



УДК 672.11  
DOI: 10.12737/18051

**С.В. Давыдов, д.т.н.**  
(Брянский государственный технический университет,  
241035, г. Брянск, бул. 50-лет Октября, 7)  
E-mail: davidov69@tu-bryansk.ru

## **Основные типы современных модификаторов для чугуна и стали**

*Рассмотрены основные промышленные группы модификаторов для чугуна и стали, проанализирован их химический состав с позиций эффективности модифицирования, выявлены тенденции развития и применения модификаторов для получения качественных отливок.*

**Ключевые слова:** чугун; сталь; модификатор; модифицирование; рафинирование; фуллерен; поверхностно-активные элементы.

**S.V. Davydov, D.Eng.**  
(Bryansk State Technical University,  
241035, Bryansk, 50-th October Anniversary Avenue, 7)

## **Basic types of modern modifiers for cast iron and steel**

*The basic industrial groups of modifiers for cast iron and steel are considered, their chemistry from the standpoint of modification effectiveness is analyzed, tendencies of development and application of modifiers for manufacturing qualitative foundries are revealed.*

**Keywords:** cast iron; steel, modifier; modification; fining; fullerene; surface-active elements.

Одной из основополагающих проблем материаловедения и литейного производства является создание определенных воздействий на жидкий кристаллизующийся сплав, которые обеспечат протекание объемной кристаллизации сплава с получением плотной, мелкозернистой и гомогенной структуры сплава в твердом состоянии, а также получения ряда специальных свойств.

Универсальным, относительно дешевым, технологически гибким и высокоэффективным методом управления структурой кристаллизующегося сплава является модифицирование. Под модифицированием понимают ввод в расплавленный металл на определенных технологических этапах цикла плавка-разливка различных веществ (модификаторов), либо в виде сплавов, либо в виде смесей, обеспечивающих появление в расплавленном металле дополнительных центров

кристаллизации, которые и решают задачу получения плотной, мелкозернистой и гомогенной структуры сплава в твердом состоянии.

Однако у этой простой производственной технологии отсутствует ясная, единая для всех способов модифицирующей обработки литейного сплава теория модифицирования железоуглеродистых расплавов. Причиной разногласий и противоречий в области теории модифицирования является отсутствие общих представлений о модели механизма образования центров кристаллизации, причем, построение модели механизма полностью определяется выбранной теорией структурного состояния железоуглеродистых расплавов.

В зависимости от постулируемой структуры железоуглеродистого расплава (форм существования углерода) разрабатывается и механизм образования центров кристаллизации, и соответствующая этому механизму теория

модифицирования. А каждая теория требует своего подтверждения через разработку определенного типа модификаторов.

Сегодня существует свыше десятка теорий модифицирования железоуглеродистых расплавов и свыше 500 действующих типов различных модификаторов, содержащих от 2–3-х компонентов до полутора десятков. С учетом запатентованных составов их количество переваливает за 1000. Следует отметить, что есть просто виртуальные модификаторы, существующие только на бумаге (патент). Разобраться в этом калейдоскопе модификаторов, их свойствах, довольно сложно. В результате возникает серьезная проблема – экономически оптимально и правильно подобрать нужный тип модификатора для заводской технологии.

К традиционным модификаторам в области модифицирования железоуглеродистых расплавов (сталей и чугунов), относятся графит, ферросплавы различного типа (феррохром, феррованадий, ферромарганец), а также модификаторы, основным компонентом которых является кремний – ферросилиций, силикокальций, силикокобальтий и другие виды [1–3]. Такие материалы производятся, как правило, известными ферросплавными заводами (Челябинским, Ключевским, Кузнецким и другими) по ГОСТам и ТУ, разработанным еще в советское время.

Существенным недостатком любого типа модифицирования является требование достаточно высоких температур расплава перед началом модифицирования. Для чугуна > 1360 °С, для стали > 1420 °С. При более низких температурах расплава модификатор плохо растворяется в расплаве и переходит в шлак («зашлаковывается») и эффект модифицирования быстро затухает. В этом случае требуется значительный перерасход модификатора.

В настоящее время в области модифицирования стали и чугуна, особенно чугуна, сложилась парадоксальная ситуация.

Из-за низкого качества дешевых исходных материалов для плавки и преимущественного использования вагранки в качестве дешевого плавильного агрегата (электропечи из-за высокой стоимости электроэнергии для ряда литейных производств убыточны) эффективность традиционных модификаторов резко снизилась, что привело к массовому получению конструктивных чугунов низкой прочности.

