



УДК 669.714

Поступила 18.08.2015

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ЛИГАТУРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ НАНОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

### APPLICATION OF MODIFYING ALLOYING ALLOY CONTAINING NANOSIZED POWDERS OF ACTIVE ELEMENTS IN PRODUCTION OF HIGH-STRENGTH CAST IRON WITH NODULAR GRAPHITE

*А. С. КАЛИНИЧЕНКО, А. Г. СЛУЦКИЙ, В. А. ШЕЙНЕРТ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь*

*A. S. KALINICHENKO, A. G. SLUTSKY, V. A. SHEINERT, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*

*Научный и практический интерес представляет применение лигатур-модификаторов для вторичной обработки высокопрочного чугуна с целью стабилизации процесса сфероидизации графита и получения более высоких физико-механических свойств отливок. Особенностью технологии получения высокопрочных чугунов является их склонность к переохлаждению в процессе кристаллизации в литейной форме. Это приводит к образованию усадочных дефектов и структурно свободного цементита, особенно в тонкостенных сечениях готовых отливок. Для минимизации этих эффектов в практике литейного производства высокопрочных чугунов широко используется процесс вторичного модифицирования. В связи с этим актуальным является вопрос выбора присадок, оказывающих эффективное воздействие не только на процесс графитизации, но и на формирование металлической основы высокопрочного чугуна. Цель настоящей работы – исследование особенностей структурообразования в чугуне с шаровидным графитом при использовании в качестве вторичной обработки лигатуры-модификатора на основе олова с добавками наночастиц карбида титана, оксида иттрия и многослойных углеродных нанотрубок.*

*В лабораторных условиях в индукционной тигельной печи ИСТ-006 с кислой футеровкой проведена плавка чугуна. Сфероидизирующая обработка жидкого металла производилась ковшевым методом за счет магнийсодержащей лигатуры ФСМг 7. Вторичная обработка высокопрочного чугуна осуществлялась добавкой лигатуры-модификатора в количестве 0,1% на одно разливочного ковша. Отливались образцы для анализа химического состава, микроструктуры, технологических и механических свойств полученного сплава. Исследования показали, что при вторичной обработке высокопрочного чугуна разработанным модификатором-лигатурой в структуре формируется перлитная металлическая основа за счет воздействия олова и шаровидный графит улучшенной формы под влиянием оксида иттрия, карбида титана и углеродных трубок. При этом снизилась склонность высокопрочного чугуна к образованию карбидов в литой структуре. По механическим свойствам полученный чугун соответствует марке ВЧ60.*

*Scientific and practical interest is the application of alloying alloy-modifiers for secondary treatment of high-strength cast iron to stabilize the process of spheroidization graphite and achieving higher physical-mechanical properties of castings. The peculiarity of the high-strength cast irons manufacturing technology is their tendency to supercooling during solidification in the mold. This leads to the formation of shrinkage defects and structurally free cementite, especially in thin-walled sections of the finished castings. To minimize these effects in foundry practice during production of ductile iron the secondary inoculation is widely used. In this regard, the question of the choice of the additives with effective impact not only on the graphitization process but also on the formation of the metallic base of ductile iron is relevant. The aim of the present work is to study the peculiarities of structure formation in cast iron with nodular graphite when alloying alloy-modifier based on tin with additions of nanoparticles of titanium carbide, yttrium oxide and graphite nano-pipes is used for secondary treatment.*

*Melting of iron in laboratory conditions was performed in crucible induction furnace IST-006 with an acid lining held. Spheroidizing treatment of melt was realized with magnesium containing alloying alloy FeSiMg7 by means of ladle method. Secondary treatment of high strength cast iron was carried out by addition of alloying alloy-modifier in an amount of 0.1% to the bottom of the pouring ladle. Cast samples for chemical composition analysis, study of microstructure, technological and mechanical properties of the resultant alloy were made.*

*Studies have shown that the secondary treatment of high strength cast iron with developed modifier-alloying alloy results in formation of the perlite metallic base due to the tin impact and nodular graphite with regular shape under the influence of*

*titanium carbide, yttrium oxide and graphite nano-pipes. The tendency of high strength cast iron to «white cast iron» formation has been minimized, and the mechanical properties of the alloy produced correspond to HSCI80.*

**Ключевые слова.** *Высокопрочный чугун, плавка, вторичное модифицирование, нанопорошки оксида иттрия, карбида титана, углерода, микроструктура, технологические и механические свойства.*

