

УДК 621.74:669.13

**А. С. Раковец<sup>1</sup>, Д. В. Куйс<sup>1</sup>, Н. А. Свидуневич<sup>1</sup>, А. Т. Волочко<sup>2</sup>, С. Н. Лежнев<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси<sup>3</sup>Рудненский индустриальный институт

### ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГРАФИТИЗИРУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ НА ПЕРВИЧНУЮ СТРУКТУРУ СЕРОГО ЧУГУНА

Эффективность модификаторов определяется многими критериями. При этом основными среди них принято считать увеличение числа эвтектических зерен, уменьшение склонности чугуна к отбелу, уменьшение степени переохлаждения в процессе кристаллизации эвтектики. Увеличение числа эвтектических зерен при модифицировании чугуна можно считать главным критерием оценки эффекта модифицирования, который соответствует зародышевой теории процесса. Остальные критерии служат дополнительными характеристиками основного эффекта.

В статье исследовано влияние комплексного модификатора, содержащего наноклеродные компоненты, на первичное структурообразование серого чугуна. Проведена оценка величины эвтектического зерна и характеристика первичного (предэвтектического) аустенита.

Установлено, что разрабатываемые модификаторы за счет непосредственного ввода в расплав центров кристаллизации в виде дисперсных углеродных частиц позволяют значительно повысить эффект модифицирования и снизить затраты на модификаторы благодаря их меньшему расходу.

**Ключевые слова:** серый чугун, комплексные модификаторы, лигатура, наноклеродные компоненты, фуллереновая сажа, структурообразование, дендриты, эвтектические зерна, эффективность модифицирования.

**A. S. Rakovets<sup>1</sup>, D. V. Kuis<sup>1</sup>, N. A. Svidunovich<sup>1</sup>, A. T. Volochko<sup>2</sup>, S. N. Lezhnev<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Physical-Engineering Institute of the National Academy of Sciences of Belarus<sup>3</sup>Rudnensky Industrial Institute

### FEATURES OF THE EFFECT OF NANOSTRUCTURED GRAPHITIZING MODIFIERS ON THE PRIMARY STRUCTURE OF GRAY CAST IRON

The effectiveness of modifiers is determined by many criteria. At the same time, the main criteria for assessing the effect of modification is considered to be an increase in the number of eutectic grains, reducing the tendency of iron to bleach, reducing the degree of hypothermia in the process of crystallization of eutectic. The increase in the number of eutectic grains during the modification of cast iron can be considered the main criterion for assessing the effect of modification, which corresponds to the embryonic theory of the process. Other criteria serve as additional characteristics of the main effect.

The article investigates the influence of a complex modifier containing nanocarbon components on the primary structure formation of gray cast iron. The estimation of the size of the eutectic grains, and characteristics of the primary (predetermined) austenite.

It is established that the developed modifiers, due to the direct introduction into the melt of crystallization centers in the form of dispersed carbon particles, can significantly increase the effect of modification, and reduce the cost of modifiers, due to their lower consumption.

**Keywords:** grey cast iron, complex modifiers, ligature, nanocarbon components, fullerene soot, dendrites, eutectic grain, effectiveness of modification.

**Введение.** Свойства чугуна определяются его структурой. Поэтому большое значение имеет знание процессов, связанных со структурообразованием, особенно процесса графитизации, определяющего не только количество,

форму и распределение графита, но и строение металлической основы.

Главным современным металлургическим методом повышения эффективности литейного производства является модифицирую-

шая обработка расплавов перед кристаллизацией, обеспечивающая качество материала отливок [1].

Несмотря на достаточно большую практику модифицирования и многочисленные исследования закономерностей структурообразования при модифицировании чугунов лигатурами, на многие вопросы из этой области знаний еще не даны ответы [2].

Наиболее часто используемые модификаторы в настоящее время – это сплавы на основе Fe-Si, содержащие различное количество одного или нескольких элементов (Ca, Ba, Sr, Zr, Al, Ce и др.) [3–8]. Обилие рецептов зачастую затрудняет выбор необходимого модификатора для конкретных условий.

