

УДК 621.74

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С НАНОСТРУКТУРНЫМИ ПРИСАДКАМИ

А.С. РАКОВЕЦ, Д.В. КУИС, канд. техн. наук,
Н.А. СВИДУНОВИЧ, д-р техн. наук
Белорусский государственный технологический университет

В статье исследовано влияние комплексного модификатора, содержащего нанокремниевые компоненты, на структурообразование и свойства чугунов. Приведена оценка величины эвтектического зерна и характеристика первичного (предэвтектического) аустенита, а также сравнительный анализ микроструктуры и свойств при модифицировании.

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

Ключевые слова: чугун, модификатор, нанокремний, структура, свойства, эвтектическое зерно.

MODIFICATION OF HIGH CARBON ALLOYS BASED ON IRON WITH NANOSTRUCTURAL ADDITIVES

A.S. RAKOVETS, D.V. KUIS, Ph. D in Technical Science,
N.A. SVIDUNOVICH, Dr. of Engineering Sciences
Belarusian State Technological University

The article studies the influence of a complex modifier containing nanosilicon components on the structure formation and properties of cast irons. An estimate of the size of eutectic grain and characteristics of primary (pre-eutectic) austenite, as well as a comparative analysis of microstructure and properties during modification, are given.

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

Keywords: cast iron, modifier, nanosilicon, structure, properties, eutectic grain.

Актуальность использования наномодификаторов изложена ранее в работах [1, 2]. При разработке комплексных модификаторов серого чугуна в рамках настоящей работы в качестве базового графитизирующего модификатора 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, что определяет целесообразность его использования [3].

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. 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 помещали на дно предварительно разогретого тигля, в который заливали расплав серого чугуна при температуре 1360–1400 °С. Температура контролировалась многоканальным регистратором РМТ 39D, подключенным к ПК. Для исследования структуры и показателей свойств производили отбор проб.

Макроструктуру образцов исследовали на травленных образцах с использованием стереомикроскопа Альтами СМ0655-Т с цифровой камерой и программным обеспечением. 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-ТП, Беларусь – Япония). Тонкая структура и микрохимический состав на микрошлифах и изломах исследовались в сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа EDX фирмы Jeol (Япония) и растровом электронном микроскопе (РЭМ) марки LEO 1455 VP фирмы Carl Zeiss (Германия) с энергодисперсионным безазотным спектрометром Aztec Energy Advanced X-Max 80 фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания).

Результаты исследований фазового (рисунок 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.

Результаты исследований экструдированных лигатур Al-Si-C показали необычное структурное состояние алюминиевых сплавов [4]. 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 (рисунок 2), свидетельствующее об аморфизации и образовании стеклоуглерода, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа.

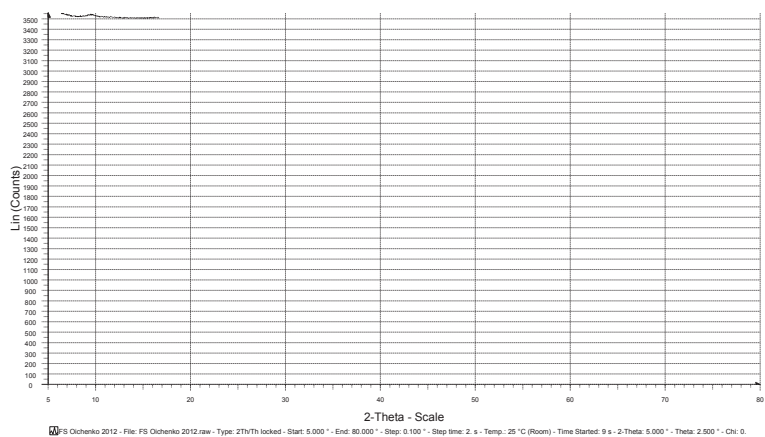


Рисунок 1 – Дифрактограмма фуллереновой сажи

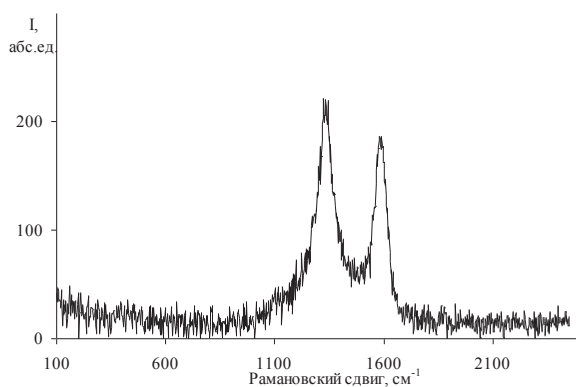


Рисунок 2 – Спектр комбинационного рассеяния света образца лигатуры Al-Si-C

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

Первичная структура чугунов фактически определяется двумя стадиями процесса кристаллизации: формированием дендритной структуры первичного аустенита и структурообразованием эвтектических колоний. Принято считать, что эвтектический распад жидко-

сти на аустенитно-графитную смесь является наиболее важным этапом первичной кристаллизации железоуглеродистых сплавов, а строение и размеры эвтектических зерен во многом определяют механические и эксплуатационные свойства чугуна.