Этому явлению способствует также то, что проявление модифицирующего эффекта огра-

ничивается температурой расплава перед модифицированием. Нижний температурный предел модифицирования, как показывает практика, находится в пределах 1340...1360 °С. Данный температурный предел позволяет разделить расплавы чугуна на низкотемпературные – 1200...1320 °С (доменный и ваграночный чугуны) и высокотемпературные – 1380...1400 °С и выше (электроплавка и «дуплекс-процесс» в различных вариантах совмещения плавильных агрегатов). Следовательно, низкотемпературные расплавы чугунов фактически в настоящее время являются технологически не модифицируемыми чугунами.

С целью получения конкурентного преимущества на рынке отливок высокого качества, производителями разрабатываются и применяются комплексные присадки и лигатуры, прежде всего магнийсодержащие, в состав которых одновременно входит значительное количество функционально различных элементов. Фактически, в данном случае, комплексные присадки являются не столько модификаторами, сколько самостоятельными сложнолегированными сплавами. Для них характерна собственная, особая технология производства, как правило, они разрабатываются под конкретный тип сплава или группу сплавов, требуют разработки специфической технологии ввода в расплав, предъявляют повышенные требования к чистоте сплава и достаточно дороги. Кроме этого, в ряде случаев состав комплексных присадок не раскрывается, что связано либо с требованиями зарубежных лицензионных соглашений, либо с «ноу-хау». Эта группа предприятий выпускает всего ~ 4,0 % отливок из высокопрочного чугуна.

Рассмотрим основные типы современных модификаторов, их составы и тенденции их развития.

**Графитизирующие модификаторы для любых типов конструктивных серых чугунов.** Самый простой традиционный модификатор – графит. Применяется в качестве компонента в модифицирующих смесях, реже, как самостоятельный модификатор. Марка – графит черный ГЛС-1, ГЛС-2, ГЛС-3.

Ферросилиций – традиционный, наиболее широко применяемый модификатор на основе кремния, не только для чугунов, но и для сталей. В табл. 1. даны химические составы различных марок ферросилиция. Базовым составом является состав ФС75. Для усиления модифицирующего действия в состав ферросилиция, как правило, дополнительно входят

раскислители и десульфуризаторы – барий, алюминий и кальций.

Редкие земли (РЗМ) и стронций также являются сильными раскислителями и для усиления эффекта модифицирования их вводят для замены в составе модификатора кальция и бария, поскольку эти элементы дополнительно образуют фазу неметаллических включений, которые являются центрами кристаллизации.

Смесевые графитизирующие модификаторы для серых чугунов – наиболее простые графитизирующие модификаторы, которые состоят, как правило, из модификаторов на основе ферросилиция, графита, карбида кремния и других компонентов (табл. 2).

Силикокальций – сплав кальция, кремния и железа, активный комплексный раскислитель и дегазатор стали и чугуна для отливок, эффективный десульфатор. Успешно применяется как для печной, так и для внепечной обработки стали, обеспечивает при высокой степени раскисления минимальное количество и оптимальную форму неметаллических включений. На основе силикокальция по требова-

нию заказчика выплавляют комплексные сплавы с ванадием, алюминием, титаном, барием, магнием. Аналогом силикокальция является силикобарий. В табл. 3 приведены некоторые марки силикокальция и силикобария.

Ферросплавы – сплавы на основе железа с другими элементами. Предназначены в основном для легирующей и раскисляющей обработки стали и чугунов и могут входить в смесевые модификаторы в небольших долях. К ним относятся: ферросилиций (ФС75), феррохром (ФХ100Б), ферросиликохром (ФСХ48), ферромарганец (ФМн90), феррофосфор (ФД17), ферробор (ФБ6), ферровольфрам (ФВ70), ферромolibден, феррониобий, феррованадий, ферротитан, ферроцерий.

**Графитизирующие модификаторы для высокопрочных чугунов и чугунов с вермикулярной формой графита.** Основным компонентом в данных типах модификаторов являются магний и редкоземельные элементы (РЗМ), обеспечивающие кристаллизацию графита в чугуне в шаровидной (глобулярной) форме. В табл. 4 даны составы и марки типовых сфероидизирующих модификаторов.

