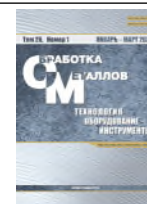




Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Исследование влияния комбинированного модификатора из отходов кремниевого производства на свойства серых чугунов

Антонина Карлина^{1, a, *}, Виктор Кондратьев^{2, b}, Иван Сысоев^{3, c}, Александр Колосов^{4, d},
Марина Константинова^{3, e}, Елена Гусева^{3, f}

- ¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Ярославское шоссе, 26, г. Москва, 129337, Россия
² Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского, стр. 1А, г. Иркутск, 664033, Россия
³ Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, г. Иркутск, 664074, Россия
⁴ АО «ЕвроСибЭнерго», ул. Рабочая, д. 22, г. Иркутск, 664007, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0003-3287-3298>,  karlinat@mail.com; ^b  <https://orcid.org/0000-0002-7437-2291>,  imz@mail.ru;
^c  <https://orcid.org/0000-0002-8561-5383>,  iwansys@mail.ru; ^d  <https://orcid.org/0000-0002-2330-1813>,  akolosov.irk@gmail.com;
^e  <https://orcid.org/0000-0002-8533-0214>,  mavikonst@mail.ru; ^f  <https://orcid.org/0000-0002-8719-7728>,  el.guseva@rambler.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.7.044

История статьи:

Поступила: 12 декабря 2023
Рецензирование: 10 января 2024
Принята к печати: 22 января 2024
Доступно онлайн: 15 марта 2024

Ключевые слова:

Модификаторы
Серый чугун
Наноструктуры
Диоксид кремния
Морфология
Оксиды
Кристаллизация
Пластинчатый
Уплотненный
Вермикулярный графит

АННОТАЦИЯ

Введение. При металлургическом производстве кремния образуются отходы, которые скапливаются в отвалах, нанося вред окружающей среде. Утилизация и переработка твердых отходов кремниевого производства особенно важны, так как они содержат особые химические соединения (диоксид кремния, карбид кремния, углеродные нанотрубки), которые возможно использовать в других отраслях промышленности, что принесет большую экономическую ценность. Учитывая возможности по извлечению этих полезных компонентов из отходов кремниевого производства, необходимо довести технологии их переработки до стадии широкого практического применения. Поэтому разработка специальной технологии переработки отходов с получением полезного продукта в виде композиции диоксида и карбида кремния остается актуальной проблемой. **Цель работы:** исследование формирования морфологической формы графита при введении наномодификаторов из отходов кремниевого производства. В работе исследованы образцы серого чугуна после модифицирования комбинированным модификатором, полученным из отходов кремниевого производства. **Методами исследования** являются механические испытания на статистическое растяжение, анализ химического состава и металлографические исследования. **Результаты и обсуждение.** Выявлено повышение механических свойств серого чугуна на 30–50 % после модифицирования комбинированным модификатором по сравнению с образцами-свидетелями. Морфология графита – важный параметр, влияющий на свойства чугуна. Установлено, что в процессе модифицирования изменяется морфология графита с пластинчатой на вермикулярную. Образцы серого чугуна с вермикулярной формой графита имеют высокие значения прочности по сравнению с образцами из серого чугуна с пластинчатой формой графита. Представленные результаты подтверждают перспективность развиваемого подхода, направленного на получение новых классов модификаторов и изделий из серого чугуна с высоким комплексом механических свойств.

Для цитирования: Исследование влияния комбинированного модификатора из отходов кремниевого производства на свойства серых чугунов / А.И. Карлина, В.В. Кондратьев, И.А. Сысоев, А.Д. Колосов, М.В. Константинова, Е.А. Гусева // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2024. – Т. 26, № 1. – С. 194–211. – DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.1-194-211.

Введение

Большое количество отходов образуется во время работы металлургических заводов по всему миру. Как правило, эти твердые отходы ча-

стично перерабатываются, однако значительное их количество остается, нанося ущерб окружающей среде. Во всех технологических процессах изготовления металлического кремния происходят потери материала разной степени и качества. В России на заводах по производству кремния в отвалах осталось значительное количество не переработанных металлургических шлаков [1, 2]. Для хранения этих твердых отходов требуются многие квадратные километры земли.

*Адрес для переписки

Карлина Антонина Игоревна, к.т.н., научный сотрудник
Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет,
Ярославское шоссе, 26,
129337, г. Москва, Россия
Тел.: +7 950 120-19-50, e-mail: karlinat@mail.ru

Отходы собираются в виде влажных или сухих порошков [1–7]. По оценкам [1, 2, 6, 7] при производстве металлического кремния ежегодно образуется более 100 000 тонн отходов [7]. Несмотря на значительные усилия по снижению их вредного воздействия на окружающую среду, не существует возможности предотвратить загрязнение почвы и подземных вод. В настоящее время в РФ проводятся работы по использованию промышленных отходов в качестве модифицирующих добавок в различных отраслях, например в строительстве [4–6] и металлургии [1, 2, 7].

Модификация является одной из наиболее важных металлургических обработок, применяемых к расплавленному чугуна непосредственно перед отливкой, чтобы способствовать его затвердеванию без чрезмерного эвтектического переохлаждения, которое приводит к образованию карбидов обычно с нежелательной морфологией графита. Серый чугун (пластинчатый графит) продолжает оставаться наиболее производимым металлическим материалом в мировой литейной промышленности, несмотря на то что темпы его производства снизились из-за его замены более производительными ковкими чугунами или сплавами на основе алюминия с уменьшенным весом.

Хорошо известно [8–21], что на кристаллизацию графита существенное влияние оказывает наличие расплавленных примесей в расплаве, в котором он растет, даже когда количество этих второстепенных элементов менее 0,1 %. Они могут оказывать положительное влияние, способствуя зародышеобразованию и сфероидизации, или отрицательное, вызывая перерождение графита. Основным источником этих элементов являются шихтовые материалы, такие как сталевой лом, чугун и возврат чугуна. Трехстадийная модель зарождения пластинчатого графита в серых чугунах была предложена в 2000 году с образованием оксида-сульфида-графита [8–14]. Большая серия исследовательских программ определила следующую модель [8–21]:

1) в расплаве образуются небольшие оксидные участки (0,1–3 мкм, обычно менее 2 мкм);

2) на этих микровключениях зарождаются сложные соединения $(\text{Mn}, \text{X})\text{S}$ (от 1 до 10 мкм, обычно менее 5 мкм), где $\text{X} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{P}, \text{Ti}, \text{La}, \text{Ce}$ и др.;

3) графит зарождается на сторонах соединений $(\text{Mn}, \text{X})\text{S}$ из-за низкого кристаллографического несоответствия графиту [8, 9].

Роль сложных сульфидов $(\text{Mn}, \text{X})\text{S}$ в образовании графита в серых чугунах подтверждается и другими представительными исследовательскими работами [10–15]. Недавно [16, 17] было обнаружено, что кислород в основном присутствует в первом микросоединении, которое видно как ядро частицы $(\text{Mn}, \text{X})\text{S}$ и во всяком случае также на границе раздела сульфид-графит, сформированном в тонкий (наноразмерный) слой и включающем в себя $\text{O}, \text{Si}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}$ и Mg . Предполагается, что наличие этого слоя на основе оксида увеличивает способность соединений $(\text{Mn}, \text{X})\text{S}$ образовывать зародыши графита из-за их лучшей кристаллографической совместимости: это иллюстрируется использованием гексагональной системы по сравнению с кубической системой для сульфида и низким несоответствием, выявленным для грани (0001) графита. Чем меньше несоответствие двух веществ (δ), тем сильнее потенциал зародышеобразования между ними: наибольшая способность к зародышеобразованию достигается при $\delta < 6\%$ ($\text{LaS}, \text{CeS}, \text{SrMnS}$), средняя способность к зародышеобразованию – при δ от 6 до 12 % (BaS, CaS), а слабая зародышеобразующая способность обнаруживается при $\delta > 12\%$ (MnS, MgS) [18, 19]. Результаты исследований морфологических особенностей графита приводят к корректировке национальных стандартов [22–25].

В работах [1, 2, 7] показана возможность использования отходов кремниевого производства в качестве модификаторов при производстве чугуна. Были разработаны два модификатора [7], полученные после флотационной переработки отходов в виде диоксида кремния и нанотрубок [1, 7]. Использование модификаторов, полученных из отходов кремниевого производства, не только улучшает механические свойства серого чугуна, но и влияет на морфологию графита [26–34]. Морфология графита – очень важный параметр, влияющий на свойства чугуна. Морфология графита при комнатной температуре в литых сплавах Fe-C-Si в основном является результатом зарождения из жидкого расплава и роста кристаллов графита с последующим диффузионным ростом углерода в твердом состоянии. Химическая сложность расплавов железа и временный

характер зародышеобразования и локальной сегрегации, обусловленный химическим составом сплава, обработкой расплава и условиями литья, являются основными определяющими факторами. Взаимодействие между этими переменными может привести к появлению большого разнообразия форм графита, включая пластинчатую/чешуйчатую (LG), уплотненную/вермикулярную (CG), сфероидальную/узловатую (SG) и другие формы графита (TG) [9, 10, 14, 15, 26–29], а также некоторые вырожденные морфологии, такие как остроконечный, взорванный или массивный графит (CHG).

