

Сучасні уявлення про структуроутворення у графітизованих чавунах (огляд)

А. М. Верховлюк, доктор технічних наук
Р. А. Сергієнко, кандидат технічних наук
О. А. Щерецький, доктор технічних наук
О. Г. Потрух, М. В. Афанасієв

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

На основі аналізу даних літератури щодо будови рідкого стану залізовуглецевих сплавів показано, що кластерна теорія не може в повній мірі розкрити механізм впливу поверхнево-активних елементів на структуроутворення як у твердому, так і в рідкому станах. Термодинамічна стійкість і ефективність модифікаторів суттєво залежать від різниці температур плавлення модифікаторів та сплаву, їх розчинності і наявності електронної спорідненості між ними. Представлено критерії оцінки ефективності модифікаторів, а також класифікація процесів модифікування чавуну.

Знання про будову рідкого стану чавунів і інших промислових сплавів є визначальним фактором у розвитку сучасних технологічних процесів обробки сплавів. Це надзвичайно важливо для цілеспрямованого управління всім комплексом властивостей конструкційних чавунів, а також для розробки ефективних методів модифікування. В теорії розплавів відсутній ідеальний структурний базовий елемент, на підставі якого можна побудувати модель «ідеального розплаву» і це є проблемою розвитку теорії рідкого стану однофазних і багатofазних металевих систем. Результатом розвитку уявлень про носії структури рідкого чавуну стало створення великої кількості різноманітних моделей структурного стану залізовуглецевих розплавів.

З усього відомого різноманіття структурних моделей рідкого чавуну, які обговорювалися в доповідях [1] на VI міжнародній науково-практичній конференції з «генної інженерії в сплавах», можна виділити три моделі або теорії, що стали класичними:

- «колоїдна» теорія, згідно з якою в рідкому чавуні містяться мікрочастинки кристалічного графіту, як результат диспергування структурно-вільного графіту рідким розплавом чавуну на основі проявлення ефекту Ребіндера;

- «карбідна» теорія, згідно з якою в рідкому чавуні присутні залізовуглецеві угруповання карбідного типу;

- «полімеризаційна» теорія визначає структуру рідкого чавуну, як субмікрогетерогенну, на основі аренових комплексів, що утворюються в результаті поетапної полімеризації вуглецю в ієрархічні структури.

В роботі [2] також розглянуто інші моделі і погляди на структуру рідкого чавуну (квазікристалічні, кластерні, квазіхімічні та інші). Останнім часом на підставі кластерної теорії будови розплавів (в старому її розумінні) і класичних теорій будови чавуну з'явилися теорії-симбіози.

Б. Ф. Трахтенберг та В. І. Крестьянов [3] розробили фізичну модель «спадковості» рідкого чавуну на основі рівномірно розсіяного «смогу» «субмікродисперсних кластерно-колоїдних фрагментів», які є модифікаторами III роду. Згідно «генетичної» теорії В. І. Нікітіна [4], носієм спадковості виступають дисперсні частинки в розплаві, які «є геном структурної інформації шихтового матеріалу». І. В. Гаврилін [5] розвиває теорію динамічної мікронеоднорідності в рідких ливарних сплавах, які складаються з кластерів та атомів в сукупності з просторовою компонентою – міжкластерними нанооб'ємами вакууму. В своїх останніх роботах В. М. Залкін і А. А. Шейко дотримуються традиційної концепції існування в розплаві чавуну упорядкованих карбідоподібних (цементитних) кластерних областей [6 – 7]. Модернізовану “колоїдну” теорію, в якій кристалізаційний механізм зародження графіту замінюється деяким коагуляційним механізмом, розробили Є. І. Марукович і В. Ю. Стеценко [8].

Розвиток теорії фрактальних кластерів і створення нових нанотехнологій на їх основі, а також відкриття фулеренів, визначили нові підходи в розвитку субмікрогетерогенної теорії будови рідкого чавуну на базі полімеризації вуглецю [9 – 16]. Терміном «фулерен» називають замкнуті молекули типу C_{60} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} , C_{94} до C_{600} , в яких всі атоми вуглецю знаходяться на сферіодальній поверхні.

Можливість застосування фулеренів для пояснення процесів, що відбуваються в чавунах, вперше запропонував А. П. Любченко в 1992 році [14]. За роботу в галузі фулеренів і сфероїдизації графіту А. О. Жуков і Р. П. Рамачандра нагороджені срібною медаллю П. Банерджі за 1995 рік [17]. Дослідження процесів утворення фулеренів у вуглецевих сталях і чавунах при кристалізації і термічному впливі провела М. М. Закірнична [18 – 19]. Фулерени є тією структурною одиницею: на основі якої у будові рідких залізовуглецевих розплавів виникають ефекти самоорганізації і самоподібності. Показано [18], що фулерени переходять у залізовуглецеві сплави з кам'яного вугілля при отриманні коксу і надалі через доменний чавун потрапляють у сталь і ливарний чавун. Інша можливість утворення фулеренів з'являється в процесі первинної кристалізації чавуну в рідкому розплаві. Для ряду поширених матеріалів (вуглецевих якісних і інструментальних сталей, сірих і високоміцних чавунів) було проведено кількісну оцінку вмісту фулеренів в їх структурі. На підставі отриманих результатів Закірнична М.М. робить висновок про те, що залізовуглецеві сплави є системами, які структуровані фулереновими кластерами.

Згідно [9 – 10] фулеренові наночастинки можуть бути кількох типів:

1. Наночастинки з оболонковою структурою у формі багатогранника, центральна внутрішня порожнина якого наповнена кристалом металу або карбідом металу, як правило, типу MeC_2 .

2. Наночастинки сферичної форми (діаметром від 30 нм до 200 нм) з ядром із карбїду металу, які покриті кількома або десятками графітних шарів, що не утворюють замкнених оболонок.