### 1. Химический состав и марки ферросилиция

Марка	Массовая доля, %								
	Si	Ba	Al	Sr	Ca	РЗМ	Mn	Cr	Fe
ФС 75	74...80	–	–	–	–	–	0,4	0,4	остальное
ФС65Ba7	60...70	7,0	3,0	–	–	–	0,4	–	
ФС75 СтК	72...80	–	0,5	1,5	1,0	–	–	–	
ФС30РЗМ20	30...35	–	6,0	–	–	20...30	–	–	

*Примечание.* Содержание S < 0,02 % и P < 0,05 %.

### 2. Состав смесевых модификаторов

Марка	Массовая доля, %				
	Si (суммарно)	C (графит)	SiC	Ca	Fe
ФС 30У60	20...40	55...65	–	3,0	остальное
ФС 50У35	45...55	30...40	30...40	6,0	

### 3. Химический состав и марки силикокальция и силикобария

Марка	Массовая доля, %								
	Si	Ca	Al	C	V	Ba	Mn	Ti	Fe
СК 30	50,0	30,0	2,0	0,5	–	–	–	–	остальное
ФСК15А11	40...60	10...20	9...13	1,0	–	–	–	–	
СК7Вд8	30...60	5...1	2,0	2,0	6...10	–	10,0	6	
СК10Бв10	55,0	9...12	3,5	–	–	9...12	0,3	–	
СБа30	55...65	–	3,0	–	–	35	–	–	

4. Химический состав и марки сфероидизирующих модификаторов

Марка	Массовая доля, %					
	Mg	PЗМ	Ca	Si	Al	Fe
ФСМГ 9	8,5...10,5	0,3...1,0	0,2...1,0	50...60	1,2	остальное
СК15МГ9	9,0...12,0	–	12...20	40	2,0	
ФС30PЗМ20 (лигатура)	–	20...30	–	30...35	2,0...6,0	

Применяются также сфероидизирующие лигатуры на основе никеля: никель-магний-цериевые лигатуры, например, имеющие следующий химический состав, %, масс: Mg = 14,0...17,0; Ce = 0,4...0,6; Cu = 0,4; C = 0,5; Fe = 1,0; Ni – остальное.

Наиболее крупными производителями и поставщиками ферросплавов и графитизирующих модификаторов любых типов являются предприятия: компания «НПП Технология» (г. Челябинск), Челябинский металлургический комбинат, НИИ металлургии (ОАО «НИИМ», г. Челябинск), Актюбинский завод ферросплавов, Кузнецкие ферросплавы (г. Новокузнецк), объединение ООО «Элитакс» (г. Москва, ГНУ РФЦНИИТМАШ), «Метолит» БНТУ (г. Минск) и др.

Особый интерес представляет продукция Челябинской компании «НПП Технология». Она выпускает не только типовые модификаторы, но и успешно развивает передовые технологии как отечественного, так и зарубежного (на лицензионной основе) литейного производства. В этом плане продукция «НПП Технология» отражает последние мировые тенденции в области разработки модифицирующих составов для чугуна и стали.

Основное отличие продукции «НПП Технология» – активное использование магния и

PЗМ практически во всех выпускаемых марках модификаторов, лигатур и присадок. Рассмотрим основные группы модификаторов.

Рафинирующие модификаторы:

1. Магнийсодержащие сплавы, предназначенные преимущественно для рафинирующей обработки высокосернистых ваграночных чугунов перед сфероидизацией (табл. 5). Рекомендуемый расход 0,5...1,0 %.

2. Модификаторы с высоким содержанием кальция, предназначенные преимущественно для рафинирующей обработки электропечного чугуна с температурой не ниже 1400 °С (табл. 6). Рекомендуемый расход 0,5...1,0 %.

3. Модификаторы специальные, предназначенные для получения высокопрочного чугуна с вермикулярным графитом методом внутриформенного модифицирования (ориентировочный расход 0,6...0,8 % масс. обрабатываемого металла) и методами ковшевого модифицирования (табл. 7) для внепечной обработки стали (табл. 8). Ориентировочный расход 1,0...1,5 %.

В табл. 9 приведены химические составы и марки основной группы модификаторов, предназначенные для сфероидизирующей обработки чугуна.

