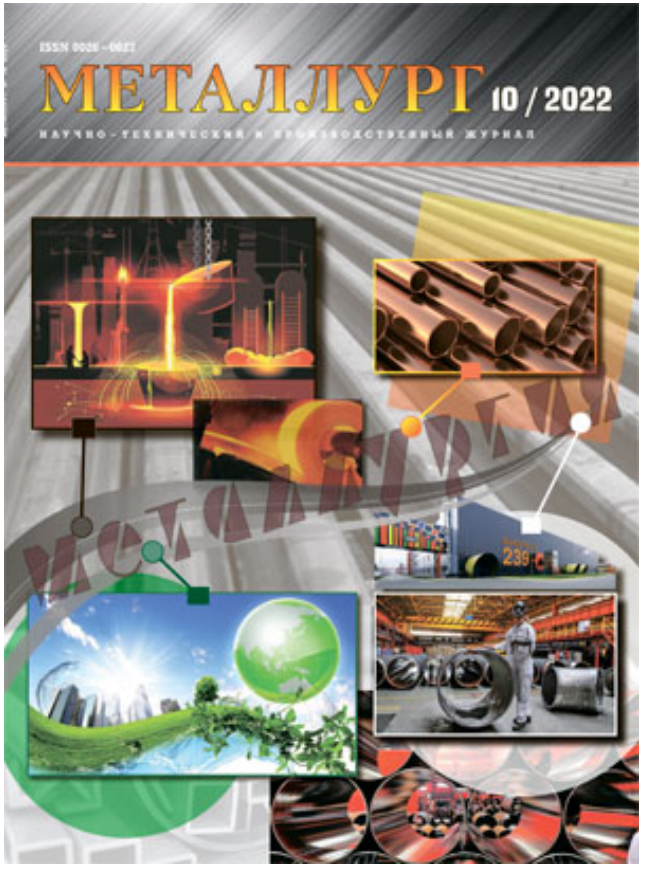
ISSN 0026-0827

МЕТАЛЛУРГ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

ЖУРНАЛ "МЕТАЛЛУРГ" - Архив номеров - № 10 октябрь 2022 г.



Содержание № 10–2022 г.

- **УПРАВЛЕНИЕ ПЕРСОНАЛОМ**
- **PERSONNEL MANAGEMENT**
- **Раваева А.Г.** Практика подготовки и развития персонала в современных условиях (с. 4–7)
- **Ravaeva A.G.** Practice of training and development of personnel in modern conditions
- **ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ**
- **PROCESSES AND TECHNOLOGIES**
- **Черная металлургия**
- **Ferrous Metallurgy**

Поиск

Адрес редакции

105005 Москва, ул. Радио,
д. 23/9, стр.2, оф. 474
Тел./факс: +7 (495) 777-9561
Тел.: +7 (495) 926-3881
E-mail: info@metallurgizdat.com

- **Пумпянский Д.А., Пышминцев И.Ю., Мальцева А.Н., Усков Д.П., Смирнов М.А., Арсенкин А.М.** Структура и свойства стали для производства высокопрочных труб нефтегазового сортамента в сероводородостойком исполнении (с. 8–13)
- **Pumpyanskii D.A., Pyshmintsev I.Yu., Mal'tseva A.N., Uskov D.P., Smirnov M.A., Arsenkin A.M.** Structure and properties of steel for production of high strength OCTG H2S-resistant pipes
- **Ячиков И.М., Самодурова М.Н., Феоктистов Н.А., Латфулина Ю.С., Трофимова С.Н.** Тепловой расчет кристаллизатора МНЛЗ с щелевыми каналами водяного охлаждения (с. 14–21)
- **Yachikov I.M., Samodurova M.N., Feoktistov N.A., Latfulina Yu.S., Trofimova S.N.** Thermal calculation of CCM mold with slotted water cooling channels
- **Стулов В.В., Шафиев О.М.** Опытный кристаллизатор для получения непрерывнолитых заготовок из высоколегированных сталей и сплавов. Часть 1. Предварительные тепловые испытания кристаллизатора и его расчет (с. 22–28)
- **Stulov V.V., Shafiev O.M.** Experimental mold for producing continuously cast billets from high-alloy steels and alloys. Part 1. Preliminary thermal tests of mold and its calculation
- **Князев С. В., Дмитриенко В.И., Гизатулин Р.А., Мартюшев Н.В., Валуев Д.В., Карлина А.И.** Исследования по замене серых чугунов для изготовления литых элементов газосборного колокола электролизера (с. 29–39)
- **Knyazev S.V., Dmitrienko V.I., Gizatulin R.A., Martyushev N.V., Valuev D.V., Karlina A.I.** Studies on replacement of gray cast irons for manufacture of cast elements of gas collection bell of electrolytic cell
- **Цветная металлургия**
- **Non-Ferrous Metallurgy**
- **Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Давыдова Е.А.** Влияние технологических параметров изготовления на структурное состояние и анизотропию механических свойств листов из псевдо-β-титанового сплава ВТ47 (с. 40–46)

- **Nochovnaya N.A., Shiryaev A.A., Davydova E.A.** Influence of manufacturing parameters on structural state and anisotropy of mechanical properties of sheets from pseudo-β-titanium alloy VT47
- **Хомутов М.Г., Поздняков А.В., Главатских М.В., Барков Р.Ю., Чурюмов А.Ю., Травянов А.Я.** Влияние режимов термодеформационной обработки на структуру и свойства сплава Al–4,5Zn–4,5Mg–1Cu–0,12Zr–0,1Sc (с. 47–53)
- **Khomutov M.G., Pozdniakov A.V., Glavatskikh M.V., Barkov R.Yu., Churyumov A.Yu., Travyanov A.Ya.** Effect of thermal deformation treatment modes on structure and properties of Al–4.5Zn–4.5Mg–1Cu–0.12Zr–0.1Sc alloy
- **Композиционные материалы**
- **Composite materials**
- **Волокитина И.Е., Найзабеков А.Б., Волокитин А.В.** Влияние деформирования методом РКУП-волочение на изменение свойств сталеалюминиевой проволоки (с. 54–57)
- **Volokitina I.E., Naizabekov A.B., Volokitin A.V.** Effect of deformation by ECAP-drawing method on change in properties of steel-aluminum wire
- **МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ • ТЕХНОЛОГИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**
- **MATERIALS SCIENCE • TECHNOLOGIES OF STRUCTURAL MATERIALS**
- **Пустовойт В.Н., Долгачев Ю.В., Егоров М.С., Мозговой А.В.** Количественный структурно- фазовый анализ изменений в сталях после закалки в магнитном поле (с. 58–62)
- **Pustovoit V.N., Dolgachev Yu.V., Egorov M.S. Mozgovoy A.V.** Quantitative structural-phase analysis of changes in steels after quenching in magnetic field
- **Долгачев Ю.В., Пустовойт В.Н., Егоров М.С.** Влияние магнитного состояния аустенита на термодинамику и кинетику мартенситного превращения в стали (с. 63–69)
- **Dolgachev Yu.V., Pustovoit V.N., Egorov M.S., Lebedenko V.G.** Effect of magnetic state of austenite on thermodynamics and kinetics of martensitic transformation in steel
- **Фоминов Е.В., Егорова Р.В., Шучев К.Г.** Оценка триботехнических характеристик экспериментального твердого сплава WC+(Co–Fe–Cu) при