Существенным недостатком любого типа модифицирования является требование достаточно высокой температуры расплава перед началом модифицирования: для чугуна  $T > 1360^\circ\text{C}$ , для стали  $T > 1520^\circ\text{C}$ . При более низких температурах модификатор плохо растворяется в расплаве и переходит в шлак («зашлаковывается»), и эффект модифицирования быстро затухает. В этом случае требуется значительный перерасход модификатора.

Из-за низкого качества дешевых исходных материалов, а также преимущественного использования вагранки в качестве дешевого плавильного агрегата (электропечи из-за высокой стоимости электроэнергии для ряда литейных производств убыточны) эффективность традиционных модификаторов резко снизилась, что привело к массовому получению конструкционных чугунов низкой прочности [9–11].

В настоящее время в практике производства отливок из серых чугунов широкое распространение получают смесевые модификаторы графитизирующего действия. Отличительной особенностью комплексных смесевых модификаторов является то, что графитизирующие компоненты находятся в высокодисперсном состоянии, что обуславливает резкое повышение модифицирующей способности и «живучести» смеси. Однако применение смесевого модификатора в производственных условиях представляет собой сложную задачу по определению необходимого соотношения углерода, кремния и других добавок в составе модификатора [12].

Современное состояние теории и практики использования смесевых модификаторов требуют для их изготовления применения новых материалов. Такими материалами могут явиться наноматериалы.

Среди прогрессивных технологий обработки чугуна особое место занимает стремитель-

но развивающаяся технология брикетирования легковесных псевдолигатур и нанопорошков. В качестве исходных материалов при внутриформенном модифицировании применяют порошки Mg, ФС75, СК5Ба5, Fe, графита, плавикового шпата, стальную дробь (размер частиц 1–4 мм). Использование нанопорошков (размером менее 100 нм)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, BN, полученных методом плазмохимического взрыва, привело к резкому измельчению зерна в чугуне и росту механических свойств последних. На широкой номенклатуре чугунов при их модифицировании в ковш под струю расплава и внутриформенном модифицировании исследовано влияние порошковых псевдолигатур Al-Ti-Mg. Установлена высокая модифицирующая способность нового модификатора [13].

Технология наномодифицирования является «чистым» модифицированием, поскольку управляет только процессами зарождения, роста и развития центров кристаллизации (графитизации). Она не несет в себе функции легирования, раскисления, дегазации, десульфурации, которые характерны для многих типов применяемых комплексных присадок на основе магния и многокомпонентных лигатур [14].

В связи с этим использование высокоактивных нанодисперсных веществ, к которым относятся и все виды наноструктурированного углерода, в качестве модифицирующих добавок является перспективным с позиции получения материалов, обладающих сочетанием высоких механических и эксплуатационных характеристик [15–16].

Целью данной работы является исследование первичной структуры серых чугунов, полученных с использованием комплексных модификаторов, содержащих наноуглеродные компоненты.

**Основная часть.** При разработке комплексных модификаторов серого чугуна в рамках данной работы в качестве базового графитизирующего модификатора был выбран широко используемый на практике ферросиликобариевый модификатор ФС65Ба4 для инокулирующего модифицирования серого, высокопрочного и чугуна с вермикулярным графитом. Он значительно эффективнее традиционно используемого для этой же цели ферросилиция ФС75.

В качестве наноуглеродных компонентов использовали фуллереносодержащую сажу. С целью обеспечения усвоения высокодисперсных углеродных частиц расплавом в качестве добавок в составе комплексного модификатора применяли прессованные алюминийкремниевые лигатуры, содержащие наноуглеродные

компоненты. При этом известна высокая эффективность алюминия в составах модификаторов длительного действия [17], что определяет целесообразность его использования.

