

## Пояснение

**к описанию научно-технических, технологических принципов и подходов реализации проекта “Создание литейного производства с применением наномодификаторов автокомпонентов блочной, поршневой, картерной групп” номер проекта ID 2069**

Объем чугунного литья, выпускаемого в настоящее время отечественной промышленностью, оценивается миллионами тонн. Проблемы, связанные с повышением качества отливок, приобретают особую остроту. Их успешное решение будет способствовать созданию больших материальных резервов, повышению долговечности и надежности машин, в целом, и автомобилестроения в частности.

К наиболее важным качественным критериям литья относятся физико-механические свойства металла. Эти свойства в высокоуглеродистых сплавах железа в подавляющем большинстве случаев определяются формой, количеством, величиной и характером распределения включений графита. Регулирование этими процессами осуществляется посредством ввода в жидкий расплав специальных материалов – модификаторов.

Модифицирование является одним из наиболее эффективных методов воздействия на кристаллизацию с целью получения благоприятной структуры графита и металлической матрицы, а, следовательно, и высоких свойств отливок. Применяемые модификаторы, как правило, классифицируются на графитизирующие, стабилизирующие (или перлитизирующие), вермикуляризирующие и сфероидизирующие. Но для обеспечения протекания процесса модифицирования очень важным является аспект зарождения графитной фазы, т.е. создание условий образования подложек, на которых формируется графит при кристаллизации сплава. [1,2]

Современные представления о процессе зарождения подложек или кристаллов в сплавах основаны на взглядах Гиббса и Фольмера, согласно которым, образование центров кристаллизации (подложек) при затвердевании жидкостей (сплавов) возможно только после переохлаждения жидкости (сплава) относительно температуры равновесия с твердой фазой. [3] В переохлажденном расплаве или жидком растворе свободная энергия твердой фазы оказывается ниже свободной энергии жидкой, что создает необходимые термодинамические условия для возникновения центров кристаллизации. Однако появление поверхности раздела фаз увеличивает свободную энергию системы. Суммарное изменение может быть выражено следующим образом:

$$\Delta F = -V \frac{\gamma}{\mu} \cdot \Delta f + \sigma S,$$

где  $\Delta f$  - разность молярных свободных энергий твердой и жидкой фаз;

$\sigma$  - удельная поверхностная энергия;

$V$  - объем зародыша кристалла;

$S$  - площадь поверхности зародыша кристалла;

$\gamma$  - плотность кристаллизующегося вещества;

$\mu$  - молекулярный вес кристаллизующегося вещества.

Удельная поверхностная энергия в интервале температур переохлаждения слабо зависит от температуры и с достаточной точностью может считаться постоянной.

Если принять, что центр кристаллизации имеет форму шара, то после дифференцирования поверхностного уравнения по  $dr$ , где  $r$  - радиус шара, то производная  $\frac{dF}{dr}$  выразится функцией, имеющей максимум. Радиус, отвечающий этому максимуму, называют критическим радиусом зародыша ( $r_{кр}$ ). Каждой температуре или каждой величине переохлаждения отвечает определенное значение  $r_{кр}$ . При данном переохлаждении зародыши с большим радиусом, чем  $r_{кр}$  будут расти, а с меньшим – растворяться.

Очевидно, что для достижения величины  $r_{кр}$  зародыш должен пройти через стадию  $r < r_{кр}$ . В связи с этим спонтанное, или гомогенное возникновение кристаллов из жидкой фазы требует очень больших переохлаждений, при которых за счет концентрационных, энергетических флуктуаций и в результате увеличения  $\Delta f$  становится возможным переход от  $r = 0$  к  $r = r_{кр}$ . При кристаллизации из расплава такого совпадения, как правило, нет. Поэтому вероятность образования зародышей находится в зависимости  $r < r_{кр}$ .

