание намораживается корочка основного металла, которая быстро расплавляется. Затем происходит медленное растворение модификатора по механизму диффузии поверхностно-активных элементов модификатора в объём кристаллизующегося расплава.

Для улучшения температурных условий кристаллизации низко- и высокоуглеродистых Fe-C сплавов (стали и чугуны) можно использовать разные способы ускорения процессов внутреннего и внешнего теплообмена в сложной системе затвердевающая отливка-песчаная форма-окружающая среда. В частности, при введении в жидкий металл частиц микрохолодильников в виде литой дроби из низкоуглеродистой стали или высокоуглеродистого чугуна

можно значительно увеличить [30] количество образующихся в металлическом расплаве центров кристаллизации.

После быстрого нагрева жидкой стали углеродсодержащих дробин до начала их плавления в интервале температур солидус-ликвидус происходит [31] диспергирование (распад) литых гранул из двухфазного (твёрдожидкого) состояния на более мелкие частички, которые являются дополнительными зародышами кристаллизации. При получении литой дроби методом распыления струи жидкого металла [32] с закалкой образующихся гранул в воде литые дробинки имеют мелкозернистое кристаллическое строение с легкоплавкими ликвиационными прослойками, которые при нагреве окружающим их расплавом плавятся в первую очередь.

При введении стальной дроби в расплав в условиях его перемешивания процесс диспергирования [31] литых дробин, нагретых жидким металлом до их твёрдожидкого состояния, значительно облегчается. При этом создаются физико-химические условия [33, 34] для дополнительного раскисления жидкой стали углеродсодержащей дробью с образованием на поверхности дисперсных частиц газовых пузырьков CO по химическим реакциям окисления углерода:



где: [C], [O] – атомарный углерод и кислород; O<sub>2</sub> – молекулярный кислород; CO↑ – газообразный оксид углерода в виде пузырьков газа.

При ликвиации углерода [C] и кислорода [O] в кристаллизующейся стали на поверхности кристаллов, как на твёрдых подложках, формируются газовые пузырьки CO. Для их роста в расплаве необходимо [35], чтобы в пузырьках парциальное давление оксида кислорода CO было больше суммы атмосферного давления, ферростатического давления расплава над газовым пузырьком и капиллярного давления в системе газовый пузырёк-жидкий металл.

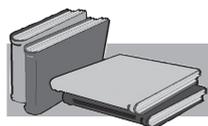
В процессе суспензионного литья [10, 36] Fe-C сплавов в песчаные формы и чугунные изложницы

газовые пузырьки зарождаются по химической реакции углерода с кислородом на поверхностях микрохолодильников и растущих кристаллов. Интенсивное перемешивание расплава способствует диспергированию литых дробин и их физико-химическому взаимодействию с жидким металлом.

Чтобы получить, по возможности, более равномерное распределение газовых пузырьков в объёме затвердевающей отливки, необходимо регулировать процесс перемешивания кристаллизующегося расплава с твёрдыми добавками в полости литейной формы. При интенсификации внутреннего теплообмена [37] в жидкой сердцевине массивной отливки с учётом физико-химического и теплофизического взаимодействия литых дробин с жидким металлом можно повысить прочностные и пластические свойства литого металла.

Полученные результаты системного анализа процессов литья показали [38-41], что для улучшения температурных условий кристаллизации сталей и чугунов при затвердевании отливок в обычных формах из кварцевого песка можно использовать захолаживание сухих или замораживание сырых [42] песчаных форм. Применение низкотемпературных песчаных форм позволит ускорить процесс внешнего теплообмена [37] в контактной зоне отливка-форма с целью создания температурных условий формирования плотной беспузыристой корочки литого металла в наружных слоях массивных отливок и получить в их поверхностных и внутренних слоях более мелкую кристаллическую структуру.