трении без смазки по нержавеющей стали (с. 70–73)
- **Fominov E.V., Egorova R.V., Shuchev K.G.** Evaluation of tribotechnical characteristics of experimental hard alloy WC+(Co–Fe–Cu) at friction without lubrication on stainless steel
- **Егоров М.С., Егорова Р.В., Месхи Б.Ч., Егоров С.Н**. Развитие контактной поверхности при спекании порошковых сталей (с. 74–79)
- **Egorov M.S., Egorova R.V., Meskhi B.Ch., Egorov S.N.** Development of contact surface during sintering of powder steels
- **АВТОМАТИЗАЦИЯ • МОДЕЛИРОВАНИЕ**
- **AUTOMATION • COMPUTER SIMULATION**
- **Лукин С.В., Ильичева Е.М., Фокин А.В.** Проектирование установки сухой грануляции шлака для доменной печи № 5 ПАО «Северсталь» (с. 80–86)
- **Lukin S.V., Il'icheva E.M., Fokin A.V.** Design of dry slag granulation plant for blast furnace No. 5 of Severstal PJSC
- **Шекшеев М.А., Полякова М.А., Корчунов А.Г., Константинов Д.В.** Анализ тенденций развития технологий 3D печати порошковыми материалами на основе металлов (с. 87–92)
- **Sheksheev M.A., Polyakova M.A., Korchunov A.G., Konstantinov D.V.** Analysis of trends in development of 3D printing technologies with metal-based powder materials
- **Болобанова Н.Л., Котов К.А., Юсупов В.С.** Исследование и прогнозирование пластификации горячекатаной стальной полосы при правке в условиях знакопеременного деформирования (с. 93–98)
- **Bolobanova N.L., Kotov K.A., Yusupov V.S.** Study and prediction of plasticization of hot-rolled steel strip during straightening under conditions of alternating deformation
- **Безруких А.И., Ильин А.А., Матюшенцев В.А., Константинов И.Л. и др.** Моделирование теплового режима полунепрерывного литья слитков из алюминиевых сплавов (с. 99–104)
- **Bezrukikh A.I., Iliin A.A., Matyushentsev V.A., Konstantinov I.L. et al.** Simulation of thermal regime of semi-continuous casting of aluminum alloy ingots

- **Шестаков А.К., Петров П.А., Николаев М.Ю.** Автоматическая система обнаружения видимых выбросов в электролизном цехе алюминиевого завода на основе технического зрения и нейронной сети (с. 105–112)
- **Shestakov A.K., Petrov P.A., Nikolaev M.Yu.** Automatic system for detecting visible outliers in electrolysis shop of aluminum plant based on technical vision and neural network
- **МОДЕРНИЗАЦИЯ И РЕМОНТ ОБОРУДОВАНИЯ**
- **MODERNIZATION AND REPAIR OF EQUIPMENT**
- **Бабанин А.Я., Кикош Т.А.** Повышение срока службы работы запорной арматуры большого диаметра в условиях шламовых систем металлургических предприятий (с. 113–117)
- **Babanin A.Ya., Kikosh T.A.** Increasing service life of large-diameter shut-off valves in conditions of slurry systems of metallurgical enterprises
- **Точилкин В.В., Терентьев Д.В., Точилкин В.В., Филатова О.А.** Развитие конструкций для защиты жидкой стали при разливке на МНЛЗ (с. 118–120)
- **Tochilkin V.V., Terentyev D.V., Tochilkin V.V., Filatova O.A.** Development of structures for protection of liquid steel during casting at CCM

DOI 10.52351/00260827_2022_10_29

УДК 621.7+621.9

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЗАМЕНЕ СЕРЫХ ЧУГУНОВ ДЛЯ ЛИТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЗОСБОРНОГО КОЛОКОЛА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

© **Князев Сергей Валентинович**[1], канд. техн. наук (krookia@mail.ru);
Дмитриенко Владимир Иванович[1], канд. техн. наук (dmvliv@gmail.com);
Гизатулин Ринат Акрамович[1], д-р техн. наук (gizatulin_ra@sibsiu.ru);
Мартюшев Никита Владимирович[2], канд. техн. наук (nikitoid@mail.ru);
Валуев Денис Викторович[3], канд. техн. наук (valuevdv@bk.ru);
Карлина Антонина Игоревна[4], канд. техн. наук (karlinat@mail.ru)

[1]Сибирский государственный индустриальный университет. Россия, г. Новокузнецк

[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Россия, г. Томск

[3] Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета. Россия, г. Юрга

[4] НИУ Московский государственный строительный университет. Россия, Москва

Статья поступила 16.06.2022 г. / После доработки 01.08.2022 г. / Принята к печати 05.09.2022 г.

К коррозии и разрушению литых элементов газосборного колокола электролизера, изготовленных из серого чугуна, приводит окисление железа кислородом, газом SO_2 и парами серы с образованием магнетита, гематита и пирротина. В результате образования оксидов и сульфидов железа формируется окалина с рыхлой структурой, которая не защищает от взаимодействия с газовой средой и не препятствует дальнейшей коррозии чугунных литых элементов газосборного колокола электролизера.

Снижение общей протяженности межфазных границ в структуре материала отливки позволяет уменьшить скорость коррозионного разрушения. Это достигается путем модифицирования чугуна магнием для получения графитовых включений шаровидной формы. Однако такой способ модифицирования не исключает полного доступа агрессивной газовой среды к рабочей поверхности чугунных литых элементов газосборного колокола электролизера.

Более эффективным способом защиты материала литых элементов газосборного колокола электролизера от коррозии и разрушения является его легирование, позволяющее исключить пластинчатые выделения графита в структуре чугуна. Кроме того, легирующие элементы могут образовывать поверхностные оксидные соединения, которые препятствуют возникновению и развитию коррозии. Например, использование Cr позволяет получить отливки с высокой абразивной стойкостью благодаря присутствию в структуре чугуна карбидов, а также повысить коррозионную стойкость – в результате легирования металлической основы, жаропрочность и жаростойкость – вследствие повышения электрохимического потенциала металлической основы и создания на поверхности отливок прочной нейтральной оксидной пленки.

Сравнительный анализ двух чугунов показал, что коррозионная стойкость хромистого чугуна ЧХ3 выше, чем высокопрочного чугуна с шаровидным графитом ВЧ50, и много выше, чем серого чугуна с пластинчатым графитом. Однако хромистый чугун ЧХ3 обладает невысокими литейными свойствами, очень чувствителен к скорости охлаждения и неоднороден по структуре, что усложняет технологию литья при изготовлении элементов газосборного колокола электролизеров.

Ключевые слова: коррозионная стойкость; форма графита; микроструктура; литье; чугун; дефекты.

Введение. Агрессивная парогазовая среда в электролизере Содерберга формируется вследствие протекания реакции газификации углерода; испарения серы, содержащейся в анодной массе, и образования сернистых газов; испарения фторидов металлов и их взаимодействия с имеющейся в системе влагой с образованием фтороводорода. Как следствие, основным процессом, приводящим к разрушению газосборного колокола (ГСК), изготовленного из серого чугуна, является окисление железа кислородом, газом SO_2 и парами серы с образованием магнетита, гематита и пирротина. Одновременное образование оксидов и сульфидов железа не препятствует дальнейшей коррозии, так как формируется окалина с рыхлой структурой, не обладающая защитными свойствами. Уменьшение протяженности межфазных границ внутри материала отливки позволяет уменьшить скорость коррозионного разрушения, т.е. необходимо исключить наличие пластинчатых выделений графита [1–4].

Этого можно достичь путем модифицирования чугуна для изменения формы графитовых включений, т.е. получения высокопрочного чугуна с графитовыми включениями шаровидной формы. Опыт эксплуатации чугуна ВЧ50 в качестве материала для изготовления ГСК показал, что графит представлен в виде сфер (рис. 1) пре-

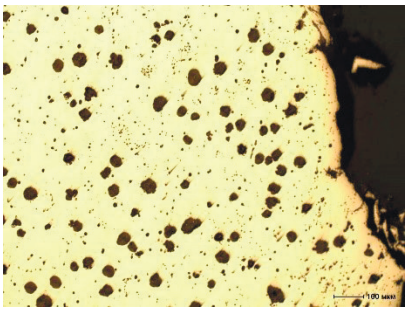


Рис. 1. **Внешний вид сфероидального графита в образце, вырезанном из ГСК**

имущественно среднего размера 46–60 мкм по всему сечению образца. Микроструктура: феррит + перлит + графит (высокопрочный графит на ферритно-перлитной основе) также по всему сечению образца (рис. 2).

Форма графитовых включений в исследованном образце соответствует форме графитовых включений (шаровидной), характерной для высокопрочного чугуна ВЧ50 (см. рис. 2).

Получение в чугуне шаровидного графита при использовании модифицирования магнием не исключает доступа агрессивных газов к поверхности изделий и возможности их диффузии по границам зерен.

