

УДК 621.74:669.13

¹А. С. Раковец, ¹Д. В. Куис, ¹Н. А. Свидуневич, ²С. Н. Лежнев¹Белорусский государственный технологический университет²Рудненский индустриальный институт (Республика Казахстан)

ВЛИЯНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА

Решение вопросов повышения прочностных и эксплуатационных свойств отливок, снижения их металлоемкости на современном этапе возможно оптимизацией существующих технологий и составов материалов, а также применением новейших технологий и материалов, в частности нанотехнологий и наноматериалов, с учетом новых достижений в области исследований по строению многокомпонентных расплавов чугуна, использованием явлений наследственности и внедрением различных методов воздействия на расплавы.

В статье исследовано влияние комплексного модификатора, содержащего нанокarbonные компоненты, на структурообразование высокопрочного чугуна. Проведена оценка микроструктуры и показателей механических свойств.

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: высокопрочный чугун, комплексные модификаторы, лигатура, нанокarbonные компоненты, фуллереновая сажа, структурообразование, прочность, твердость, эффективность модифицирования.

¹A. S. Rakovets, ¹D. V. Kuis, ¹N. A. Svidunovich, ²S. N. Lezhnev¹Belarusian State Technological University²Rudny Industrial Institute (Republic of Kazakhstan)

INFLUENCE OF NANOCARBON COMPONENTS IN THE COMPOSITION OF COMPLEX MODIFIERS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-STRENGTH CAST IRON

The solution to the issues of increasing the strength and working properties of castings, the reduction in their metal consumption at the current stage is possible by optimization of the existing technologies and the compositions of materials, as well as the application of the latest technologies and materials, in particular nanotechnologies and nanomaterials, taking into account new achievements in the field of research on the structure of multicomponent melts of cast iron, the use of heredity phenomena and the introduction of various methods of influence on melts.

The paper examined the effects of a complex modifier containing nanocarbon components on the structure formation of high-strength cast iron. The microstructure and mechanical properties were evaluated.

It has been found that the modifiers under development, by directly introducing the crystallization centres into the melt in the form of dispersed carbon particles, can significantly increase the effect of modification and reduce the costs of modifiers due to their lower consumption.

Key words: high-strength cast iron, complex modifiers, ligature, nanocarbon components, fullerene soot, structure formation, strength, hardness, efficiency of modification.

Введение. Основные направления развития технологий высокопрочного чугуна заключаются в оптимизации металлургических и литейных процессов, повышении комплекса механических и специальных свойств изделий при уменьшении их массы, энерго- и ресурсосбережения в сфере производства и эксплуатации [1].

Высокопрочный чугун с шаровидным графитом в странах с развитым машиностроением применяется в качестве заменителя стали, ков-

кого чугуна и цветных сплавов при производстве тонкостенных деталей, поскольку его получение на 30–35% дешевле, чем стали, в 3–4 раза дешевле, чем цветных сплавов, и лишь на 20–30% дороже, чем обычного серого чугуна.

Физико-механические и эксплуатационные свойства высокопрочного чугуна с шаровидным графитом определяются структурой металлической матрицы, основными факторами регулирования которой являются: качество исходного расплава, параметры модифицирования

(включающие состав, количество, способ и очередность ввода присадок), химический состав, легирование, скорость охлаждения отливки и термическая обработка [2–5]. Универсальный, относительно дешевый, технологически гибкий и высокоэффективный метод управления структурой кристаллизующегося сплава – это модифицирование [6].

Наряду с разработкой новых составов современных модификаторов, в последние годы отмечаются тенденции развития новых способов модифицирования с применением наноструктурных материалов.

Механизм действия наносодержащего модификатора заключается в том, что при попадании частицы науглероживателя в расплав чугуна, наноструктурированные элементы под действием термических напряжений отделяются от носителя (матрицы) и формируют зародыш кристаллизации графитного включения [7–8].

Создание новых составов модификаторов, в том числе с использованием углеродных компонентов различной степени дисперсности и структурированности, и рациональных технологий их применения, обеспечивающих получение требуемых структуры и свойств, требует дальнейшего исследования влияния отдельных и комплексных добавок на структуру и свойства чугуна, изучения технологических условий модифицирования чугуна различными присадками на эффективность их действия [9].