Эти положения относятся и к механизму зарождения графитной фазы при затвердевании железоуглеродистых сплавов. Однако имеются и некоторые особенности, связанные, прежде всего с наличием для сплавов Fe-C диаграммы двух типов – стабильной и метастабильной. При больших переохлаждениях сплава графит не образуется. Высокая скорость охлаждения вызывает кристаллизацию метастабильной фазы – цементита. Возможность выделения графита из расплава (стабильной диаграммы) и является возможной при наличии зародышей кристаллизации. т.е. подложек. Графит, как правило, имеет кристаллическую решетку гексагонального типа, слоистую, с пространственными параметрами:

$$a = 0,2461 \text{ нм}, c = 0,6708 \text{ нм}, \text{плотность} - 3,51 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

В расплавах систем Fe-C известно строение аморфного углерода в виде кластерных частиц  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , представляющих собой фуллерены.[4,5,6]

Радиус фуллерена  $C_{60}$  равен 0,3512 нм, длина короткой связи, разделяющей шестиугольники, равна 0,1391 нм, а длина длинной связи, общей для шести- и пятиугольников – 0,1455 нм. Каждый атом углерода в молекуле фуллерена  $C_{60}$  связан с тремя другими атомами углерода одной короткой и двумя длинными связями. Сферическая форма молекулы приводит к тому, что угол между осью симметрии  $p$ -орбитами и направлением  $\sigma$ -связи отличается на  $90^\circ$ , что характерно для атомов с  $sp^2$ -

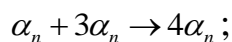
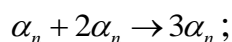
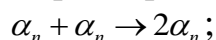
гибридизацией. Молекулы фуллерена в кристалле связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

Фуллерены способны образовывать соединения с атомами, молекулами, ионами, радикалами и прочими видами частиц. При этом частицы могут присоединяться как снаружи молекулы фуллерена (экзосоединения), так и изнутри молекулы (эндосоединения). Экзосоединения фуллерена со щелочноземельными металлами называют фуллеридами, обладающими сверхпроводящими свойствами. Особенно для литейного производства (в частности для формирования шаровидного графита в чугунах) интересен фуллерид магния  $Mg_3C_{60}$ , имеющий параметры решетки ГЦК-структуры с  $a = 1,420$  нм.

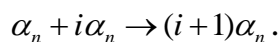
Основываясь на вышеизложенных научных и технологических предпосылках за основу метода получения углеродных наноматериалов был положен принцип механоактивации и механосинтеза. На базе которых был разработан комплексный метод изготовления наносодержащего материала.

Наносодержащий материал для наномодифицирования расплава чугуна изготавливают комплексным методом, в основе которого лежит технология дробления и воздействия высоким удельным давлением (до 20 ГПа) на углеграфитовое сырье, после чего материал подвергается термическому разложению при температурах 500...1500 °С в восстановительной среде. Значительная высокотемпературная обработка по специальной технологии при температурах 2000...2500 °С приводит к образованию частиц с параметрами наноструктур до 100 нм, которые представляют собой нанокластеры графита с гексагональной решеткой в сочетании с кластерными частицами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . При этом нанокластерные частицы графита находятся на углеграфитовом макроносителе – частицах науглероживающего материала. Размерность частиц науглероживающего материала (от 0,1 до 3,2 мм) оптимизирована для способа ввода наносодержащего модификатора (науглероживателя) в расплав чугуна в печи плавки с использованием установки торкретирования TS-600.

Механизм действия наносодержащего модификатора заключается в том, что при попадании частицы науглероживателя в расплав чугуна наноструктурированные элементы (нанокластеры) под действием термических напряжений отделяются от носителя (матрицы) и формируют зародыш кристаллизации графитного включения.[7,8,9] При этом имеет место существование кластерного механизма зарождения и роста мелких кристаллов из расплава. Основа этого механизма заключается в бикластерных реакциях для кристаллизации:



-----



где  $\alpha_n$  - кластер в составе жидкой фазы;  $2\alpha_n$  - элементарный кристалл, полученный при срастании двух кластеров;  $i\alpha_n$  - кристалл срастания  $i$  – кластеров.

