



УДК 669.154

Поступила 24.01.2017

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ ЧУГУНА С ПЛАСТИНЧАТЫМ ГРАФИТОМ

## NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING AND CASTING OF CAST IRON WITH FLAKY GRAPHITE

*Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: lms@itm.by*

*E. I. MARUKOVICH, V. YU. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: lms@itm.by*

*Показано, что плавление и литье чугуна с пластинчатым графитом являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами. В них главную роль играют центры кристаллизации дендритов графита, нанокристаллы графита, растворенный и адсорбированный кислород. Роль модифицирующей лигатуры ФС75 сводится к снижению концентрации адсорбированного кислорода и обогащению расплава центрами кристаллизации дендритов графита.*

*It is shown that melting and casting of cast iron with flaky graphite are the complex physical and chemical nanostructural processes. The major role in these process is played by the centers of crystallization of dendrites of graphite, graphite nanocrystals, the dissolved and adsorbed oxygen. The modifying ligature of FS75 is used to decrease concentration of the adsorbed oxygen and to fusion enrichment by the centers of crystallization of dendrites of graphite.*

**Ключевые слова.** Чугун с пластинчатым графитом, плавка, литье, модифицирование, нанокристаллы, центры кристаллизации, дендриты аустенита, дендриты графита, адсорбированный кислород.

**Keywords.** Cast iron with flaky graphite, melting, casting, modifying, nanocrystals, the centers of crystallization, austenite dendrites, graphite dendrites, the adsorbed oxygen.

В настоящее время в Беларуси наибольшее количество отливок получают из чугуна с пластинчатым графитом (ЧПГ). Этот сравнительно дешевый сплав имеет хорошие демпфирующие и антифрикционные свойства. Главным недостатком ЧПГ является наличие свободного эвтектического цементита, который ухудшает механические и технологические свойства отливок. Эти свойства также снижают грубые (слаборазветвленные) пластинчатые дендриты эвтектического графита. Для повышения механических и технологических свойств отливок расплав чугуна при температуре 1370–1430 °С обрабатывают модифицирующей лигатурой ФС75. Она имеет следующий состав: кремний – 75%; кальций – 0,5–1,0; алюминий – 0,1–2,5%; остальное – железо [1]. Лигатура ФС75 состоит из кристаллов кремния и интерметаллидов [2]. Последние при расплавлении и растворении в расплаве чугуна распадаются на кремний, кальций и алюминий, которые вступают в реакцию с растворенными кислородом и серой. Модифицирующая лигатура ФС75 служит хорошим раскислителем и десульфатором чугуна, поэтому считают, что ее продукты взаимодействия с растворенными кислородом и серой являются центрами кристаллизации (ЦК) графита. Однако показано, что кристаллические решетки полученных неметаллических включений (оксидов, сульфидов) и графита не удовлетворяют принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского [3]. Поэтому с точки зрения общепринятой (классической) теории модифицирования не ясен механизм воздействия модифицирующей лигатуры ФС75 на микроструктуру чугуна.

Теория модифицирования сплавов должна исходить из теории жидкого состояния. В настоящее время она слабо разработана и достаточно противоречива. Современные представления о металлической жидкости основаны на том, что расплав – однофазная жидкость, состоящая из атомов. Кроме того, они по непонятному (случайному) механизму периодически и с очень высокой частотой образуют достаточно сложные упорядоченные области – кластеры. Их строение очень близко к структурам кристаллических фаз сплава. Считают, что время жизни кластеров составляет  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  с [4]. Такие крайне неста-

бильные структурные образования не могут быть центрами кристаллизации (ЦК) фаз. Поэтому классическая теория модифицирования опирается на теорию гетерогенного зародышеобразования. В ней в качестве ЦК выступают стабильные в расплаве интерметаллидные или неметаллические частицы. Но такие представления не могут объяснить механизм модифицирования чугуна лигатурой ФС75.

Чтобы понять процессы, происходящие при затвердевании сплавов, необходимо знать, что происходило до их кристаллизации. Для этого автор предлагает считать расплав, состоящим в основном из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон. В пользу таких представлений (теории) о структуре расплавов предоставляются следующие аргументы.

1. Между жидким и твердым кристаллическими состояниями должна быть наследственная структурная связь. Это означает, что в расплаве должны стабильно существовать как минимум элементарные кристаллические ячейки фаз.

