



УДК 669.13.017.620.18

СТРУКТУРА ШАРОВИДНЫХ ГРАФИТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ВЫСОКОПРОЧНОМ ЧУГУНЕ

А. И. ПОКРОВСКИЙ, Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, ул. Купревича, 10. E-mail: art@phti.by.

Показано, что морфология наружной поверхности шаровидных графитных включений может варьироваться от почти гладкой до состоящей из последовательно перекрывающихся чешуек графита. Металлографические исследования внутреннего строения шаровидного графитного включения выявили его сегментарно-слоистую структуру с характерными концентрическими волнистыми линиями. Подтверждена поликристаллическая структура включения с характерными границами между графитными призмами. Методом микрорентгеноспектрального анализа установлены аномалии в распределении концентраций углерода, магния, кремния, серы и кислорода во включении графита. В центре содержание магния, серы и кислорода существенно повышено. Это подтверждает теорию зарождения графита на сульфидах и оксидах. В некоторых случаях зафиксировано повышение содержания кислорода на наружной части включения, что может быть связано с оттеснением оксидов на периферию при росте графитного включения в расплаве. Полученные результаты вносят уточнения и дополнения в теорию гетерогенного зародышеобразования частиц сферoidalного графита в высокопрочном чугуна, при котором центральной частью сфероида является комплекс сложных сульфидов и оксидов.

Ключевые слова. Высокопрочный чугун, литье, микроструктура, включения графита, внутреннее строение и морфология поверхности включений.

STRUCTURE OF SPHERICAL GRAPHITE INCLUSIONS IN DUCTILE CAST IRON

A. I. POKROVSKY, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus, 10, Kuprevicha str. E-mail: art@phti.by.

It is shown that the morphology of the outer surface of spherical graphite inclusions can vary from almost smooth to consisting of successively overlapping graphite flakes. Metallographic studies of the internal structure of the spherical graphite inclusion has revealed its segmental-layered structure with characteristic concentric wavy lines. The polycrystalline structure of the inclusion with characteristic boundaries between graphite "prisms" has been confirmed. The EPMA method revealed anomalies in the distribution of carbon, magnesium, silicon, sulfur, and oxygen concentrations in the graphite inclusion. In the center, content of the magnesium, sulfur, and oxygen is significantly increased. This confirms the theory of graphite nucleation on sulfides and oxides. In some cases, an increase in the oxygen content was observed on the outer part of the inclusion, which may be due to the displacement of oxides to the periphery during the growth of the graphite inclusion in the melt. The obtained results provide clarifications and supplementations to the theory of heterogeneous nucleation of spheroidal graphite particles in ductile cast iron, where the central part of the spheroid is a conglomeration of complex sulfides and oxides.

Keywords. Ductile cast iron, casting, microstructure, graphite inclusions, internal structure and surface morphology of inclusions.

Введение

Объем производства чугуна в мире достиг 80 млн. т, и это 70% всех выпускаемых отливок [1]. Четвертую часть из них составляют высокопрочные чугуны (ВЧ) [2], причем их выпуск постоянно растет. Основоположителем направления ВЧ является Keith Dwight Millis, предложивший способ модифицирования чугуна путем введения небольших добавок магния на стадии разливки в ковш [3]. Последние литературные обзоры [4, 5] подтверждают перспективность ВЧ.

Природа зарождения сферических включений графита в высокопрочном чугуна

Наличие, количество, форма и морфология графитных включений в большой мере ответственны за высокие антифрикционные характеристики чугуна, способность быстро гасить вибрации, меньший, чем у стали, удельный вес, повышенную теплопроводность [6]. Включения графита сферической формы обеспечивают значительное повышение прочности [7]. Между тем глубинные причины зарождения

и последующего роста графитных включений сферической формы до сих пор окончательно не ясны, и по ним ведутся активные споры. Исследованиями структурообразования ВЧ в мире занимается множество научных школ. К настоящему времени насчитывается несколько десятков гипотез возникновения графита [8], и их можно разделить на две большие группы: теории газовых пузырьков и микровзрывов [9, 10]; теории неметаллических включений (зарождение графита на микровключениях оксидов и сульфидов и подобных соединений) [11–13]. По данным [14], зарождение графита происходит на частицах сульфида марганца MnS , кристаллическая решетка которого по плоскостям $\{110\}$ хорошо сопрягается с гексагональной кристаллической решеткой графита по плоскостям $\{1100\}$.