3. Наночастинки різної форми з нікелю, кобальту і заліза, покриті тонкою плівкою з аморфного вуглецю або графітових шарів, що не утворюють замкнених оболонок. Встановлено і механізм утворення вуглецевих шарів – або це результат розпаду карбїдів, або адсорбції вуглецю із розплаву на поверхню наночастинки.

Вуглецеві наночастинки на основі фулеренів утворюють лінійні асоціати, що складаються з двох-трьох наночастинок, комбінація яких призводить до утворення гіллястих фрактальних агрегатів вуглецю, схожих з пластинчастим графітом у чавуні.

Існуюча кластерна теорія будови розплавів не може в повній мірі розкрити механізм впливу поверхнево-активних елементів (ПАЕ) на процеси структуроутворення, як у твердому, так і в рідкому станах. Кластер, за означенням, не має поверхні розділу, він пов'язаний з маточним розплавом і його неможливо виділити із системи. Отже, у системі не існує міжфазної поверхні розділу кластер-розплав, на яку б могли осідати ПАЕ. Однією з властивостей фулеренів, яке кардинально змінює погляди на структуру рідкого чавуну, є наявність фізичної поверхні розділу фулерен – розплав з усіма термодинамічними параметрами, які властиві фазовим поверхням розділу. Це відкриває можливості пояснення цілого ряду явищ при модифікуванні і кристалізації розплавів чавуну [16, 18]. Отже, для фулерену характерні наступні найважливіші властивості:

а) наявність сферичної поверхні розділу; б) фіксований рівень поверхневої енергії; в) здатність утворювати широкий клас стабільних сполук: кластерів, інтеркалятів, ендоедралів, фулеритів; г) здатність до полімеризації з утворенням дисипативних структур (самоорганізованих структур до яких відносяться залізівуглецеві розплави); д) можливість виділення фулеренів з різних систем і їх пряме дослідження; ж) висока термічна стабільність фулерену до 1973 К.

З урахуванням нових уявлень про нанометричну структуру чавуну на основі фулеренів, розроблено схему (рис. 1) структурно-масштабної організації залізівуглецевого розплаву [20]. Вуглецеві наночастинки і фулерени з цих позицій є концентрованими джерелами атомів вуглецю, які «консервуються» ПАЕ у вигляді ендоедралів і являють собою гомогенні центри кристалізації графіту. При кристалізації фулерени адсорбуються на поверхні неметалевих включень та перетворюють ці включення в активовані гетерогенні центри графітизації.

У роботі [20] показано, що структурування вуглецю в розплаві чавуну по температурній шкалі включає наступні основні етапи: *на першому* утворюються пласкі двовимірні кільцеві і ланцюгові вуглецеві структури (типу карбінових ниток і кільцеподібних вуглецевих структур – кілець Кекуле); *на другому* формуються об'ємні тривимірні кластери вуглецю; *на третьому* формуються вуглецеві кластери фулеренового типу з магічними

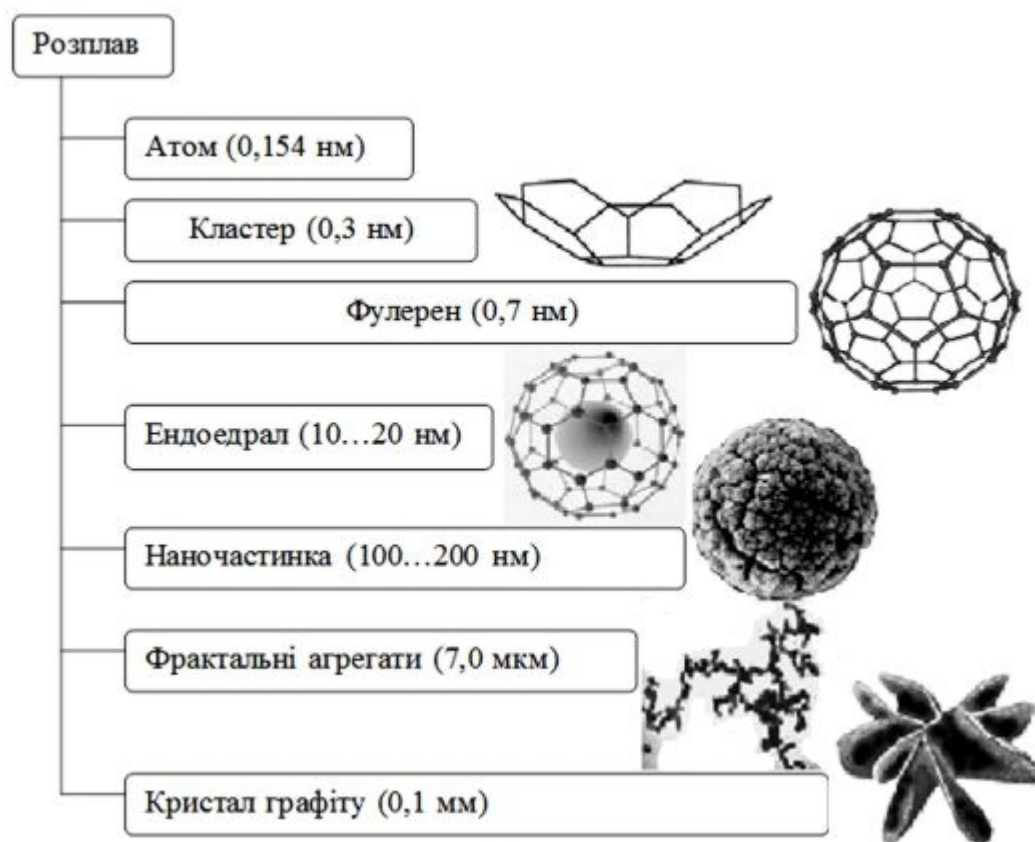


Рис. 1. Структурно-масштабна організація залізовуглецевого розплаву [20].