5. Химический состав и марки рафинирующих модификаторов высокосернистых ваграночных чугунов

Марка	Массовая доля, %					
	Mg	Ca	PЗМ	Al	Si	Fe
FeSiMg 317	2,7...3,3	0,8...1,2	6,5...7,4	< 2,5	45...48	остальное
FeSiMg 910	8,5...9,5		–	< 1,2		

6. Химический состав и марки рафинирующих модификаторов для обработки чугуна электропечной плавки

Марка	Массовая доля, %					
	Mg	Ca	PЗМ	Si	Al	Fe
FeSiMg 750	4,6...5,4	6,6...7,4	–	45...48	1,2	остальное
FeSiMg 753	4,6...5,4	6,6...7,4	2,8...3,2	45...48	1,5	
FeSiCa 15Mg6	5,5...6,5	14,0...16,0	–	45...55	2,0	
FeSiCa15Mg6R4	5,6...6,4	14,0...16,0	3,7...4,3	40...50	2,0	

Инокулирующие модификаторы для стали обеспечивают глубокую очистку стали от вредных примесей серы, фосфора и кислорода, резко снижающих ее прочностные свойства. Кроме этого, происходит сфероидизация неметаллических включений, что также благоприятно сказывается на механических свойствах. В табл. 10 приведены модификаторы-инокулянты, предназначенные для модифицирования серого и высокопрочного чугуна. В табл. 11 – модификаторы смесевые, предназначенные для обработки чугуна.

Благодаря комбинации эффективных элементов Mn, Ca, Al обладает хорошим модифицирующим эффектом, ведет к увеличению предела прочности при растяжении и способствует образованию в структуре чугуна тонкопластинчатого перлита и безферритную матрицу. Расход модификатора при вводе в ковш составляет 0,15...0,3 % масс. чугуна. При вводе в струю расход может быть снижен до 50 %. В табл. 12 приведены модификаторы-инокулянты для внепечной обработки стали.

**7. Химический состав и марки модификаторов для высокопрочного чугуна**

Марка	Массовая доля, %							
	Si	Ca	PЗМ	Al	Ti	Ba	Mg	Fe
FeSiMg317Ti4	2,7...3,3	0,8...1,2	6,5...7,4	–	3,5...4,5	45...48	2,0...4,0	остальное
FeSiMg414MnA	3,5...4,4	0,7...1,5	3,7...4,5	3,5...4,5	–	48...52	3,5...4,5	

**8. Химический состав и марки инокулянтов для внепечной обработки стали**

Марка	Массовая доля, %							
	Si	Ca	PЗМ	Al	Ti	Ba	Mg	Fe
FeSiCa12-77Ba3	40...45	11...13	7 ... 8	7 ... 8	–	3 ... 4	1 ... 1,5	остальное
FeSiCa12-77Ti3					3 ... 4			

**9. Химический состав и марки модификаторов, предназначенные для сфероидизирующей обработки чугуна**

Марка	Массовая доля, %						
	Mg	Ca	PЗМ	Ba	Si	Al	Fe
FeSiMg521Ba2	4,7...5,3	1,5...2,0	0,5...0,8	1,8...2,2	45...48	до 1,5	остальное
FeSiMg910Ba4	8,5...9,5	0,8...1,2	–	3,7...4,3		до 1,2	
FeSiMg923	8,5...9,5	1,5...2,0	2,8...3,2	–		до 1,5	

**10. Химический состав и марки инокулянтов, предназначенных для модифицирования серого и высокопрочного чугуна**

Марка	Массовая доля, %								
	Si	1,5 ...2,0	Mn	Zr	Ba	Ti	Ca	Al	Fe
FeSi60MCR*	60...65	–	–	–	–	–	2,0...3,0	1,5...2,5	ост.
FeSi75Ba4	72...78	–	–	1,5...2,0	3,0...5,0	–	1,0...1,5	1,0...1,5	
ФС65Ba4-Б	65...70	–	< 0,4	–	3,5...5,0	–	< 1,5	< 1,5	
FeSi65MnA	65...70	–	3,0...4,0	–	–	–	0,5...1,5	1,5...2,0	
FeSi50Mn10Ba3	50...60	–	10...12	–	3,0...4,0	–	1,5...3,0	1,0...1,5	
Tialloy	50...55	1,8 ...2,2	–	–	–	10...12	0,8...1,2	0,8...1,2	
FeSi60RMZ	55...60	–	2,5...3,5	2,5...3,5	–	–	1,0...1,5	< 1,5	
Zircalloy	70...75	–	–	1,0...2,0	–	–	2,0...2,5	< 2,5	
FeSi60CMZ*	60...65	10 ...15	3,0...4,0	3,0...4,0	1,0...1,5	–	10 ...11	–	
ARSI 1	20 ...25	10 ...15	–	–	–	–	3,0...4,0	остальное	
ARSI 2	20 ...25	–	–	–	4,0...5,0	–	3,0...4,0	остальное	8...10
Z-GRAPH	58 ...65	–	6,0...7,0	6,0...7,0	2,5...3,0	–	1,0...1,5	< 1,0	ост.
CARBAMAX 2**	25...30	1,5 ...2,0	–	–	9,0...12,0	–	0,5	< 1,0	