Т. Skaland [15] впервые высказал мысль о слоистой структуре зародыша. Центральной частью включения является сложный сульфид кальция – магния – стронция (рис. 1, а). На нем в виде оболочки располагается сложный оксид магния – кремния. Наружный слой центрального включения представляет собой сложный металлооксид с гексагональной решеткой ($MeO \cdot SiO_2$, рис. 1, а), с которой может впоследствии когерентно связываться решетка графита. Эта гипотеза подтверждена экспериментально [16–20].

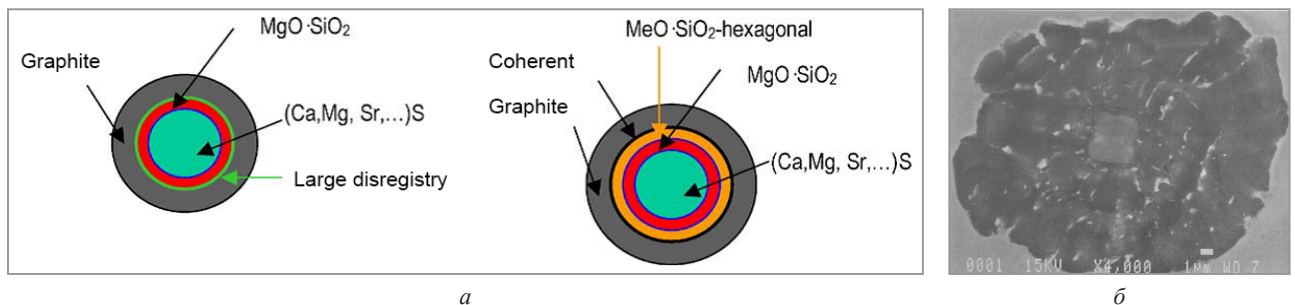


Рис. 1. Схематичное представление о зарождении графитного включения на сульфидах и оксидах (а) и РЭМ-изображение включения графита с частицей внутри (б) [15]

Внутреннее строение графитного включения в высокопрочном чугуне

Вопрос о внутреннем строении шаровидного включения на сегодняшний день также не имеет окончательного решения. Являющаяся доминирующей гипотеза о поликристаллическом строении сферокристаллов впервые была высказана Н. Mogrogh и W.J. Williams [21]. Она предполагает, что графитное включение в виде шара (сферолит) состоит из нескольких идентичных составляющих – пирамид (призм), обращенных своими вершинами к центру шара и постепенно увеличивающих свое сечение по мере увеличения диаметра (рис. 2, а). Наружная сфера графита ограничена базисными плоскостями. Внутри этих пирамид базисные плоскости графита расположены параллельно основанию. Рост графитного включения происходит за счет одновременного послойного роста оснований пирамид по направлению от центра наружу, перпендикулярно базисным плоскостям (рис. 2, б) [11].

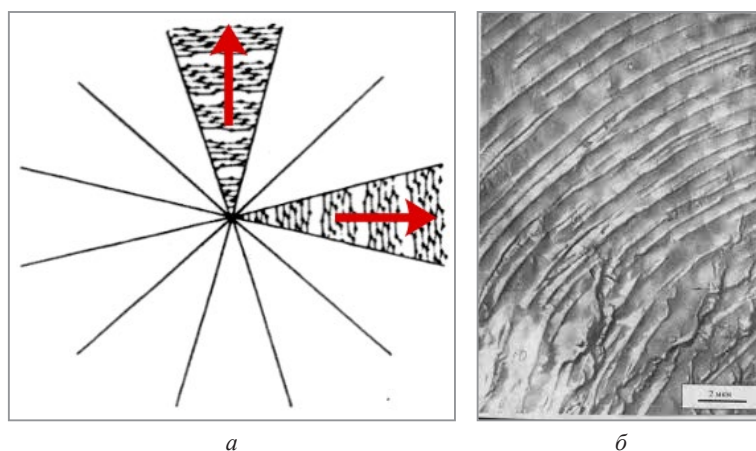


Рис. 2. Внутреннее строение шаровидного графитного включения [11]

Однако ряд исследователей доказали рентгеновскими методами, что не всегда во включении графита присутствует закономерная параллельная ориентация слоев углерода относительно гексагональной оси, а зачастую они располагаются неупорядоченно. Тогда появилась так называемая турбостратная

теория [22], объясняющая формирование графитного включения не только ростом по базисным плоскостям, но и закручиванием составляющих его кристаллитов. В [23] показано, что графит в ВЧ является слоисто-спиралевидной системой микро- и нанообразований, неоднородной по фазовому составу. Версия о спиралевидном строении графита подтверждена в [16, 24] (рис. 3). В некоторых случаях превалирует рост включений по плоскости $[1010]$ и в меньшей степени по плоскости $[0001]$. При этом формируется характерная морфология поверхности типа «капустный лист» (рис. 3, а).