числами; *на четвертому* починається агрегування фулеренів у наночастинки з утворенням композитних наночастинок і металофулеренів на основі металів і карбідів металів з подальшим формуванням на поверхні наночастинок вуглецевих шарів; *на п'ятому* наночастинки утворюють лінійні асоціати з гіллястою фрактальною структурою; *на шостому* фрактальні структури вуглецю, наночастинки і фулерени або самостійно розвиваються в структурно-вільний графіт (гомогенна кристалізація графіту), або вони адсорбуються на неметалевих включеннях і активують їх (гетерогенна кристалізація графіту).

Термодинамічні розрахунки критичних розмірів [20] зародка вуглецевої фази показали, що величина вуглецевого фрактального кластера на основі фулеренів знаходиться в межах від 1,0 нм до 10,0 нм. При цьому мінімально можливий зародок графіту становить: для сірого чавуну $r_{кр} = 18$ нм; для високоміцного чавуну $r_{кр} = 13,5$ нм. Рівноважний радіус вуглецевих наночастинок в інтервалі температур від 1426 К до 1876 К для сірого чавуну (при $\sigma = 0,9$ Дж/м²) становить 217 – 4680 нм, для високоміцного чавуну (при $\sigma = 1,2$ Дж/м²) становить 280 – 6130 нм. Таким чином, показано, що фулерен є тією структурною одиницею залізовуглецевих розплавів, що визначає формування їх структури і властивостей. У загальному вигляді,

Плавлення і кристалізація

залежно від розглянутого масштабу системи, розвиток вуглецевих структур у розплаві чавуну можна показати наступною схемою: атом вуглецю → кластер → фулерен → вуглецева наночастинка → кристал графіту.

Управління структурним станом розплаву чавуну, а також і процесом формування заданих властивостей при кристалізації здійснюється в практиці ливарного виробництва за рахунок домішок різних елементів та їх сполук, що і визначає основу модифікування. Вплив домішок різних елементів на структуру та властивості чавунів добре описано в класичній літературі. Модифікуванню в основному піддають доевтектичні чавуни; в евтектичних і заевтектичних чавунах ефективність модифікування різко знижується [21, 22]. Вплив модифікаторів на кристалізацію доевтектичних сірих чавунів полягає в їх участі при утворенні і зростанні дендритів первинного аустеніту, при формуванні аустенітно-графітних колоній в процесі евтектичної кристалізації, а також при перекристалізації металевої матриці у твердому стані. Якщо розглядати процес модифікування з позиції взаємодії модифікуючих добавок з розплавом, всі добавки (елементи та їхні сполуки), що застосовуються розділяють на три групи: розчинні, тугоплавкі нерозчинні і добавки, що розкладаються. До розчинних добавок відносяться відомі модифікатори, що діють на розплав як графітизатори та сфероїзатори. Існують різні підходи до критеріальної оцінки модифікуючої активності розчинних елементів: за величиною електронегативності [23, 24]; з позиції донорно-акцепторної хімічної взаємодії елементів [25]; за величиною коефіцієнта графітизації K_r [21]; за поверхневою активністю елемента при внутрішньокристалічній конкурувальній адсорбції на границях зерен K_s [26, 27]. Кількісну оцінку впливу модифікуючої активності елемента (коефіцієнт K_a) на дисперсність аустеніту обчислювали [28] за відношенням різниці іонізаційних потенціалів розплаву ($U_{\text{эф}}^{\text{Me}}$) та модифікатора ($U_{\text{эф}}^{\text{мод}}$) до розчинності модифікатора в розплаві ($C_{\text{мод}}$):

$$K_a = (U_{\text{эф}}^{\text{Me}} - U_{\text{эф}}^{\text{мод}}) / C_{\text{мод}} \quad (1)$$

Існуюча оцінка модифікувальної активності елемента в розплаві, за одним будь-яким показником, не дозволяє повно оцінити ефективність модифікатора на всіх стадіях кристалізації чавуну. Розраховані дані [28, 29] модифікувальної активності розчинних елементів при зародженні та формуванні первинної дендритної структури аустеніту (коефіцієнт K_a), а також дані про графітизуючий вплив модифікаторів (коефіцієнт K_r) на формування аустенітно-графітних колоній та дані щодо активності модифікаторів при конкурентній адсорбції на границі зерен (коефіцієнт K_s) представлено на рис. 2. Видно, що найбільш сильними модифікаторами за всіма трьома показниками є Sr, Ba, Ca. Елементи Si, Al, C мають хороші графітизуючі властивості, але сприяють укрупненню первинного аустеніту і слабо впливають на дисперсність і чистоту границь між зернами під час евтектоїдного перетворення.

Критеріальна оцінка ефективності нерозчинних модифікуючих добавок має свої особливості. Введені в розплав тугоплавкі частинки можуть

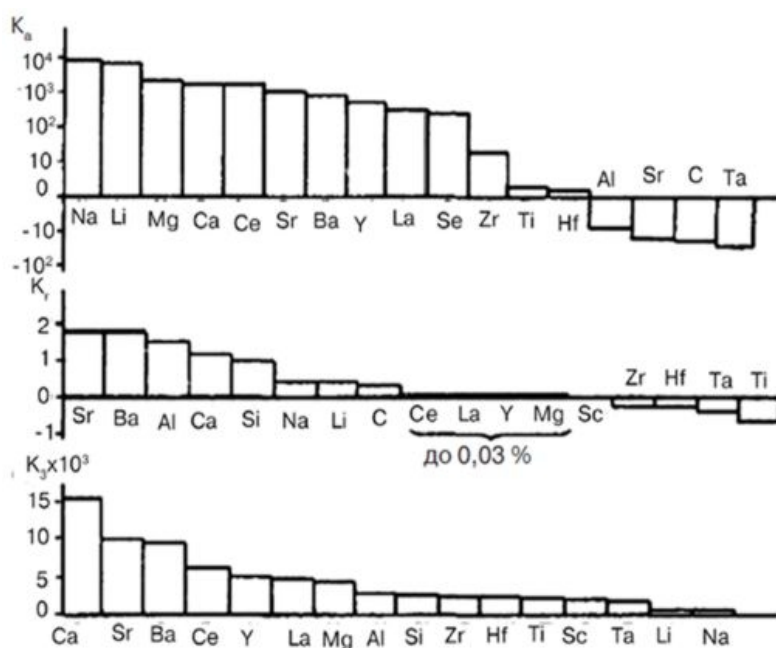


Рис. 2. Критерії оцінки ефективності модифікаторів при обробці чавуну [28].