Несмотря на то что чугун с шаровидным графитом был открыт в конце 1930-х годов [8–12], механизм изменения формы графита остается невыясненным [8–21, 26–30]. Чугун с уплотненным графитом (CG) – это новый инженерный материал, содержащий графит червеобразной (вермикулярной) формы с закругленными краями в феррито-перлитной матрице. В иностранной литературе встречаются названия «уплотненный», «вермикулярный», «червеобразный» [22, 23, 25]. В отечественной литературе используется термин «вермикулярный» [24]. Промежуточная морфология графита (CG) обеспечила выгодное сочетание механических свойств ковкого чугуна и физических свойств серого чугуна.

Цель настоящей работы: выявление формирования морфологической формы графита при введении комбинированного модификатора из отходов кремниевого производства. Для достижения этой цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) провести исследования по оценке модифицирующего влияния комбинированного модификатора, полученного из отходов кремниевого производства, при выплавке серых чугунов;
- 2) определить влияние комбинированного модификатора на зарождение вермикулярного графита;
- 3) провести анализ эффектов сжатия/расширения в процессе кристаллизации чугуна при применении комбинированного модификатора.

Методика эксперимента

Экспериментальный чугун (типа СЧ15) выплавляли в электроиндукционной печи (15 кг, 8000 Гц) с использованием чугунного лома,

FeSi и углеродистого материала. Нагретый до 1500 °С и выдержанный в печи 5 мин расплав выпускали в разливочный ковш при температуре 1480 °С и заливали в песчаную форму из фурановой смолы при температуре 1470 °С. Были изготовлены цилиндрические прутки диаметром 30 мм и высотой 100 мм. На дно полости формы добавляли комбинированный модификатор на основе диоксида и карбида кремния (добавка от 0,5 до 1,5 масс.%, размер зерна менее 1,0 мм). Исследования включали в себя определение химического состава чугуна, определение твердости образцов по методу Бринелля, испытание образцов на растяжение, исследование макро- и микроструктуры серого чугуна. Комбинированный модификатор получали из отходов пыли циклонов путем флотационной обработки [1, 7, 32, 33]. Внешний вид модификатора показан на рис. 1, а состав кристаллической фазы – в табл. 1 и на рис. 2. Компактирование модификатора осуществляли из полученных механических смесей либо таблетированием с использованием пресса, либо получали продукт, глобулированный вручную с использованием парафина.

При анализе фактора формы выпуклости первоначально определяется разница между реальным и выпуклым периметром частиц графита и затем полученное значение делится на отношение квадратного корня из выпуклого периметра к реальному периметру измеряемой частицы. Коэффициент формы округлости обычно используется для определения различных морфологий графита в чугуне, от пластинчатого до вермикулярного и шаровидного графита, включая различные подклассы для каждого типа графита. Коэффициент формы округлости графита (RSF) считается (согласно международному стандарту ISO 945-4:2019) характеристикой репрезентативной морфологии графита в чугунах. Международный стандарт ISO 16112:2017 «Чугун с уплотненным (вермикулярным) графитом. Классификация» [25] определяет некоторые морфологии графита, которые могут присутствовать в этом типе чугуна. В данном стандарте с помощью RSF шаровидный графит (ISO форма VI) определялся с использованием $RSF = 0,625–1,0$, с промежуточными формами графита (ISO формы IV и V) с $RSF = 0,525–0,625$ и вермикулярным графитом (ISO форма III) с $RSF < 0,525$. В нашем случае коэффициент формы округлости графита (RSF) находился в диапазоне 0,425–0,519.

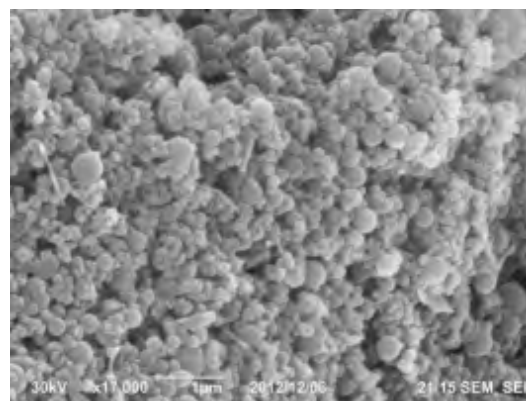
*a**б*

Рис. 1. Внешний вид комбинированного модификатора, выделенного из отходов кремниевого производства (*a*); электронное фото структуры (*б*)

Fig. 1. The appearance of the combined modifier: formed out of silicon production waste (*a*); electronic photography of the structure (*б*)

Таблица 1

Table 1

**Состав кристаллической фазы комбинированного модификатора
по результатам XRD**

The composition of the crystal phase of the combined modifier according to XRD results

№	Фаза / Phase	Содержание, % / Content, %
1	SiO ₂ (кварц)	50
2	SiC (муассанит)	35
3	SiO ₂ (кристобалит)	10
4	C (графит)	5

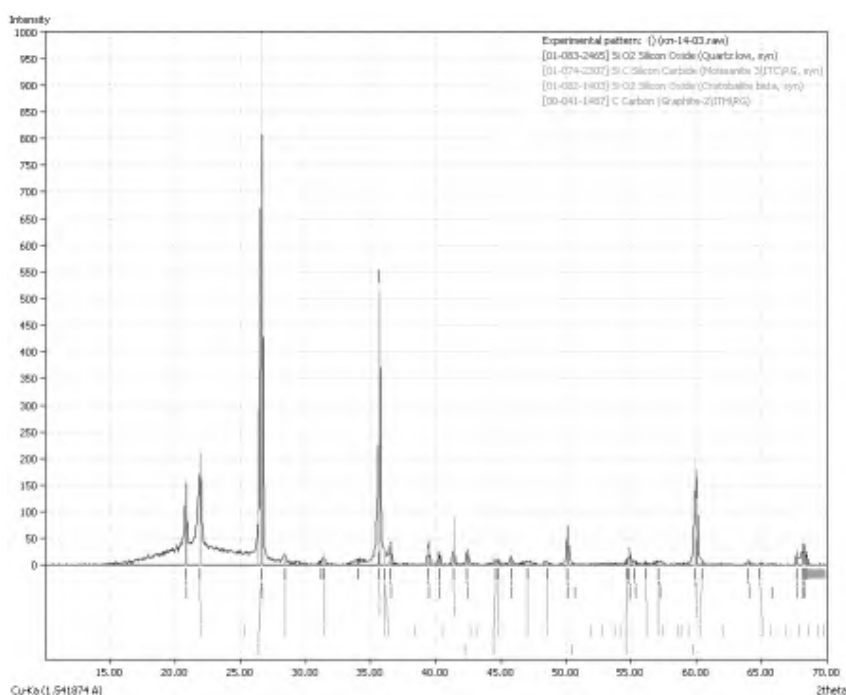


Рис. 2. Дифрактограмма комбинированного модификатора

Fig. 2. Diffraction pattern of the combined modifier

Результаты и их обсуждение

Химический состав образцов-свидетелей серого чугуна и образцов с модификацией представлен в табл. 2. Видно, что использование модификатора не вносит существенного изменения в химический состав серого чугуна, за исключением небольшого увеличения кремния на 0,1 %.

Известно, что для серого чугуна основными показателями механических свойств являются минимальное значение временного сопротивления разрыву и твердость. В табл. 3 представлены результаты механических испытаний чугуна-свидетеля и образцов после модифицирования. Видно, что при одном и том же химическом составе использование модификатора повышает механические свойства отливки.

Исследование макро- и микроструктуры серого чугуна проводили по ГОСТ 3443–87 с использованием оптической и электронной микро-

скопии, что позволило выявить особенность влияния модификаторов. На рис. 3, 4 приведены результаты оптической и электронной микроскопии. Обычно эвтектическая единица затвердевания представлена аустенитом и графитом пластинчатой формы (рис. 3). Во всех случаях наблюдается преимущественно пластинчатая структура графита типа Гф1 согласно ГОСТ 3443–87. Практика литейного производства может влиять на зарождение и рост графитовых пластинок, так что размер и тип улучшают механические свойства. Количество и размер графита, морфология и распределение графитовых пластинок имеют решающее значение для определения механического поведения [26–34]. Пластинчатый графит типа Гф1 в наших исследованиях имеет случайную ориентацию. Как показано на рис. 2, б, морфологию вермикулярного графита типа Гф5 наблюдали с помощью оптической и электронной микроскопии.

Таблица 2

Table 2

Химический состав чугуна экспериментальных плавов 1 и 2 (масс.%)
Chemical composition of cast iron of experimental smelters No. 1 and 2 (wt%)

Элемент / Element	Углерод / Carbon	Кремний / Silicon	Марганец / Manganese	Фосфор / Phosphorus	Сера / Sulfur	Хром / Chrome	Никель / Nickel
Плавка без модификатора	3,55	2,10	0,6	0,086	0,052	0,05	0,06
Плавка с модификатором	3,49	2,51	0,5	0,098	0,055	0,01	0,06
Чугун марки СЧ15 (ГОСТ 1412–85)	3,5–3,7	2,0–2,4	0,5–0,8	≤ 0,2	≤ 0,15	–	–

Таблица 3

Table 3

Результаты испытаний комбинированного модификатора из отходов кремниевого производства
Test results of a combined modifier from silicon production waste

Образец / Sample	Расход модификатора, масс.% / Modifier consumption, wt%	Твердость, HB / Hardness, HB	σ_B , МПа / σ_B , МПа	Соответствие чугуна марки / Compliance with cast iron grade
Исходный	–	195, 201, 193	139, 143, 147	СЧ10, СЧ15
№ 1	0,5	196. 200, 198	155, 151, 149	СЧ10, СЧ15
№ 2	1	205, 208, 209	165, 174, 177	СЧ20
№ 4	1,5	255, 260, 258	305, 310, 312	СЧ30