Целью данной работы является исследование структурообразования и оценка показателей механических свойств высокопрочных чугунов, полученных при модифицировании расплава комплексным модификатором, содержащим наноуглеродные компоненты.

Основная часть. При разработке комплексных модификаторов высокопрочного чугуна в рамках данной работы в качестве базового был выбран сфероидизирующий модификатор для чугуна с магнием ЭМ (пс) и графитизирующий бариевый модификатор «Графитплюс» для инокулирующего модифицирования высокопрочного чугуна. Рекомендуемый расход сфероидизирующего модификатора составляет 0,8–1,8% в зависимости от степени очистки расплава и метода ввода в расплав, графитизирующего – 0,05–0,3%.

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 модифика-

торов длительного действия, что определяет целесообразность его использования [10].

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 масс. % углерода [11]. Используемые углеродные материалы были получены на оборудовании ООО «ФизТех-Прибор» 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 чугуна лома марки ВЧ30 с получением стабильного базового химического состава, %: С – 2,7–3,8; Si – 0,5–2,9; Mn – 0,2–0,6; P – до 0,1, S – до 0,02. Модификатор вводили в струю металла при переливке в разливочный тигель, который предварительно был подогрет в муфельной печи до температуры 750°C. Заливка расплава высокопрочного чугуна производилась при температуре 1400–1420°C. Температура контролировалась многоканальным регистратором PMT 39D, подключенным к ПК. Производили отбор проб для исследования структуры и показателей свойств.

Микроструктуру образцов исследовали на микрошлифах до и после травления с применением металлографического комплекса на базе микроскопа МИ-1. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker», с использованием программ «X-RAY» автоматизации рентгенофазового анализа. Спектры комбинационного рассеяния света при фиксированном значении разрешения (2 см^{-1}) регистрировали с помощью спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа «Nanofinder HighEnd» (LOTIS-ТII, Беларусь – Япония).

Таким образом, для дальнейших исследований были получены образцы модифицированных чугунов, приведенные в табл. 1.

Результаты исследований фазового (рис. 1) и элементного составов показывают, что исследованная фуллереновая сажа в основе своей состоит из аморфного углерода, о чем свидетельствует ярко выраженное «гало» в интервале углов $2\theta = 13\text{--}25^\circ$, характерное для неупорядоченного аморфного состояния, содержит $\approx 8\%$ фуллеренов и не содержит, кроме небольшого количества кислорода, никаких посторонних примесей.

Таблица 1
Образцы модифицированных чугунов,
полученных при выплавке

Обозначение образца	Характеристика
А	Чугун модифицированный 1,5% сфероидизирующего модификатора ЭМ (пс) и 0,2% графитизатора «Графитплюс»
Б	Чугун модифицированный 0,8% сфероидизирующего модификатора ЭМ (пс) и 0,2% графитизатора «Графитплюс»
В	Чугун модифицированный 0,8% сфероидизирующего модификатора ЭМ (пс) и 0,2% графитизатора «Графитплюс» и 0,3% лигатуры (Al-Si + фуллереновая сажа)

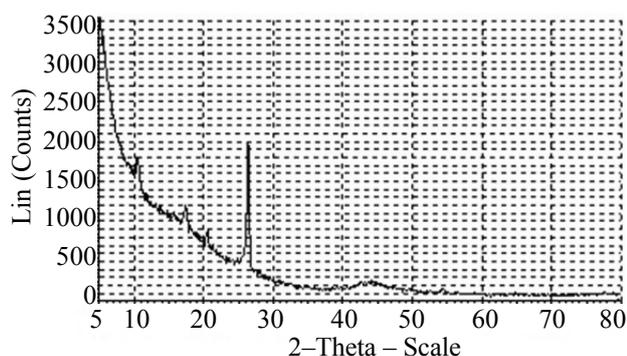


Рис. 1. Дифрактограмма фуллереновой сажи

Рентгеноструктурным анализом определено структурное превращение углерода с образованием в лигатурах аморфной углеродной фазы наряду с карбидообразованием.