\*Модификатор дополнительно содержит 1,5...2,0 % магния.  
 \*\*Модификаторы CARBAMAX содержат 45...50 % углерода

Особый интерес представляют смесевые модификаторы [4], предназначенные для заполнения порошковой проволоки, которая подается в литейную форму в момент ее заполнения расплавом (табл. 13).

**Бескремниевые комплексные лигатуры (БКЛ) на основе никеля.** Совершенно новый тип лигатур разработан в ЗАО "НПО БКЛ". Основой лигатуры является никель и в них полностью отсутствует кремний. ЗАО "НПО БКЛ" разрабатывает и производит бескремниевые комплексные лигатуры, а так же занимается их внедрением в литейное и металлургическое производство. ЗАО "НПО БКЛ" является единственным изготовителем в стране лигатур марок АКЦе и АКЦеЖ и их производного ряда (табл. 14).

Введение 1,5...2 кг БКЛ на тонну жидкого металла наряду с глубоким раскислением, рафинированием и модифицированием допол-

нительно микролегирует стали и чугуны. Лигатуры БКЛ в своем составе содержат редкоземельные металлы РЗМ, Са, Al и легирующие добавки, соответствующие различным маркам сталей, такие как V, Ti, Ni, Cr, Nb, В и другие.

Действие лигатур направлено на глубокое раскисление сталей и чугунов, удаление продуктов вторичного окисления из расплава, микролегирование, что приводит к повышению механических и литейных свойств, к улучшению микроструктуры металла.

Лигатура не увеличивает склонность к шлакообразованию. Применение БКЛ решает такие проблемы литья как повышение трещиностойкости, увеличение жидкотекучести, повышение усталостной прочности, улучшение износостойкости и коррозионной стойкости.

**11. Химический состав и марки смесевых модификаторов, предназначенных для обработки чугуна**

Марки	Массовая доля, %					
	Mg	Ca	РЗМ	Ba	Si	Fe
Simag 10	9,0...11,0	0,5...1,0	0,5...0	2,0...4,0	55...65	остальное
Simag 20	19,0...21,0				50...60	
Simag 30	28,0...32,0				40...50	

**12. Химический состав и марки иноксулянтов для внепечной обработки стали**

Марки	Массовая доля, %							
	Si	Ca	РЗМ	Al	Ba	B	Mg	Fe
INSTEEL	45...50	8,0...10,0	-	-	8,0...10,0	-	-	ост.
INSTEEL 1			-	8,0 ...10,0		-	-	
INSTEEL 2-B			10,0 ...12,0	до 2		5,0...6,0	3,0...4,0	
INSTEEL 3	40...45	10,0...12,0	7,0...8,0	7,0...8,0	5,0...6,0	-	1,0...1,5	
INSTEEL 6			3,0 -...4,0	-		3,0...4,0		
INSTEEL 7			10,0...12,0	7,0 ... 8,0		5,0...6,0	-	
INSTEEL 9			4,0-6,0	7,0 ... 8,0		-	-	1,0-1,5

**13. Химический состав и марки смесевых модификаторов, применяемых для рафинирования и модифицирования чугуна**

Марка	Массовая доля, %				
	Mg	Ba	РЗМ	Si	Fe
Simag 10	9...11	2,0...4,0	0,5...1,0	45...50	остальное
Simag 30	28...32			35...40	

## 14. Химический состав и марки лигатур БКЛ

Марка	Содержание элементов, % масс.			
	Al	Ca	PЗМ	Другие элементы
АКЦе	20	3	20	–
АКЦеТ				Ti = 5
АКЦеФ				V = 8
АКЦеБ				Nb = 5
АКЦеР				B = 1
АКЦеТФ				Ti = 5; V = 5
АКЦеЖ				Fe = 15
АКЦеИт				Y = 6
ЖАКЦе				Fe – остальное