2. Из результатов по центрифугированию жидких бинарных сплавов следует, что в расплаве существуют упорядоченные зоны (нанокристаллы) фаз с радиусом 2–5 нм [5].

3. Процессы адсорбции, связанные с газонасыщением расплава, его дегазацией и действием поверхностно-активных элементов, требуют стабильных межфазных границ раздела.

4. Для обеспечения принципа структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского необходимо, чтобы при кристаллизации существовали ЦК, состоящие из нанокристаллов фаз.

5. Правило фаз с учетом лапласовского давления доказывает, что расплав металла должен состоять из двух равновесных фаз: нанокристаллов и разупорядоченных зон [6].

6. Термодинамика и кинетика формирования дендритов фаз при высоких скоростях затвердевания сплавов требуют, чтобы основными строительными структурными элементами процесса кристаллизации были не атомы, а нанокристаллы фаз.

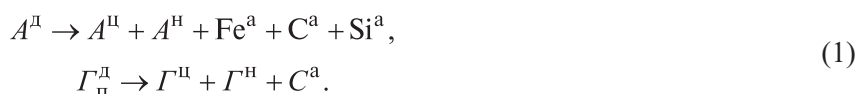
7. Прямые дифракционные исследования и эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов доказывают, что в расплавах довольно долго (стабильно) существуют кристаллические наноструктурные образования фаз (нанокристаллы) [4].

8. Высокая устойчивость нанокристаллов фаз в расплаве кинетически обеспечивается за счет относительно низких значений удельной межфазной поверхностной энергии. Ее значение для нанокристаллов Fe дисперсностью 3,6 нм составляет  $0,64 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$  [6].

9. Установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем только 3% ионов [6]. В результате уменьшается количество свободных электронов, что ослабляет металлическую связь. Это приводит к тому, что микрокристаллы распадаются на нанокристаллы и образуются бесструктурные атомизированные зоны. Они обеспечивают расплаву высокие реологические свойства.

10. При плавлении металлов их коэффициенты диффузии (самодиффузии) скачкообразно увеличиваются в 1000–10 000 раз [5]. Соответственно, во столько же раз возрастают потоки веществ. Это свидетельствует о том, что в расплавах происходит кооперативный, нанокристаллический перенос веществ, а основными структурными единицами являются не атомы, а нанокристаллы.

Исходя из того, что расплавы в основном состоят из нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон, можно исследовать и понять процессы плавки и литья ЧПГ. Его плавка включает расплавление сплава и перегрев расплава, а литье – процессы модифицирования и кристаллизации фаз. Рентгенодифракционным методом было установлено, что расплав чугуна состоит из двух областей: первая – со строением аустенита, вторая – со структурой цементита [7]. При плавлении ЧПГ происходит распад дендритов аустенита ( $A^D$ ) на их центры кристаллизации ( $A^U$ ), нанокристаллы ( $A^H$ ), атомы железа ( $Fe^a$ ), углерода ( $C^a$ ) и кремния ( $Si^a$ ). Также происходит распад пластинчатых графитных дендритов ( $\Gamma^D$ ) на их центры кристаллизации ( $\Gamma^U$ ), нанокристаллы ( $\Gamma^H$ ), атомы углерода ( $C^a$ ) по следующим реакциям:



В основном (более 90%) это  $A^H$  и  $\Gamma^H$ . Кроме того, нанокристаллы аустенита и графита вступают в реакцию и образуют нанокристаллы цементита:



При перегреве расплава чугуна и его взаимодействии с парами воды ( $H_2O(g)$ ) воздушной атмосферы происходит следующая реакция:



Растворенный кислород диффундирует в бесструктурные зоны расплава, а затем адсорбируется в первую очередь на ЦК дендритов аустенита и графита. При достижении определенной концентрации адсорбированного кислорода  $A^H$  и  $\Gamma^H$  распадаются по эффекту Ребиндера на  $m$  и  $n$  более мелких нанокристаллов аустенита и графита:



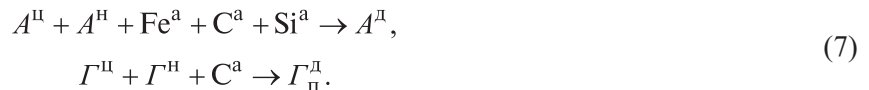
В результате концентрации  $A^H$  и  $\Gamma^H$  в расплаве уменьшаются и структура отливок становится крупнокристаллической. При эвтектической кристаллизации чугуна происходит реакция