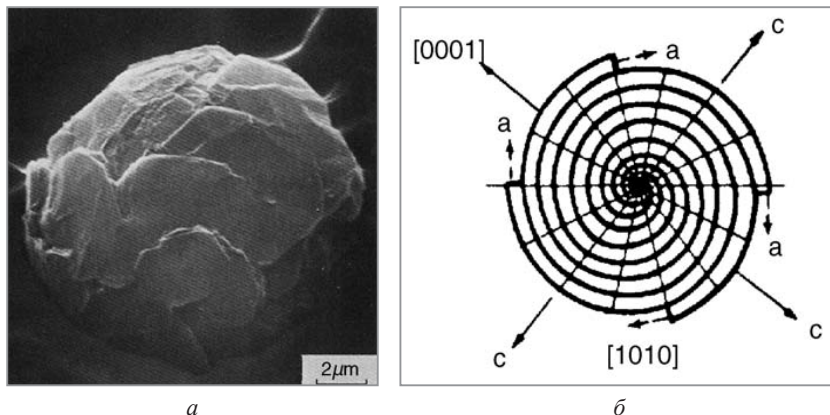


Рис. 3. Сферическое графитное включение [24]:

а – электронно-растровое изображение; б – схема роста пластин по различным кристаллографическим направлениям

Таким образом, до сих пор нет общего мнения о внутреннем строении графита. Процесс кристаллизации достаточно сложен и в зависимости от множества факторов, в первую очередь от химического состава и степени переохлаждения, может преобладать тот или иной механизм роста включения.

Исследование морфологии наружной поверхности шаровидного графитного включения

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения шаровидного включения графита в металлической матрице чугуна.

Морфологии наружных поверхностей на снимках существенно различаются. На рис. 4, а поверхность графита выглядит гладкой даже при увеличении $\times 4200$. Для более информативного выявления морфологии поверхности графита использованы авторские методики электролитического травления чугуна [25]. При этом в основном вытравливается металлическая матрица, позволяя четко идентифицировать ферритную оторочку вокруг графита (рис. 4, в, з). Также более четко выявляется морфология графитных включений, представляющая собой накладывающиеся друг на друга пластины графита, напоминающие строение капустного кочана. Данное фото аналогично рис. 3 [24] и может свидетельствовать о превалирующем росте пластин графита по плоскости $[1010]$.

Можно предположить, что в зависимости от теплофизических условий кристаллизации превалирует рост включения по одной из кристаллографических плоскостей: $[1010]$ при замедленном охлаждении (чешуйчатая морфология поверхности типа «капустный кочан»), $[0001]$ при более быстром охлаждении (гладкая поверхность).

Исследование внутреннего строения шаровидного графитного включения в высокопрочном чугуне

На рис. 5 представлено SEM-изображение включения шаровидного графита на металлографическом шлифе. Оно неоднородно по своей фактуре и состоит из характерных концентрических чередующихся светлых и темных волнистых линий.

Внутри включения можно выделить четыре характерные зоны:

1. Слои, имеющие характерное чешуйчатое строение (стрелка 1), представляющие собой края базисных плоскостей графита, образовавших своеобразные ступеньки в результате рассечения наклонных базисных слоев графита поверхностью металлографического шлифа.

2. Границы стыков между составляющими (призмами) графитного сферолита (стрелка 2).

3. Однотонное темно-серое пятно в центре включения (стрелка 3). Это включение оксидов или сульфидов либо кремнистого феррита, на котором происходило зарождение графитного включения. По другой версии, основанной на поликристаллической теории строения графита, в данном случае