Образцы лигатур готовили путем предварительной механоактивации в шаровых мельницах измельченной стружки силумина АЛ9 и фуллереносодержащей сажи с последующим экструдированием лигатур Al-Si-C с расчетом содержания в них 10 мас. % углерода [18]. Используемые углеродные материалы были получены на оборудовании ООО «Физтехприбор» на базе Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург.

В составе смесового модификатора использовали лигатуру Al-Si-C в количестве 30% по отношению к базовому графитизирующему модификатору.

Исследование влияния разрабатываемых модификаторов на структурообразование проводили с использованием чугуна индукционной плавки, выплавленного с использованием чугунного лома марки СЧ20 с получением стабильного базового химического состава, %: С – 3,3–3,5, Si – 1,4–2,0, Mn – 0,6–0,7, P – до 0,1, S – до 0,15. Модификатор в количестве 0,4% от массы расплава помещался на дно предварительно разогретого графито-шамотного тигля, в который заливали расплав серого чугуна при температуре 1360–1400°C. Температура контролировалась многоканальным регистратором РМТ 39D, подключенным к ПК. Производили отбор проб для исследования структуры и показателей свойств.

Применяемые в настоящее время методы металлографического анализа ограничиваются обычно оценкой количества, формы и расположения включений графита, структуры металлической основы и фосфидной эвтектики. Обычные стандартные определения недостаточны для полной характеристики структуры, которая является главным фактором, определяющим свойства чугуна. Большое значение имеют также величина эвтектического зерна и характеристика первичного (предэвтектического) аустенита. В отношении этих характеристик имеется еще очень мало данных, и они часто противоречивы. Вторичная структура, которая обычно наблюдается под микроскопом, изучена более полно.

Для выявления первичной структуры требуются специальные методы травления смесью борной и серной кислот с многократным полированием.

Для выявления эвтектического зерна использовали реактив следующего состава:  $\text{CuSO}_4$ , пикриновая кислота, концентрирован-

ная HCl, этиловый спирт. Количество зерен подсчитывали на  $1 \text{ см}^2$  площади шлифа.

В зависимости от эффективности действия модификатора различают модифицированный и псевдомодифицированный чугун. Модифицированным следует считать чугун, в котором модификатор полностью устраняет междендритную ориентацию графита, псевдомодифицированный – чугун, в котором после модифицирования остается некоторое количество междендритного графита.

Первичная структура в процессе кристаллизации чугуна образуется в два этапа: выделение предэвтектического (первичного) аустенита и эвтектическое превращение. Фазами первичной структуры являются предэвтектический (первичный) аустенит и колонии эвтектики, состоящие в свою очередь из аустенита и графита.

При эвтектической кристаллизации чугуна количество имеющихся при данном переохлаждении активных зародышей определяет количество эвтектических зерен. Формирование эвтектического зерна – конечный процесс первичной кристаллизации. Контуры зерна обрисовываются застывшими в последний момент участками более легкоплавких примесей, оттесненных в процессе кристаллизации на границы между срастающимися зернами, растущими из определенных центров.

Исследования первичной структуры немодифицированного и модифицированных чугунов показали высокую эффективность разрабатываемых модификаторов (рис. 1).

В немодифицированном чугуне ярко выражена дендритная структура с экзогенными и частично эндогенными дендритами по всей поверхности шлифа.

При обработке чугуна стандартным модификатором присутствует сетка экзогенных дендритов, проходящих через площадь шлифа, на фоне равномерно распределенных включений графита.

В образце чугуна, полученного обработкой комплексным модификатором, содержащим нанокремниевые компоненты, дендриты не обнаруживаются, а количество и размер графических включений значительно увеличились. Добавка эффективна. Крупные включения графита растут из одного центра (розеточный графит), который представляет собой эвтектические зерна, имеющие границы.

Также эффективность модифицирования оценивалась по числу эвтектических зерен при заливке в форму сразу после модифицирования (рис. 2, а–в) и после выдержки металла в ковше 15 мин (рис. 2, г–д).