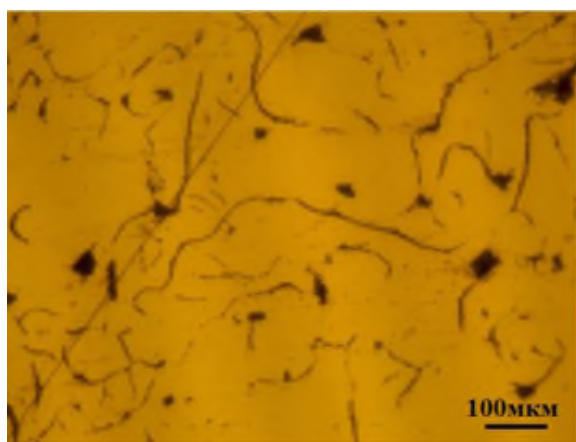
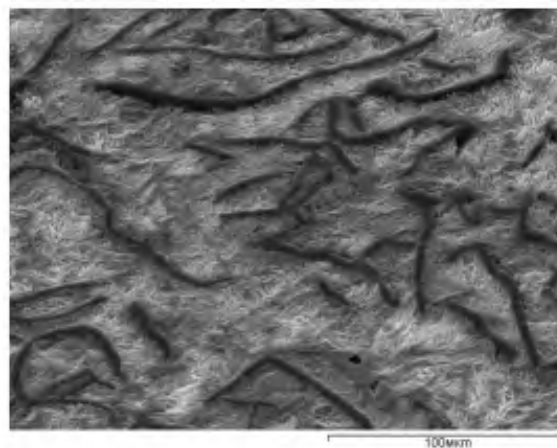
*a**б*

Рис. 3. Пластинчатая прямолинейная форма графита поверхности образцов не модифицированного чугуна:

оптическая (*a*) и электронная (*б*) микроскопия пластинчатой прямолинейной формы графита поверхности образцов чугуна не модифицированного

Fig. 3. Lamellar rectilinear form of graphite on the surface of unmodified cast iron specimens: optical (*a*) and electron (*б*) microscopy

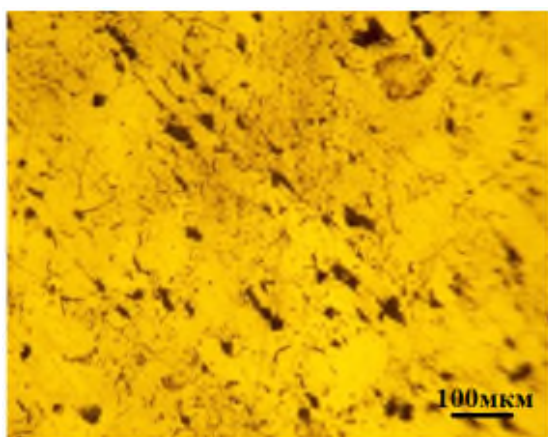
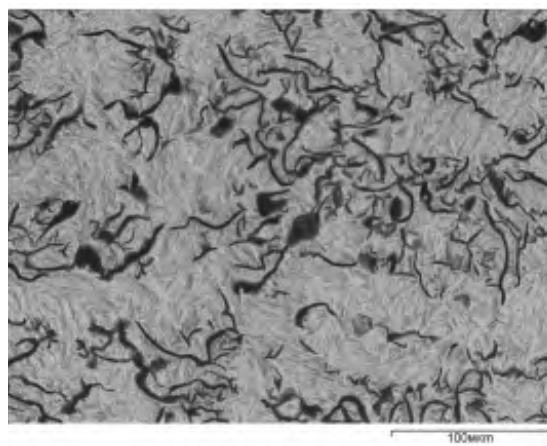
*a**б*

Рис. 4. Вермикулярная форма графита поверхности образцов чугуна после модификации: оптическая (*a*) и электронная (*б*) микроскопия

Fig. 4. The vermicular graphite shape of the surface of cast iron specimens after modification: optical (*a*) and electron (*б*) microscopy

В поле зрения рис. 4 видно большое количество вермикулярного графита с неравномерным распределением. Концы вермикулярного графита относительно гладкие, имеют круглую и тупую форму, а внешний край имеет волнистую, неровную форму. Очевидно, что графитовые структуры утончены и дисперсны. Вермикулярный графит составляет примерно 50 % объема, и во всем поле зрения можно увидеть несколько других графитовых фаз. Вермикулярный графит

внутри эвтектического кластера (рис. 4, *б*) представляет собой сплошную структуру с полусферическим концом. Концы вермикулярного графита между кластерами эвтектики не вложены друг в друга и представляют собой полноценные и независимые частицы эвтектического кластера.

На рис. 4, *б* показаны металлографические фотографии сердцевинки отливки серого чугуна. Морфология графита представляет собой

мелкий вермикулярный графит длиной около 100–200 мкм и лишь небольшое количество сферического графита. Согласно требованиям нормативных документов необходимо провести расчет каждой морфологии графита по сечению образца. Процент вермикулярного графита на поверхности и в сердцевине отливки составляет 93 и 51 % соответственно. Матричная структура отливки перлитная, вокруг графита выделяется небольшое количество феррита. Было обнаружено, что в матрице существует графит особой формы в дополнение к вермикулярному графиту и сферическому графиту, как показано на рис. 4, б. Этот вид морфологии графита представлен в виде сферического графита с небольшим хвостиком, который в работе [18] был назван графитом-головастиком (искаженным графитом). Большая часть искаженной графитовой головки имеет неправильную сферическую форму диаметром около 20–50 мкм и длину хвоста около 30–120 мкм. Интересно, что графитовый хвост на некоторых участках отделяется от материнского тела сферического графита. Морфология искаженного графита находится между сфероидальным графитом и вермикулярным графитом, который еще не полностью развит.

При анализе результатов (табл. 2, 3) видно, что комбинированный модификатор демонстрирует хорошие модифицирующие свойства. В модифицированных образцах зафиксированы более высокие механические свойства по сравнению с образцом-свидетелем. Ранее в работах [7, 32, 33] мы сравнивали модификаторы, состоящие из диоксида кремния со стандартным модификатором ФС75, и показали увеличение положительного воздействия на структуру и свойства. Из теории и практики литейного производства известно, что эффективность модифицирования при выплавке серых чугунов проверяется при обработке чугуна с низким углеродным эквивалентом. В данном исследовании показано, что комбинированный модификатор положительно влияет на механические свойства серого чугуна.

На образцах без модификации (рис. 3) мы видим, что графит имеет морфологическую форму в виде пластин. Вермикулярный графит (рис. 4) представляет собой переходную форму между пластинчатым графитом и сферическим графитом [8–19], а его коэффициент округлости (RSF)

составляет от 0,3 до 0,6. Коэффициент округлости рассчитывали согласно формулам из [23, 25]. Морфология графита играет важную роль в механических свойствах серых чугунов. Согласно теории кристаллизации чугуна конечная форма графита неконтролируема на стадии зарождения и зависит от стадии роста. Различия в морфологии графита обусловлены разной скоростью роста во всех направлениях. Направление роста зависит главным образом от химического состава [17–21]. Различия в характере роста пластинчатого, сферического и вермикулярного графита зависят главным образом от исключения селективной адсорбции поверхностно-активных атомов на поверхности графита [18]. Во время роста эвтектического кластера соединения с низкой температурой плавления и низким содержанием, такие как сера и фосфор, обычно отбрасываются к границам зерен, и аустенит не окружает вермикулярный графит в процессе роста. По мере затвердевания графит способен менять направление своего роста на границе раздела твердое тело – жидкость.

В процессе затвердевания чугуна способ роста графита и конечная морфология зависят от термодинамических условий и химического состава расплавленного чугуна. Согласно работам [8–19, 26–39] механизм формирования морфологии графита в чугуне следующий. Когда расплавленное железо достаточно чистое и в нем отсутствуют поверхностно-активные элементы (O, S или другие примеси), основным направлением роста графита является нормаль базовой плоскости (0001) (направление *c*), и графит будет преимущественно развиваться через спиральный рост в сферическую форму, поскольку он может происходить с минимальной энергией активации [20, 21]. Однако в расплавленном железе неизбежно присутствуют поверхностно-активные элементы, такие как S и O, которые, как обнаружено [8–13], абсорбируются на границах раздела графит-железо и, вероятно, увеличивают переохлаждение, необходимое для роста, особенно на фасетной плоскости гексагональной формы решетки графита. В результате направление роста графита меняется на нормальное к плоскости грани (*a*-направление), и образуется пластинчатый графит [1, 15–18]. Поэтому при производстве чугуна с вермикулярным графитом обычно добавляют элементы (Mg, La, Ce

и др.), чтобы израсходовать поверхностно-активные элементы вокруг графита. В результате графит растет попеременно то в направлении *a*, то в направлении *c*, образуя вермикулярный графит [8–11]. В нашем случае соединения диоксида и карбида кремния выполняют такие же роли, что приводит к изменению морфологии графита в серых чугунах.

Важно отметить, что на протяжении десятилетий формы графита в чугуне оценивались путем сравнения микроскопических изображений со стилизованными эталонными изображениями с предпочтительным увеличением $100\times$ [23–25]. Два разных подхода к классификации графита были стандартизированы ISO и ASTM (рис. 5) и отечественным стандартом [24], которые различаются количеством, названием и изображенными примерами частиц графита (рис. 5). Тем не менее при анализе зарубежных и отечественных стандартов все подходы оценки субъективно изменяют форму графита от пластинчатой к узловатой с некоторыми более или менее вырожденными формами между ними.

Мы взяли из каждого стандарта требования к морфологии графита и совместили их в одном рисунке (рис. 5). Отечественный стандарт [24] содержит более 13 типов морфологии графита, которые обозначаются буквой Г с индексом.