**Keywords.** *High-strength cast iron, melting, inoculation, nanopowders of yttrium oxide, titanium carbide, graphite, microstructure, technological and mechanical properties.*

Практика производства чугуна с шаровидным графитом предусматривает три основных технологических приема, включающих десульфурацию исходного расплава, сфероидизирующую обработку и вторичное модифицирование. Применение прогрессивных процессов плавки, а также рафинированных шихтовых материалов обеспечивает достаточно низкую концентрацию серы, что позволяет исключить процесс десульфурации. Основная технологическая операция по сфероидизации графита осуществляется различными методами с применением присадок, содержащих в своем составе магний.

Известно, что в чугунах с шаровидной и пластинчатой формой графита механизмы роста графито-аустенитной эвтектики значительно различаются. Если при кристаллизации серого чугуна пластинчатый графит является ведущей фазой и находится в постоянном контакте с расплавом, то при сферолитной кристаллизации включения графита окружены аустенитной оболочкой, что существенно тормозит их рост. Поэтому чугун с шаровидным графитом гораздо сильнее склонен к переохлаждению, приводящему к образованию цементита.

Согласно ГОСТ 7293-85, средние значения углерода и кремния всех марок чугуна с шаровидным графитом (ЧШГ) близки и относятся к околоэвтектическим составам. Ориентация на высокий углеродный эквивалент связана с необходимостью обеспечения в отливках максимально низкой усадки и снижения склонности чугуна к отбелу. Поэтому вторичное модифицирование ЧШГ, позволяющее графитизировать сплав и исключить появление в литой структуре включений цемента, является неотъемлемой частью внепечной обработки жидких чугунов.

Иннокулирующего модифицирования литой структуры можно достигнуть в результате воздействия присадок или продуктов их реакции с компонентами сплава на процессы зарождения и роста кристаллов. П. А. Ребиндер предложил делить такие модификаторы на добавки, вносящие в расплав дисперсные твердые частицы, и поверхностно-активные, адсорбирующиеся на межфазных поверхностях. Первые из них в основном стимулируют гетерогенное зарождение кристаллов, вторые могут влиять на зарождение и в значительно большей степени на торможение роста твердой фазы [1].

Процесс вторичного модифицирования обычно происходит за счет ввода в жидкий чугун, наряду со сфероидизирующей присадкой, графитизирующей добавки. Это способствует образованию дополнительных центров кристаллизации графита, подавляя выделение цементитной фазы. Кроме того, увеличивается количество включений шаровидного графита, улучшается его форма, устраняется структурная неоднородность в отливках, формируется ферритная металлическая матрица, снижается склонность ЧШГ к образованию усадочных дефектов [1]. Однако следует отметить, что эффективная инокулирующая обработка расплава ЧШГ приводит к значительной ферритизации металлической матрицы отливок, что вызывает снижение показателей прочности полученного чугуна. Перейти к более высоким маркам ВЧ при сохранении достаточной пластичности и вязкости позволило бы «встречное модифицирование», редко применяемое в литейных цехах из-за отсутствия эффективных модификаторов.

На практике в качестве графитизирующих модификаторов применяются высокопроцентные марки ферросилиция, содержащие в своем составе активные элементы, такие, как кальций, барий, алюминий, РЗМ и др.

В настоящее время для модифицирования структуры металлов и их сплавов находят все большее применение наноматериалы в виде соединений активных элементов (нитриды, карбиды, оксиды, карбонитриды и др.). Главное преимущество таких модификаторов – большое количество частиц, приходящихся на единицу объема расплава, что определяет эффективность измельчения кристаллической структуры обрабатываемого сплава и, как следствие, значительное повышение прочностных и эксплуатационных свойств отливок.

Анализируя литературные источники по данному вопросу, необходимо отметить уже достигнутые успехи в практике наномодифицирования литейных сплавов [2–4]. Интересные результаты получены в работе [3] по модифицированию чугуна СЧ25 ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита. Установлено, что после введения такого модификатора характер распределения

пластинчатого графита приобретает вид колоний дендритного направленного строения с размером пластинчатого графита в 2 раза меньше по сравнению с немодифицированным образцом. При этом увеличивается дисперсность перлита с 0,57 до 0,32 мкм и повышается предел прочности на 90 МПа при сохранении твердости чугуна, равной 207 НВ±5%.