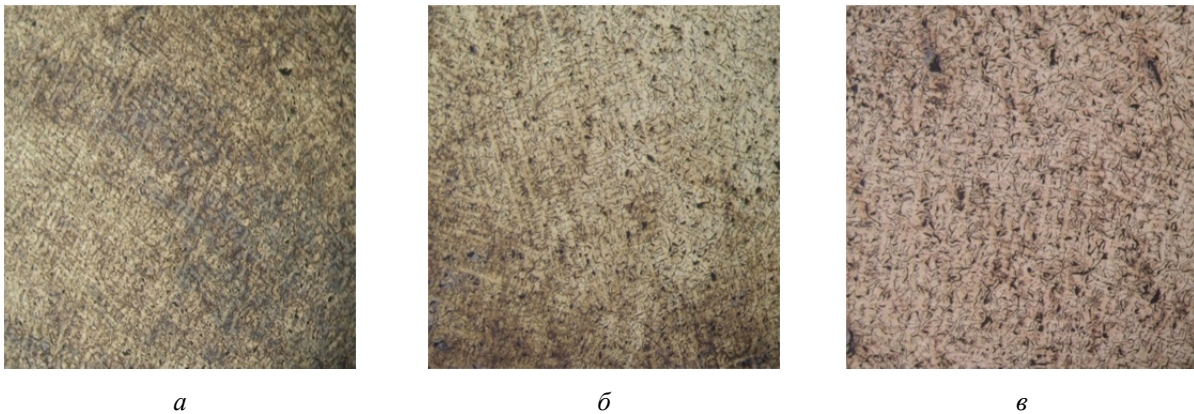


Рис. 1. Дендриты первичного аустенита немодифицированного (*a*) и модифицированного FC65Ba4 (*б*), FC65Ba4+C+Al+Si (*в*) серого чугуна ( $\times 50$ )