Например [22–25], определенные EN ISO 945-1 формы VI ISO и V ISO можно считать аналогичными формам ASTM – I ASTM и II ASTM, хотя II ASTM представляет собой выпуклые частицы, тогда как форма V ISO кажется более звездообразной. Обе они содержат желаемые круглые частицы, а также менее круглые частицы, которые, вероятно, не повлияют на механические свойства. Формы IV ISO и III ASTM содержат частицы, которые являются обычными для ковкого чугуна, но представленные формы различны. Формы III ISO и IV ASTM представляют собой уплотненные частицы, которые желательны для чугуна с вермикулярным графитом и могут также встречаться в чугуне с шаровидным графитом. Форма II ISO представляет собой стилизованное изображение дегенерированных частиц графита, известных как остроконечный

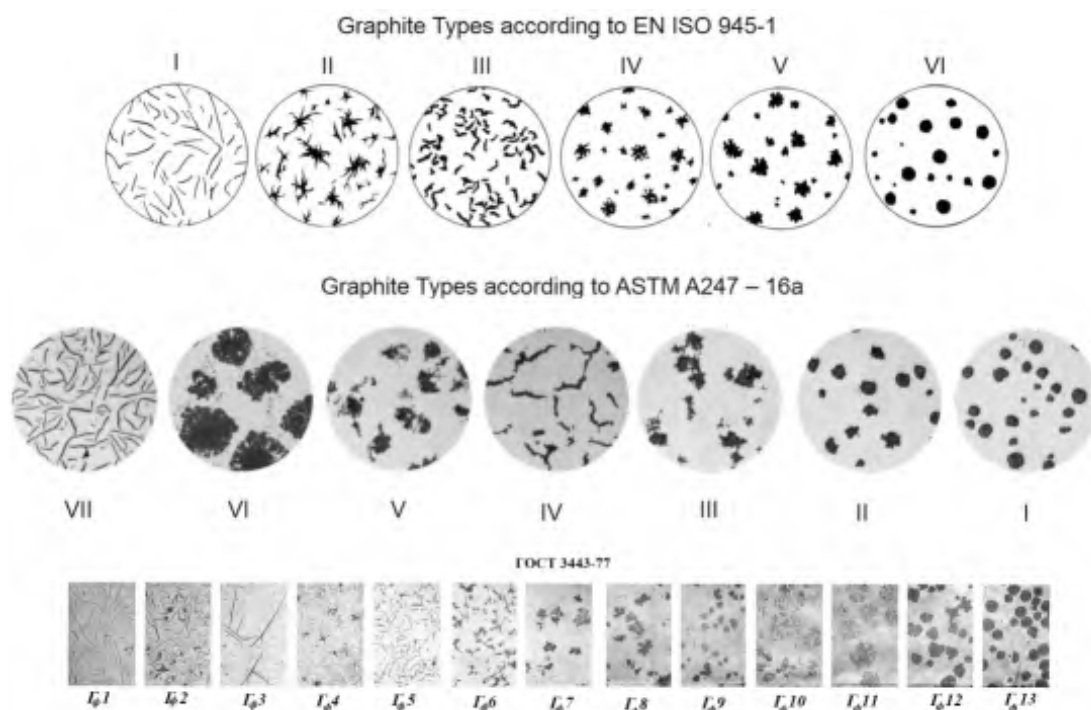


Рис. 5. Различные стандартные подходы к классификации графита. Верхний ряд: типы графита в соответствии с EN ISO 945-1; средний ряд: типы графита в соответствии с ASTM A247 – 16a. 9; нижний ряд: в соответствии с ГОСТ 3443–77

Fig. 5. Various standard approaches to graphite classification: upper row: graphite types in accordance with EN ISO 945-1, middle row: graphite types in accordance with ASTM A247 – 16a. 9; lower row: graphite types in accordance with GOST 3443–77

или межклеточный графит, который в основном образуется из-за микроэлементов. В отличие от своего стилистического изображения эта форма возникает не самостоятельно, а только в сочетании с шаровидным или пластинчатым графитом. Напротив, форма V ASTM представляет собой реальное микроскопическое изображение дегенерированного графита, внешний вид которого сильно отличается от II ISO. Хотя форма VI ASTM показывает пример взорванного графита, EN ISO 945-1 не дает справочных изображений для этих видов дегенерации графита. Формы ASTM A247 и EN ISO 945-1 представляют пластинчатый графит (I ISO и VII ASTM) одинаковым образом. Помимо стилистических изображений EN ISO 945-1 также содержит реальные микроскопические примеры форм I ISO и III ISO–VI ISO.

В ГОСТ 3443–87 пластинчатый графит представлен типами Г1–Г4, вермикулярный – Г5, Г6. Согласно требованиям ГОСТ 3443–87 в процессе анализа необходимо в случае ярко выраженной смешанной морфологии графита проводить ручной анализ каждой структурной составляющей (пластинчатой, вермикулярной, шаровидной), что сопряжено с высокой трудоемкостью анализа и субъективной интерпретацией результатов.

В работах [35–38] представлен новый подход к инструментальной оценке морфологических особенностей графита в процессе кристаллизации на основе термического анализа, совмещенного с оценкой расширения и сжатия при охлаждении. Механическая система расширения/сжатия использовалась для оценки начального расширения чугунов, обработанных магнием, которое было идентифицировано как основной фактор, влияющий на чувствительность к усадке чугунов с различной морфологией графита [36]. Было обнаружено (рис. 6) [39], что образование графита привело к важному событию в начале затвердевания, а именно к начальному расширению во всех чугунах, содержащих графит, из-за силы, создаваемой образованием различной морфологии графита и приложенной к стенке формы [35, 36]. Жидкое железо начинает охлаждаться и сжиматься сразу после заливки. Плотность жидкости увеличивается, а удельный объем уменьшается, что приводит к усадке жидкости. Эту усадку можно компенсировать стояками. Согласно работе [39] в железе

затвердевание затем начинается при температуре ликвидуса (TL) с образованием дендритов, которые растут внутрь от стенок чашки до начала эвтектического затвердевания (зона 1 на рис. 6). Дендритная усадка может продолжаться даже после начала затвердевания (TE_start), поскольку количество образующейся эвтектики вначале невелико (зона 2). Пока питающий канал открыт и проницаемость рыхлой дендритной области достаточно высока, усадка компенсируется потоком из стояков. После достижения максимального переохлаждения (TE_low) быстрое образование эвтектики смещает акцент затвердевания с преобладания дендритной усадки (зоны 1 и 2) на преобладание графитового расширения (зоны 3 и 4).

Расширение графита может продолжаться, а может и не продолжаться до конца затвердевания [39]. В зоне 3 достаточное расширение графита компенсирует сжатие жидкости и дендритов. В зоне 4, когда количество образовавшейся эвтектики и, следовательно, графита уменьшается, существует риск образования микроусадки (микропористости), поскольку расширение графита может стать недостаточным для компенсации усадки. В принципе, как LG-, так и SG-чугуны близки к эвтектическому составу и должны проявлять расширение во время затвердевания, следовательно, не должны быть склонны к образованию полостей или усадке пористости. Хотя это справедливо для серого чугуна, железо с шаровидным графитом обычного производства подвержено усадочной пористости.

Для чугуна с шаровидным графитом зона плавления намного больше, а ее проницаемость намного меньше, чем у чугуна с пластинчатым графитом. Это, по мнению [39], ограничивает подачу со стояка и снижает скорость охлаждения. Из-за ограниченного роста графита в конце затвердевания преобладает усадка аустенита, что вызывает уменьшение удельного объема и приводит к некомпенсированной усадке в последней зоне затвердевания. Этот эффект и значительное выделение газа из затвердевающей жидкости приводят к образованию пористости. Экспериментальные устройства для анализа линейного смещения (LDA) и термического анализа (ТА) использовались рядом исследователей [7–21] для измерения амплитуды эффекта расширения/сжатия, происходящих во время затвердевания

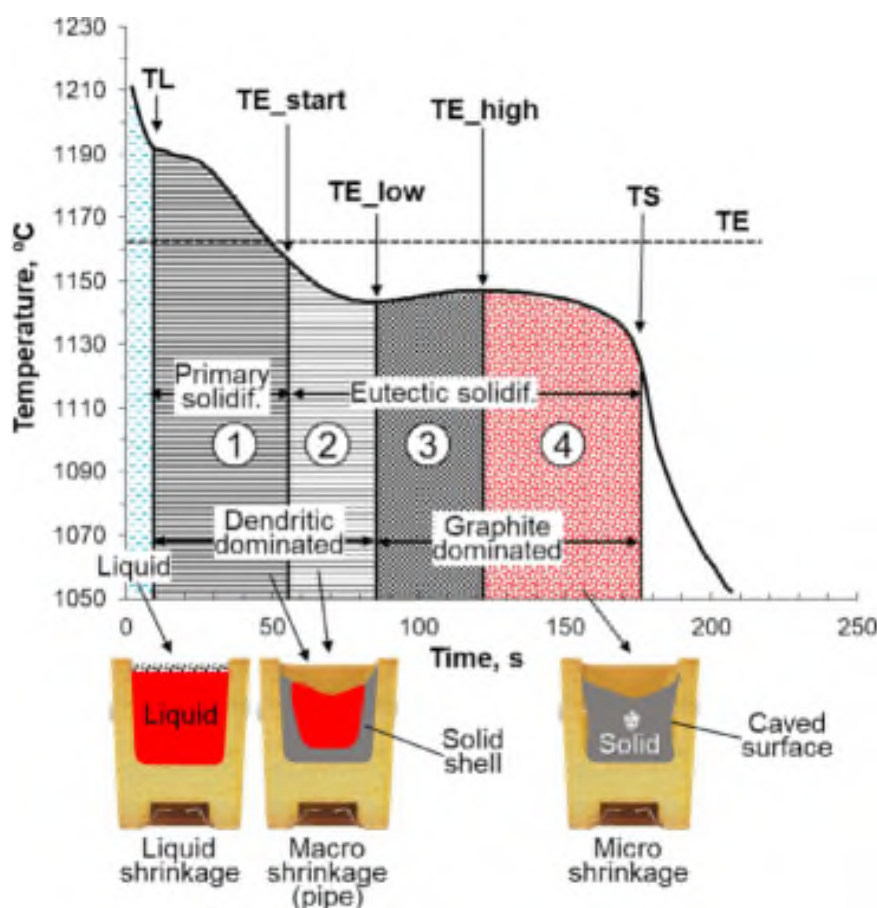


Рис. 6. Кривая охлаждения чугуна с характерными температурами, показывающими интервалы затвердевания первичной и эвтектической фаз и корреляцию с образованием усадочных дефектов [39]