Ранее проведенные исследования показали перспективность применения ультрадисперсных порошков нитрида титана в составах брикетированных модификаторов-раскислителей на основе алюминия при выплавке углеродистой стали [4]. Установлено, что для достижения максимального эффекта применения наночастиц актуальным является вопрос эффективного ввода их в составы модификаторов. Один из таких способов ввода, предусматривающий предварительное смешивание компонентов, их брикетирование и последующую экструзию в прутки диаметром 3–5 мм, был реализован нами в лабораторных условиях [5]. Анализ результатов проведенных исследований показал, что в экструдированных образцах лигатуры распределение нанопорошка, например оксида иттрия, в матрице гораздо более равномерное по сравнению с аналогичными материалами, полученными методами сплавления и прессования порошковых смесей. Следовательно, следует ожидать более эффективного влияния наночастиц на формирование микроструктуры в литейных сплавах.

Цель настоящей работы – исследование особенностей структурообразования в чугуне с шаровидным графитом при использовании в качестве вторичной обработки лигатур-модификаторов на основе олова с добавками наночастиц карбида титана, оксида иттрия и углеродных нанотрубок, обеспечивающих эффект встречного модифицирования.

На рис. 1 показаны исходные порошковые материалы (на примере оксида иттрия) и модификатор-лигатура в виде прутка диаметром 5 мм.

С использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU с микроанализатором INCA ENERGY 350 ЭМВ были проведены исследования распределения наночастиц (в частности, оксида иттрия) в экструдированных образцах модификатора-лигатуры на основе олова. На рис. 2 представлен характер распределения олова и оксида иттрия в модификаторе-лигатуре.

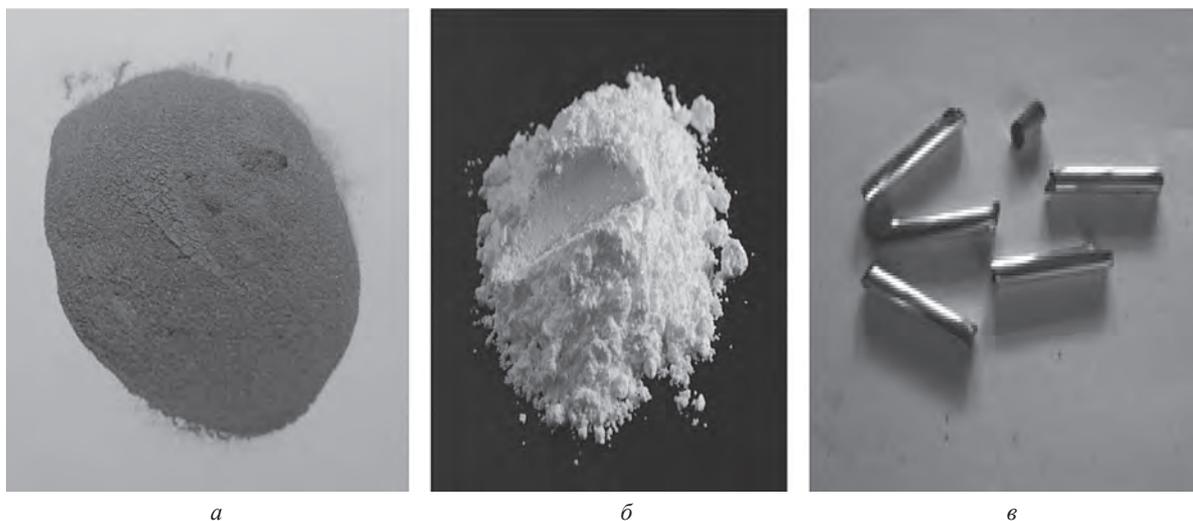


Рис. 1. Используемые материалы (а – порошок олова; б – нанодисперсный порошок оксида иттрия) и модификатор-лигатура (в)