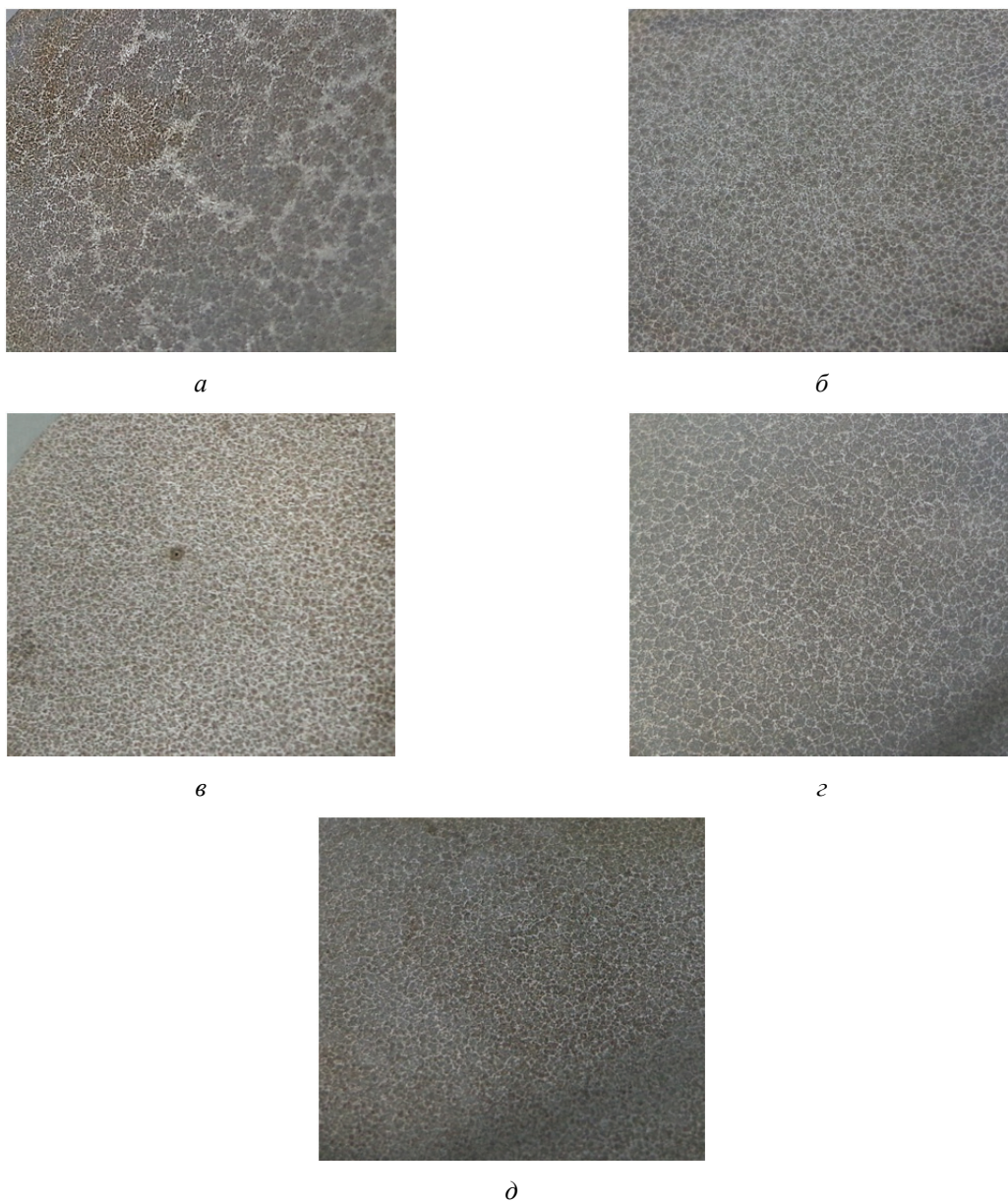


Рис. 2. Эвтектические зерна немодифицированного (*a*) и модифицированного FC65Ba4 (*б*), модифицированного FC65Ba4 + лигатура (*в*), модифицированного FC65Ba4 + выд. 15 мин (*з*), модифицированного FC65Ba4 + лигатура + выд. 15 мин (*д*) серого чугуна

При введении модификатора резко увеличивается число центров кристаллизации при эвтектическом превращении, что приводит к значительному измельчению эвтектического зерна. Одновременно в связи с уменьшением переохлаждения укрупняется графит. Подсчет количества эвтектических зерен чугуна модифицированного показал: у исходного образца – 186 шт/см<sup>2</sup>, при заливке в форму сразу после модифицирования количество эвтектических зерен в модифицированном ФС65Ba4 чугуна составляет 273 шт/см<sup>2</sup>, при введении лигатуры количество зерен – 432 шт/см<sup>2</sup>, с течением времени стандартный модификатор теряет свою «живучесть», но использование его в комплексе с лигатурой увеличивает время его действия и сохраняет эффект модифицирования [17], это

подтверждают результаты исследований. После 15 мин выдержки расплава в разливочном ковше количество эвтектических зерен образца, модифицированного ФС65Ba4, значительно снижается – 218 шт/см<sup>2</sup>, а использование комплексного модификатора дает увеличение количества зерен – 496 шт/см<sup>2</sup>.

**Заключение.** Использование комплексного модификатора, включающего в себя стандартный модификатор ФС65Ba4 и полученную лигатуру, состоящую из алюминия и фуллереновой сажи, показало высокую эффективность разрабатываемых модификаторов. Об этом свидетельствует увеличение количества эвтектических зерен и отсутствие ярко выраженной дендритной структуры по сравнению с немодифицированным чугуном и модифицированным ФС65Ba4.