Fig. 6. The cooling curve of pre-eutectic cast iron with characteristic temperatures showing the solidification intervals of the primary and eutectic phases and the correlation with the formation of shrinkage defects [39]

чугуна. Обширный обзор литературы по различным методам был предоставлен в работе [35].

Установка для термического анализа была ранее представлена нами в работе [7]. В дополнение к ней был разработан стенд, который включает в себя две параллельные формы для заливки образцов (размеры форм 30 и 200 мм, модуль охлаждения (0,72 см) и модуль регистрации информации). Высокоскоростной интерфейс одновременно записывает данные о температуре и линейном смещении. Результаты предварительных экспериментов показаны на рис. 7. Морфология графита оказывает заметное влияние на начальную величину расширения: она увеличивается от пластинчатого графита (LG) через вермикулярный графит (CG) до шаровидного графита (NG) соответственно. Таким же образом увеличивается и чувствительность к усадке, при этом очевидна связь между двумя параметрами –

начальным расширением и уровнем усадки. Эти эксперименты также продемонстрировали важность точной оценки событий сжатия/расширения и их связи с событиями кривой охлаждения соответственно.

Было идентифицировано несколько ключевых параметров, которые коррелируют с особым поведением наших модификаторов, поскольку они связаны с выделением графита и чувствительностью к усадке серого чугуна. Это следующие параметры: глубина эвтектического переохлаждения, рекалесценция и максимальная скорость рекалесценции, температура окончания затвердевания, максимальное начальное расширение и полный интеграл от первой производной кривой сжатия до конца предперлитного сжатия. Переохлаждение в конце затвердевания относительно температуры метастабильного (карбидного) равновесия и расширение внутри по-

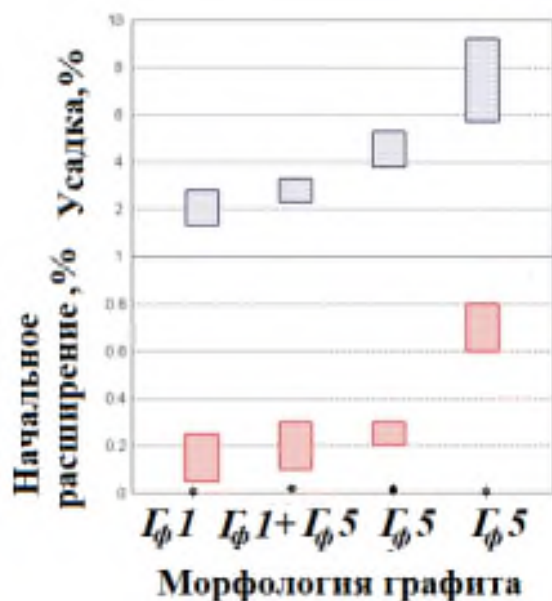


Рис. 7. Результаты по влиянию морфологии графита на начальное расширение (кривую сжатия) и тенденцию к усадке ($\Gamma_{\phi}1$ – пластинчатый, $\Gamma_{\phi}5$ – вермикулярный)

Fig. 7. The results of the study of the influence of graphite morphology on the initial expansion (compression curve) and the tendency to shrinkage ($\Gamma_{\phi}1$ – lamellar, $\Gamma_{\phi}5$ – vermicular)

следовательности затвердевания, по-видимому, оказывают сильное влияние [39] на склонность к макро- и микроусадке в ковком чугуна отливки.

В работе [34] утверждается, что в расплаве чугуна обычно содержатся двойные оксидные пленки (bifilms). Эти силикатные оксидные пленки обеспечивают подложку, на которой образуются оксисульфиды и зародыши графита. Наличием этих двойных силикатных пленок объясняют все многообразие морфологии графита.

Пластинчатый графит растет вдоль пленок, а шаровидный – при разрушении этих пленок (например, при добавке магния). В работах [10–17, 35–39] показано, что появление вермикулярной формы графита было связано не только с взаимодействием кремния с оксидом углерода, но также происходит за счет взаимодействия в данном случае монооксида кремния с зародышем графита. При понижении температуры металлического расплава снижается и поверхностная активность SiO [10–12], уменьшается его подвижность, и в месте образования он растворяется в графите, меняя его морфологию на вермикулярную [35–39].

В заключение отметим, что компоненты комбинированного модификатора (оксиды и карбиды кремния) не растворяются сразу при добавлении в расплав, их растворение происходит медленно, что дает эффект предварительной инокуляции, который медленно затухает и действует в течение нескольких часов [8, 12–15, 26, 28, 34–42]. В то же время поведение SiC перед модифицированием в расплавах серого чугуна недостаточно изучено, но утверждается [31, 41, 42], что во время растворения SiC в расплаве вокруг частиц SiC образуются кластеры графита в результате локального пересыщения расплава с Si и C. Эти графитовые кластеры, которые термодинамически метастабильны в течение определенного периода времени, играют важную роль в эффекте предварительного модифицирования SiC в расплаве и способствуют образованию графита и зародышеобразованию эвтектики. Растворение соединения FeSi также может привести к образованию кластеров графита, но из-за более высокой скорости растворения эти кластеры остаются стабильными только в течение коротких периодов времени. Следовательно, при растворении SiC образуется больше кластеров графита, которые сохраняются дольше, чем при растворении FeSi. Образование множества кластеров графита вокруг частиц SiC снижает содержание углерода в остальной части расплава, и поэтому зарождение аустенита происходит при более высоких температурах. Применение модификаторов из отходов кремниевого производства для достижения технологических свойств серых чугунов совместно с другими передовыми технологиями машиностроения и обработки металлов [43–50] позволит комплексно решать высокотехнологичные наукоемкие задачи.

Выводы

1. Проведенные исследования по оценке модифицирующего влияния комбинированного модификатора, полученного из отходов кремниевого производства, при выплавке серых чугунов показали их высокую эффективность по сравнению с классическими модификаторами. Установлено, что добавление комбинированного модификатора на основе оксида и карбида кремния SiC вместо стандартного модификато-



ра FeSi привело к увеличению предела прочности и твердости на 35–50 % за счет изменения морфологии графита с пластинчатой на вермикулярную.

2. Показано, что предлагаемый состав комбинированного модификатора индуцирует зарождение большого количества вермикулярного графита, а также увеличивает количество эвтектических ячеек и уменьшает склонность к образованию белого чугуна.

3. Показано, что анализ эффектов сжатия/расширения в процессе кристаллизации хорошо коррелирует с изменением параметров затвердевания в соответствии с характеристиками расплавленного чугуна, которые зависят от процедуры плавки, применяемых модификаторов, жесткости пресс-формы и термического поведения (параметров теплопередачи).

Список литературы

1. Evaluation of the effect of modifier composition with nanostructured additives on grey cast iron properties / V.V. Kondrat'ev, A.E. Balanovskii, N.A. Ivanov, V.A. Ershov, M.V. Korniyakov // *Metallurgist*. – 2014. – Vol. 58. – P. 377–387. – DOI: 10.1007/s11015-014-9919-x.

2. Исследования и разработка рецептуры наномодифицированного чугуна для ниппелей анодов алюминиевых электролизеров / В.В. Кондратьев, А.О. Мехнин, Н.А. Иванов, Ю.В. Богданов, В.А. Ершов // *Металлург*. – 2012. – № 1. – С. 69–71.

3. Новые технологические решения по переработке отходов кремниевого и алюминиевого производств / В.В. Кондратьев, Н.В. Немчинова, Н.А. Иванов, В.А. Ершов, И.А. Сысоев // *Металлург*. – 2013. – № 5. – С. 92–95.

4. Евсеев Н.В., Тютрин А.А., Пастухов М.П. Гранулирование пылевых отходов кремниевого производства для возврата в технологический процесс // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 805–815. – DOI: 10.21285/1814-3520-2019-4-805-815.

5. Бабков В.В., Габитов А.И., Сахибгареев Р.Р. Аморфный микрокремнезем в процессах структурообразования и упрочнения цементного камня // *Башкирский химический журнал*. – 2007. – Т. 17, № 3. – С. 206–210.

6. AlTawaiha H., Alhomaidat F., Eljufout T. A review of the effect of nano-silica on the mechanical and durability properties of cementitious composites // *Infrastructures*. – 2023. – Vol. 8 (9). – P. 132. – DOI: 10.3390/infrastructures8090132.