Более эффективным способом защиты материала литых элементов ГСК электролизера от коррозии и разрушения является его легирование, позволяющее исключить пластинчатые выделения графита в структуре чугуна. Кроме того, легирующие элементы могут образовывать поверхностные оксидные соединения, которые препятствуют возникновению и развитию коррозии. Например, использование в качестве легирующего элемента Cr позволяет получить отливки с высокой абразивной стойкостью благодаря присутствию в структуре чугуна карбидов, а также повысить коррозионную стойкость – в результате легирования металлической основы, жаропрочность и жаростойкость – вследствие повышения электрохимического потенциала металлической основы и создания на поверхности отливок прочной нейтральной оксидной пленки. Хром – элемент, способствующий сильному отбеливанию чугуна. Он уменьшает растворимость углерода в α- и γ-железе, увеличивает степень устойчивости твердого раствора и количество эвтектической составляющей. В чугунах даже при небольшом содержании хрома образуется карбидная фаза цементитного типа, обогащенная хромом. Структура белых чугунов с высоким содержанием хрома состоит из разобщенных тригональных карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$, поэтому чугуны такого типа обладают значительно большей вязкостью, чем низколегированные с карбидами $(Fe, Cr)_3C$, образующими непрерывную карбидную фазу [3, 5–12].

Из результатов исследований хромистых и белых чугунов различными авторами [3–6, 13–15] следует, что снижение содержания кремния до минимума (2,8%) приводит к повышению коррозионной стойкости чугуна. Снижение содержания углерода способствует получению качественных отливок из белого чугуна, в которых отсутствует углерод в свободном виде. Снижение содержания углерода в белом чугуне приводит к ухудшению и без того невысоких литейных свойств и, как следствие, к повышенному браку литья по усадке и недоливам [4, 16]. Оптимально содержание углерода на нижней границе по ГОСТ, т.е. близко к 3,0%. Содержание марганца в чугуне более 0,9% нецелесообразно, так как не приводит к улучшению требуемых свойств литого изделия. С другой стороны, надо учитывать, что свободный марганец, необходимый для связывания серы в соединение MnS, препятствует графитизации белого чугуна, как и свободная сера. Содержание хрома целесообразно повышать и держать ближе к верхнему пределу для чугуна данной марки – это повышает его коррозионную стойкость и позволяет получать более качественную структуру отливки.

Цель работы – проведение экспериментальных исследований и сравнительный анализ чугу-

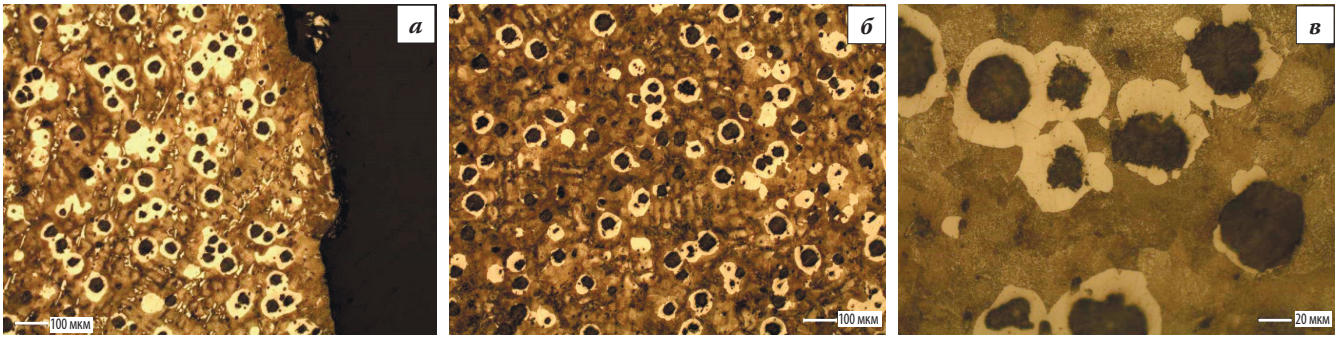


Рис. 2. **Микроструктура образца, вырезанного из ГСК:** *а* – край, ×100; *б* – сердцевина, ×100; *в* – ×500

нов различных марок, применяемых для изготовления элементов ГСК электролизеров. В задачи работы входили: исследование свойств оцениваемых чугунов, выявление чугуна, обладающего наилучшей коррозионной стойкостью, и оценка его литейных свойств.

Методы проведения исследований и отбора проб. Металлографические исследования и механические испытания проводили стандартными методами по ГОСТ. Химический состав металла определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Металлографические исследования микрошлифов проводили с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 с программным обеспечением SiamsPhotolab 700 в светлом поле при различных увеличениях.

Наибольшую сложность вызывает отбор проб металла на содержание водорода. Большая диффузионная подвижность водорода как в жидком, так и твердом металле заставляет прибегать к особым предосторожностям при отборе проб. Наиболее распространенный метод отбора проб жидкого металла – метод закалки – заключается в заливке жидкого металла в стальную или медную изложницу. Затем закалочную изложницу погружают в емкость с холодной водой. Получаемая проба имеет в нижней части отросток диам. 8–10 мм и длиной 5–8 см, это так называемая карандашная проба (рис. 3).

Анализ металла на содержание водорода проводится в два этапа: *1* – определение диффузионно-подвижного водорода; *2* – определение остаточного водорода. На первом этапе сразу после закалки проба помещается в стеклянную емкость с капилляром (эвдиометр), позволяющим улавливать и измерять с требуемой точностью количество выделившегося водорода. Эвдиометр заливается спиртом, который не растворяет и не выделяет газы и не взаимодействует с металлом. Выдержка образца в эвдиометре составляет 6 сут., после чего выделение диффузионно-подвижного водорода практически прекращается. Пробу вынимают из эвдиометра, взвешивают, замеряют объем выделившегося водорода и рассчитывают его концентрацию.

На втором этапе пробу без нагрева обрабатывают с поверхности для удаления оксидных пленок и включений, обычно на наждачном станке. После этого она готова для определения содержания остаточного водорода, проводимого на специальной установке по методу высокотемпературного нагрева в токе инертного газа. Температура процесса 650–700 °С.

Образцы для анализа на содержание азота и кислорода массой 0,5–1 г вырезают из водородных проб. Определение азота и водорода проводится методом вакуум-плавления на установке фирмы «Балцерс» (США).

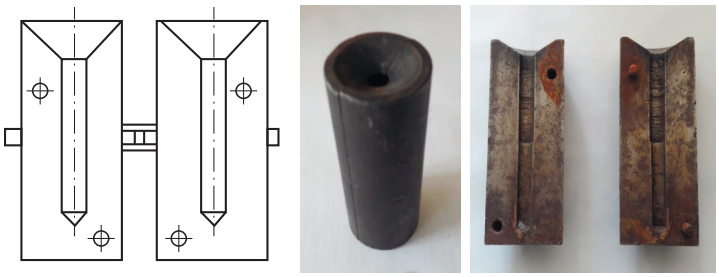


Рис. 3. **Пробоотборник на водород**

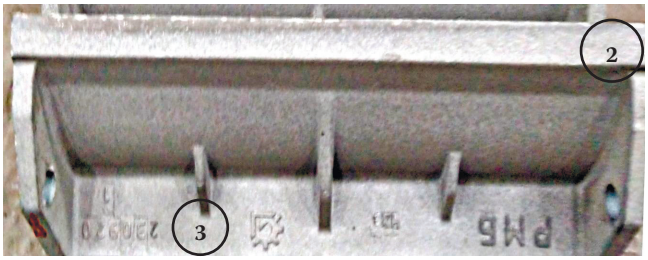


Рис. 4. **Места отбора образцов из секции ГСК для проведения макроанализа структуры сплава ЧХ3**

Результаты работы и их обсуждение. Макроструктуру чугуна марки ЧХ3 изучали на изломах забракованных секций ГСК в литом состоянии (рис. 4). Исследование показало следующие результаты.

При кристаллизации сплава ЧХ3 в литейной форме формируется крупнозернистая структура с грубой дендритной кристаллизацией. Поверхность излома чистая, плотная, имеет белый серебристый цвет, что соответствует структуре белого или половинчатого чугуна (рис. 5).

Макроструктура нижней части отливки имеет однородную крупнозернистую структуру (см. рис. 5, *а*), технологических или литейных дефектов в изученных образцах не обнаружено. В направлении оси отливки в сторону утолщения наблюдается зона металла с более грубой дендритной структурой, по которой произошел разлом тела отливки. На образце четко видна граница разделения зон кристаллизации в полости отливки.