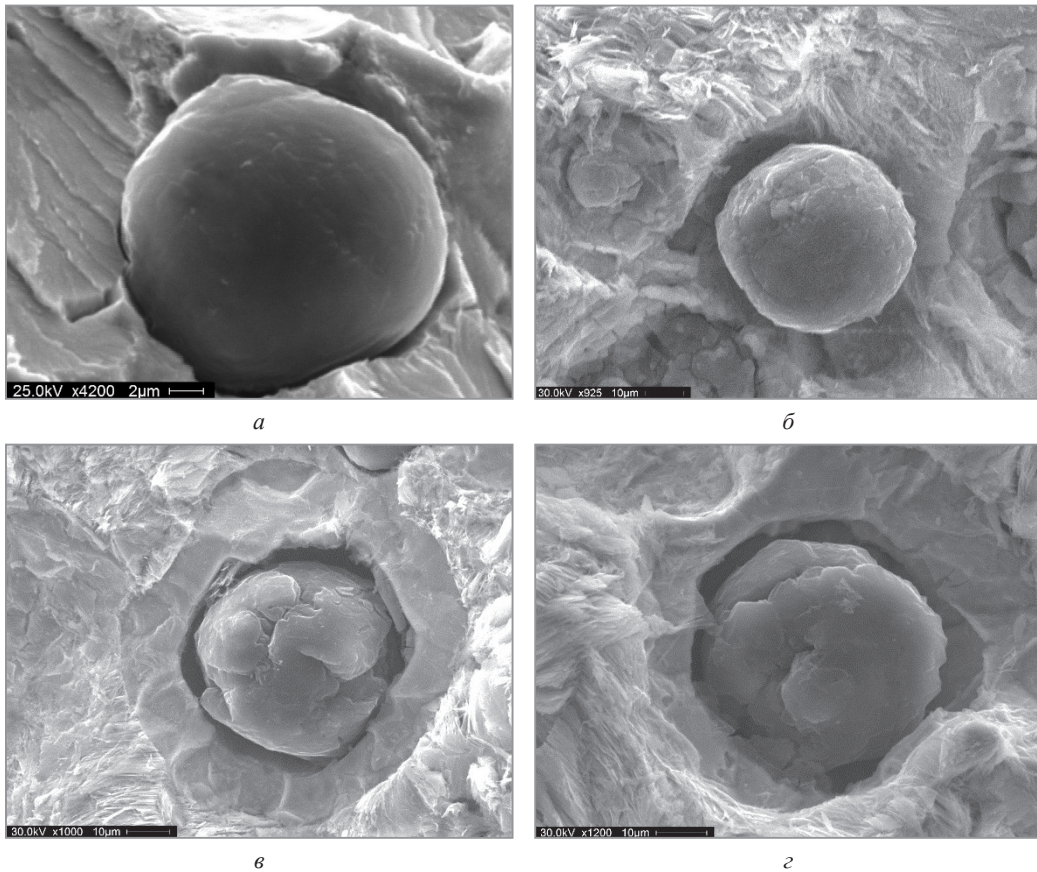


Рис. 4. РЭМ-изображения шаровидного включения графита в металлической матрице ВЧ, поверхности излома образцов на растяжение: а – не травлено; б–г – электролитическое травление

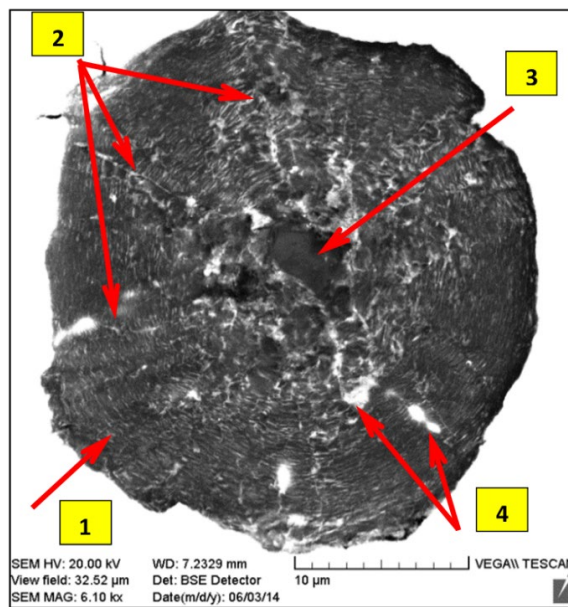


Рис. 5. SEM-изображение шаровидного графитного включения: 1 – края слоев графита; 2 – граница сегментов, составляющих сферолит; 3 – центральная часть включения; 4 – включения кремнистого феррита внутри графита

с плоскостью шлифа идеально совпала базисная плоскость кристаллической решетки графита. Это плоскость основания одной из призм, составляющих сферолит, на которую при росте включения последовательно наслаиваются последующие слои графита.

4. Светлые зоны внутри графита (стрелка 4). Белый цвет зоны позволяет предположить, что это участок аустенита, который был поглощен растущим графитным включением, а далее при охлаждении аустенит распался на феррит (белого цвета) и графит.

Исследование распределения химических элементов внутри включения графита

Для уточнения химического состава центрального ядра графита выполнен микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) по наибольшему диаметру сечения графитного включения непосредственно через его геометрический центр (рис. 6).