Выполненный обзор показывает, что применяются комплексные присадки и лигатуры, прежде всего магнийсодержащие, в состав которых одновременно входит значительное количество функционально различных элементов. Данные элементы обычное модифицирование дополняют легированием, микролегированием, десульфурацией, раскислением с использованием присадок, содержащих щелочноземельные (Mg, Ca, Ba, Sr), редкоземельные (Y и лантоноиды – La, Ce и др), карбидо- и нитридообразующие (Ti, Zr, V, Nb, B), легирующие (Cr, Ni, Mn, Cu, Mo) элементы. Фактически, комплексные присадки являются не столько модификаторами, сколько самостоятельными сложнолегированными сплавами [5].

Среди прогрессивных технологий обработки чугуна особое место занимает стремительно развивающаяся технология брикетированных легковесных псевдолигатур и нанопорошков. В качестве исходных материалов при внутриформенном модифицировании применяют порошки (размер частиц 1...4 мм) Mg, ФС75, СК5Ба5, Fe, графита, плавикового шпата, стальную дробь.

Разработаны схемы утилизации пылевидных отходов (до 1 мм), образующихся при производстве модификаторов на железокремниевой основе (ФС75, ФСМг7 и др.) с добавкой порошка Mg и получением брикетов. При внутриформенном модифицировании применяют дробленые легковесные модификаторы для получения высокопрочного чугуна, состоящие из Mg и PЗМ.

Использование нанопорошков ( $\leq 100$  нм)  $Al_2O_3$ , SiC, BN, полученных методом плазмохимического взрыва, привело к резкому измельчению зерна в чугуне и росту механических свойств. На широкой номенклатуре чугунов при их модифицировании в ковше под

струю расплава и внутриформенном модифицировании исследовано влияние порошковых псевдолигатур Al–Ti–Mg. Установлена высокая модифицирующая способность нового модификатора [6].

Новый подход к изготовлению традиционных модификаторов серии Fe–Ni–Mg, Ni–Mg разработан в ООО «НЭК» г. Елабуга. Это способ кристаллизации расплава модификатора под флюсом во вращающейся центробежной изложнице, что позволяет получать очень чистый и плотный продукт, а в определенных условиях – с мелкокристаллической структурой. Способ также защищен патентом, а продукт изготавливается по самостоятельным ТУ.

В настоящее время установлено, что структурным элементом, формирующим строение железоуглеродистых расплавов, является фуллерен – новая аллотропная форма углерода. Фуллерены относятся к так называемым фрактальным кластерам, как единичным наноструктурным элементам, формирующим структурную фрактальную основу расплавов. Формирование фрактальных самоорганизующихся структур осуществляется из кластеров, имеющих размеры 2...10 нм и состоящих из не менее 102...105 атомов. Примером такой структуры являются различные типы фуллереновых наночастиц углерода, которые выделены из железоуглеродистых расплавов и исследованы.

Одним из свойств фуллеренов, которое кардинально изменяет взгляды на структуру железоуглеродистых расплавов, является наличие физической поверхности раздела фуллерен–расплав. Наличие данной поверхности у фуллереновых углеродных наночастиц является таким фактором, который способен кардинально изменить существующие подходы к технологии модифицирования.

Следовательно, открывается возможность

целенаправленного воздействия на эту поверхность раздела с последующим формированием в структуре расплава при его модифицировании требуемых центров кристаллизации (графитизации) за счет обработки расплава элементами Va и VIa подгрупп таблицы Менделеева, которые, как известно, являются поверхностно-активными элементами (ПАЭ) в железоуглеродистых расплавах.

Кроме этого, температура расплава не является лимитирующим фактором для воздействия ПАЭ и их эффективность проявляется во всем диапазоне температур – от температуры начала плавления сплава до технологической температуры перегрева расплава.

Применение ПАЭ открывает новые аспекты воздействия на структуру железоуглеродистых расплавов через воздействие на фуллереновые структуры и углеродные наночастицы на основе фуллеренов. В результате исследований разработана принципиально новая технология наномодифицирующей обработки железоуглеродистых расплавов, отличительной новизной которой является эффективная модифицирующая обработка низкотемпературных (<1300 °С) железоуглеродистых расплавов, особенно ваграночных и доменных чугунов.

Технология наномодифицирования является «чистым» модифицированием, поскольку управляет только процессами зарождения, роста и развития центров кристаллизации (графитизации). Она не несет в себе функции легирования, раскисления, дегазации, десульфурации, которые характерны для многих типов применяемых комплексных присадок на основе магния и многокомпонентных лигатур.