розглядатися як центри кристалізації, якщо на їх поверхні відбувається зародження кристалів первинної фази. Зародження кристалів на поверхні залежить від розмірів і властивостей частинки, а також від її взаємодії з розплавом. Така система “частинка – тверда фаза (оболонка) – розплав” буде стійкою тільки у випадку, коли вільна енергія системи зменшується або ж залежність $\Delta F \sim f(r)$ має мінімум, де r – радіус оболонки твердої фази. Основними критеріями оцінки модифікувальної ефективності тугоплавких сполук є температура плавлення, мольна ентальпія утворення, розчинність у розплаві і тип провідності. Розмір оболонки твердої металевої фази на поверхні частинки залежить від співвідношення термодинамічних властивостей речовини модифікатора та розплаву. Чим більша термодинамічна стійкість модифікатора, більша різниця температур плавлення модифікатора та розплаву, менша розчинність і наявність електронної спорідненості модифікатора та розплаву, тим вище його ефективність. Нерозчинні модифікатори повинні мати металевий тип провідності.

Виходячи з наведених положень, рідкий чавун слід розглядати як однофазну систему, яка є вуглецево-залізистим полімером, структурними базовими елементами якого є фулерени і вуглецеві наночастинки на їх основі. Отже, відкриття фулеренової природи рідкого чавуну дає можливість з інших позицій оцінити вплив модифікування на структуроутворення в графітованих чавунах [20]. Якщо в молекулу фулерену вводяться атоми металу, то такі ендоедральні комплекси називаються металофулеренами, які позначаються як $Me@C_n$ (де Me – атом металу, що знаходиться у внутрішній порожнині фулерену @, що містить C_n вуглецевих атомів) [10].

Плавлення і кристалізація

На відміну від ендоедралів, хімічні сполуки фулеренів з металами (Ti, V, Hf, Zr і ін.) типу MC_{2n} (де приєднаний атом Me розташований поза оболонки фулерена) отримали назву металокарбонів. Молекули металокарбонів є більш стабільними молекулами порівняно з іншими сполуками вуглецю з металами.

Визначальну роль у формуванні дисипативних (самоорганізованих) [20] структур вуглецю в розплаві чавуну чинять ПАЕ, такі як S, H_2 і O_2 , які активно взаємодіють з фулеренами і з'єднують молекули вуглецю в полімолекулярні утворення, а також входять до складу фулеренів та їх агрегатів. Дія Fe, Ni, Mo, Ti та інших металів полягає не тільки в утворенні різних форм фулеренів, а й в каталітичному полегшенні структурування чавуну, а також виступає в ролі своєрідного «транспорту» для вуглецевих кластерів у процесах формування дисипативних структур і виділення вуглецю.

На найбільший інтерес при кристалізації чавуну заслуговують поверхнево-активні елементи Va і VIa головних підгруп періодичної системи елементів [31]. Встановлено [20], що ПАЕ Va і VIa підгруп, такі як Ti, Bi, S, Se, Sb, As в результаті хемосорбції на поверхні центрів графітизації, які формуються на основі фулеренових кластерів у розплаві чавуну зумовлюють подвійний ефект. По-перше, вони перешкоджають росту центрів графітизації до зародків надкритичного розміру і, по-друге, гальмують розчинення зародків у розплаві, що є своєрідною консервацією центрів графітизації. Активізація «сплячих» графітних зародків відбувається при обробці розплаву графітизуючими елементами (С, Si, Al, Cu). Проявленням цих ефектів є різке подрібнення графітної фази, стабілізація тривалості графітизуючого ефекту, об'ємна кристалізація, перлітизація та пригнічення виділення фериту. Коли розплав чавуну у певній послідовності одночасно обробляється графітизаторами (Г) (FeSiZr; FeSiBa; FeSi75; SiCa, Ni, Cu, Al) і антиграфітизаторами (А) (Bi; Te; S; Sb; Bi_2Te_3), така комплексна обробка називається зустрічним модифікуванням [20]. Зустрічне модифікування носить єдиний і загальний характер впливу, як на розплав, так і на метал, що кристалізується, незалежно від його передісторії. Найважливішою особливістю зустрічного модифікування є його низька чутливість до значних коливань хімічного складу розплаву чавуну і до способів плавки, а також пригнічення прояву «спадковості» шихтових матеріалів у структурі виливка, оскільки ПАЕ, що входять до складу модифікатора, впливають вибірково на формування структури чавуну і структуроутворення при його кристалізації. Крім того зустрічне модифікування ефективно працює при підвищеному (від 0,1 мас. % до 0,3 мас. %) вмісту сірки в чавуні, при цьому збільшується тривалість модифікування рідкого чавуну до 20 – 30 хвилин. Це пояснюється [20] взаємодією сірки з графітоїдними наноструктурами аренового типу, а також ендоедралами ($Bi@C_n + Te@C_n$) та її подальша хемосорбція в складі цих сполук на поверхню центрів кристалізації, що перешкоджає їх розвитку. Через таку блокаду сірчистими сполуками центри графітизації дезактивуються і не переростають у зародки надкритичного розміру.

В інтервалі температур від 1693 К до 1723 К відбувається підвищення механічних властивостей тонкостінних виливків і збільшення їх терміну служби внаслідок подрібнення графітних включень і збільшення в структурі кількості перліту.