В верхней части отливки также структура однородная крупнозернистая, поверхность излома бело-серебристого цвета. В теле отливки имеются внутренние дефекты

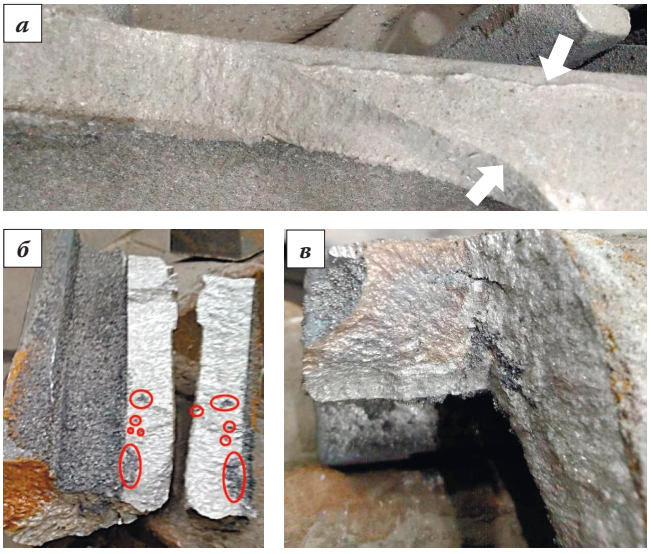


Рис. 5. **ГСК:** *а* – макроструктура излома нижней части секции (место отбора пробы № 3); *б* – внутренние дефекты в верхней части секции (место отбора пробы № 2); *в* – дефекты в узлах сопряжения в секции (место отбора пробы № 1М)

в виде темных пятен различного размера – от 12 до 26 мм (см. рис. 5, *б*). Образование этого дефекта, по всей видимости, вызывают неметаллические включения, закрытые в полости отливки в процессе кристаллизации расплава в литейной форме, или выделение свободного графита в газовых полостях.

Анализ макроструктуры излома в узлах сопряжения в секции ГСК показал, что в этих частях отливки сосредотачиваются дефекты нескольких видов. На рис. 5, *в* хорошо видны графитовые включения в месте сопряжения двух стенок отливки, а также межкристаллитные пустоты различной величины. В верхней части излома наблюдается химическая неоднородность металла, которая является следствием двух одновременно протекающих процессов – избирательной кристаллизации и разделения частиц жидкого сплава по плотности с последующим всплыванием более легких составляющих.

Макроструктура сплава секции ГСК не должна иметь расслоений, трещин, пустот и неметаллических включений, так как дефекты макроструктуры – это концентраторы напряжений и очаги зарождения усталостных трещин в процессе эксплуатации литого изделия.

Для проведения микроструктурного анализа материала секций ГСК были отобраны шесть образцов. Образцы

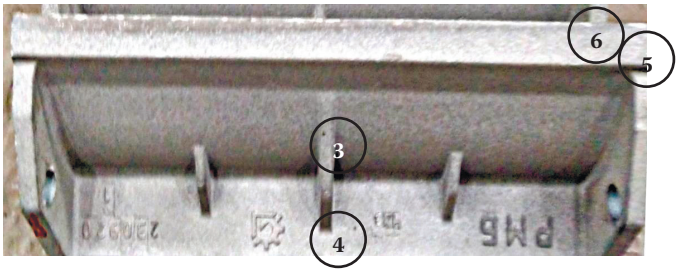


Рис. 6. **Места отбора образцов из секции ГСК для проведения химического анализа и анализа микроструктуры сплава ЧХ3**

№№ 1, 2 – это образцы ковшовой пробы, полученные путем заливки жидкого чугуна в металлическую пробу. Места отбора остальных четырех образцов показаны на рис. 6.

Выбор образцов для проведения химического анализа и анализа микроструктуры сплава ЧХ3 обоснован тем, что образцы ковшовой пробы имеют высокую скорость охлаждения и в них высока вероятность получения белого чугуна без свободного углерода. Дополнительно образцы № 1 и № 2 использовали в исследованиях для оценки газонасыщенности чугуна марки ЧХ3.

Образцы №№ 3, 4 выбраны из центральной части отливки в местах контакта ребра жесткости с боковыми поверхностями ГСК, которые являются термическими узлами для тонких частей отливки. Появление сетки трещин и литейных дефектов наиболее вероятно именно в этих местах отливки.

Образцы №№ 5, 6 выбраны из верхней части отливки ГСК, так как эта область – самая толстая часть отливки. Здесь самая высокая вероятность образования чугуна с половинчатой структурой и места возникновения газовых дефектов и засоров.

Микроструктура образца № 1 представлена доэвтектическим белым чугуном: перлит + ледебурит + цементит вторичный (рис. 7). Твердость в интервале 51–55 *HRC* (505–550 *HB*).

При исследовании образца № 2 без травления в центральной части наблюдается графит

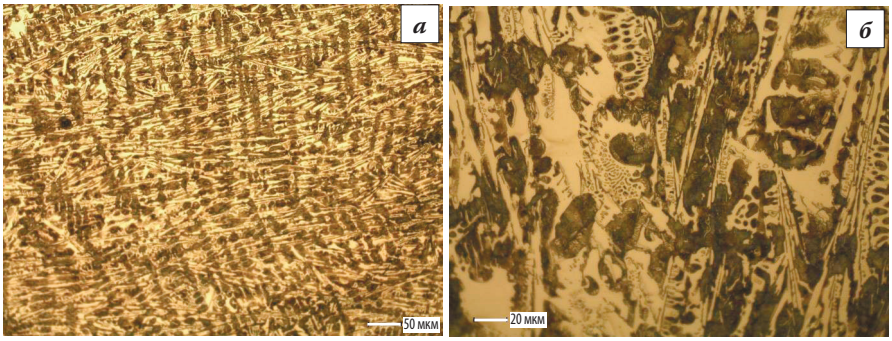


Рис. 7. **Микроструктура образца № 1:** *а* – ×200; *б* – ×500

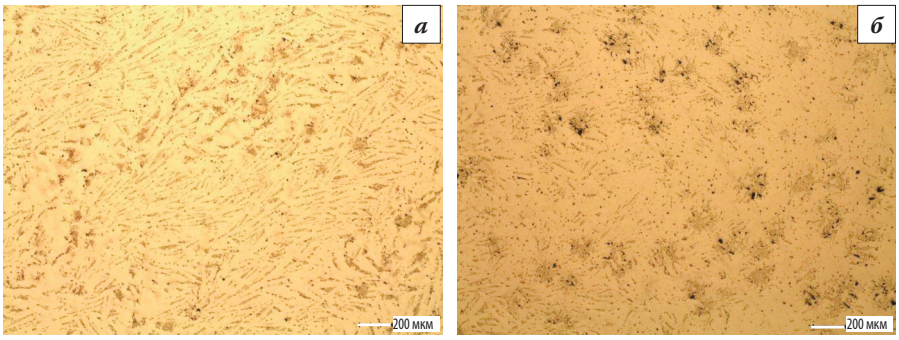


Рис. 8. **Внешний вид образца № 2 без травления:** *а* – ближе к поверхности; *б* – центральная часть

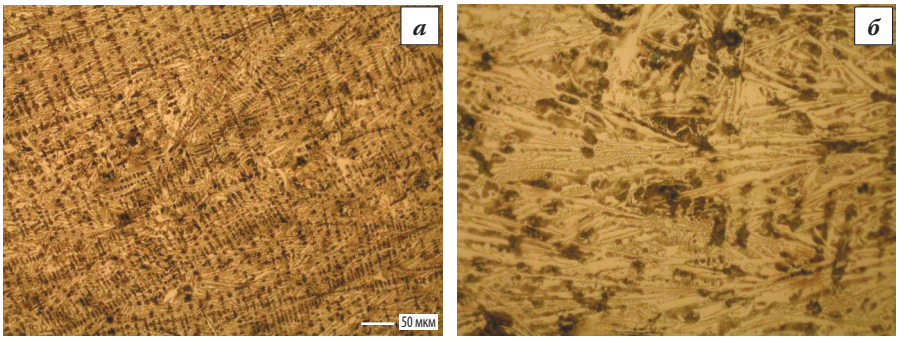


Рис. 9. **Микроструктура поверхностной части образца № 2:** *а* – ×200; *б* – ×500