Механизм роста кристаллов за счет присоединения мелких кристаллов к более крупным кристаллам характерен для условий медленного роста при наличии малого переохлаждения и твердо-жидкой зоны в отливках, что наиболее характерно для сплавов, кристаллизующихся в условиях объемного затвердевания. В условиях массового зарождения центров кристаллизации, типичного для обычных условий литья, именно конкурентный механизм роста отвечает за их срастание и в конечном итоге за нежелательное для литейщиков укрупнение первичной кристаллической структуры отливок.

Поэтому необходимо введение в расплав Fe-C сплава сбалансированного количества наноструктурированных частиц и мелкодисперсных частиц – носителей в наномодификаторе. Чрезмерно большое количество нанокластеров будет провоцировать формирование междендритного графита, определяющего низкие физико-механические характеристики чугуна ( $\sigma_g \approx 100$  МПа,  $\delta = 0$ ). Отсутствие нанокластеров будет приводить к образованию крупных включений графита пластинчатой формы, что не даст существенного повышения свойств ( $\sigma_g \approx 150$  МПа,  $\delta = 0$ ). [10,11,12]

Управление сбалансированным количеством ввода в расплав нанокластеров приводит к возможности формирования равномерной структуры (графитная фаза + металлическая матрица), что обеспечивает условия образования требуемой формы графита при кристаллизации и достижению высоких физико-механических свойств ( $\sigma_g \approx 700$  МПа,  $\delta$  до 20%) промышленных чугунов.

Механизм формирования графитной фазы в Fe-C сплавах достаточно сложен и неоднозначен, но накопленный опыт исследований (более 25 лет) позволяет отразить основные этапы этого процесса на рис. 1. В то же время от многообразия морфологии графитной фазы (рис. 2) в чугунах зависят и физико-механические свойства. Сплавы Fe-C, основными из которых являются: чугун с пластинчатым графитом (серый чугун), чугун с вермикулярным графитом (ЧВГ), чугун с шаровидным графитом (ЧШГ) (рис. 3 и рис. 4) наиболее употребимы в автомобилестроении.

Исследование архитектоники графитных колоний различных чугунов, их пространственной ориентации в сплаве убеждают в определяющей роли механизма формирования графитной фазы зародышей (подложек роста), которые закладывают алгоритмы кристаллизации всей системы Fe-C. На рис. 5, 6, 7 и 8 изображены ионотравленные срезы графитных включений пластинчатой, вермикулярной и шаровидной форм, на которых видны наноразмерные включения, определяющие преломление или формирование графитной плоскости, что является подтверждением механизма роста графита на основе наноразмерных частиц.

С уважением, Королев С.П.