Эффективность модификаторов определяется многими критериями. При этом основными критериями оценки эффекта модифицирования 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 основным критерием оценки эффекта модифицирования, который соответствует зародышевой теории процесса. Остальные критерии служат дополнительными характеристиками основного эффекта.

Исследования первичной структуры немодифицированного и модифицированных чугунов показали высокую эффективность разрабатываемых модификаторов (рисунок 3), что свидетельствует об уменьшении величины переохлаждения при эвтектической кристаллизации модифицированного чугуна.

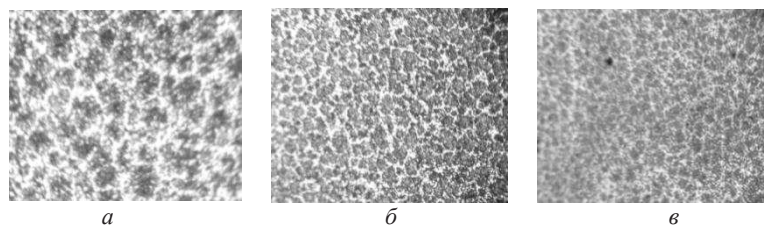


Рисунок 3 – Макроструктура эвтектических зерен немодифицированного (*а*) и модифицированного FC60Ba22 (*б*), FC60Ba22+C+Al+Si (*в*) серого чугуна

Микроструктура серого чугуна после обработки свидетельствует о равномерном модифицировании сплава (рисунок 4).

Анализ приведенных структур показывает, что структура исходного чугуна характеризуется наличием междендритного графита. Металлическая основа чугуна состоит из перлита и небольшого количества феррита, который располагается, в основном, в местах скопления графита. При введении в чугун модифицирующих добавок доля графита увеличивается, включения графита становятся не-

ориентированными, прямолинейной или средnezавихренной формы и равномерно располагаются в металлической матрице, незначительно увеличивается доля свободного феррита. При этом дисперсность пластинчатого перлита, определенная средним расстоянием между пластинами цементита в зернах перлита наибольшей дисперсности, увеличивается с 0,5 мкм (ПД 0,5 по ГОСТ 3443-87) для исходного чугуна до 0,1–0,15 мкм (ПД 0,3 по ГОСТ 3443-87) модифицированного чугуна. Величина отбела уменьшается с 35 до 2 мм.

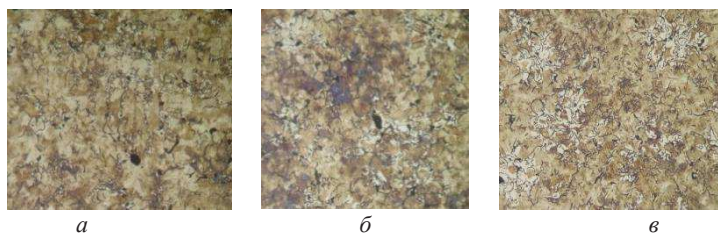


Рисунок 4 – Микроструктура немодифицированного (а) и модифицированного ФС65Ba4 (б), ФС65Ba4+С +Al-Si (в) чугуна (×100)

Таким образом, комплексные исследования показали перспективность использования разрабатываемых модификаторов, содержащих нанокремниевые добавки, при выплавке серых чугунов. 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 уменьшение отбела, по сравнению с немодифицированным чугуном и модифицированным ФС65Ba4. Также доля графита увеличивается, включения графита становятся неориентированными, прямолинейной или средnezавихренной формы и равномерно располагаются в металлической матрице, незначительно увеличивается доля свободного феррита.

Для дальнейших исследований были получены образцы модифицированных чугунов, приведенные в таблице 1.

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)

Анализ структурного состояния образцов показывает, что в образце В, в который были введены наноуглеродные компоненты, согласно ГОСТ-3443-87 графитные включения правильной формы и равномерно распределены по всей плоскости шлифа, диаметр включений 15 мкм, количество включений графита – ШГ10, металлическая основа: 10 % перлита и 90 % феррита. В образце А, содержащем 1,5 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % «Графитплюс» наблюдается равномерное распределение графитных включений, количество включений графита – ШГ6, размер включений 25 мкм, металлическая основа: 20 % перлита и 80 % феррита. Образец Б с 0,8 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % «Графитплюс» имеет неравное распределение графитных включений, количество включений графита ШГ12, размер включений от 15 до 45 мкм, металлическая основа: 6 % перлита и 94 % феррита (рисунок 5).