В основе технологии наномодифицирования железоуглеродистых расплавов – новый тип поверхностно-активного модификатора, который избирательно воздействует на наноструктуру расплава чугуна – фуллереновые комплексы и углеродные наночастицы. Модификатор поверхностно-активного типа представляет собой комплекс химических соединений ПАЭ и их твердых растворов с другими элементами. В состав таких модификаторов входят ПАЭ Va и VIa подгрупп таблицы Менделеева, а также алюминий, сурьма, медь, олово и другие элементы [7].

Опыт промышленного применения поверхностно-активных модификаторов открывает возможности на научной основе объяснения целого ряда явлений при модифицировании и кристаллизации железоуглеродистых расплавов и объединения существующих механиз-

мов образования центров кристаллизации при модифицировании на основе единой теории строения железоуглеродистых расплавов.

Кроме этого, наномодифицирование решает следующие технико-экономические задачи:

- модифицирование «немодифицируемых» ваграночных чугунов;
- модифицирование доменных чугунов при получении крупнотоннажных отливок;
- создание технологии безотходной утилизации отвальных шлаков медно-никелевого и титанового плавильного производства в качестве дешевого шихтового материала и полиметаллического ферросплава, которых в России скопилось сотни миллионов тонн, занимающие сотни гектаров земли.<sup>1</sup>
- создание малоэнергоёмкой технологии получения ковкого чугуна, возвращая в машиностроительное производство уникальный конструкционный материал.

Последние исследования [8 – 11] дают основания утверждать о возможности еще одного механизма образования зародышей графита – на кластерах (монокристаллах) железа.

В исследованиях [8] установлено, что при охлаждении неравновесных расплавов системы Fe – С отмечается фрактальная упорядоченность образующихся микрокристаллов железа и их внешняя поверхность служит местами зародышеобразования фуллереноподобных углеродных форм при их самоорганизации в виде твердого рентгеноаморфного углерода, покрывающего монокристаллы железа тонкой пленкой. Показано, что монокристаллическая пластина железа под воздействием атомов углерода из плоского состояния переходит в сложную изогнутую поверхность, в которой исчезает периодичность структуры кристаллической решетки железа. В результате образуется рентгеноаморфный кластер, содержащий железо и углерод, и фактически являющийся каталитическим зародышевым центром, вокруг которого формируется углеродная оболочка из фуллереноподобных структур.

Дальнейший рост железоуглеродистого кластера происходит за счет присоединения к углеродной оболочке фуллеренов [9], образующих гомогенный зародыш графита. Рост зародыша графита осуществляется, прежде всего, за счет присоединения к его поверхности фуллерена C<sub>20</sub>, обладающего высокой термической стабильностью до температуры 4500 К [10].

<sup>1</sup> Отходы производства (шлаки гранулированные) Карабашского металлургического комбината в объеме 10 млн. тонн, занимающих площадь 150 км<sup>2</sup> (<http://ural-megapolis.narod.ru>)



В работе [11] впервые построена изотермическая кинетическая диаграмма начала процесса гомогенной нуклеации переохлажденного расплава железа, в соответствии с которой интенсивная стадия роста закритического гомогенного зародыша железа происходит в интервале температур 1180...1240 К, который соответствует температуре эвтектического превращения в чугунах. Следовательно, можно предположить, что сущность процесса модифицирования чугуна и зарождения центров графитизации заключается в интенсификации процесса гомогенной нуклеации расплава железа.

### Выводы

Расширение представлений о наноструктурном состоянии железоуглеродистых сплавов ставит целый ряд новых вопросов в области модифицирования, и в первую очередь, оценку влияния компонентов существующих модификаторов на гомогенное зародышеобразование собственно железа, как основы чугунов и сталей.

Следовательно, в настоящее время можно с полной уверенностью констатировать, что в области теории модифицирования и наноструктурного состояния расплавов железа сложилась ситуация, дающая возможность не только разработать единую теорию модифицирования, но и создать перспективные инновационные направления по производству принципиально иных типов модификаторов нового поколения.