7. Карлина А.И. Технология переработки пыли газоочистки производства кремния в модифицирующие нанодобавки для чугунов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.07 / Карлина Антонина Игоревна; Институт металлургии УрО РАН. – Екатеринбург, 2019. – 24 с.

8. Reexamination of crystal growth theory of graphite in iron-carbon alloys / D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente, R. Suarez // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 139. – P. 109–121. – DOI: 10.1016/j.actamat.2017.08.004.

9. Three-stage model for nucleation of graphite in grey cast iron / I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, C. Hartung, D. White // *Materials Science and Technology*. – 2010. – Vol. 26 (12). – P. 1439–1447. – DOI: 10.1179/026708309X12495548508626.

10. Stefan E., Riposan I., Chisamera M. Application of thermal analysis in solidification pattern control of La-inoculated grey cast irons // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – Vol. 138. – P. 2491–2503. – DOI: 10.1007/s10973-019-08714-7.

11. Effects of inoculation on structure characteristics of high silicon ductile cast irons in thin wall castings / I. Riposan, E. Stefan, S. Stan, N.R. Pana, M. Chisamera // *Metals*. – 2020. – Vol. 10 (8). – P. 1091. – DOI: 10.3390/met10081091.

12. Riposan I., Skaland T. Modification and inoculation of cast iron // *Cast Iron Science and Technology*. – ASM International, 2017. – P. 160–176. – (ASM Handbook; vol. 1A). – DOI: 10.31399/asm.hb.v01a.a0006315.

13. Graphite compactness degree and nodularity of high-Si ductile iron produced via permanent mold versus sand mold casting / D.-E. Anca, I. Stan, I. Riposan, S. Stan // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 2712. – DOI: 10.3390/ma15082712.

14. Sommerfeld A., Tonn B. Theory of graphite nucleation in lamellar graphite cast iron // *International Journal of Metalcasting*. – 2009. – Vol. 3. – P. 39–47. – DOI: 10.1007/BF03355457.

15. Double D.D., Hellawell A. The nucleation and growth of graphite—the modification of cast iron // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1995. – Vol. 43 (6). – P. 2435–2442. – DOI: 10.1016/0956-7151(94)00416-1.

16. Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts / S. Amini, J. Garay, G. Liu, A.A. Balandin, R. Abbaschian // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108 (9). – P. 094321. – DOI: 10.1063/1.3498815.

17. Growth of graphene and graphite nanocrystals from a molten phase / S. Amini, H. Kalaantari, J. Garay, A.A. Balandin, R. Abbaschian // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 46 (19). – P. 6255–6263. – DOI: 10.1007/s10853-011-5432-9.

18. On the crystallization of graphite from liquid Iron-carbon-silicon melts / D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente, R. Suárez //

Acta Materialia. – 2016. – Vol. 107. – P. 102–126. – DOI: 10.1016/j.actamat.2016.01.047.

19. Formation of complex nuclei in graphite nodules of cast iron / J. Qing, S. Lekakh, M. Xu, D. Field // Carbon. – 2021. – Vol. 171. – P. 276–288. – DOI: 10.1016/j.carbon.2020.08.022.

20. Theuwissen K., Lacaze J., Laffont L. Structure of graphite precipitates in cast iron // Carbon. – 2016. – Vol. 96. – P. 1120–1128. – DOI: 10.1016/j.carbon.2015.10.066.

21. Amini S., Abbaschian R. Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase // Carbon. – 2013. – Vol. 51. – P. 110–123. – DOI: 10.1016/j.carbon.2012.08.019.

22. ASTM A247-67(1998)e1. Standard test method for evaluating the microstructure of graphite in iron castings. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 1967.

23. DIN EN ISO 945-1–2019. Микроструктура литейного чугуна. Ч. 1. Классификация графита с применением визуального анализа. – 40 с.

24. ГОСТ 3443–87. Отливки из чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры: взамен ГОСТ 3443–77: введ. 01.07.88: переизд. февр. 2003 г. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 42 с.

25. ISO 16112:2006. Compacted (vermicular) graphite cast irons – Classifications. – Switzerland: International Organization for Standardization, 2006. – 23 p.

26. König M. Literature review of microstructure formation in compacted graphite iron // International Journal of Cast Metals Research. – 2010. – Vol. 23 (3). – P. 185–192. – DOI: 10.1179/136404609X12535244328378.

27. König M., Wessén M. Influence of alloying elements on microstructure and mechanical properties of CGI // International Journal of Cast Metals Research. – 2010. – Vol. 23 (2). – P. 97–110. – DOI: 10.1179/136404609X12505973098972.

28. Stefanescu D.M., Alonso G., Suarez R. Recent developments in understanding nucleation and crystallization of spheroidal graphite in iron-carbon-silicon alloys // Metals. – 2020. – Vol. 10. – P. 221. – DOI: 10.3390/met10020221.

29. Lacaze J., Castro-Roman M.J. Comment on Stefanescu, D.M.; Alonso, G.; Suarez, R. Recent developments in understanding nucleation and crystallization of spheroidal graphite in iron-carbon-silicon alloys. Metals 2020, 10, 221 // Metals. – 2020. – Vol. 10 (4). – P. 471. – DOI: 10.3390/met10040471.

30. Damage mechanism and fatigue strength prediction of compacted graphite iron with different microstructures / Y. Chen, J.C. Pang, S.X. Li, C.L. Zou, Z.F. Zhang // International Journal of Fatigue. – 2022. – Vol. 164. – P. 107126. – DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2022.107126.

31. Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов

и криолита на структуру, механические свойства и разрушение чугуна СЧ25 / А.П. Зыкова, Д.В. Лычагин, А.В. Чумаевский, И.А. Курзина, М.Ю. Новомейский // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – Vol. 57 (11). – С. 37–42. – DOI: 10.17073/0368-0797-2014-11-37-42.

32. Улучшение свойств серого чугуна кремнийдиоксид и углеродными наноструктурами / В.В. Кондратьев, Н.А. Иванов, А.Е. Балановский, Н.Н. Иванчик, А.И. Карлина // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2016. – Т. 9 (5). – С. 671–685. – DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-5-671-685.

33. Оценка влияния состава модификатора с наноструктурными добавками на свойства серого чугуна / В.В. Кондратьев, А.Е. Балановский, Н.А. Иванов, В.А. Ершов, М.В. Корняков // Металлург. – 2014. – № 5. – С. 48–56.

34. Болдырев Д.А., Чайкин В.А., Чайкин А.В. Применение смесевых комплексных модификаторов с кальций-стронциевым карбонатом при получении отливок деталей легкового автомобиля из высокопрочного и серого чугунов // Литейщик России. – 2010. – № 1. – С. 21–26.

35. Svidró P., Diószegi A. On problems of volume change measurements in lamellar cast iron // International Journal of Cast Metals Research. – 2014. – Vol. 27 (1). – P. 26–37. – DOI: 10.1179/1743133613Y.0000000075.

36. Cao M., Baxevanakis K.P., Silberschmidt V.V. Effect of graphite morphology on the thermomechanical performance of compacted graphite iron // Metals. – 2023. – Vol. 13. – P. 473. – DOI: 10.3390/met13030473.

37. Integrated system of thermal/dimensional analysis for quality control of metallic melt and ductile iron casting solidification / S. Stan, M. Chisamera, I. Riposan, L. Neacsu, A.M. Cojocaru, I. Stan // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2018. – Vol. 27. – P. 5187–5196. – DOI: 10.1007/s11665-018-3303-0.

38. Xijun D., Peiyue Z., Qifu L. Structure and formation of vermicular graphite // MRS Online Proceedings Library. – 1984. – Vol. 34. – P. 141–150. – DOI: 10.1557/PROC-34-141.

39. Stefanescu D.M., Suarez R., Kim S.B. 90 years of thermal analysis as a control tool in the melting of cast iron // China Foundry. – 2020. – Vol. 17. – P. 69–84. – DOI: 10.1007/s41230-020-0039-x.

40. Effect of the type of inoculant on the shrinkage porosity of high-silicon SG iron / G. Alonso, D.M. Stefanescu, J. Sanchez, G. Zarrabeitia, R. Suarez // International Journal of Metalcasting. – 2022. – Vol. 16. – P. 106–118. – DOI: 10.1007/s40962-021-00605-8.

41. Влияние нанопорошков тугоплавких соединений на свойства серого чугуна / А.Н. Черепанов,

В.О. Дроздов, В.К. Манолов, В.А. Полубояров // Тяжелое машиностроение. – 2012. – № 8. – С. 8–11.

42. Повышение качества чугуновых отливок с помощью нанопорошков / Г.Г. Крушенко, И.С. Ямских, А.А. Бонченков, А.С. Мишин // Металлургия машиностроения. – 2002. – № 2 (9). – С. 20–21.

43. Hybrid processing: the impact of mechanical and surface thermal treatment integration onto the machine parts quality / V.Yu. Skeebe, V.V. Ivancivsky, A.V. Kutyskin, K.A. Parts // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 126 (1). – P. 012016. – DOI: 10.1088/1757-899x/126/1/012016.

44. Research on the possibility of lowering the manufacturing accuracy of cycloid transmission wheels with intermediate rolling elements and a free cage / E.A. Efremkov, N.V. Martyushev, V.Yu. Skeebe, M.V. Grechneva, A.V. Olisov, A.D. Ens // Applied Sciences. – 2022. – Vol. 12 (1). – P. 5. – DOI: 10.3390/app12010005.

45. *Martyushev N.V., Skeebe V.Yu.* The method of quantitative automatic metallographic analysis // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 803 (1). – P. 012094. – DOI: 10.1088/1742-6596/803/1/012094.