У сучасній літературі з'явилися нові терміни – “наномодифікатори” і “наномодифікування” [32]. Наномодифікування можна розглядати, як різновид зустрічного модифікування. Дослідження [33,34] показали, що модифікуюча обробка розплаву чавуну різними ПАЕ і їх комбінаціями відкриває нові можливості впливу на наноструктуру розплаву чавуну і управління через цей вплив процесами структуроутворення в графітізованих чавунах. У розплаві під час модифікування утворюються штучні ендоедральні сполуки на основі фулеренів і ПАЕ, які активно змінюють характер кристалізації залізовуглецевих розплавів. Такий метод впливу на структуру залізовуглецевих розплавів отримав назву «наномодифікуванням».

Узагальнюючи існуючий досвід модифікування і в залежності від масштабу структурного стану розплаву можна виділити три рівні структурної самоорганізації розплаву чавуну, а отже, і три способи модифікування (рис. 3):

- «Нанофазне» модифікування хімічними елементами. Структурна основа розплаву чавуну – це кластери;

- «Наногетерофазне» модифікування нанопорошками. Структурна основа розплаву чавуну – це агреговані наноструктури. Як правило, найкращий ефект дає модифікування нанопорошками з розміром частинок менше 100 нм [35];

- «Термодинамічне» модифікування – це класичне модифікування традиційними модифікаторами і лігатурами. Структурна основа розплаву чавуну – це фрактальні агрегати.

Перші два способи відносяться до «наномодифікування», останній до «макромодифікування». Нанофазне і наногетерофазне модифікування знаходяться в стадії становлення.

Відомо, що класичними, або традиційними модифікаторами для обробки залізовуглецевих сплавів прийнято вважати: графіт, феросплави на основі Cr, В, Ti, W, Nb, Zr, V, Mg, Mn, модифікатори на основі Si (силікокальцій, силікобарій, феросиліцій), а також різні лігатури. Модифікування сприяє подрібненню розмірів графітових включень, зміні форми і розподілу графіту в структурі, зменшенню евтектичного зерна, підвищенню механічних і експлуатаційних властивостей чавуну. Традиційні модифікатори для чавунів:

- графітізуючі – це такі, що стимулюють процес графітізації за рахунок утворення додаткових центрів кристалізації графіту, збільшення числа яких призводить до зниження переохолодження розплаву перед твердненням евтектики, тому запобігається вибілювання поверхневого шару виливків і не утворюється структура переохолодженої графітної евтектики. До таких модифікаторів відносять графіт, ферофосфор, феросиліцій, силікокальцій, карбід кремнію з добавками В, Mn і РЗМ [26];

- стабілізуючі – це модифікатори, що практично не впливають на процес графітізації при затвердінні чавуну, які використовуються для

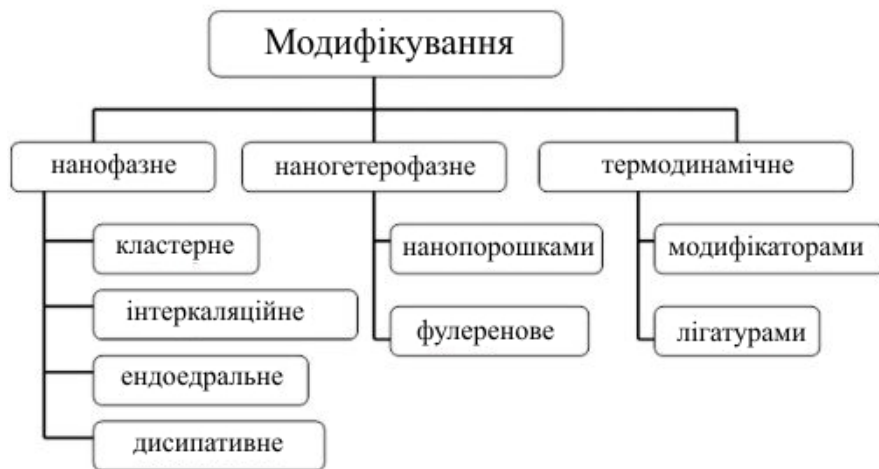


Рис. 3. Класифікація процесів модифікування [20].

збереження цементитної фази після евтектичного перетворення, що забезпечує зростання міцності. Як стабілізуючий модифікатор використовують сплави на основі Mg, Cr, Cu, Sn, Sb та ін. [37]. Хороші результати одержані при використанні модифікаторів типу FeSi, FeCr і Cu з вмістом у суміші не більше 15 мас. % кремнію, 25 мас. % хрому, 30 мас. % міді. Головним чином стабілізуючі модифікатори використовують у складі комплексних модифікаторів;

- сфероїдизуючі – це модифікатори, що змінюють форму графіту на кулясту. Такі модифікатори використовують для отримання чавунів з вермикулярною або кулястою формою графіту. Зміна форми графіту досягається при введенні в розплав феросиліцію з вмістом магнію від 4 мас. % до 10 мас. %, а також додатково містять Ca, Ba, Sr і РЗМ (Y, La, Ce) [36 – 38]. Найбільш ефективним сфероїдизуючим елементом є Mg, так як він забезпечує найбільш правильну форму кулястих глобул графіту в чавуні різного складу і є універсальним каталізатором зародження графіту сферичної форми.

Таким чином, згідно даних літератури, серед сучасних методів позапічної обробки чавунів особливе місце займає модифікування чавунів нанорозмірними елементами, яке дозволяє одержувати виливки з однорідним розподілом структурних складових і підвищеними механічними властивостями. Головна перевага таких модифікаторів – велика кількість частинок на одиницю об'єму розплаву, що визначає ефективність подрібнення кристалічної структури оброблюваного сплаву і, як наслідок, значне підвищення міцності і експлуатаційних властивостей виливків.

Література

1. Генная инженерия в сплавах / тематическая подборка материалов VI Международной научно-практической конференции: Самара: СамГТУ, 1998 // Литейн. про-во. – 1999. – № 1. – С. 4 – 40.