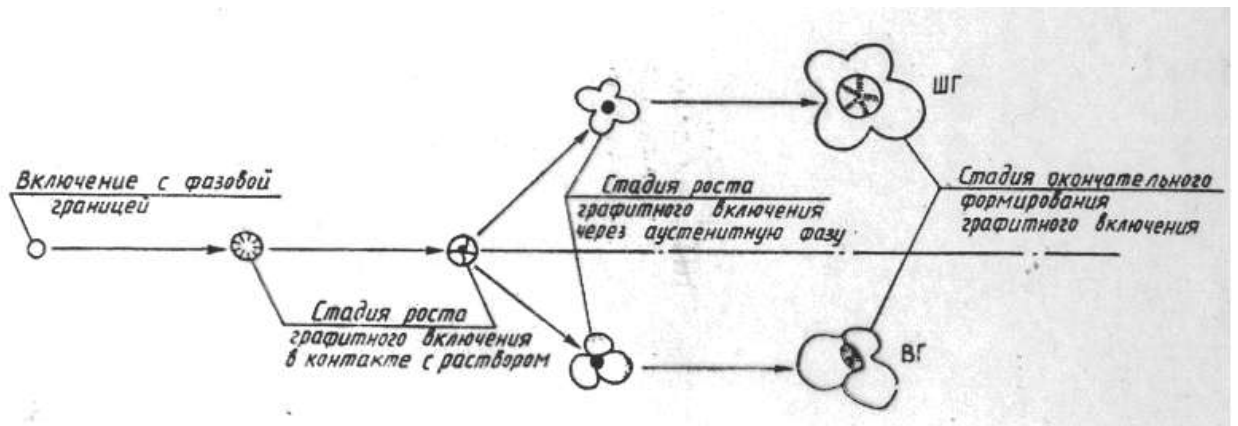


Рис. 1. Схема формирования графитных включений в чугунах.

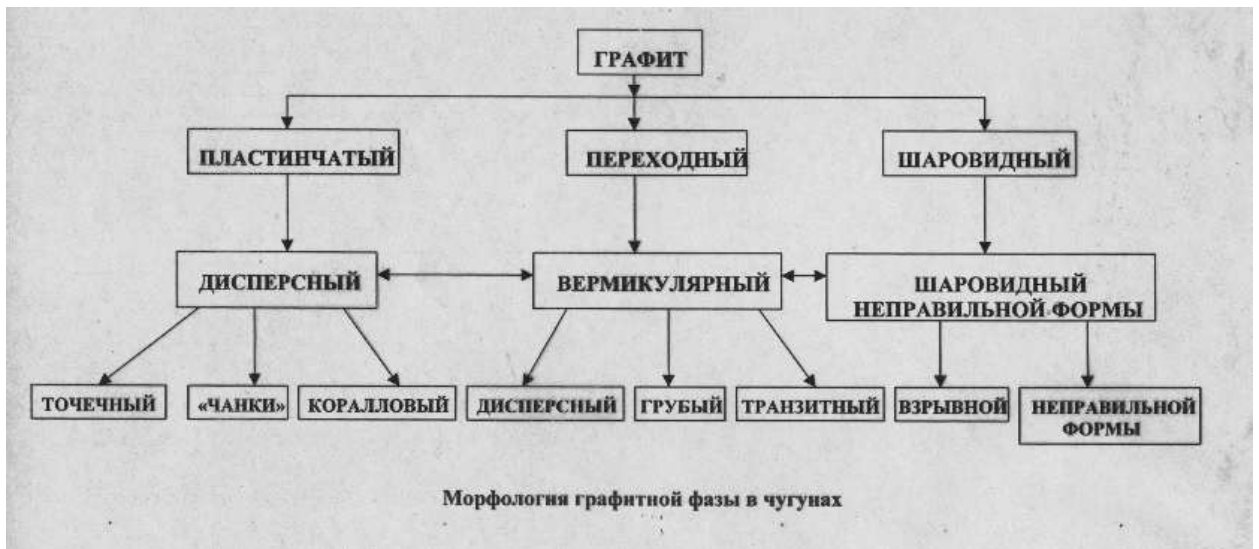


Рис. 2. Морфология графитной фазы в чугунах.

### Сравнительные механические свойства чугунов с различной формой графита

Физико-механические свойства	СЧ	ЧВГ	ЧШГ
Предел прочности при растяжении, $\sigma_B$ , МПа	100-400	300-500	350-900
Предел текучести $\sigma_T$ , МПа	-	250-400	250-600
Относительное удлинение $\delta$ , %	1,5	1,5-8,0	3-25
Ударная вязкость КС, КДж/см <sup>2</sup>	5	30	10-200
Твердость НВ	140-300	140-240	120-350
Коэффициент качества $\sigma_B$ /НВ	0,8-1,8	1,9-2,7	2,7-3,1
Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	7000-7500	7000-7200	7100-7300
Теплопроводность, Вт/(см <sup>2</sup> -К)	0,46-0,59	0,38-0,50	0,25-0,38
Объемная усадка, %	1-3	1-5	7-10
Линейная усадка, %	1,0-1,2	0,9-1,1	0,7-1,0
Предусадочное расширение, %	0,005-0,25	0,3-0,6	0,6-1,0

Рис. 3. Сравнительные механические свойства чугунов с различной формой графита.