### Литература

1. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
2. Панов А. Г. Метод повышения стабильности результатов модифицирования графитизированных чугунов // Литейщик России. 2010. № 8. С. 17–19.
3. Александров Н. Н. Высококачественные чугуны для отливок. М.: Машиностроение, 1982. 222 с.
4. Леках С. Н., Бестужев Н. И. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении. Минск: Навука і тэхніка, 1992. 269 с.
5. Худокормов Д. Н. Производство отливок из чугуна. Минск: Вышэйшая школа, 1987. 300 с.
6. Гурин С. С. Литейные сплавы. Минск: РУП «РУПИС», 2000. 193 с.
7. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М., 1986. 246 с.
8. Худокормов Д. Н., Леках С. Н., Бестужев Н. И. Графитизирующее модифицирование чугунов кремнийсодержащими присадками // Изв. вузов. Черная металлургия. 1987. № 3. С. 111–114.
9. Чугун: справ. изд. / под ред. А. Д. Шермана, А. А. Жукова. М.: Металлургия, 1991. 576 с.
10. Гини Э. Ч. Литейное производство в XX веке. Анализ итогов // Литейное производство. 2002. № 7. С. 6–8; 2002. № 8. С. 4–9; 2004. № 5. С. 2–3.
11. Литейное производство в России / Баландин Г. Ф. [и др.] // Справочник. Инженерный журнал. 2000. № 6. С. 11–14; 2000. № 7. С. 22–24.
12. Болдырев Д. А., Чайкин А. В. Новые смесевые модификаторы для инокулирующей обработки чугунов // Литейщик России. 2007. № 3. С. 32–36.
13. Повышение качества чугунных отливок с помощью нанопорошков / Крушенко Г. Г. [и др.] // Металлургия машиностроения. 2002. № 2 (9). С. 20–21.
14. Давыдов С. В. Технология наномодифицирования доменных и ваграночных чугунов // Заготовительные производства в машиностроении. 2005. № 2. С. 3–9.
15. Колокольцев С. Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применение. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2012. 290 с.
16. Мищенко С. В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
17. Писаренко Л. З. Модификатор длительного действия // Литье и металлургия. 2006. № 2. С. 84–90.
18. Волочко А. Т., Шегидевич А. А., Куис Д. В. Формирование структуры и свойств композитов, полученных при обработке алюминиевого расплава лигатурами, содержащими стеклоподобные углеродные частицы // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6, № 2. С. 2–13.

### References

1. Goldstein Ya. E., Mizin V. G. *Modifitsirovaniye i mikrolegirovaniye chuguna i stali* [Modification and microalloying of iron and steel.] Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 272 p.
2. Panov A. G. Method of increasing the stability of the results of the modification of graphitized cast irons. *Liteyshchik Rossii* [Foundry of Russia], 2010, no. 8, pp. 17–19 (In Russian).