2. Гаврилин И.В. Что дают исследования строения жидких сплавов для практики литья // Литейн. про-во. – 1988. – № 9. – С. 3 – 4.
3. Трахтенберг Б.Ф., Крестьянов В.И. Физическая модель «наследственности» по схеме модифицирования III рода // Литейн. про-во. – 1999. – №1. С. 16 – 18.
4. Никитин В. И. Наследственность в литых сплавах. – Самара: СамГТУ, 1995. – 248 с.
5. Гаврилин И.В. Динамическая микро неоднородность в жидких литейных сплавах // Литейн. про-во. – 1996. – № 11. – С. 9 – 11.
6. Залкин В. М. Современное состояние вопроса о строении железоуглеродистых расплавов // Процессы литья. – 1999. – № 1. – С. 3 – 6.
7. Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. – М.: Металлургия, 1987. – 152 с.
8. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Механизм формообразования графита при кристаллизации чугуна. // Литейн. про-во. – 2000. – № 11. – С.18 – 19.
9. Лозовик Ю. А., Попов А. М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – № 7. – С. 751 – 774.
10. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. З. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета, 2000. – 360 с.
11. Жуков А. А., Снежной Р. Л., Гиршович Н. Г., Давыдов С. В. О субмикрогетерогенном строении жидкого чугуна. // Литейн. про-во. – 1980. – № 6. – С. 3 – 4.
12. Кимстач Г. М. О структуре Fe – C расплавов. // Литейн. про-во. – 1980. – № 2. – С. 5 – 6.
13. Левицкий В. В., Дозморов С. В. Кластерный механизм образования центров кристаллизации графита в расплаве чугуна. // Литейное производство. – 1988. – № 9. – С. 6 – 7.
14. Любченко А. П. Бакиболы – устойчивые зародыши шаровидных зерен графита // Литейн. про-во. – 1992. – № 1. – С. 5.
15. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Кластер C_{60} – новая форма углерода // Успехи физических наук. – 1991. – Т. 161. – № 7. – С. 173 – 192.
16. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165. – № 9. – С. 977 – 1009.
17. Жуков А.А. Фуллерены и сфероидизация графита в сплавах железа. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2000. – № 7. – С. 3 – 6.
18. Закиричная М. М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях. Дисс. ... доктора технических наук 05.02.01 Закиричная М. М. –Уфа, УГНТУ, 2001. – 217 с.
19. Иванова В. С., Козицкий Д. В., Закиричная М. М., Кузеев И. Р. Фуллерены в чугуне // Металловедение. – 1998. – № 2. – С.5 – 14.
20. Давыдов С. В. Влияние термокинетических факторов на структурообразование в графитизированных чугунах. Дисс. ... доктора технических наук 05.02.01 Давыдов С. В. – Брянск, 2002. – 376 с.
21. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. – М.: Машиностроение, 1969. – 562 с.
22. Лейбензон В. А., Пилюшенко В. Л., Кондратенко В. М. Затвердевание металлов и металлических композиций. – Киев: Наук. думка, 2009. – 410 с.
23. Гаврилин И. В., Ершов Г. С., Калиопин И. К. О выборе рациональных модификаторов // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1974. – № 10. – С. 135 – 141.
24. Уббелодзе А. Р. Расплавленное состояние вещества. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.

25. Жуков А. А., Добровольский И. И. Электронные конфигурации в чугунах, содержащих кремний, медь, ванадий // Прогрессивные технологические процессы в литейном производстве. – Омск, ОПИ, 1982. – С. 107 – 112.
26. Сабуров В. П. Разработка и внедрение суспензионного модифицирования стали и никелевых сплавов. Автореферат дисс. ... доктора технических наук 05.16.04 В. П. Сабуров – Свердловск, 1991. – 32 с.
27. Сабуров В. П. Упрочняющее модифицирование стали и сплавов // Литейн. про-во. – 1988. – № 9. – С. 7 – 8.
28. Кондрат А. А., Калинин В. Т. Прогнозирование эффективности различных типов модификаторов при обработке чугунов // Процессы литья. – 2010. – № 6 (84). – С. 14 – 19.
29. Калинин В. Т., Хрычиков В. Е., Кривошеев В. А. О критериальной оценке эффективности модификаторов при обработке чугунов // Теория и практика металлургии. – 2004. – № 2. – С. 25 – 29.
30. Котельников, Р. Б. Особо тугоплавкие элементы и соединения: справ. / Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков, З. Г. Галиакбаров, А. И. Каштанов. – М.: Металлургия, 1989. – 410 с.
31. Жуков А. А., Вашуков И. А., Снежной Р. Л., Абаскалов В. Д., Давыдов С. В. Влияние элементов Va и VIa подгрупп на термодинамику чугуна и его склонность к графитизации // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. – № 2. – С.124 – 128.
32. Калинина Н. Е., Вилищук З. В. Наномодифицирование – эффективная экотехнология обработки расплавов // Экологія та ноосферологія. – 2012. – Т. 23, № 1 – 2. – С. 92 – 95.
33. Давыдов С. В. Расчет критического радиуса гомогенного зародыша графита в расплаве чугуна // Металлургия машиностроения. – 2002. – № 6(9). – С. 5 – 8.
34. Давыдов С. В. Давление пара углерода и строение расплавов чугуна // Металлургия машиностроения. – 2002. – № 3(6). – С. 17 – 20.
35. Крушенко Г. Г., Ямских И. С., Бонченков А. А., Мишин А. С. Повышение качества чугунных отливок с помощью нанопорошков // Металлургия машиностроения. – 2002. – № 2(9). – С. 20 – 21.
36. Болдырев Д. А. Комбинированное влияние технологических параметров модифицирования и микролегирования на структуру и свойства конструкционных чугунов. Дисс. ... доктора технических наук 05.16.01 Болдырев Д. А. – М., 2009. – 337 с.
37. Задиранов А.Н., Кац А.М. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов. – М., МГИУ, 2008. – 194 с.
38. Kopycinski D., Dorula J. The influence of iron powder and disintegrated steel scrap additives on the solidification of cast iron // Metallurgy and foundry engineering. – 2010. – V. 36. – № 2. – P. 97 – 102.