### Механические свойства ЧВГ с различной металлической матрицей

Структура матрицы	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость НВ
Ферритная (литое состояние)	360-410	5,0-7,0	150-160
Ферритная (отжиг)	360-410	3,0-4,0	150-170
Перлитно-ферритная (литое)	450-500	2,0-3,0	170-200
Перлитная (нормализация)	530-580	1,5	300
Бейнитная (изотермическая закалка)	740-790	2,0	400

### Физические свойства чугунов с различной формой графита

Свойства материала	Чугун		
	ЧПГ	ЧВГ	ЧШГ
Теплопроводность $\lambda$ , Вт/мК	45,9-58,5	37,7-50,2	21,1-37,6
Температуропроводность, $\alpha$ , $10^6$ м <sup>2</sup> /с	16,8	14,7	12,2
Коэффициент термического расширения	$(10-12) \cdot 10^6$	$(12-12) \cdot 10^6$	$(9-12) \cdot 10^6$
Электросопротивление R, МкОм/м	0,45-1,2	0,7-0,8	0,5-0,7

Рис. 4. Сравнительные физико-механические свойства чугунов.

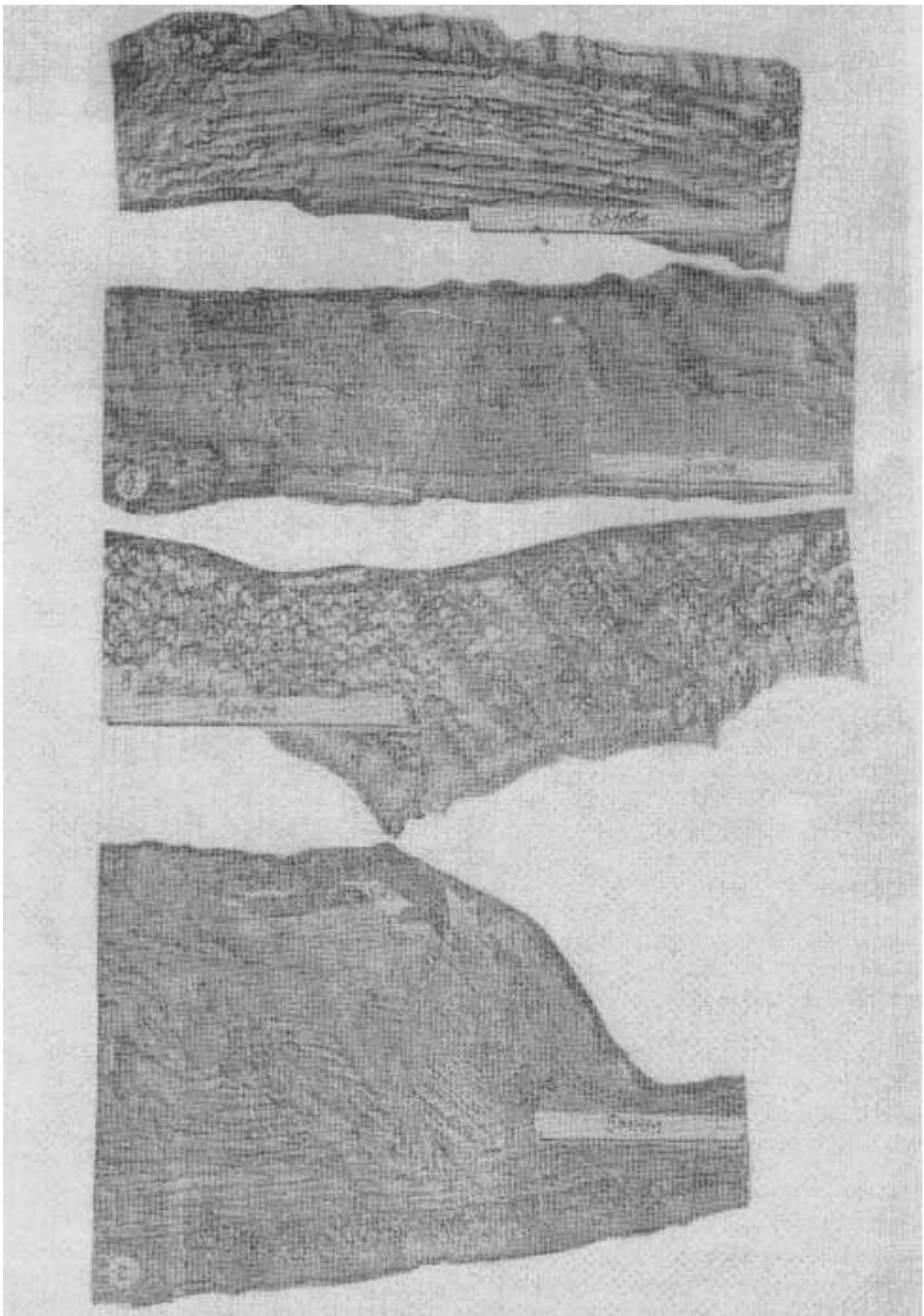


Рис. 5. Строение ионотравленных срезов пластинчатого графита.