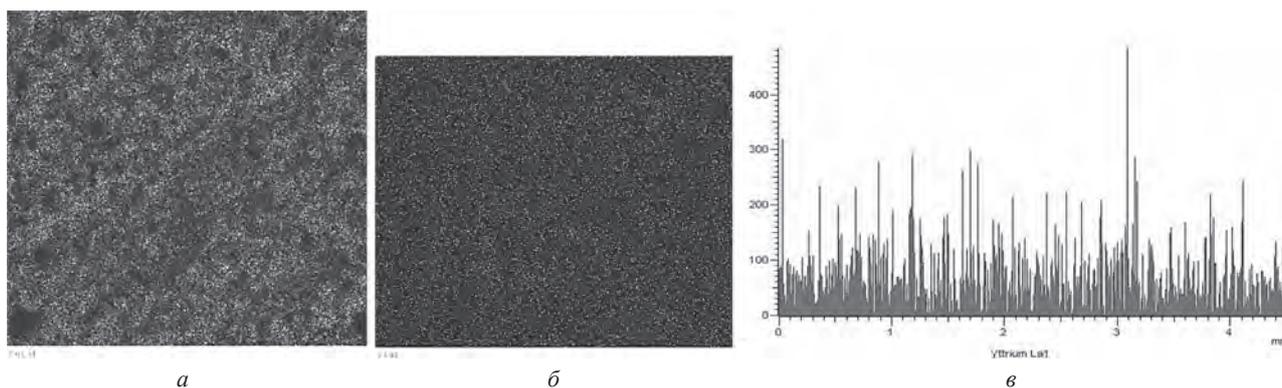


Рис. 2. Характер распределения элементов в модификаторе-лигатуре: а – олово; б, в – оксид иттрия

Из рисунка видно, что компоненты в исследуемом образце материала распределены равномерно. Аналогичные результаты были получены по распределению карбида титана и углеродных трубок.

На следующем этапе работы были проведены испытания модификаторов-лигатур при внепечной обработке чугуна с шаровидным графитом. Плавку чугуна осуществляли в индукционной тигельной печи ИСТ-006. В качестве основных шихтовых материалов использовали рафинированный доменный перелдильный чугун следующего химического состава: С – 4,1%, Si – 1,0, S – 0,02%, что обеспечило получение по расплавлению металла минимальной концентрации серы. После расплавления и перегрева чугуна в индукционной печи до температуры 1450 °С производили выпуск плавки. Для сфероидизирующей обработки чугуна применяли «легкую» лигатуру ФСМг7 с размером фракции 2–5 мм, которую вводили в раздаточный ковш перед выпуском металла в количестве 1,8%, предварительно нагрузив ее сухой чугунной стружкой. После завершения сфероидизирующей обработки полученный высокопрочный чугун переливали в разливочный ковш, куда добавляли модификаторы-лигатуры в количестве 0,1% с целью вторичного встречного модифицирования.

Для исследования структуры, технологических и механических свойств немодифицированного и модифицированного высокопрочного чугуна отливали необходимые образцы.

Обобщенные результаты экспериментов приведены в таблице (усредненные значения для толщины образца 20 мм).

Таблица

| Номер образца | Добавка                                  | Отбел, мм | Твердость НВ | Микроструктура |           |           |                  |                   |             |
|---------------|--|-----------|--------------|----------------|-----------|-----------|------------------|-------------------|-------------|
|               |  |           |              | основа         |           | графит    |                  |                   |             |
| 1             | 2  | 3         | 4            | перлит, %      | феррит, % | форма ШГФ | количество, % ШГ | распределение ШГр | диаметр ШГд |
| 1             | Исходный ВЧ                              | 10        | 208          | 25             | 75        | 4         | 12               | 4                 | 15          |
| 2             | + 0,1%Sn                                 | 11,5      | 301          | 70             | 30        | 4         | 8                | 1                 | 15–25       |
| 3             | + 0,1%(Sn + TiC)                         | 11        | 262          | 55             | 45        | 4         | 10               | 1                 | 25          |
| 4             | + 0,1%Sn + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,5      | 288          | 80             | 20        | 4–5       | 8                | 1–2               | 15–25       |
| 5             | 0,1%Sn + C                               | 11,5      | 278          | 60             | 40        | 4–5       | 10               | 1–2               | 15–25       |