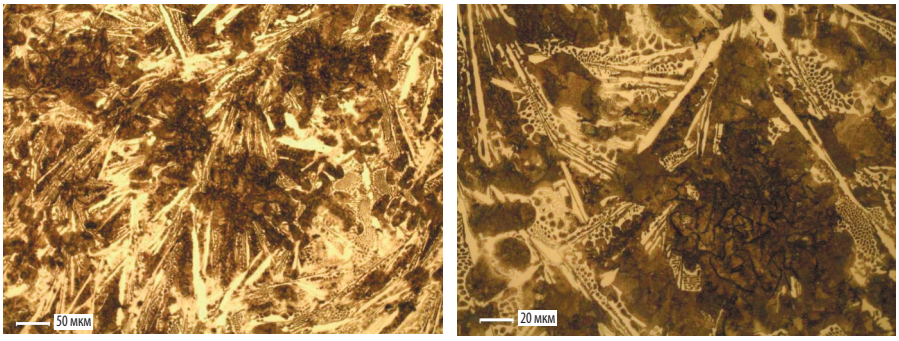


Рис. 10. **Микроструктура центральной части образца № 2:** *а* – ×200; *б* – ×500

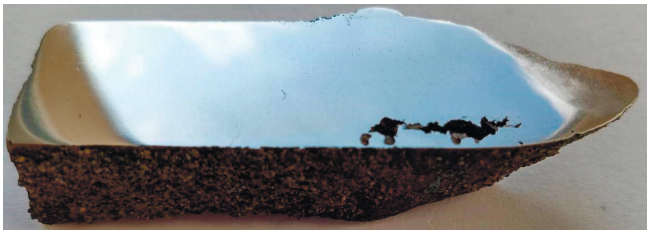


Рис. 11. **Внешний вид микрошлифа образца № 3**

(рис. 8, *б*) вырожденной хлопьевидной формы. Графит имеет вид россыпи мелких и мельчайших изолированных обломков со средним радиусом пятна 140–160 мкм. Такую форму графита еще называют «пластинчатый графит» колониями большой степени изолированности.

После травления поверхность и центральная часть отличаются по структуре. Ближе к поверхности структура представлена доэвтектическим белым чугуном: перлит + ледебурит + цементит вторичный (рис. 9). Твердость образца 49–52 *HRC* (477–514 *HB*). Центральная часть – половинчатый чугун, т.е. на фоне доэвтектического белого чугуна (перлит + ледебурит + цементит вторичный) наблюдается графит в свободном состоянии на перлитной основе (рис. 10). Твердость образца 43–47 *HRC* (409–450 *HB*).

На микрошлифе из образца № 3 на поверхности наблюдается по́ра длиной 14,8 мм и максимальной толщиной 3,6 мм (рис. 11). Так как образец вырезан из верхней части ГСК, то причины образования газоусадочной раковины состоят в следующем: влажность и газопроницаемость формы, конструктивные особенности отливки и условия заливки жидкого металла в литейную форму.

Твердость образца № 3 составила 40–45 *HRC* (37–429 *HB*). На поверхности микрошлифа наблюдаются участки скопления графита в свободном состоянии (рис. 12, *а*). Графит имеет округлые и завихренные формы, в некоторых местах образца он сформировался в виде небольших колоний. Микроструктура образца представлена доэвтектическим белым чугуном (перлит + ледебурит + цементит вторичный), а также графитом в свободном состоянии на перлитной основе (рис. 12, *б* и 12, *в*), что говорит о половинчатом чугуне.

В образце № 4 на поверхности микрошлифа наблюдаются трещины (рис. 13, *а*), а также графит в свободном состоянии (рис. 13, *б*). Участки с графитом на образце № 4 вытянутые, длиной от 5 до 63 мкм, частично ориентированы по направлению теплоотвода от отливки к форме.

Микроструктура образца № 4 представлена доэвтектическим белым чугуном (перлит + ледебурит + цементит вторичный), а также графитом в свободном состоянии на перлитной основе (рис. 14), что говорит о половинчатом чугуне.

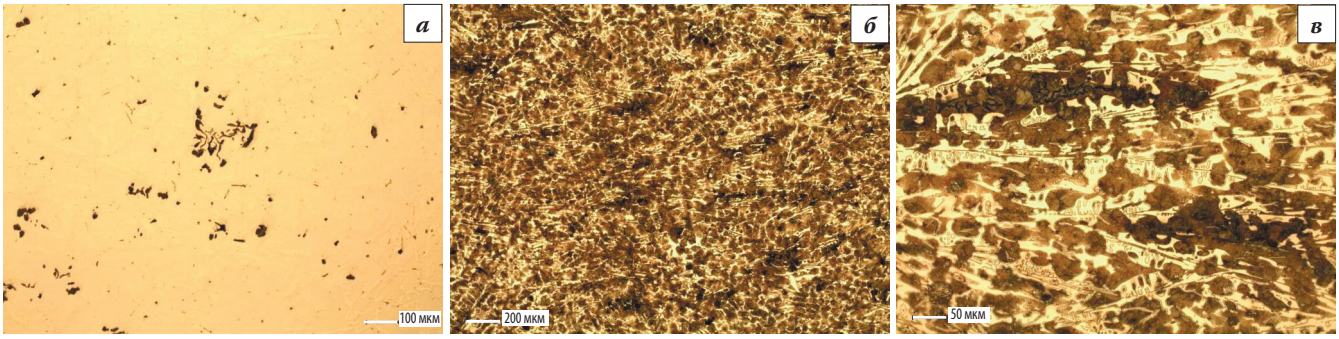


Рис. 12. **Образец № 3:** *а* – графит на поверхности; *б*, *в* – микроструктура образца при различном увеличении

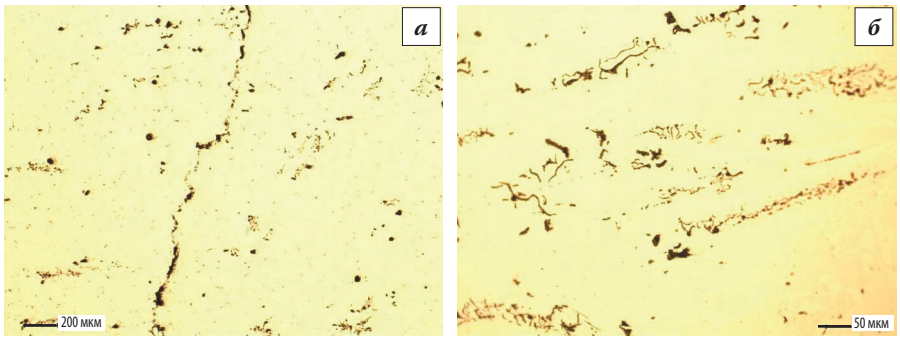


Рис. 13. **Трещины (*а*) и графит (*б*) в образце № 4**

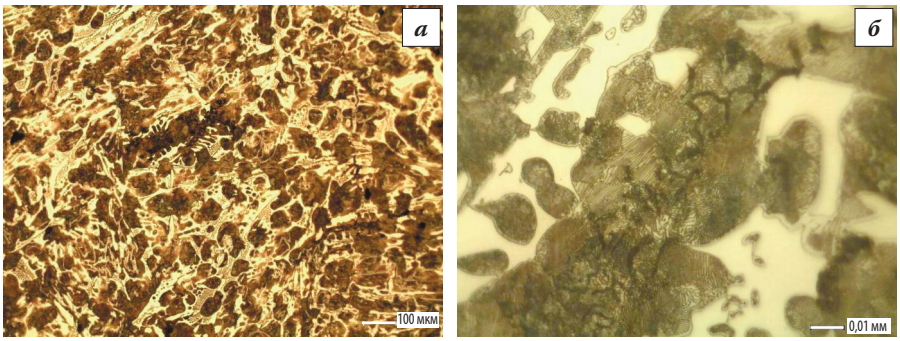


Рис. 14. **Микроструктура образца № 4:** *а* – ×100; *б* – ×1000

На поверхности образца № 5 наблюдается пластинчатый графит (рис. 15, *а*), а несплошностей в виде трещин и пор обнаружено не было. Графит представляет собой пластинки различной толщины, завихренные, некоторые из них объединены в колонии. Средняя длина пластин графита составляет около 90 мкм.

Микроструктура образца № 5 представлена белым чугуном (перлит + ледебурит + цементит вторичный) на фоне серого на перлитной основе (рис. 15, *б* и 15, *в*), что говорит о половинчатом чугуне. Твердость образца – 25–31 *HRC* (248–293 *HB*).

При исследовании образца № 6 без травления на поверхности наблюдается графит в свободном состоянии в виде пластин (рис. 16, *а*). Графит имеет форму пластинок различной толщины, расположенных в поле шлифа хаотично. Длина некоторых пластинок превышает 200 мкм. Микроструктура образца № 6 представлена белым чугуном (перлит + ледебурит + цементит вторичный) на фоне серого на перлитной основе (рис. 16, *б* и 16, *в*).