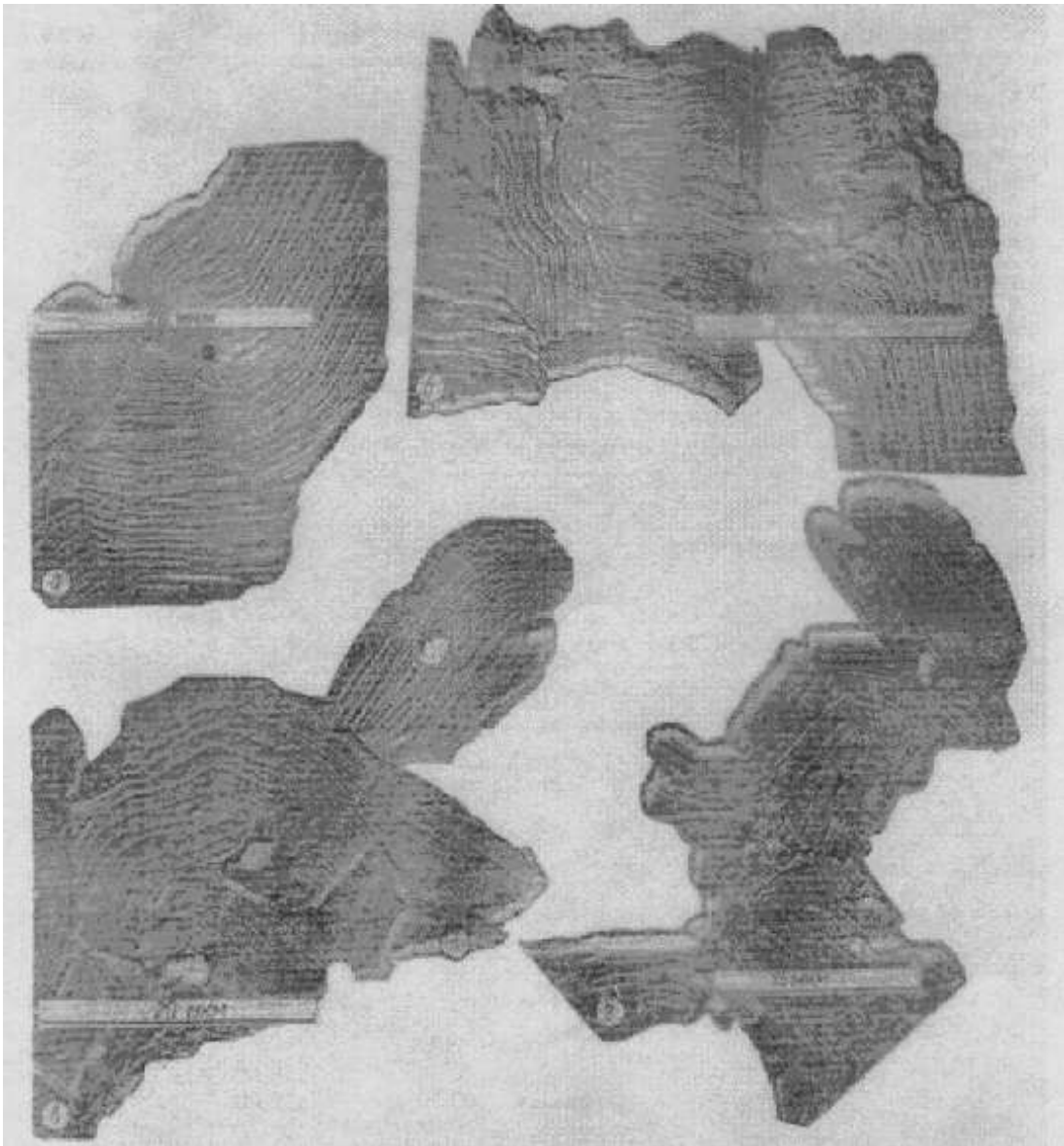


Рис. 6.Строение ионотравленных срезов вермикулярного графита.