References

1. Gennaya inzheneriya v splavah / tematicheskaya podborka materialov VI Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Samara, SamGTU, 1998 // Liteyn. pro-tvo. – 1999. – №1. – S. 4 – 40 [in Russian].
2. Gavrilin I.V. Chto dayut issledovaniya stroeniya zhidkih splavov dlya praktiki litya. // Liteyn. pro-vo. – 1988. – № 9. – S. 3 – 4 [in Russian].
3. Trahtenberg B.F., Krestyanov V.I. Fizicheskaya model «nasledstvennosti» po sheme modifitsirovaniya III roda. // Liteyn. pro-vo. – 1999. – № 1. S. 16 –18 [in Russian].

Плавлення і кристалізація

4. Nikitin V. I. Nasledstvennost v lityh splavah. – Samara, SamGTU, 1995. – 248 s [in Russian].
5. Gavrilin I. V. Dinamicheskaya mikroneodnorodnost v zhidkih liteynyh splavah. // Liteyn. pro-vo. – 1996. – № 11. – S. 9 – 11 [in Russian].
6. Zalkin V. M. Sovremennoe sostoyanie voprosa o stroenii zhelezouglerodistykh rasplavov. // Protsessy litya. – 1999. – № 1. – S. 3 – 6 [in Russian].
7. Zalkin V. M. Priroda evtekticheskikh splavov i effekt kontaktnogo plavleniya. – M.: Metallurgiya, 1987. – 152 s [in Russian].
8. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Mehanizm formoobrazovaniya grafita pri kristallizatsii chuguna. // Liteyn. pro-vo. – 2000. – № 11. – S.18 – 19 [in Russian].
9. Lozovik Yu. A., Popov A. M. Obrazovanie i rost uglerodnykh nanostruktur – fullerenov, nanochastits, nanotrubok i konusov. // Uspehi fizicheskikh nauk. – 1997. – T. 167. – № 7. – S. 751 – 774 [in Russian].
10. Zolotuhin I. V., Kalinin Yu. E., Stogney O. Z. Novyye napravleniya fizicheskogo materialovedeniya. – Voronezh, Izd-vo Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, 2000. – 360 s [in Russian].
11. Zhukov A. A., Snezhnoy R. L., Girshovich N. G., Davydov S. V. O submikroheterogennom stroenii zhidkogo chuguna. // Liteyn. pro-vo. – 1980. – № 6. – S. 3 – 4 [in Russian].
12. Kimstach G. M. O strukture Fe – S rasplavov. // Liteyn. pro-vo. – 1980. – № 2. – S. 5 – 6 [in Russian].
13. Levitskiy V. V., Dozmorov S. V. Klasternyy mehanizm obrazovaniya tsentrov kristallizatsii grafita v rasplave chuguna. // Liteyn. pro-vo. – 1988. – № 9. – S. 6 – 7 [in Russian].
14. Lyubchenko A. P. Bakiboly – ustoychivyye zarodyshi sharovidnykh zeren grafita. // Liteyn. pro-vo. – 1992. – № 1. – S. 5 [in Russian].
15. Eletskiy A. V., Smirnov B. M. Klaster C_{60} – novaya forma ugleroda. // Uspehi fizicheskikh nauk. – 1991. – T. 161. – № 7. – S. 173 – 192 [in Russian].
16. Eletskiy A. V., Smirnov B. M. Fullereny i struktury ugleroda. // Uspehi fizicheskikh nauk. – 1995. – T. 165. – № 9. – S. 977 – 1009 [in Russian].
17. Zhukov A. A. Fullereny i sferoidizatsiya grafita v splavah zheleza. // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 2000. – № 7. – S. 3 – 6 [in Russian].
18. Zakirnichnaya M. M. Obrazovanie fullerenov v uglerodistykh stalyah i chugunah pri kristallizatsii i termicheskikh vozdeystviyah. Diss.... doctora tehnicheckikh nauk 05.02.01. Zakirnichnaya M. M. – Ufa, UGNTU, 2001. – 217 s [in Russian].
19. Ivanova B. C., Kozitskiy D. V., Zakirnichnaya M. M., Kuzeev I. R. Fullereny v chugune // Materialovedenie. – 1998. – № 2. – S. 5 – 14 [in Russian].
20. Davydov S. V. Vliyanie termokineticheskikh faktorov na strukturoobrazovanie v grafitizirovannykh chugunah. Diss..... doctora tehnicheckikh nauk 05.02.01 / Davydov S. V. – Bryansk, 2002. – 376 s [in Russian].
21. Girshovich N. G. Kristallizatsiya i svoystva chuguna v otlivkah [*Crystallization and properties of cast iron in castings*]. – M.: Mashinostroenie, 1969, – 562 s [in Russian].
22. Leybenzon V. A., Pilyushenko V. L., Kondratenko V. M. Zatverdevaniye metallov i metallicheskikh kompozitsiy. – Kiyev: Nauk. Dumka, 2009. – 410 s [in Russian].
23. Gavrilin I. V., Ershov G. S., Kaliopin I. K. O vybore ratsionalnykh modifikatorov // Izv. vuzov. Cher. metallurgiya. – 1974. – № 10. – S. 135 – 141 [in Russian].
24. Ubbelodze A. R. Rasplavlennoye sostoyaniye veshchestva: Per. s angl. – M.: Metallurgiya, 1982. – 376 s [in Russian].
25. Zhukov A. A., Dobrovolskiy I. I. Elektronnyye konfiguratsii v chugunakh, soderzhashchikh kremniy, med, vanadiy. // Progressivnyye tekhnologicheskiye protsessy v liteynom proizvodstve. – Omsk: OPI. 1982. – S. 107 – 112 [in Russian].