Таким образом, для управления физико-химическими процессами кристаллизации сталей и чугунов при затвердевании отливок в охлаждённых и замороженных песчаных формах необходимо интенсифицировать процессы внутреннего теплообмена между дробинками и окружающим их расплавом и внешнего теплообмена между затвердевающей отливкой, низкотемпературной формой и окружающей средой. Это способствует получению мелкозернистого строения толстостенных отливок и повышению физико-механических свойств (прочность и пластичность) литого металла и служебных свойств (износо- и коррозионная стойкость и герметичность) литых изделий.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали / В. А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1976. – 539 с.
2. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках / Н. Г. Гиршович. – М.-Л.: Машиностроение, 1966. – 562 с.
3. Самойлович Ю. А. Системный анализ кристаллизации слитка / Ю. А. Самойлович. – К.: Наукова думка, 1983. – 248 с.
4. Флемингс М. Процессы затвердевания. Пер. с англ. / М. Флемингс. – М.: Мир, 1977. – 423 с.
5. Шмрга Л. Затвердевание и кристаллизация стальных слитков. Пер. с чеш. – М.: Металлургия, 1985. – 248 с.
6. Арсов Я. Б. Стальные отливки. Пер. с болг. – М.: Машиностроение, 1977. – 176 с.
7. Дорошенко С. П. Получение отливок без пригара в песчаных формах / С. П. Дорошенко, В. А. Дробязко, К. И. Ващенко. – М.: Машиностроение, 1978. – 208 с.
8. Петриченко А. М. Теория и технология кокильного литья / А. М. Петриченко. – К.: Техніка, 1967. – 250 с.
9. Ефимов В. А. Современные технологии разливки и кристаллизации сплавов / В. А. Ефимов, А. С. Эльдарханов. – М.: Машиностроение, 1998. – 359 с.

10. Совершенствование технологии стального литья / А. А. Рыжиков, М. И. Рощин, И. И. Фокин и др. – М.: Машиностроение, 1977. – 143 с.
11. Мамишев В. А. Физико-технологические аспекты затвердевания фасонных отливок в песчаной форме / В. А. Мамишев, О. И. Шинский, Л. А. Соколовская // *Металл и литьё Украины*, 2014. – № 9. – С. 28-30.
12. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Пер. с англ. / У. Вайнгард. – М.: Мир, 1967. – 160 с.
13. Салли И. В. Кристаллизация сплавов / И. В. Салли. – К.: Наукова думка, 1974. – 239 с.
14. Бочвар А. А. Металловедение / А. А. Бочвар. – М.: Металлургиздат, 1956. – 496 с.
15. Баландин Г. Ф. Основы теории формирования отливки / Г. Ф. Баландин. – М.: Машиностроение. – Ч.1, 1976. – 328 с.; – Ч. 2, 1979. – 335 с.
16. Мамишев В. А. О физико-математическом обосновании реотермического критерия оптимального управления зоной двухфазного состояния / В. А. Мамишев, В. А. Ефимов, В. П. Осипов и др. // *Теплофизика стального слитка*. – К.: ИПЛ АН УССР, 1980. – С. 94-98.
17. Мамишев В. А. О математическом прогнозировании темпа кристаллизации железоуглеродистых сплавов применительно к оптимизации двухфазной зоны затвердевания / В. А. Мамишев, Л. А. Соколовская // *Физико-химические воздействия на кристаллизацию стали*. – К.: ИПЛ АН УССР, 1982. – С. 12-18.
18. Мамишев В. А. Физико-математические аспекты затвердевания отливок разной геометрии в песчаной форме / В. А. Мамишев, О. И. Шинский, Л. А. Соколовская // *Металл и литьё Украины*, 2014. – № 11. – С. 21-24.
19. Мамишев В. А. Прикладные аспекты повышения качества отливок при их затвердевании в песчаных формах / В. А. Мамишев, О. И. Шинский, Л. А. Соколовская // *Металл и литьё Украины*, 2015. – № 6. – С. 18-21.
20. Овсиенко Д. Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава / Д. Е. Овсиенко. – К.: Наукова думка, 1994. – 254 с.
21. Мамишев В. А. Особенности формирования двухфазной зоны отливок и слитков с позиций системного анализа / В. А. Мамишев // *Экономический путь к высококачественному литью*. – К.: ФТИМС НАН Украины, 2005. – С. 34-36.
22. Кристаллизация из расплавов: Справочник. Пер. с нем. / И. Бартел, Э. Буриг, К. Хайн, Л. Кухарж. – М.: Металлургия, 1997. – 320 с.
23. Скребцов А. М. Конвекция и кристаллизация металлического расплава в слитках и отливках / А. М. Скребцов. – М.: Металлургия, 1993. – 143 с.
24. Гуляев Б. Б. Затвердевание и неоднородность стали / Б. Б. Гуляев. – Л.-М.: Металлургиздат, 1950. – 227 с.
25. Хворинов Н. Кристаллизация и неоднородность стали / Н. Хворинов. – М.: Машгиз, 1958. – 392 с.