При измерении твердости образцов по методу Бринелля получены следующие результаты. Образец В, выплавленный с добавкой разработанной лигатуры в составе комплексного модификатора имеет твердость 200 НВ, образец А – 220НВ, образец Б – 190НВ.

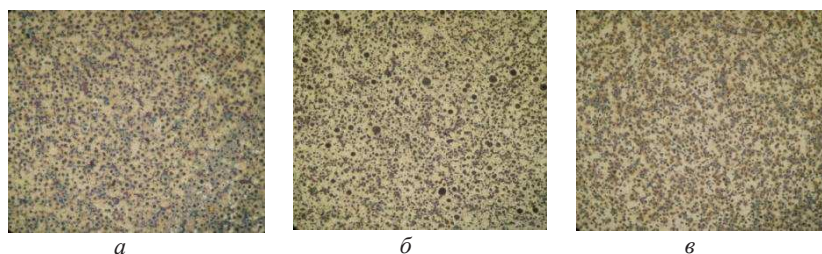


Рисунок 5 – Микроструктура модифицированного чугуна:
а – образец А модифицированный 1,5 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % «Графитплюс»; *б* – образец Б модифицированный 0,8 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % «Графитплюс»;
в – образец В модифицированный 0,8 % сфероидизирующего модификатора, 0,2 % «Графитплюс» и 0,3 % лигатуры (Al-Si + фуллереновая сажа) ($\times 100$)

Предел прочности при растяжении образца, содержащего нанокремниевые компоненты (образец В), составил 620 МПа, образца чугуна, модифицированный стандартным комплексным модификатором (образец Б) – 420 МПа, образца чугуна с увеличенным вдвое количеством комплексного модификатора (образец А) – 600 МПа.

Модифицирование чугуна комплексным модификатором, содержащим нанокремниевые компоненты в виде фуллереновой сажи, повышает механические свойства отливок из высокопрочного чугуна за счет измельчения структуры чугуна, а также позволяет снизить затраты на модификаторы вследствие их меньшего расхода.

Список литературы

1. **Витязь, П.А.** Основы нанотехнологий и наноматериалов : учеб. пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидуневич. – Минск : Вышэйшая школа, 2010. – 302 с.
2. **Витязь, П.А.** Наноматериаловедение: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по техническим специальностям / П.А. Витязь, Н.А. Свидуневич, Д.В. Куис – Минск : Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.
3. **Писаренко, Л.З.** Модификатор длительного действия / Л.З. Писаренко, Н.А. Свидуневич, Д.В. Куис // Литье и металлургия – 2006 – № 2 – С. 84–90.

4. Волочко, А.Т. Формирование структуры и свойств композитов, полученных при обработке алюминиевого расплава лигатурами, содержащими стеклоподобные углеродные частицы / А.Т. Волочко, А.А. Шегидевич, Д.В. Куйс // Композиты и наноструктуры. – 2014. – Т. 6, № 2. – С. 2–13.

References

1. Vityaz', P.A. *Osnovy nanotekhnologij i nanomaterialov: uchebnoe posobie* [Fundamentals of Nanotechnology and Nanomaterials: A Study Guide] / P.A.Vityaz', N. A. Svidunovich. – Minsk: Vyshejschaya shkola Publ., 2010. – 302 p.

2. Vityaz', P.A. *Nanomaterialovedenie: uchebnoe posobie dlya studentov uchrezhdenij vysshego obrazovaniya po tekhnicheskim special'nostyam* [Nanomaterials Science: A Study Guide for Students of Higher Education Institutions in Technical Specialties] / P.A.Vityaz', N.A. Svidunovich, D.V. Kuis. – Minsk: Vyshejschaya shkola Publ., 2015. – 511 p.

3. Pisarenko, L.Z. *Modifikator dlitel'nogo dejstviya* [Long lasting modifier] / L.Z. Pisarenko, N.A. Svidunovich, D.V. Kuis // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2006. – No. 2. – P. 84–90.

4. Volochko, A.T. *Formirovanie struktury i svojstv kompozitov, poluchennyh pri obrabotke alyuminievogo rasplava ligaturami, sodержashchimi steklopodobnye uglerodnye chasticy* [Formation of the structure and properties of composites obtained by processing an aluminum melt with ligatures containing glass-like carbon particles] / A.T. Volochko, A.A. SHegidevich, D.V. Kuis // *Kompozity i nanostруктуры = Composites and nanostructures*. – 2014. – Vol. 6, No 2. – P. 2–13.

Поступила 27.07.2020

Received 27.07.2020