46. *Skeebe V.Yu., Ivancivsky V.V.* Reliability of quality forecast for hybrid metal-working machinery // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 194 (2). – P. 022037. – DOI: 10.1088/1755-1315/194/2/022037.

47. Defining efficient modes range for plasma spraying coatings / E.A. Zverev, V.Yu. Skeebe, P.Yu. Skeebe, I.V. Khlebova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 87 (8). – P. 082061. – DOI: 10.1088/1755-1315/87/8/082061.

48. *Скиба В.Ю.* Гибридное технологическое оборудование: повышение эффективности ранних стадий проектирования комплексированных металлообрабатывающих станков // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 62–83. – DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.2-62-83.

49. Исследование процесса автоматического управления сменой полярности тока в условиях гибридной технологии электрохимической обработки коррозионностойких сталей / М.А. Борисов, Д.В. Лобанов, А.С. Янюшкин, В.Ю. Скиба // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2020. – Т. 22, № 1. – С. 6–15. – DOI: 10.17212/1994-6309-2020-22.1-6-15.

50. Influence of welding regimes on structure and properties of steel 12KH18N10T weld metal in different spatial positions / R.A. Mamadaliev, P.V. Bakhmatov, N.V. Martyushev, V.Yu. Skeebe, A.I. Karlina // Metallurgist. – 2022. – Vol. 65 (11–12). – P. 1255–1264. – DOI: 10.1007/s11015-022-01271-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2024 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Study of the effect of a combined modifier from silicon production waste on the properties of gray cast iron

Antonina Karlina^{1, a, *}, *Viktor Kondratiev*^{2, b}, *Ivan Sysoev*^{3, c}, *Aleksandr Kolosov*^{4, d},
Marina Konstantinova^{3, e}, *Elena Guseva*^{3, f}

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering, 26 Yaroslavskoe Shosse, Moscow, 129337, Russian Federation

² A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russian Federation

³ Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontova str., Irkutsk, 664074, Russian Federation

⁴ JSC Eurosibenergo, 22 Rabochaya str., Irkutsk, 664007, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0003-3287-3298>, karlinat@mail.com; ^b <https://orcid.org/0000-0002-7437-2291>, imz@mail.ru;

^c <https://orcid.org/0000-0002-8561-5383>, iwansys@mail.ru; ^d <https://orcid.org/0000-0002-2330-1813>, akolosov.irk@gmail.com;

^e <https://orcid.org/0000-0002-8533-0214>, mavikonst@mail.ru; ^f <https://orcid.org/0000-0002-8719-7728>, el.guseva@rambler.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 12 December 2023

Revised: 10 January 2024

Accepted: 22 January 2024

Available online: 15 March 2024

Keywords:

Modifiers

Grey cast iron

Nanostructures

Silicon dioxide

Morphology

Oxides

Crystallization

Plate

Compacted

Vermicular graphite

ABSTRACT

Introduction. During the metallurgical production of silicon, waste is generated that accumulates in dumps, harming the environment. Disposal and recycling of solid waste from silicon production is especially important because it contains important chemical compounds (silicon dioxide, silicon carbide, carbon nanotubes) that can be used in other industries, which will bring greater economic value. Considering the possibilities for extracting these useful components from silicon production waste, it is necessary to bring processing technologies to the stage of widespread practical application. Therefore, the development of a special waste processing technology to obtain a useful product in the form of a composition of silicon dioxide and silicon carbide remains an urgent problem. **The purpose of the work** is to study the formation of the morphological form of graphite when adding nano-modifiers from silicon production waste. **Methods.** The work examined specimens of gray cast iron after modification with a combined modifier obtained from silicon production waste. The research methods are mechanical tests for statistical tension, analysis of the chemical composition and metallographic studies. **Results and Discussion.** It is revealed that the mechanical properties of gray cast iron increased by 30–50 % after modification with a combined modifier, compared with witness specimens. The morphology of graphite is an important parameter affecting the properties of cast iron. It is established that during the modification process the morphology of graphite changes from lamellar to vermicular. Specimens of gray cast iron with vermicular form of graphite have high strength values compared to specimens of gray cast iron with lamellar form of graphite. The presented results confirm the prospects of the developed approach aimed at obtaining new classes of modifiers and products made of gray cast iron with a high complex of mechanical properties.

For citation: Karlina A.I., Kondratiev V.V., Sysoev I.A., Kolosov A.D., Konstantinova M.V., Guseva E.A. Study of the effect of a combined modifier from silicon production waste on the properties of gray cast iron. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)* = *Metal Working and Material Science*, 2024, vol. 26, no. 1, pp. 194–211. DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.1-194-211. (In Russian).

References

1. Kondrat'ev V.V., Balanovskii A.E., Ivanov N.A., Ershov V.A., Korniyakov M.V. Evaluation of the effect of modifier composition with nanostructured additives on grey cast iron properties. *Metallurgist*, 2014, vol. 58, pp. 377–387. DOI: 10.1007/s11015-014-9919-x.
2. Kondrat'ev V.V., Mekhnin A.O., Ivanov N.A., Bogdanov Yu.V., Ershov V.A. Issledovaniya i razrabotka retseptury nanomodifitsirovannogo chuguna dlya nippelei anodov alyuminievykh elektrolizerov [Research and development of

* Corresponding author

Karlina Antonina I., Ph.D. (Engineering), Research Associate
National Research Moscow State Construction University,
Yaroslavskoe shosse, 26,
129337, Moscow, Russia
Tel: +7 950 120-19-50, e-mail: karlinat@mail.ru

composition of nanoinoculated cast iron for anodes stubs of aluminium pots]. *Metallurg = Metallurgist*, 2012, no. 1, pp. 69–71. (In Russian).

3. Kondratyev V.V., Nemchinova N.V., Ivanov N.A., Ershov V.A., Sysoev I.A. Novye tekhnologicheskie resheniya po pererabotke otkhodov kremnievogo i alyuminievogo proizvodstv [New production solutions for processing silicon and aluminum production waste]. *Metallurg = Metallurgist*, 2013, no. 5, pp. 92–95. (In Russian).

4. Evseev N.V., Tyutrin A.A., Pastukhov M.P. Granulirovanie pylevykh otkhodov kremnievogo proizvodstva dlya vozvrata v tekhnologicheskii protsess [Granulation of silicone production dust waste for recycling]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*, 2019, vol. 23 (4), pp. 805–815. DOI: 10.21285/1814-3520-2019-4-805-815.

5. Babkov V.V., Gabitov A.I., Sakhibgareev P.P. Amorfnyi mikrokremnezem v protsessakh strukturoobrazovaniya i uprochneniya tsementnogo kamnya [Amorphous microsilica in structurization and hardening of a cement stone processes]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*, 2007, vol. 17 (3), pp. 206–210.

6. AlTawaiha H., Alhomaidat F., Eljufout T. A review of the effect of nano-silica on the mechanical and durability properties of cementitious composites. *Infrastructures*, 2023, vol. 8 (9), p. 132. DOI: 10.3390/infrastructures8090132.

7. Karlina A.I. *Tekhnologiya pererabotki pyli gazoochistki prizvodstva kremniya v modifitsiruyushchie nanodobavki dlya chugunov*. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Technology of processing gas purification dust from silicon production into modifying nanoadditives for cast iron. Author's abstract of PhD eng. sci. diss.]. Ekaterinburg, 2019. 24 p.

8. Stefanescu D.M., Alonso G., Larrañaga P., De la Fuente E., Suarez R. Reexamination of crystal growth theory of graphite in iron-carbon alloys. *Acta Materialia*, 2017, vol. 139, pp. 109–121. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.08.004.

9. Riposan I., Chisamera M., Stan S., Hartung C., White D. Three-stage model for nucleation of graphite in grey cast iron. *Materials Science and Technology*, 2010, vol. 26 (12), pp. 1439–1447. DOI: 10.1179/026708309X12495548508626.

10. Stefan E., Riposan I., Chisamera M. Application of thermal analysis in solidification pattern control of La-inoculated grey cast irons. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, vol. 138, pp. 2491–2503. DOI: 10.1007/s10973-019-08714-7.

11. Riposan I., Stefan E., Stan S., Pana N.R., Chisamera M. Effects of inoculation on structure characteristics of high silicon ductile cast irons in thin wall castings. *Metals*, 2020, vol. 10 (8), p. 1091. DOI: 10.3390/met10081091.

12. Riposan I., Skaland T. Modification and inoculation of cast iron. *Cast Iron Science and Technology Handbook*. ASM International, 2017, pp. 160–176. DOI: 10.31399/asm.hb.v01a.a0006315.

13. Anca D.-E., Stan I., Riposan I., Stan S. Graphite compactness degree and nodularity of high-Si ductile iron produced via permanent mold versus sand mold casting. *Materials*, 2022, vol. 15, p. 2712. DOI: 10.3390/ma15082712.

14. Sommerfeld A., Tonn B. Theory of graphite nucleation in lamellar graphite cast iron. *International Journal of Metalcasting*, 2009, vol. 3, pp. 39–47. DOI: 10.1007/BF03355457.

15. Double D.D., Hellawell A. The nucleation and growth of graphite—the modification of cast iron. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 43 (6), pp. 2435–2442. DOI: 10.1007/BF03355457.

16. Amini S., Garay J., Liu G., Balandin A.A., Abbaschian R. Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 108 (9), pp. 094321–094327. DOI: 10.1063/1.3498815.

17. Amini S., Kalaantari H., Garay J., Balandin A.A., Abbaschian R. Growth of graphene and graphite nanocrystals from a molten phase. *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46 (19), pp. 6255–6263. DOI: 10.1007/s10853-011-5432-9.