26. Мамишев В. А. Системное исследование реотермических процессов течения и теплообмена при кристаллизации сплавов / В. А. Мамишев // *Процессы литья*. – 2015. – № 1. – С. 39-46.
27. Мамишев В. А. О повышении эффективности теплообмена в системе литая заготовка-форма-окружающая среда // *Металл и литьё Украины*, 2012. – № 11. – С. 31-35.
28. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М. В. Мальцев. – М. Металлургия, 1964. – 212 с.
29. Затуловский С. С. Суспензионная разливка / С. С. Затуловский. – К.: Наукова думка, 1981. – 259 с.
30. Соколовская Л. А. О возникновении дополнительных центров кристаллизации при введении дроби в расплав / Л. А. Соколовская, В. А. Мамишев // *Металл и литьё Украины*, 2014. – № 7. – С. 35-38.
31. Соколовская Л. А. Моделирование на ЭВМ теплового состояния микрохолодильников в условиях объёмной кристаллизации расплава / Л. А. Соколовская, В. А. Мамишев // *Процессы разлики, модифицирования и кристаллизации металлов и сплавов*. – Ч. 1. – Волгоград: Дом науки и техники, 1990. – С. 63-65.
32. Затуловский С. С. Получение и применение металлической дроби / С. С. Затуловский, Л. А. Мудрук. – М.: Металлургия, 1988. – 182 с.
33. Пронских С. Н. Физика и химия процессов обработки стали при кристаллизации. – Л.: Изд. ЛГУ, 1983. – 188 с.
34. Соколовская Л. А. Особенности теплофизического и физико-химического взаимодействия кипящей стали с введенной в расплав дробью / Л. А. Соколовская, В. П. Осипов, В. А. Мамишев, Е. Ф. Дюк // *Процессы литья*. – 2000. – № 2. – С. 35-37.
35. Соколовская Л. А. Использование математического моделирования при исследовании теплофизических процессов взаимодействия расплава с твёрдыми добавками / Л. А. Соколовская, В. П. Осипов, В. А. Мамишев // *Процессы литья*. – 2000. – № 4. – С. 72-78.
36. Кириевский Б. А. Особенности суспензионного литья / Б. А. Кириевский, В. Л. Черкасский // *Литейное производство*, 1978. – № 8. – С. 25-27.
37. Мамишев В. А. Теплофизические аспекты интенсификации затвердевания отливок из стали и чугуна в форме из кварцевого песка / В. А. Мамишев, О. И. Шинский, Л. А. Соколовская // *Металл и литьё Украины*, 2015. – № 3. – С. 33-36.
38. Мамишев В. А. Улучшение качества отливок и слитков с позиций системного анализа // *Литейное производство в новом веке – как победить в конкуренции*. – К.: ФТИМС НАН Украины, 2002. – С. 31-34.
39. Мамишев В. А. Системный анализ механизмов влияния конвекции расплава и литейной оснастки на структуру стальных заготовок / В. А. Мамишев, О. И. Шинский, Л. А. Соколовская // *Современные материалы и технологии в металлургии и машиностроении*. – К.: ФТИМС НАН Украины, 2007. – С. 136-138.
40. Мамишев В. А. Системный анализ процесса затвердевания литых заготовок разной массы и назначения / В. А. Мамишев, О. И. Шинский, Л. А. Соколовская // *Процессы литья*. – 2010. – № 1. – С. 20-24.
41. Мамишев В. А. Системный анализ затвердевания литых заготовок с переменной кривизной границ двухфазной зоны // В. А. Мамишев // *Там же*. – 2014. – № 1. – С. 19-26.
42. Грузман В. М. О судьбе и перспективах применения замороженных форм / В. М. Грузман // *Литейное производство*, 2009. – № 7. – С. 14-17.

## Анотація

*Мамішев В. А., Шинський О. Й., Соколовська Л. А.*

Фізико-хімічні аспекти поліпшення температурних умов кристалізації Fe-C сплавів в порожнині піщаних форм. Повідомлення 5

*Виявлено фізико-хімічні особливості кристалізації сталі і чавуну в звичайних та низькотемпературних піщаних формах з метою поліпшення структури литого металу.*

## Ключові слова

*випуск, піщана форма, сталь, чавун, процес кристалізації*

## Summary

*Mamishhev V., Shinskij O., Sokolovska L.*

Physical-chemical aspects of temperature conditions improvement for Fe-C alloys crystallization in the cavity of sandy moulds. Report 5

*It is revealed physical-chemical peculiarities of the steel and pig iron crystallization in the ordinary and low-temperature sandy moulds for improvement of cast metal structure.*

## Keywords

*casting, sandy mould, steel, pig iron, crystallization process*

Поступила 29.09.2015

Телефон редакції журналів  
«Металл и литьё Украины» и «Процессы литья»

**(044) 424-04-10**

Інформація о журналах на сайті:

**[www.ptima.kiev.ua](http://www.ptima.kiev.ua)**