в том случае, если существует достаточное количество ЦК графита, в противном случае кристаллизуется аустенитно-цементитная эвтектика (ледебурит). Повышенная в чугуне (более 2%) концентрация кремния способствует снижению растворенного, а следовательно, адсорбированного кислорода. В результате активизируются процессы коагуляции нанокристаллов аустенита и графита в их ЦК:



Реакция (6) активизирует реакцию (5). В результате увеличивается количество  $\Gamma^H$ , а следовательно, возрастает концентрация  $\Gamma^H$ , что существенно ускоряет ход реакции (5) и приводит к получению аустенитно-графитной эвтектики. Распаду цементита при эвтектической кристаллизации способствует снижение скорости затвердевания чугуна. Высокая концентрация  $\Gamma^H$  в расплаве перед эвтектической кристаллизацией чугуна обеспечивается процессом растворения лигатуры с большим содержанием кремния. При этом происходит локальное повышение концентрации кремния, что создает условия для формирования в расплаве кристаллов первичного графита. При их последующем распаде в условиях пониженного содержания кислорода образуется большое количество  $\Gamma^H$ . Все эти условия для эвтектической кристаллизации ЧПГ обеспечивает лигатура ФС75. Содержащиеся в ней кальций и алюминий снижают концентрацию адсорбированного кислорода и серы, что способствует разветвлению дендритов графита. Этим в совокупности с повышенной концентрацией  $\Gamma^H$  объясняется модифицирующая способность лигатуры ФС75. После обработки ею расплава чугуна он кристаллизуется по следующим реакциям:



Таким образом, плавка и литье ЧПГ являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами, в которых определяющую роль играют центры кристаллизации дендритов графита, его нанокристаллы, растворенный и адсорбированный кислород.

### Литература

1. **Справочник** по чугунному литью / Под ред. Н. Г. Гиршовича. Л.: Машиностроение, 1978.
2. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. М.: Metallurgia, 1986.
3. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
4. **Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А.** Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
5. **Ершов Г. С., Черняков В. А.** Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Metallurgia, 1978.
6. **Стеценко В. Ю.** Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // Литье и металлургия. 2015. № 2. С. 33–35.
7. **Залкин В. М.** О состоянии углерода в жидком чугуне // Литейное производство. 2002. № 3. С. 2–5.

### References

1. **Spravochnik po chugunnomu lityu** [Reference book on an iron casting]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1978.
2. **Diagrammy sostoyaniya dvoynnyh i mnogokomponentnyh sistem na osnove zheleza. Spravochnik** [Charts of a condition of double and multicomponent systems on the basis of iron. Reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986.
3. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
4. **Brodova I. G., Popel P. S., Barbin N. M., Vatolin N. A.** *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svojstv aluminiyevykh splavov* [Initial fusions as basis of formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005.

5. Ershov G. S., Chernyakov V. A. *Stroenie i svoystva zhidkih i tverdyh metallov* [Structure and properties of liquid and solid metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978.

6. Stetsenko V. Yu. *Klasteriy v zhidkih metallah – stabilnye nanokristally* [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 2, pp. 33–35.

7. Zalkin V. M. *O sostoyanii ugleroda v zhidkom chugune* [About a condition of carbon in liquid cast iron]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 2002, no. 3, pp. 2–5.



## РЕСПУБЛИКАНСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА ПРЕДЛАГАЕТ СПЕЦИАЛИСТАМ ОЗНАКОМИТЬСЯ С НОВЫМИ ИЗДАНИЯМИ

**Жданкин, Н. А. Инновационный подход к борьбе с браком в металлургии / Н. А. Жданкин, Е. В. Худина // Металлург. – 2015. – № 8. – С. 11–17. – (Экономика-менеджмент). – Библиогр.: 15 назв.**

Рассмотрены пути решения актуальной проблемы брака в металлургии. Показано, что проблема носит комплексный характер, затрагивающий производство, экономику, образование, региональное развитие и др. С помощью инновационных подходов произведен разбор проблемы и выявлены ее главные причины. Генерирование идей показало основные направления решения проблемы, главные из которых заключаются во внедрении управленческих инноваций, усилении работы с персоналом, разработке эффективной стратегии развития компании, уходе от сырьевой зависимости и др.