Спектроскопией комбинационного рассеяния света в спектрах углерода установлено наличие линии различной интенсивности слева от основного пика (рис. 2), свидетельствующее об аморфизации и образовании стеклоуглерода, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа.

Такое структурное состояние полученных лигатур определяет возможность их использования в качестве высокоактивных добавок в составах модификаторов литейных железоуглеродистых сплавов.

Одним из общепринятых критериев оценки эффективности графитизирующего модифицирования высокопрочного чугуна является плотность распределения включений шаровидного графита в структуре. Немаловажным считается уменьшение степени переохлаждения в процессе кристаллизации эвтектики.

Модифицирование стандартным модификатором и лигатурой, содержащей нанокремниевые компоненты, по сравнению с остальными модификаторами, обеспечивает наиболее высокий уровень графитизации структуры отливок из высокопрочного чугуна (рис. 3).

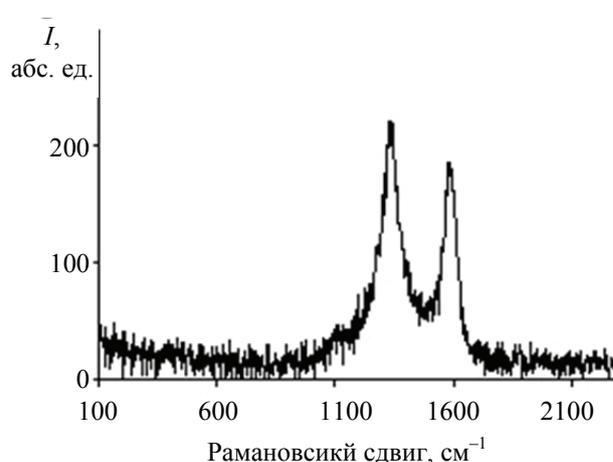


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света образца лигатуры Al-Si-C

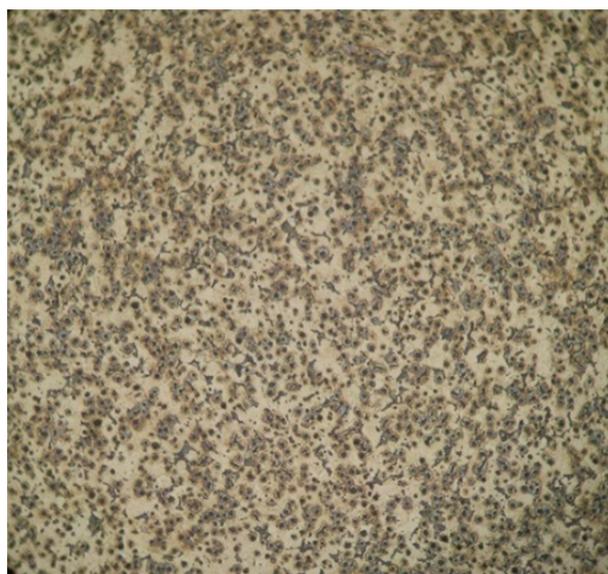


Рис. 3. Микроструктура высокопрочного чугуна, выплавленного с использованием лигатуры (Al + фуллереновая сажа)

При модифицировании лигатурой Al + фуллереновая сажа (образец В) сформировалась перлитно-ферритная металлическая основа с 90% феррита, согласно ГОСТ-3443-87 графитные включения правильной формы и равномерно распределены по всей плоскости шлифа, диаметр включений 15 мкм, количество включений графита – ШГ10.

При исследовании структурного состояния высокопрочного чугуна, полученного модифицированием стандартным модификатором (об-

разец А), наблюдается равномерное распределение графитных включений, при этом отмечается снижение количества центров кристаллизации, согласно ГОСТ-3443-87 количество включений графита – ШГ6, размер включений увеличился до 25 мкм, металлическая основа: 20% перлита и 80% феррита (рис. 4).