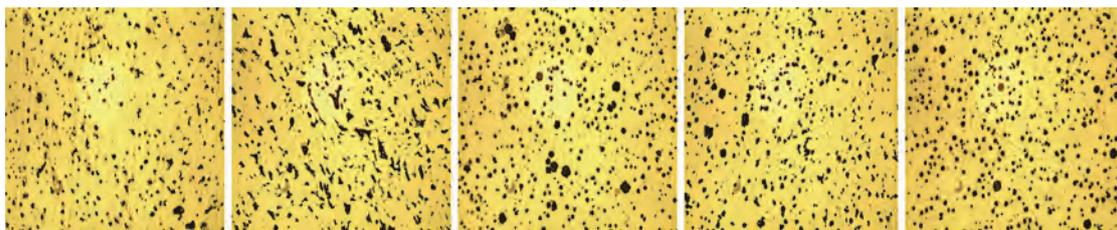
Благодаря использованию в качестве материала-протектора олова, обладающего хорошей растворимостью в расплаве чугуна, ультрадисперсные частицы под действием конвективных потоков равномерно распределялись по объему расплава и легко усваивались, являясь зародышами графитной фазы. Добавки модификатора-лигатуры на основе олова, содержащей наночастицы, оказали заметное влияние на структуру и свойства высокопрочного чугуна. За счет эффективного одновременного воздействия олова и наночастиц улучшилась структура металлической матрицы полученных чугунов. При резком увеличении количества перлита в структуре значительно улучшилась форма и распределение шаровидного графита, при этом увеличилось количество включений на единицу площади шлифа.

Некоторое увеличение отбела клиновой пробы обусловлено перлитизирующим действием олова, однако при этом структурно свободный цементит в поле шлифов не наблюдался. Кроме того, следует отметить, что в модифицированных чугунах появилась характерная структура шаровидного графита «твердый глаз», что свидетельствует об эффективной вторичной графитизации, которая не получила бы развития при воздействии только одного олова. Все это в целом позволяет прогнозировать увеличение прочностных характеристик полученных чугунов до марки ВЧ60 и выше.

В качестве примера на рис. 3 показаны микроструктуры, подтверждающие полученные результаты.

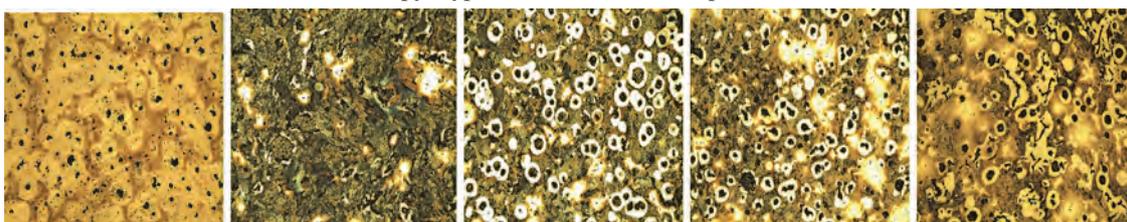
Анализ микроструктур свидетельствует о том, что, несмотря на десфероидизирующее действие чистого олова, добавки наночастиц в количестве всего 5 мас.% улучшают форму и распределение графитных включений, приближая эти показатели к значениям, характерным для ЧШГ, модифицированного традиционными инокуляторами. Появление вермикулярного графита в чугунах, модифицированных лигатурой, содержащей многослойные углеродные нанотрубки средней длиной 200 нм, свидетельствует, по-видимому, об особенностях этих частиц как кристаллических подложек при формировании графитных глобул. Микроструктуры полученных образцов высокопрочного чугуна свидетельствуют о том, что добавки структурно активных наночастиц в количестве всего 0,005% от массы расплава при отливке образцов в песчаную форму сравнимы по действию с вводом 0,3% ферросилиция ФС75 или 0,1% широко применяемого ФСБа5. При этом следует отметить, что скорость растворения в расплаве чугуна наномодификатора на основе олова на порядок и более выше такого показателя для сплавов на основе ферроси-

Структура графита



Исходный ВЧ 0,1% Sn 0,1%(Sn-TiC) 0,1%(Sn-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0,1% (Sn-C) (×100)

Структура металлической матрицы



Исходный ВЧ 0,1% Sn 0,1%(Sn-TiC) 0,1%(Sn-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0,1% (Sn-C) (×200)

Рис. 3. Микроструктуры образцов

лияция при индифферентности к остаточному содержанию серы, чего нельзя сказать о инокуляторах, содержащих такие активные элементы, как Са, Mg и РЗМ. Подобные преимущества при небольшой массе самой добавки нанолигатуры позволяют производить даже самое позднее внутриформенное модифицирование относительно холодных исходных расплавов чугуна без опасения за эффективность обработки.