В табл. 1 приведены результаты определения твердости отобранных для исследования образцов. Выполненный химический, макро- и микроструктурный анализы образцов и анализ их твердости позволяет сделать следующие выводы.

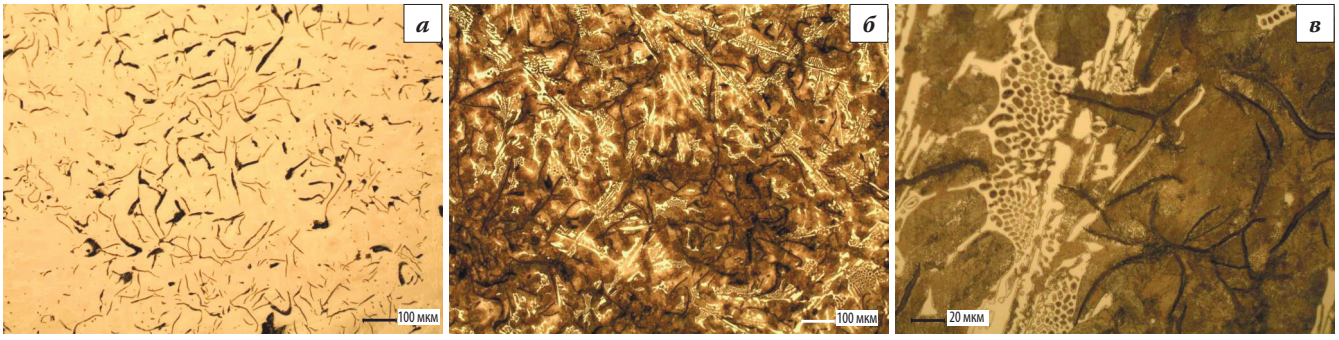


Рис. 15. **Образец № 5:** *а* – графит; *б*, *в* – микроструктура образца при различном увеличении

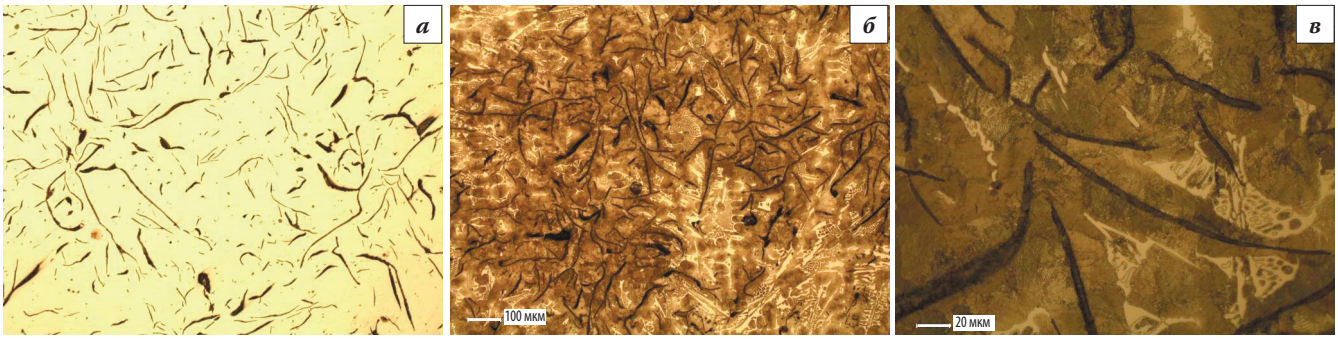


Рис. 16. **Образец № 6:** *а* – графит, ×100; *б, в* – микроструктура образца при различном увеличении

Таблица 1. **Твердость образцов чугуна ЧХ3**

Номер образца	Твердость	
	HRC	*HB* (требования ГОСТ 7769–82: 228–364 *HB*)
1	51–55	505–550
2	49–52	477–514
3	40–45	375–429
4	41–44	382–415
5	25–31	248–293
6	25–30	248–283

Макро- и микроструктура чугуна ЧХ3 не могут соответствовать требованиям по условиям эксплуатации, предъявляемым к изделию типа ГСК. Макроструктурный анализ различных частей отливки, характеризующейся сложной конфигурацией, разностенностью и множеством сопряжений, выявил наличие крупных колоний графитовых включений в местах сопряжения двух стенок отливки, наличие межкристаллитных пустот различной величины.

В некоторых частях отливки наблюдается химическая неоднородность металла. Дефекты макроструктуры являются концентраторами напряжений и очагами зарождения усталостных трещин в процессе эксплуатации литого изделия.

Чугун марки ЧХ3 характеризуется повышенной склонностью к трещинообразованию, так как присутствие цементита обусловливает высокую твердость и хрупкость чугуна при обработке и эксплуатации, особенно в специальной технике. Даже при высоких скоростях охлаждения (металлическая форма, проба № 2 (А)) в центральной части стенок отливки наблюдается выделение свободного графита в виде колоний или розеток. Графитовые включения такого типа в чугуне снижают коррозионную и ударную стойкость изделия из-за наличия микропор. На шлифах присутствует пластинчатый графит с рваными краями, способствующий зарождению и развитию трещин.

Микроструктура всех образцов чугуна состоит из перлита, вторичного цементита и ледебурита на фоне серого на перлитной основе, причем вторичный цементит сливается в белое поле с цементитом ледебурита, на фоне которого просматриваются крупные темные участки перлита. Структура матрицы чугуна даже при самых низких скоростях охлаждения отливки в литейной форме (образцы №№ 5, 6) существенно неоднородна, что снижает ударостойкость и способствует формированию сетки трещин в теле отливки даже при низких ударных воздействиях на литое изделие. Тонкие части отливки из-за высокой скорости охлаждения имеют высокую твердость, значительно превышающую требования ГОСТ 7769–82 (образцы №№ 3 и 4).

Газовые примеси, содержание [N], [H], [O] оказывают заметное влияние на свойства чугуна. В зависимости от состояния азот может различным образом влиять на величину эвтектического зерна в сером чугуне, размельчая или укрупняя его. На графит же серого чугуна азот действует так, что устраняет или сглаживает выделения междендритной ориентации и делает их более разобщенными. Задерживая графитизацию и в эвтектоидном интервале, азот способствует также уменьшению количества феррита в структуре и стабилизации перлита [15, 17, 18].

Не меньшее влияние на структуру чугуна оказывает водород. Несмотря на весьма низкое содержание этого элемента в чугуне, он значительно тормозит графитизацию во всех температурных интервалах, особенно при низком содержании углерода и кремния. Водород оказывает отрицательное влияние и на графитизацию в эвтектоидном интервале, что замедляет ферритизацию. В отношении же влияния водорода на форму и распределение графита в чугуне есть основания полагать, что он действует подобно сере [15, 18].

Поэтому в зависимости от концентрации водорода и других примесей можно получить

разные результаты как в отношении степени графитизации, так и в отношении формы и распределения графита. То же, по существу, можно сказать и о кислороде, влияние которого в сильной степени зависит от характера состояния его в чугуне. Подавляющая часть его образует соединения с Si, Mn, Al и другими элементами, которые в той или иной мере служат зародышами при кристаллизации графита, незначительная же часть находится в растворе и в некоторой степени (слабее, чем азот и водород) тормозит процесс графитизации или даже ведет себя нейтрально, если не производится продувка чугуна. Поэтому введение кислорода, как и других газов, оказывает различное влияние на графитизацию в зависимости от способа его введения и состава металла, но в общем оказывает слабое влияние. Особым и весьма важным вопросом является влияние газов на образование шаровидного графита в чугуне. Этот вопрос недостаточно изучен и требует больших и специальных исследований [15, 18, 19].

Растворение в жидком металле больших объемов азота и водорода – это предпосылка образования газовых дефектов в отливке. При охлаждении растворимость газов уменьшается, и они выделяются в металле. Механизм этого процесса не полностью противоположен механизму растворения газов, так как обратная диффузия атомов водорода и азота из внутренних частей отливки к периферии затруднена. Скорость охлаждения расплавленного металла до его затвердевания значительно больше скорости нагрева металла до расплавления. Диффузия газов происходит от внешних слоев отливки к внутренним, и в конце кристаллизации сплава газы выделяются в молекулярной форме в виде самостоятельных газовых включений или заполняют усадочные раковины, образовавшиеся из-за недостаточного питания отливки. В твердом сплаве газ в молекулярном виде не растворяется из-за больших размеров молекул, не умещающихся в порах кристаллической решетки [15, 18, 19].