3. Alexandrov N. N. *Vysokokachestvennyye chuguny dlya otlivok* [High-quality cast iron for castings]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1982. 222 p.
4. Lekakh S. N., Bestuzhev N. I. *Vnepechnaya obrabotka vysokokachestvennykh chugunov v mashinostroyeni* [Out-of-furnace treatment of high-quality cast irons in machine-building.]. Minsk, Navuka i tehnika Publ., 1992. 269 p.
5. Khudokormov N. *Proizvodstvo otlivok iz chuguna* [Production of cast iron]. Minsk, Vysheysshaya shkola Publ., 1987. 300 p.
6. Gurin S. S. *Liteynye splavy* [Foundry alloys]. Minsk, RUP "RUPIS" Publ., 2000. 193 p.
7. Goldstein Ya. E., Mizin V. G. *Modifitsirovanie i mikrolegirovanie chuguna i stali* [Modification and microalloying of iron and steel]. Moscow, 1986. 246 p.
8. Khudokormov D. N., Lekakh S. N., Bestuzhev N. I. Graphitizing modification of cast iron with silicon-containing additives. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Universities news. Ferrous metallurgy], 1987, no. 3, pp. 111–114 (In Russian).
9. *Chugun* [Cast iron]. Ed. A. D. Sherman, A. A. Zhukov. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991. 576 p.
10. Gini E. Ch. Foundry production in the XX century. Analysis of the results. *Liteynoye proizvodstvo* [Foundry production], 2002, no. 7, pp. 6–8; 2002, no. 8, pp. 4–9; 2004, no. 5, pp. 2–3 (In Russian).
11. Balandin G. F. et al. Foundry production in Russia. *Spravochnik. Inzhenernyy zhurnal* [Engineering magazine], 2000, no. 6, pp. 11–14; 2000, no. 7, pp. 22–24 (In Russian).
12. Boldyrev D. A., Chaikin A. V. New mixing modifiers for inoculation processing of cast iron. *Liteyshchik Rossii* [Foundry of Russia], 2007, no. 3, pp. 32–36 (In Russian).
13. Krushenko G. G. et al. Improving the quality of iron castings using nanopowders. *Metallurgiya mashinostroyeniya* [Metallurgy of mechanical engineering], 2002, no. 2 (9), pp. 20–21 (In Russian).
14. Davydov S. V. Technology of nanomodification of blast-furnace and cupola iron. *Zagotovitel'nyye proizvodstva v mashinostroyeni* [Procuring production in mechanical engineering], 2005, no. 2, pp. 3–9 (In Russian).
15. Kolokoltsev S. N. *Uglerodnye materialy. Proizvodstvo, svoystva, primeneniye* [Carbon materials. Properties, technologies, applications]. Dolgoprudnyy, Izdatelskiy Dom "Intellekt" Publ., 2012. 290 p.
16. Mishchenko S. V. *Uglerodnyye nanomaterialy. Svoystva, tehnologii, primeneniye* [Carbon nanomaterials. Production, properties, application]. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 2008. 320 p.
17. Pisarenko L. Z. The modifier of long action. *Lit'ye i metallurgiya* [Casting and metallurgy], 2006, no. 2, pp. 84–90 (In Russian).
18. Volochko A. T., Shegidevich A. A., Kuis D. V. Formation of the structure and properties of composites obtained by treating an aluminum melt with ligatures containing glass-like carbon particles. *Kompozity i nanostrukturny* [Composites and nanostructures], 2014, vol. 6, no. 2, pp. 2–13 (In Russian).

### Информация об авторах

**Раковец Антон Сергеевич** – аспирант кафедры материаловедения и проектирования технических систем. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: antonrakovez@mail.ru

**Куйс Дмитрий Валерьевич** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой материаловедения и проектирования технических систем. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: KuisDV@belstu.by

**Свидуневич Николай Александрович** – доктор технических наук, профессор кафедры материаловедения и проектирования технических систем. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Svidunovich@belstu.by

**Волочко Александр Тихонович** – доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией микрокристаллических и аморфных материалов. Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Купревича, 10, Республика Беларусь). E-mail: volochkoat@mail.ru

**Лежнев Сергей Николаевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Металлургия и горное дело». Рудненский индустриальный институт (220141, Костанайская область, г. Рудный, ул. 50 лет Октября, 38, Республика Казахстан). E-mail: sergey\_legnev@mail.ru

**Information about the authors**

**Rakovets Anton Sergeevich** – PhD student, the Department of Material Science and Engineering of Technical Systems. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: antonrakovez@mail.ru

**Kuis Dmitriy Valer'yevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Material Science and Engineering of Technical Systems. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: KuisDV@belstu.by

**Svidunovich Nikolay Alexandrovich** – DSc (Engineering), Professor, the Department of Material Science and Engineering of Technical Systems. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mitm@belstu.by

**Volochko Aleksandr Tihonovich** – DSc (Engineering), Professor, Head of the Laboratory Microcrystalline and Amorphous Materials. Physical Engineering Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volockoat@mail.ru

**Lezhnev Sergey Nikolaevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, the Department of Metallurgy and Mining. Rudny Industrial Institute (38, 50 let Oktyabrya str., 220141, Kostanay region, Rudny, Republic of Kazakhstan). E-mail: sergey\_legnev@mail.ru