Выводы

Проведенные исследования показали, что применение лигатур-модификаторов на основе олова с добавками наноразмерных порошков оксида иттрия, карбида титана и углерода при внепечной обработке высокопрочного чугуна стабилизирует процесс сфероидизации графитной фазы, увеличивая ее количество и улучшая форму. Это в сочетании с перлитизирующим действием металла-протектора олова обеспечивает высокие механические свойства сплава, что позволит при получении высокопрочного чугуна высоких марок отказаться от дорогостоящих «тяжелых» лигатур на основе меди и никеля и заменить литые инокулирующие модификаторы.

Литература

1. Лекаx С. Н., Бестужев Н. И. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении. Минск: Наука и техника, 1992. 269 с.
2. Цивирко Э. И. Модифицирование наночастицами Ti(C, N) отливок деталей из сплава ЖСЗДК-ВИ с пониженным содержанием углерода / Э. И. Цивирко, Н. А. Лысенко, В. В. Ключихин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2010. № 3/2(45). С. 42–44.
3. Зыкова А. П., Лычагин Д. В., Чумаевский А. В., Курзина И. А., Новомейский М. Ю. Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита на структуру, механические свойства и разрушение чугуна СЧ25 // Изв. вузов. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 11. С. 37–42.
4. Слуцкий А. Г., Калиниченко А. С., Шейнерт В. А., Каченко Г. А. Быстроохлажденный комплексный модификатор-раскислитель для внепечной обработки литейной стали // Литье и металлургия. 2010. № 2. С. 115–118.
5. Калиниченко А. С., Слуцкий А. Г., Шейнерт В. А., Бородуля В. А., Рабинович О. С., Зык Н. В. Перспективы использования наноразмерных порошков для получения модифицирующих лигатур // Литье и металлургия. 2015. № 1. С. 65–73.

References

1. Lekakh S. N., Bestuzhev N. I. *Vnepechnaya obrabotka vysokokachestvennykh chugunov v mashinostroyenii* [Out-furnace treatment of high quality cast irons in mechanical engineering] Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1992, 269 p.
2. Tsvirkо E. I., Lysenko N. A., Klochikhin V. V. Modofitsirovaniye nanochastitsami Ti(C, N) otlivok detalei iz splava ЖСЗДК-ВИ s ponizhennym sodержaniyem ugleroda [Modification by nanoparticles Ti(C, N) of castings made of alloy ЖСЗДК-ВИ with decreased carbon content]. *Vostochno-Evropеisky zhurnal peredovykh technologiyy – East-European Journal of Advanced Technologies*. 2010, no. 3/2(45), pp. 42–44.
3. Zykova A. P., Lychagin D. V., Chumayevsky A. V., Kurzina I. F., Novomeyskiy M. Yu. Vliyaniye modifitsirovaniya ultradispersnymi poroshkami oksidov tugoplavkikh metallov i kriolita na strukturu, mekhanicheskiye svoistva i razrusheniye chuguna СЧ25 [Influence of Grain Refining with Ultra Dispersed Powders of Oxides of Refractory Metals and Cryolite on

Structure, Mechanical Properties and Destruction of Cast Iron СЧ25]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chiornaya Metallurgiya – News of Higher Education Institutions. Ferrous Metallurgy*, 2014, vol. 57, no. 11, pp. 37–42.

4. Slutsky A. G., Kalinichenko A. S., Sheinert V. A., Tkachenko G. A. Bystrookhlazhdenny kompleksny modifier-raskislitel dlya vnepechnoi obrabotki liteinoi stali [Rapidly Solidified Complex Modifier-Sourer for Out-Furnace Treatment of Cast Steel]. *Lit'e i Metallurgiya – Foundry Production and Metallurgy*, 2010, no. 2, pp. 115–118.

5. Kalinichenko A. S., Slutsky A. G., Sheinert V. A., Borodulya V. A., Rabinovich O. S., Zyk N. V. Perspektivy ispolzovaniya nanorazmernykh poroshkov dlya polucheniya modifitsiruyushchikh ligatur [Perspectives of Application of Nano-sized Powders for production of Modifying Alloying Alloys]. *Lit'e i Metallurgiya – Foundry Production and Metallurgy*, 2015, no. 1, pp. 65–73.

#### **Сведения об авторе**

*Калиниченко Александр Сергеевич*, д-р техн. наук, Белорусский национальный технический университет, Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 65. E-mail: akalinichenko@bntu.by.

#### **Information about the authors**

*Kalinichenko Aleksandr*, Doctor of Technical Sciences, Belarussian National Technical University, Belarus, Minsk, Nezavisimosti ave., 65. E-mail: akalinichenko@bntu.by.