26. *Saburov V. P.* Razrabotka i vnedreniye suspenzionnogo modifitsirovaniya stali i nikelovykh splavov. Avtoreferat diss.... doctora tehnicheckih nauk 05.16.04 / V. P. Saburov – Sverdlovsk, 1991. – 32 s [in Russian].
27. *Saburov V. P.* Uprochnyayushcheye modifitsirovaniye stali i splavov // Liteyn. provo. – 1988. – № 9. – S. 7 – 8 [in Russian].
28. *Kondrat A. A., Kalinin V. T.* Prognozirovaniye effektivnosti razlichnykh tipov modifikatorom pri obrabotke chugunov // Protsessy litia. – 2010. – № 6 (84). – S.14 – 19 [in Russian].
29. *Kalinin V. T., Khrychikov V. E., Krivosheyev V. A.* O kriterialnoy otsenke effektivnosti modifikatorov pri obrabotke chugunov // Teoriya i praktika metallurgii. – 2004. – № 2. – S. 25 – 29 [in Russian].
30. *Kotelnikov. R. B.* Osobo tugoplavkie elementy i soyedineniya: sprav. / R. B. Kotelnikov, S. N. Bashlykov, Z. G. Galiakbarov, A. I. Kashtanov. – M.: Metallurgiya. 1989. – 410 s [in Russian].
31. *Zhukov A. A., Vashukov I. A., Snezhnoy R. L., Abaskalov V. D., Davydov S. V.* Vliyaniye elementov Va i VIa podgrupp na termodinamiku chuguna i ego sklonnost k grafitizatsii // Izvestiya AN SSSR. Metally. – 1981. – № 2. – S.124 – 128 [in Russian].
32. *Kalinina N. E., Vilishchuk Z. V.* Nanomodifitsirovanie – effektivnaya ekotekhnologiya obrabotki rasplavov // Ekologiya ta noosferologiya. – 2012. – T.23, № 1 – 2 – S. 92 – 95 [in Russian].
33. *Davydov S. V.* Raschet kriticheskogo radiusa gomogenного zarodysha grafita v rasplave chuguna // Metallurgiya mashinostroyeniya. – 2002. – № 6(9). – S. 5 – 8 [in Russian].
34. *Davydov S. V.* Davleniye para ugleroda i stroyeniye rasplavov chuguna // Metallurgiya mashinostroyeniya. – 2002. – № 3(6). – S.17 – 20 [in Russian].
35. *Krushenko G. G., Yamskikh I. S., Bonchenkov A. A., Mishin A. S.* Povysheniye kachestva chugunnykh otlivok s pomoshchyu nanoporoshkov // Metallurgiya mashinostroyeniya. – 2002. – № 2(9). – S. 20 – 21 [in Russian].
36. *Boldyrev D. A.* Kombinirovannoye vliyaniye tekhnologicheskikh parametrov modifitsirovaniya i mikrolegirovaniya na strukturu i svoystva konstruksionnykh chugunov Diss. ... doctora tehnicheckih nauk 05.16.01 / Boldyrev D. A. – M. 2009. – 337 s [in Russian].
37. *Zadranov A.N., Kats A.M.* Teoreticheskie osnovy kristallizatsii metallov i splavov – M.: MGIU. 2008. – 194 s [in Russian].
38. *Kopycinski D., Dorula J.* The influence of iron powder and disintegrated steel scrap additives on the solidification of cast iron // Metallurgy and foundry engineering. – 2010. – V. 36. – № 2. – P. 97 – 102. [in English].

Одержано 30.01.18

**А. М. Верховлюк, Р. А. Сергиенко, А. А. Щерецкий,
А. Г. Потрух, М. В. Афанасиев**

Современные представления о структурообразовании в графитизированных чугунах (обзор)

Резюме

Проведен литературный анализ относительно строения жидких железоуглеродистых сплавов. Показано, что кластерная теория не может в полной мере раскрыть механизм

влияния поверхностно-активных элементов на структурообразование как в твердом, так и жидком состояниях. Термодинамическая устойчивость и эффективность модифицирования существенно зависят от разницы температур плавления модификаторов и сплава. Представлены критерии оценки эффективности модификаторов, а так же классификация процессов модифицирования чугуна.

A.M. Verkhovliuk, R.A. Sergiienko, O.A. Shcheretskiy,
A.G. Potruh, M.V. Afanasiiev

Modern ideas about the structure of formation in graphitized cast irons

Summary

A literary analysis has been carried out concerning the structure of the liquid state of iron-carbon alloys. It is shown that the cluster theory cannot completely disclose the mechanism of the influence of surface-active elements on the structure formation in both the solid and liquid states. The thermodynamic stability and efficiency of the modifiers depend significantly on the difference of the melting temperatures of the modifiers and the alloy. The criteria of efficiency evaluation of modifiers are presented, as well as the classification of the processes of cast iron modification.

УДК 669.018.95:539.4.015:665.3:621.762.5

Вплив перемішування розплаву на структуру та властивості спрямовано закристалізованого сплаву $Mo - 17,5Si - 8B$

М. І. Упатов,
Ю. І. Богомол, кандидат технічних наук
В. В. Болбут*,
П. І. Лобода, член-кор. НАН України

Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут ім. Ігоря Сікорського»

*Отто фон Геріке університет, Магдебург, Німеччина

Методом безтигельної зонної плавки отримані сплави $Mo - 17,5 \% Si - 8 \% B$ (ат. %), при додатковому перемішуванні розплаву обертанням циліндричної заготовки навколо своєї осі. Отримана структура сплаву представляє собою зерна твердого розчину молібдену, навколо яких розташовується дво- та трифазні евтектики ($Mo - Mo_3SiB_2$), ($Mo_3Si - Mo_3SiB_2$) та ($Mo - Mo_3Si - Mo_3SiB_2$). За рахунок твердорозчинного зміцнення мікротвердість твердого розчину молібдену збільшується більше, ніж в 4 рази порівняно з чистим молібденом.