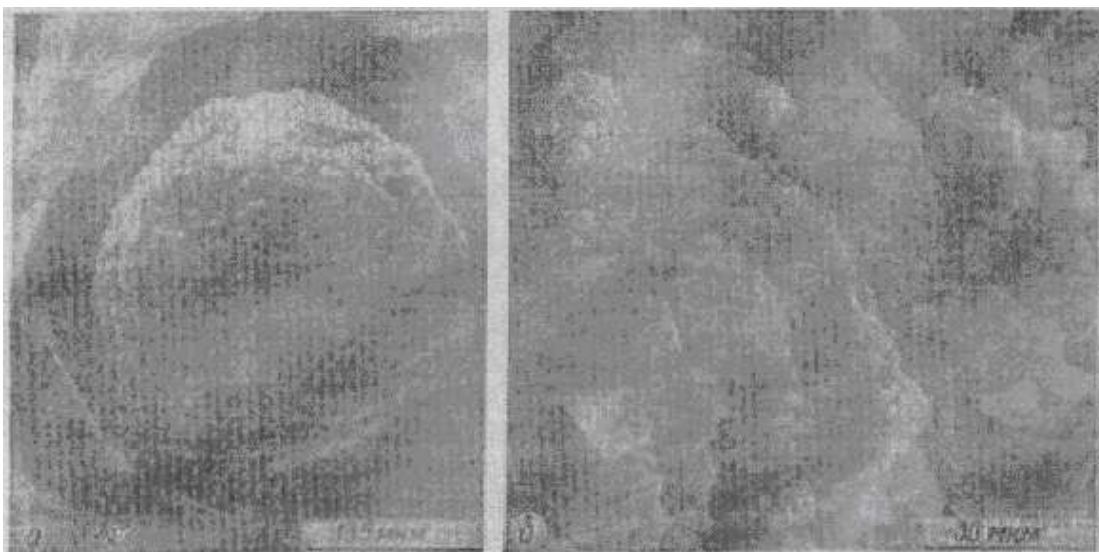


Рис. 7. Включения шаровидного графита в металлической матрице.