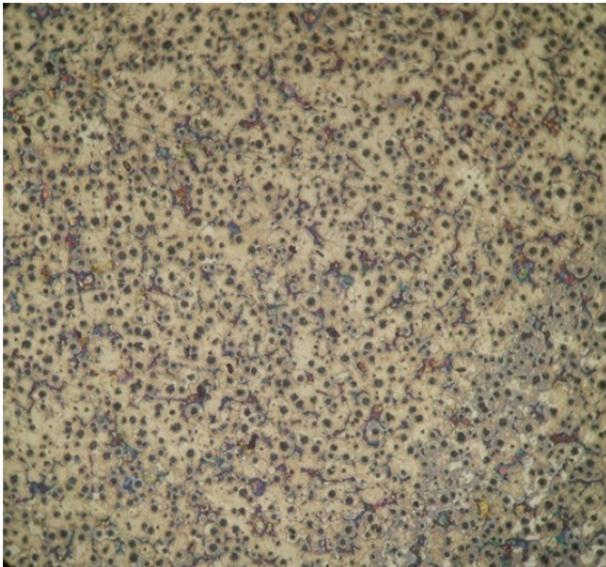


Рис. 4. Микроструктура высокопрочного чугуна, модифицированного 1,5% сфероидизирующего модификатора ЭМ (пс) и 0,2% графитизатора «Графитплюс»

Анализ микроструктуры высокопрочного чугуна (образец Б), модифицированного 0,8% сфероидизирующего модификатора ЭМ (пс) и 0,2% графитизатора «Графитплюс», показал, что графитные включения неоднородны, их размер составляет от 15 до 45 мкм. Количество включений графита значительно меньше, чем в предыдущих образцах, и находится в пределах – ШГ12. Металлическая основа образца перлитно-ферритная, состоит из 94% феррита (рис. 5).

Результаты исследования показателей механических свойств полученных образцов приведены в табл. 2.

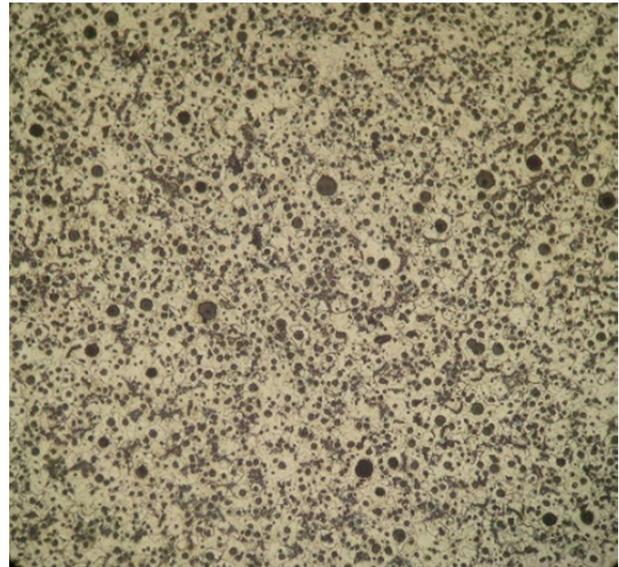


Рис. 5. Микроструктура высокопрочного чугуна, модифицированного 0,8% сфероидизирующего модификатора ЭМ (пс) и 0,2% графитизатора «Графитплюс»

Таблица 2

Показатели механических свойств образцов чугуна, полученных при выплавке

Обозначение образца	Твердость по Бринеллю, МПа	σ_b , МПа
А	2200	600
Б	1900	420
В	2000	620

Закключение. Применение для ковшевой обработки комплексного модификатора, содержащего 90% алюминия и 10% фуллереновой сажи, позволяет примерно в 2 раза уменьшить количество используемого сфероидизирующего модификатора, способствует более длительному сохранению эффекта модифицирования и увеличению прочностных характеристик на 40% по сравнению со стандартными сфероидизирующими модификаторами, принятыми для сравнения.