18. Stefanescu D.M., Alonso G., Larrañaga P., De la Fuente E., Suárez R. On the crystallization of graphite from liquid iron-carbon-silicon melts. *Acta Materialia*, 2016, vol. 107, pp. 102–126. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.01.047.

19. Qing J., Lekakh S., Xu M., Field D. Formation of complex nuclei in graphite nodules of cast iron. *Carbon*, 2021, vol. 171, pp. 276–288. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.08.022.

20. Theuwissen K., Lacaze J., Laffont L. Structure of graphite precipitates in cast iron. *Carbon*, 2016, vol. 96, pp. 1120–1128. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.10.066.

21. Amini S., Abbaschian R. Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase. *Carbon*, 2013, vol. 51, pp. 110–123. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.08.019.

22. ASTM A247-67(1998)e1. *Standard test method for evaluating the microstructure of graphite in iron castings*. West Conshohocken, PA, ASTM International, 1967.

23. DIN EN ISO 945-1-2019. *Microstructure of cast irons – Part 1: Graphite classification by visual analysis* (ISO 945-1:2019). German version EN ISO 945-1:2019. 40 p.

24. GOST 3443–87. *Otlivki iz chuguna s razlichnoi formoi grafita. Metody opredeleniya struktury* [State Standard. Cast iron castings with graphite of different form. Methods of structure determination]. Moscow, Standards Publ., 2003. 42 p.
25. ISO 16112:2006. *Compacted (vermicular) graphite cast irons – Classifications*. Switzerland, International Organization for Standardization, 2006. 23 p.
26. König M. Literature review of microstructure formation in compacted graphite Iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 2010, vol. 23 (3), pp. 185–192. DOI: 10.1179/136404609X12535244328378.
27. König M., Wessén M. Influence of alloying elements on microstructure and mechanical properties of CGI. *International Journal of Cast Metals Research*, 2010, vol. 23 (2), pp. 97–110. DOI: 10.1179/136404609X12505973098972.
28. Stefanescu D.M., Alonso G., Suarez R. Recent developments in understanding nucleation and crystallization of spheroidal graphite in iron-carbon-silicon alloys. *Metals*, 2020, vol. 10, p. 221. DOI: 10.3390/met10020221.
29. Lacaze J., Castro-Roman M.J. Comment on Stefanescu, D.M.; Alonso, G.; Suarez, R. Recent developments in understanding nucleation and crystallization of spheroidal graphite in iron-carbon-silicon alloys. *Metals* 2020, 10, 221. *Metals*, 2020, vol. 10 (4), p. 471. DOI: 10.3390/met10040471.
30. Chen Y., Pang J.C., Li S.X., Zou C.L., Zhang Z.F. Damage mechanism and fatigue strength prediction of compacted graphite iron with different microstructures. *International Journal of Fatigue*, 2022, vol. 164, p. 107126. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2022.107126.
31. Zykova A.P., Lychagin D.V., Chumaevskii A.V., Kurzina I.A., Novomeiskii M.Yu. Vliyanie modifitsirovaniya ul'tradispersnymi poroshkami oksidov tugoplavkikh metallov i kriolita na strukturu, mekhanicheskie svoistva i razrushenie chuguna Sch25 [Influence of modifying of cast iron Sch25 (Russian grade) with ultrafine powders of refractory metal oxide and cryolite on structure, mechanical properties and fracture]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2014, vol. 57 (11), pp. 37–42. DOI: 10.17073/0368-0797-2014-11-37-42. (In Russian).
32. Kondratyev V.V., Ivanov N.A., Balanovskiy A.E., Ivanchik N.N., Karlina A.I. Uluchshenie svoistv serogo chuguna kremniidioksid i uglirodnyimi nanostrukturami [Improvement of the properties of gray cast iron by silicon dioxide and carbon nanostructures]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2016, vol. 9 (5), pp. 671–685. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-5-671-685.
33. Kondratyev V.V., Balanovskiy A.E., Ivanov N.A., Ershov V.A., Korniyakov M.V. Otsenka vliyaniya sostava modifikatora s nanostrukturnymi dobavkami na svoistva serogo chuguna [Impact assessment of modifier composition with nanostructured additives on properties of grey cast iron]. *Metallurg = Metallurgist*, 2014, no. 5, pp. 48–56.
34. Boldirev D.A., Chaykin V.A., Chaykin A.B. Primenenie smesevykh kompleksnykh modifikatorov s kal'tsi-strontsiyevym karbonatom pri poluchenii otlivok detalei legkovogo avtomobilya iz vysokoprochnogo i serogo chugunov [Usage of mixed complex inoculators with calcium_strontium carbonate in auto_mobile casting production of nodular and gray cast iron]. *Liteishchik Rossii = Foundrymen of Russia*, 2010, no. 1, pp. 21–26.
35. Svidró P., Diószegi A. On problems of volume change measurements in lamellar cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 2014, vol. 27 (1), pp. 26–37. DOI: 10.1179/1743133613Y.0000000075.
36. Cao M., Baxevanakis K.P., Silberschmidt V.V. Effect of graphite morphology on the thermomechanical performance of compacted graphite iron. *Metals*, 2023, vol. 13, p. 473. DOI: 10.3390/met13030473.
37. Stan S., Chisamera M., Riposan I., Neacsu L., Cojocaru A.M., Stan I. Integrated system of thermal/dimensional analysis for quality control of metallic melt and ductile iron casting solidification. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, vol. 27, pp. 5187–5196. DOI: 10.1007/s11665-018-3303-0.
38. Xijun D., Peiyue Z., Qifu L. Structure and formation of vermicular graphite. *MRS Online Proceedings Library*, 1984, vol. 34, pp. 141–150. DOI: 10.1557/PROC-34-141.
39. Stefanescu D.M., Suarez R., Kim S.B. 90 years of thermal analysis as a control tool in the melting of cast iron. *China Foundry*, 2020, vol. 17, pp. 69–84. DOI: 10.1007/s41230-020-0039-x.
40. Alonso G., Stefanescu D.M., Sanchez J., Zarrabeitia G., Suarez R. Effect of the type of inoculant on the shrinkage porosity of high-silicon SG iron. *International Journal of Metalcasting*, 2022, vol. 16, pp. 106–118. DOI: 10.1007/s40962-021-00605-8.
41. Cherepanov A.N., Drozdov V.O., Manolov V.K., Poluboyarov V.A. Vliyanie nanoporoshkov tugoplavkikh soedinenii na svoistva serogo chuguna [The influence of nanopowders of refractory compounds on the properties of gray cast iron]. *Tyazheloe mashinostroenie*, 2012, no. 8, pp. 8–11. (In Russian).

42. Krushenko G.G., Yamskikh I.S., Bonchenkov A.A., Mishin A.S. Povyshenie kachestva chugunnykh otlivok s pomoshch'yu nanoporoshkov [Improving the quality of cast iron castings using nanopowders]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of machinery building*, 2002, no. 2 (9), pp. 20–21.
43. Skeebe V.Yu., Ivancivsky V.V., Kutyskin A.V., Parts K.A. Hybrid processing: the impact of mechanical and surface thermal treatment integration onto the machine parts quality. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 126 (1), p. 012016. DOI: 10.1088/1757-899x/126/1/012016.
44. Efremkov E.A., Martyushev N.V., Skeebe V.Yu., Grechneva M.V., Olisov A.V., Ens A.D. Research on the possibility of lowering the manufacturing accuracy of cycloid transmission wheels with intermediate rolling elements and a free cage. *Applied Sciences*, 2022, vol. 12 (1), p. 5. DOI: 10.3390/app12010005.
45. Martyushev N.V., Skeebe V.Yu. The method of quantitative automatic metallographic analysis. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 803 (1), p. 012094. DOI: 10.1088/1742-6596/803/1/012094.
46. Skeebe V.Yu., Ivancivsky V.V. Reliability of quality forecast for hybrid metal-working machinery. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, vol. 194 (2), p. 022037. DOI: 10.1088/1755-1315/194/2/022037.
47. Zverev E.A., Skeebe V.Yu., Skeebe P.Yu., Khlebova I.V. Defining efficient modes range for plasma spraying coatings. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, vol. 87 (8), p. 082061. DOI: 10.1088/1755-1315/87/8/082061.
48. Skeebe V.Yu. Gibridnoe tekhnologicheskoe oborudovanie: povyshenie effektivnosti rannikh stadii proektirovaniya kompleksirovannykh metalloobrabatyvayushchikh stankov [Hybrid process equipment: improving the efficiency of the integrated metalworking machines initial designing]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2019, vol. 21 (2), pp. 62–83. DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.2-62-83.
49. Borisov M.A., Lobanov D.V., Yanyushkin A.S., Skeebe V.Yu. Issledovanie protsessa avtomaticheskogo upravleniya smenoi polyarnosti toka v usloviyakh gibridnoi tekhnologii elektrokhimicheskoi obrabotki korrozionnostoikikh stalei [Investigation of the Process of Automatic Control of Current Polarity Reversal in the Conditions of Hybrid Technology of Electrochemical Processing of Corrosion-Resistant Steels]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2020, vol. 22 (1), pp. 6–15. DOI: 10.17212/1994-6309-2020-22.1-6-15.
50. Mamadaliev R.A., Bakhmatov P.V., Martyushev N.V., Skeebe V.Yu., Karlina A.I. Influence of welding regimes on structure and properties of steel 12KH18N10T weld metal in different spatial positions. *Metallurgist*, 2022, vol. 65 (11–12), pp. 1255–1264. DOI: 10.1007/s11015-022-01271-9.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2024 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).