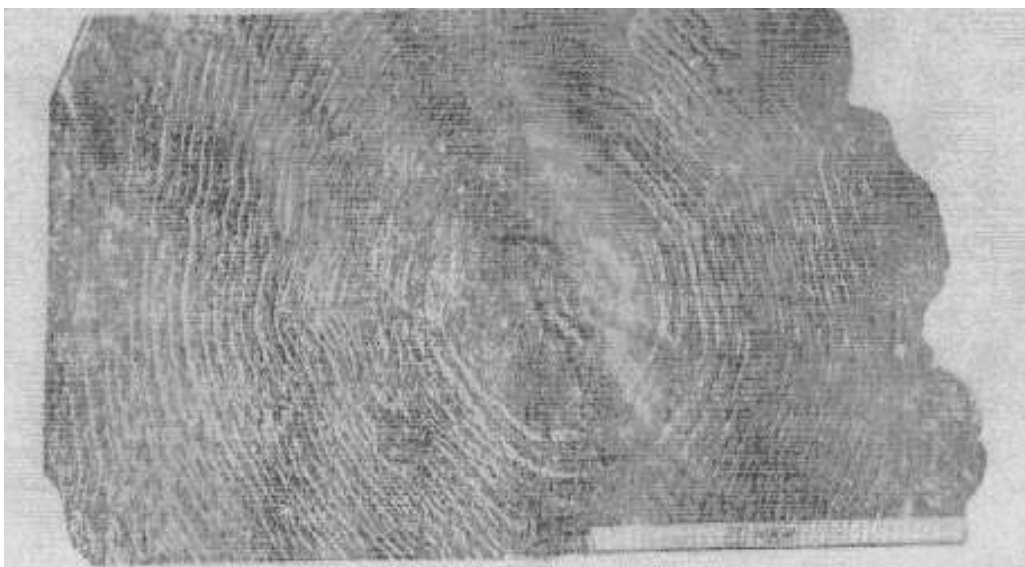


Рис. 8. Структура ионотравленного среза шаровидного графита.

### Литература

1. Худокормов Д. Н. «Роль примесей в процессе графитизации чугунов». «Наука и техника» г. Минск, 1968г. 154 стр.;
2. «Справочник по чугуночному литью». Под ред. Н. Г. Гиршовича. «Машиностроение» г. Ленинград, 1978 г. 758 стр.;
3. Гуляев Б. Б. «Литейные процессы». «Машиностроение» г. Ленинград, 1960 г.;
4. Витязь П. А., Свидуневич Н. А. «Основы нанотехнологий и наноматериалов». «Вышэйшая школа» г. Минск, 2010г., 302 стр.;
5. Суздаев И. П. «Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов». «КомКнига» г. Москва, 2006 г, 592 стр.
6. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Nature., 1990, vol 318, p.354.
7. Худокормов Д. Н. Галушко А. М. «Возможный механизм сферолитной кристаллизации графита» г. Москва. «Известия высших учебных заведений. Черная металлургия» №11, 1988г. стр. 119-124.
8. Эллиот Р. «Управление эвтектическим затвердеванием». «Металлургия» г. Москва, 1987г. 352 стр.
9. Галушко А. М., Королев С. П., Королев М. С., Панфилов Э. В. «Механизм формоизменения графита в чугунах и кремния в силуминах». г. Москва «Литейное производство» №1, 2010 г., стр. 2-6.
10. Королев С. П. «Стабилизация технологического процесса получения чугуна с вермикулярным графитом на основе совершенствования

методов внепечной обработки». Автореферат диссертации. Минск, 1993г.

11. Захарченко Э. В., Левченко Ю. Н., Горенко В. Г., Вареник П. А. «Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом». «Навукова думка» г. Киев, 1986г., 248 стр.
12. Королев С. П., Панфилов Э. В. «Чугун с вермикулярным графитом – конструкционный материал современного машиностроения», г. Минск, «Литье и Metallургия» №2, 2006г.