**Кудрин, В. А. Металлургические шлаки – новый материал. Использование / В. А. Кудрин // Материаловедение. – 2015. – № 1. – С. 11–14. – (Современные технологии).**

Показано, что прогресс, достигнутый в последнее время в разработке технологий утилизации шлаков, и масштабы реализаций этих разработок позволяют по-новому подойти к проблеме использования продуктов металлургического производства: исключить металлургические шлаки из перечня отходов производства и включить шлаки в число продуктов производства, считать их материалом, производимым этой отраслью.

**Обогащение полиметаллических марганецсодержащих руд и рациональное использование полученных концентратов / О. И. Нохрина [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Чер. металлургия. – 2015. – № 5. – С. 309–315. – (Металлургические технологии).**

Рассмотрена Алтае-Саянская металлогеническая провинция, в которой были выявлены проявления марганцевых руд, которые из-за высокого содержания фосфора и железа не могут быть использованы для выплавки стандартных сплавов без предварительного обогащения. Термодинамические расчеты и экспериментальные исследования по обогащению полиметаллического марганецсодержащего сырья позволили определить основные технологические параметры извлечения компонентов и разработать технологическую схему обогащения. Показано, что марганцевый концентрат целесообразно использовать для выплавки марганца металлического и сталей с низким содержанием фосфора, что позволит снизить зависимость от импорта марганецсодержащих материалов. Разработана технология легирования стали с использованием полученного концентрата никеля, при этом замена никеля металлического его концентратом значительно сократит расходы на легирование. Разработана технология получения металлизированного железа методом твердофазного восстановления из железного концентрата, что позволит снизить содержание вредных примесей в стали.

**Процев, Ю. В. Расчетный метод выбора вида переплава жаропрочных никелевых сплавов по размерам зерна в структуре / Ю. В. Процев // Технология металлов. – 2015. – № 3. – С. 12–21. – (Металловедение; технологии термической и химико-термической обработки).**

Предложена сравнительная оценка жаропрочного никелевого сплава ЭП742 различных видов переплава по результатам замеров изменения прироста размеров зерен в зависимости от системы режимов отжига. Это оценка позволяет обеспечить обоснованный выбор наиболее предпочтительного вида переплава.

**Семенов А. Д. Влияние кремния на формирование зародышей шаровидного графита в чугунах / А. Д. Семенов // Металлург. и горноруд. пром-сть. – 2015. – № 4. – С. 53–55. – (Литейное производство).**

Выведены расчетные формулы для определения температуры охлаждения чугуна при вторичном модифицировании порошкообразным ферросилицием марки ФС75 прокатных валков с шаровидной формой графита. Дополнительное охлаждение зародышей, из которых будет формироваться шаровидные включения графита позволит уменьшить скорость их расплавления и повысить степень глобулярной формы графита.

**Симонов, В. К. Низкотемпературная металлизация магнетитового концентрата путем интенсифицирующих воздействий / В. К. Симонов, А. М. Гришин // Электрометаллургия. – 2015. – № 4. – С. 22–24. – (Производство черных металлов). – Библиогр.: 6 назв.**

Представлены результаты экспериментальных исследований низкотемпературной энергосберегающей металлизации тонкодисперсного магнетитового концентрата глубокого обогащения в псевдооживленном слое. Реализация процесса в присутствии 1% (мас.) каталитических добавок и повышенном до 0,4 МПа давлении водорода позволила полностью металлизировать шихту при 873–923 К в течение менее получаса. Развита представления о механизме интенсифицирующего влияния примененного комплекса воздействий на реагирующую систему.

**Тягунов, А. Г. Влияние микролегирования и температуры выплавки на свойства сплавов ЧС70 и ЧС88 в жидком и твердом состояниях / А. Г. Тягунов, В. В. Вьюхин, Е. Е. Барышев // Электрометаллургия. – 2015. – № 6. – С. 15–19. – (Теория металлургических процессов).**

В результате комплексного исследования физических свойств жидких жаропрочных никелевых сплавов определены температурные интервалы структурных превращений, связанные с переводом расплава в гомогенное и микрооднородное состояние. Установлено влияние микролегирования на температуры перехода расплава. Установлена взаимосвязь между состоянием расплава, процессом кристаллизации, структурой и свойствами твердого металла.