Газы, выделившиеся в жидком металле до его затвердевания, не образуют раковин в отливке. Газы, выделившиеся в период кристаллизации металла, вязкость которого сильно возросла, как правило, остаются в отливке. Размер, форма и число газовых раковин, образующихся в жидком металле, в большой степени зависят от их коэффициента диффузии D. Величина этого коэффициента (D, 10^{-5} см^2/24 ч) для некоторых примесей литейного чугуна следующая: H_2 14 900; C 7900; N_2 3400; Si 100; S 8,5; O_2 6,5 [15, 17, 19].

Высокий коэффициент диффузии водородных атомов определяется их очень малыми размерами. Водород образует много мелких сферических раковин.

Раковины от выделившегося азота имеют вид трещин завихренной формы длиной 5–6 мм и шириной 1–2 мм. Часто эти раковины-дефекты называют запятой. Их специфичная форма связана с малым коэффициентом диффузии атомов азота, в результате чего фронт кристаллизующегося сплава «настигает» диффундирующие газы и сдавливает их.

Находящийся в расплаве кислород (в виде FeO) выделяется при восстановлении оксида углерода в металле. Экзотермический характер реакции определяет ее направление вправо при понижении температуры расплавленного металла. Оксид углерода практически не растворяется в металле и образует в нем полости, в которые диффундирует часть растворенных газов – водорода и азота. Содержание газов в металле зависит от технологии плавления и типа плавильных печей [15, 18, 19].

Оценка уровня содержания газов. Для оценки уровня содержания газов в условиях литейного участка были отобраны пробы чугуна ВЧ 50 для определения содержания примесей водорода, азота и кислорода. Всего отобрано восемь образцов по ходу плавки и заливки металла в форму (табл. 2).

Таблица 2. **Характеристики проб чугуна ВЧ 50 на анализ содержания газов**

Номер пробы	Номер печи	Характеристика пробы
5	2	Завалка 8 т. Отбор пробы после корректировки по S (0,04%)
11	2	Завалка 8 т. Отбор пробы после корректировки по S (0,035%) при сливе старого шлака и наведения нового (известь, плавиковый шпат, FeMn)
8	2	Завалка 8 т. Отбор пробы перед выпуском. $T_м$ = 1410 °C. S (0,01%)
1	2	Отбор пробы модифицированного металла перед заливкой в формы
4	1	Отбор пробы перед выпуском металла из печи
3	2	Расплавление шихты
6	1	Отбор пробы модифицированного металла перед заливкой в формы. $T_м$ = 1355 °C
7	1	Отбор пробы модифицированного металла после заливки в формы

Таблица 3. **Содержание газов (ppm) в чугуне ВЧ 50 до модифицирования сплава и после него**

Номер пробы	Содержание [H]	Содержание [N]	Общее содержание газов
До модифицирования сплава			
5	2,61	17	19,61
11	5,04	53	58,04
8	4,23	100	104,23
4	4,5	36	40,5
3	2,88	27	29,88
После модифицирования сплава			
1	3,6	100	103,6
6	4,5	116	120,5
7	5,4	100	105,4

Таблица 4. **Статистические характеристики содержания (ppm) водорода и азота до и после модифицирования сплава ВЧ 50**

Показатели	До модифицирования сплава		После модифицирования сплава	
	содержание [H]	содержание [N]	содержание [H]	содержание [N]
Средние значения	3,852	46,6	4,5	105,3
Макс.	5,04	100	5,4	116
Мин.	2,61	17	3,6	100

Данные о содержании газов в чугуне ВЧ 50 до модифицирования сплава и после него представлены в табл. 3.

Статистический анализ содержания водорода и азота в чугуне ВЧ 50 с помощью функции «Описательная статистика» табличного процессора MSExcel позволяет установить средние значения обрабатываемых величин, стандартные ошибки, медиану, моду, наибольшее и наименьшие значения этих величин. При статистическом анализе обрабатываемой величины устанавливается следующее соотношение:

$$Y_i = Y_{\text{средн}} \pm \Delta,$$

где $Y_{\text{средн}}$ – среднее значение обрабатываемой величины; Δ – величина стандартного отклонения.

Таблица 5. **Характеристика проб на анализ содержания водорода и азота в чугуне ЧХ3 в печи № 2**

Номер пробы	Описание
8	Завалка 8 т. Отбор пробы перед выпуском $T_м$ = 1360 °C
7	Отбор пробы металла в начале заливки в формы
5	Отбор пробы металла в конце заливки в формы

Статистические характеристики содержания водорода и азота (до и после модифицирования сплава ВЧ 50) представлены в табл. 4.

Расчетное содержание кислорода в чугуне ВЧ 50 до/после модифицирования, ppm: 20/14 [5, 6, 13, 14].

Суммарное среднее содержание в чугуне ВЧ 50 газов [H], [N], [O]: до модифицирования – 70,45 ppm, после модифицирования – 123,83 ppm.

Анализ данных, полученных при определении содержания водорода и азота в пробах металла, отобранного по ходу плавок и после модифицирования высокопрочного чугуна ВЧ 50, показал, что наблюдается заметный рост общей газонасыщенности металла по водороду и азоту по ходу процесса выплавки и заливки в формы.

Известно [13, 14], что содержание водорода в жидких и твердых чугунах колеблется в пределах 0,6–27 ppm, предел растворимости водорода в железе при температурах кристаллизации в жидком состоянии равен 19,8 ppm, а в твердом состоянии до 9 ppm. При содержании водорода более 9–10,8 ppm возможно возникновение в отливках газовой пористости и пузырей. Наличие в чугуне магния приводит к снижению содержания водорода, но стимулирует возникновение газовой пористости в отливках.

Содержание водорода 3,6–5,4 ppm в чугуне ВЧ 50 после модифицирования, заливаемого в формы, приемлемо. Для чугуна, модифицированного магнием, такое содержание уже довольно рискованно, с точки зрения образования газовых дефектов. Для чугуна с магнием требуется корректировка технологии выплавки с целью снижения содержания водорода (уменьшение продолжительности периодов плавки и разливки чугуна).

Для оценки содержания водорода и азота в ЧХ3 были отобраны пробы металла – три образца по ходу плавки и заливки металла в форму (табл. 5), а содержание газов в этом чугуне представлено в табл. 6.

Анализ данных, полученных при определении содержания водорода и азота в пробах металла, отобранного по ходу плавок и заливки чугуна ЧХ3 в формы, показал, что наблюдается незначительный рост общей газонасыщенности металла по водороду и азоту по ходу процесса выплавки и заливки чугуна.

Таблица 6. **Содержание газов в чугуне ЧХ3, ppm**

Номер пробы	Содержание [H]	Содержание [N]	Общее содержание газов [H] и [N]
8	3,465	30,75	34,215
7	3,645	51,25	54,895
5	4,5	64,25	68,75

Таблица 7. **Химический состав чугуна ЧХ3 и ВЧ 50 в пробах**

Номер плавки	Содержание элементов, мас. %					
	C	S	P	Mn	Si	Cr
ЧХ3 – 1	3,12	0,050	0,057	0,56	3,05	2,61
ЧХ3 – 2	3,30	0,030	0,037	0,79	3,23	2,57
ВЧ 50 – 1	3,35	0,025	0,046	0,52	1,91	0,12
ВЧ 50 – 2	3,40	0,025	0,048	0,54	1,88	0,11

Для оценки содержания кислорода в чугунах ЧХ3 и ВЧ50 в лаборатории ОТК были взяты по два образца проб для определения химического состава каждой марки чугуна (табл. 7).

Содержание [O], (ppm) в пробе первой плавки – 49,34, в пробе второй плавки– 80,8, $[O]_{ср}$ = 65,07.

Среднее общее содержание газов [H], [N], [O] в материале отливок из ЧХ3 составляет 117,69 ppm.

Содержание водорода 3,4–4,5 ppm в чугуне ЧХ3, заливаемого в формы, приемлемо с точки зрения образования газовых дефектов в отливках и не требует корректировок технологии выплавки и разливки чугуна ЧХ3.

Содержание азота в 30–64 ppm невысоко и не должно сказываться на качестве отливок. Содержание кислорода соответствует уровню раскисления металла кремнием и не критично.