Существующую ситуацию на рынке модификаторов можно охарактеризовать как неустойчивую, или находящуюся в области «бифуркационной точки» по теории бифуркаций Николаса и Пригожина. Наличие новых компаний и продуктов, а также старых продуктов с новыми свойствами на рынке, в таком случае, – определенные флуктуации, и сейчас мы присутствуем при выборе путей развития технологий модифицирования с участием тех продуктов и компаний, которые быстрее приобретут устойчивость за счет оперативного использования и применения теоретических разработок в области нанотехнологий.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Панов А.Г.** Стабильные технологии модифицирования высокопрочных чугунов. Метод, модификаторы, технологии: монография. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 342 с.
2. **Болдырев Д.А.** Новые эффективные модификаторы и технологии модифицирования чугунов // *Литейное производство*. 2006. № 12. С. 9–13.

3. **Чугун:** справ. изд. / под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. М.: Металлургия, 1991. 576 с.
4. **Болдырев Д.А., Чайкин А.В.** Новые смесевые модификаторы для инокулирующей обработки чугунов // *Литейщик России*. 2007. № 3. С. 32–36.
5. **Панов А.Г.** Современные способы получения лигатур и литых модификаторов в производстве чугунного литья // *Литейщик России*. 2010. № 5. С.29-34.
6. **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.
7. **Давыдов С.В.** Технология наномодифицирования доменных и ваграночных чугунов // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2005. № 2. С. 3–9.
8. **Домрачев Г.А., Лазарев А.И., Каверин Б.С. и др.** Роль углерода и металла в самоорганизации системы железо-углерод при различных содержаниях компонентов // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. Вып. 10. С. 1901–1915.
9. **Бунина Н.В., Петраковская Э.А., Марачевский А.В. и др.** Синтез и исследование железо-фуллереновых кластеров // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. Вып. 5. С.952–954.
10. **Давыдов И.В., Подливаев А.И., Опенев Л.А.** Аномальная термическая устойчивость метастабильного фуллерена C<sub>20</sub> // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. Вып. 4. С. 751–757.
11. **Евтеев А.В., Косилов А.Т., Левченко Е.В., Логачев О.Б.** Кинетика изотермической нуклеации в переохлажденном расплаве железа // *Физика твердого тел*. 2006. Т. 48. Вып. 5. С. 769–774.

### REFERENCES

1. Panov, A.G., *Stable Techniques in high-duty cast iron modification. Method, Modifiers, Techniques: Monograph*. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. pp. 342.
2. Boldyrev, D.A., New effective modifiers and techniques for cast iron modification // *Foundry*. 2006. No 12. pp. 913.
3. *Cast Iron: Reference Edition* / under the Editorship of A.D. Sherman and A.A. Zhukov. M.: Metallurgy, 1991. pp. 576.
4. Boldyrev, D.A., Chaikin, A.V., New mix modifiers for cast iron inoculating working // *Founder of Russia*. 2007. No 3. pp. 32–36.
5. Panov, A.G., Current methods for manufacturing ligature and cast modifiers in cast iron casting production // *Founder of Russia*. 2010. No 5. pp. 29–34.
6. Krushenko, G.G., Yamskikh, I.S., Bonchenkov, A.A., Mishin, A.S., Quality increase of cast iron goods with aid of nanopowders // *Metallurgy of Mechanical Engineering*. 2002. No 2 (9). pp. 20–21.
7. Davydov, S.V., Techniques of nano-modification of blast-furnace and cupola cast iron // *Blank Production in Mechanical Engineering*. 2005. No 2. pp. 3–9.
8. Domrachev, G.A., Lazarev, A.I., Kaverin, B.S., et al., Role of Carbon and metal in self-organization of iron-carbon system at different contents of components // *Solid-State Physics*. 2004. Vol. 46. Issue 10. pp. 1901–1915.
9. Bunina, N.V., Petrakovskaya, E.A., Marachevsky, A.V., et al., Synthesis investigation of iron-fullerene clusters // *Solid State Physics*. 2006. Vol. 48. Issue 5. pp. 952–954.
10. Davydov, I.V., Podlivaev, A.I., Openov, L.A., Anomalous thermal stability of meta-stable fullerene S<sub>20</sub> // *Solid State Physics*. 2005. Vol. 47. Issue 4. pp. 751–757.
11. Yevteyev, A.V., Kosilov, A.T., Levchenko, E.V., Logachyov, O.B., Kinetics of isometric nucleation in over-chilled iron liquid melt // *Solid State Physics*. 2006. Vol. 48, Issue 5. pp. 769–774.

Рецензент д.т.н. А.Д. Шляпин