Список литературы

1. Бубликов В. Б. Высокопрочному чугуну – 60 // Литейн. пр-во. 2008. № 11. С. 2–8.
2. Корниенко Э. Н., Панов А. Г., Хальфин Д. Ф. Перспективы производства отливок из ЧШГ аустенитно-бейнитного класса // Литейщик России. 2006. № 2. С. 22–25.
3. Cast ferrous alloy [Electronic resource]: pat. US2485760. К. D. MILLIS AT AL, Publ. date 25.11.1949. URL: <https://patents.google.com/patent/US2485760A/en?q=US2485760.+K.D.+MILLIS+AT+AL> (date of access: 03.02.2020).
4. Высококачественные чугуны для отливок / В. С. Шумихин [и др.]; под ред. Н. Н. Александрова. М.: Машиностроение. 1982. 222 с.
5. Любченко А. П. Высокопрочные чугуны. М.: Metallurgy, 1982. 120 с.
6. Давыдов С. В., Панов А. Г., Корниенко А. Э. Рынок модификаторов – хаос или развитие? // Metallurgy машиностроения. 2006. № 3. С. 8–9.

7. Кондратьев В. В., Мехнин А. О., Иванов Н. А. Исследования и разработка рецептуры наномодифицированного чугуна для nipples анодов алюминиевых электролизеров // *Металлург*. 2012. № 1. С. 69–71.

8. Исследование влияния модификаторов с наноразмерами на кристаллизационный процесс в сплавах на основе железа / Гаврилова Р. [и др.] // *Научные известия*. 2013. № 2 (139). С. 313–315.

9. Мищенко С. В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.

10. Писаренко Л. З., Свидуневич Н. А., Куис Д. В. Модификатор длительного действия // *Литье и металлургия*. 2006. № 2. С. 84–90.

11. 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. Bublikov V. B. High-strength cast iron. *Liteynoye proizvodstvo* [Foundry], 2008, no. 11, pp. 2–8 (In Russian).

2. Kornienko E. N., Panov A. G., Halfin D. F. Prospects for the production of austenitic-bainitic castings from ChSG. *Liteyshchik Rossii* [Foundryman of Russia], 2006, no. 2, pp. 22–25 (In Russian).

3. Cast ferrous alloy: pat. US2485760. K. D. MILLIS AT AL, Publ. date 25.11.1949. Available at: <https://patents.google.com/patent/US2485760A/en?q=US2485760.+K.D.+MILLIS+AT+AL> (accessed 03.02.2020).

4. Shumikhin V. S., Kutuzov V. P., Khranchenkov A. I. *Vysokokachestvennyye chuguny dlya otlivok* [High-quality cast iron for castings]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1982. 222 p.

5. Lyubchenko A. P. *Vysokoprochnyye chuguny* [High-strength cast irons]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 120 p.

6. Davydov S. V., Panov A. G., Kornienko A. E. Modifiers market – chaos or development? *Metallurgiya mashinostroyeniya* [Metallurgy of Mechanical Engineering], 2006, no. 3, pp. 8–9 (In Russian).

7. Kondratiev V. V., Mehnin A. O., Ivanov N. A. Research and development of nanomodified cast iron compounding for nipples of anodes of aluminum electrolyzers. *Metallurg* [Metallurg], 2012, no. 1, pp. 69–71 (In Russian).

8. Gavrilova R., Manchev M., Manolov V., Cherepanov A. Investigation of the effect of modifiers with nanosizes on the crystallization process in iron-based alloys. *Nauchnyye izvestiya* [Scientific News], 2013, no. 2 (139), pp. 313–315 (In Russian).

9. Mishchenko S. V. *Uglerodnyye nanomaterialy. Proizvodstvo, svoystva, primeneniye* [Carbon nanomaterials. Production, properties, application.]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 320 p.

10. Pisarenko, L. Z., Svidunovich N. A., Kuis D. V. Long-acting modifier. *Lit'ye i metallurgiya* [Casting and Metallurgy], 2006, no. 2, pp. 84–90 (In Russian).

11. Volochko A. T., Shegidevich A. A., Queise D. V. Formation of the structure and properties of composites obtained during the processing of an aluminum melt by 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

Куис Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, 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

Лежнев Сергей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии и горного дела. Рудненский индустриальный институт (220141, г. Рудный, ул. 50 лет Октября, 38, Костанайская область, Республика Казахстан). E-mail: sergey_legnev@mail.ru

Information about the authors

Rakovets Anton Sergeevich – PhD student, the Department of Materials Science and Design 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), Head of the Department of Materials Science and Design 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 Materials Science and Design of Technical Systems. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Svidunovich@belstu.by

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

Поступила 12.03.2020