Заключение. Экспериментальные исследования и сравнительный анализ чугунов двух марок, применяемых для изготовления элементов газосборного колокола электролизеров, показал, что хромистый чугун ЧХ3 характеризуется более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с высокопрочным чугуном с шаровидным графитом ВЧ 50. Однако надо отметить, что хромистый чугун ЧХ3 имеет невысокие литейные свойства, очень чувствителен к скорости охлаждения и неоднороден по структуре, что усложняет технологию литья при изготовлении элементов газосборного колокола электролизеров. Чугун ВЧ 50 даже после модифицирования при заливке в формы имеет приемлемое содержание водорода с точки зрения образования газовых дефектов.

Библиографический список

1. **Шиманский И.А.** Использование защитных покрытий для повышения коррозионной стойкости секций газосборного колокола электролизера Содерберга: Сб. мат. Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: начало XXI века» в 7 ч. Красноярск, 2009. Ч. 7. С. 215–218.

2. **Соколов Б.М., Ознобихина Н.В., Михно А.Р., Белов Д.Е., Зеневич А.В., Князев С.В., Усольцев А.А.** Анализ технологических факторов, определяющих качество (стойкость) секции прямой газосборного колокола электролизера: Тр. Всерос. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения» / под общ. ред. М.В.Темлянцева. Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2020. Вып. 24. Ч. I. Естественные и технические науки. 480 с.

3. **Усольцев А.А., Козырев Н.А., Князев С.В. и др.** О возможности замены серых чугунов для изготовления литых элементов газосборного колокола электролизера // Черная металлургия: Бюл. НТиЭИ. 2021. Т. 77, № 9. С. 1063–1070. DOI 10.32339/0135-5910-2021-9-1063-1070.

4. **Вдовин К.Н., Шубина М.В.** Формирование включений компактного графита в сером чугуне при литье по расплавляемой оснастке // Литейщик России. 2016. № 3. С. 13–15.

5. **Гарбер М.Е.** Износостойкие белые чугуны: свойства, структура, технология, эксплуатация. М. : Машиностроение, 2010. 280 с.

6. **Шапранов И.А., Срыбник А.Д.** Высокопрочные и специальные чугуны. М. : Машиностроение, 1983. 43 с.

7. **Yur'ev A.B., Temlyantsev M.V., Deev V.B. et al.** Corrosion of Cast Iron Sections of Gas-Collecting Bells of Ecosoderberg Electrolyser // Steel in Translation. 2020. Vol. 50, No. 12. P. 827–833. DOI 10.3103/S0967091220120165.

8. **Grachev V.A.** Production of high strength spheroidal graphite cast iron during cast iron smelting in gas cupola furnaces // Intern. J. of Applied Eng. Research. 2016. Vol. 11, No. 18. P. 9515–9519.

9. **Lv H., Ni H., Zhu J. et al.** Effect of electric current pulse on microstructure and corrosion resistance of hypereutectic high chromium cast iron // Materials. 2018. Vol. 11, No. 11. P. 2220. DOI 10.3390/ma11112220.

10. **Cheprasov A.I., Knyazev S.V., Usoltsev A.A., Dolgopolov A.E., Mamedov R.O.** Detection of cold cracks in the cast-steels by the methods of ultrasonic and eddy-current infrared thermography // IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng. 2016. Vol. 150. P. 1-5 (012026).

11. **Mrvar P, Trbizan M., Medved J.** Dilatation analysis of the eutectoid transformation of the as-cast spheroidal graphite cast iron // Scandinavian J. of Metallurgy. 2002. Vol. 31, No. 6. P. 393–400. DOI 10.1034/j.1600-0692.2002.10607.x.

12. **Vdovin K.N., Koptseva N.V., Gorlenko D.A., Feoktistov N.A., Kuryaev D.V.** Influence of vanadium on

carbide deposition in the working layer of ICDP iron rollers // Steel in Translation. 2019. Vol. 49, No. 4. P. 281–285.

13. Справочник по чугунному литью / Под ред. Н.Г.Гиршовича. Л. : Машиностроение, 1978, 758 с.

14. Чугун. Справ. изд. / Под ред. А.Д.Шермана и А.А.Жукова. М. : Металлургия, 1991. 576 с.

15. Дмитриенко В.**И., Князев С.В., Козырев Н.А.** и др. Оценка газонасыщенности чугунов ВЧ50 и ЧХ3: Тр. XXII Междунар. науч.-практ. конф. «Металлургия: технологии, инновации, качество» (Новокузнецк. 10–11 ноября 2021 г.) / Под общ. ред. А.Б.Юрьева. Новокузнецк : СибГИУ, 2021. С. 177–183. EDN TCDIPG.

16. **Вдовин К.Н., Гагарин А.М., Невраев Ю.П., Понурко И.В.** Непрерывная разливка высокопрочного чугуна: Сб. тр. Межгосударственной науч.-техн. конф. «Состояние и перспективы развития научно-технического потенциала Южно-Уральского региона» (Магнитогорск. 16–21 мая 1994). Магнитогорск : МГТУ им. Г.И.Носова, 1994. С. 41–43.

17. **Усольцев А.А., Князев С.В., Куценко А.И. и др.** Коррозионная стойкость чугунов, применяемых для изготовления газосборного колокола: Тр. XXII Междунар. науч.-практ. конф. «Металлургия: технологии, инновации, качество» (Новокузнецк. 10–11 ноября 2021 г.) / Под общ. ред. А.Б.Юрьева. Новокузнецк : СибГИУ, 2021. С. 167–177. EDN XCGOKC.

18. Влияние газов на кристаллизацию и графитизацию чугуна. URL: https://fccland.ru/svoystva-chuguna/7568-vliyanie-gazov-na-kristallizaciyu-i-grafitizaciyu-chuguna.html (дата обращения: 09.06.2022).

19. Литейные дефекты в отливках из железоуглеродистых сплавов. URL: https://extxe.com/902/litejnye-defekty-v-otlivkah-iz-zhelezouglerodistyh-splavov (дата обращения: 09.06.2022).

STUDIES ON REPLACEMENT OF GRAY CAST IRONS FOR MANUFACTURE OF CAST ELEMENTS OF GAS COLLECTION BELL OF ELECTROLYTIC CELL

© Knyazev S.V.[1], Dmitrienko V.I.[1] , Gizatulin R.A.[1], Martyushev N.V.[2], Valuev D.V.[3], Karlina A.I.[4]

[1] Siberian State Industrial University. Russia, Novokuznetsk

[2] National Research Tomsk Polytechnic University. Russia, Tomsk

[3] Yurga Technological Institute (branch) of Tomsk Polytechnic University. Russia, Yurga

[4] NRU Moscow State University of Civil Engineering. Russia, Moscow

The corrosion and destruction of the cast elements of the gas-collecting bell of the electrolytic cell, made of gray cast iron, leads to the oxidation of iron with oxygen, SO2 gas and sulfur vapor with the formation of magnetite, hematite and pyrrhotite. As a result of the formation of iron oxides and sulfides, scale with a loose structure is formed, which does not protect against interaction with the gaseous medium and does not prevent further corrosion of the cast iron elements of the gas collection bell of the electrolyzer.

Reducing the total length of interfacial boundaries in the structure of the casting material makes it possible to reduce the rate of corrosion damage. This is achieved by modifying cast iron with magnesium to obtain spherical graphite inclusions. However, this method of modification does not preclude full access of the aggressive gaseous medium to the working surface of cast iron elements of the gas collection bell of the electrolytic cell. A more effective way to protect the material of the cast elements of the gas-collecting bell of the electrolyzer from corrosion and destruction is its alloying, which makes it possible to exclude lamellar precipitation of graphite in the structure of cast iron. In addition, alloying elements can form surface oxide compounds that prevent the initiation and development of corrosion. For example, the use of Cr makes it possible to obtain castings with high abrasive resistance due to the presence of carbides in the cast iron structure, as well as to increase corrosion resistance – as a result of alloying the metal base, heat resistance and heat resistance - due to an increase in the electrochemical potential of the metal base and the creation of a strong neutral oxide film on the surface of the castings.

A comparative analysis of two cast irons showed that the corrosion resistance of ChKh3 chromium cast iron is higher than that of VCh50 nodular cast iron and much higher than that of lamellar graphite gray cast iron. However, ChKh3 chromium cast iron has low casting properties, is very sensitive to the cooling rate and is heterogeneous in structure, which complicates the casting technology in the manufacture of elements of the gas collection bell of electrolyzers.

Keywords: corrosion resistance; form of graphite; microstructure; casting; cast iron; defects.