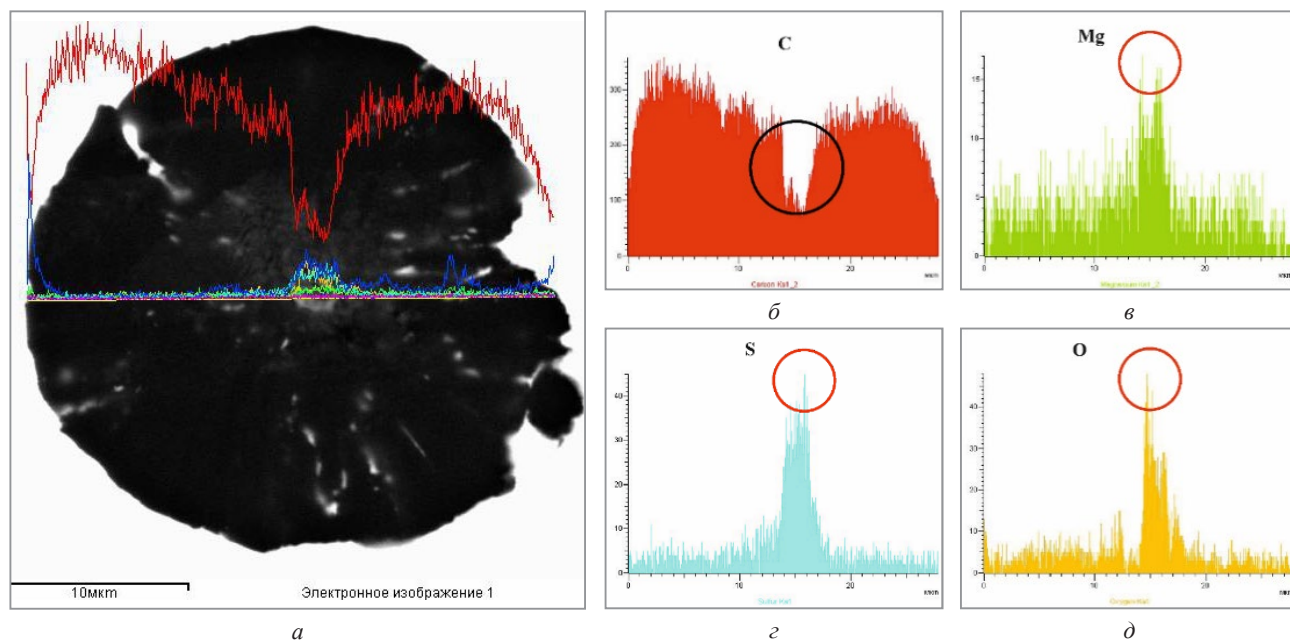


Рис. 6. Результаты МРСА по сечению шаровидного графитного включения в ВЧ: *a* – микроструктура шаровидного включения в ВЧ (не травлено) с нанесенными кривыми распределения концентраций химических элементов; *b* – спектрограмма углерода; *c* – магния; *d* – серы; *e* – кислорода

Распределение углерода по сечению включения непостоянно и в центре его концентрация резко снижается (рис. 6, *a, б*), в то время как магний, сера, кислород показывают концентрационные пики в центре включения (рис. 6, *в–д*).

Таким образом, графитное включение в ВЧ не является однородным по содержанию углерода, а в его центре обнаружены максимумы других элементов (S, O), что подтверждает теорию гетерогенного формирования зародыша на сульфидах и оксидах.

Выводы

1. Морфология наружной поверхности шаровидных графитных включений, исследованная с помощью специального травления и РЭМ, может варьироваться от почти гладкой поверхности до чешуек графита, выступающих на поверхности и последовательно перекрывающихся (аналогично строению «капустного кочана»). Можно предположить, что в зависимости от теплофизических условий кристаллизации превалирует рост включения по одной из кристаллографических плоскостей: [1010] при замедленном охлаждении (чешуйчатая морфология поверхности типа «капустный кочан»), [0001] при более быстром охлаждении (гладкая поверхность).

2. Металлографические исследования внутреннего строения шаровидного графитного включения выявили его сегментарно-слоистую структуру с характерными концентрическими волнистыми линиями. Внутри включения выделяются характерные зоны: центр, сектора с выраженными стыками, расходящимися из центра, иногда встречаются белые включения кремнистого феррита. Подтверждена поликристаллическая структура включения с отчетливыми границами между графитными призмами.

3. При исследовании методом МРСА распределения химических элементов по сечению графитного включения в ВЧ установлены аномалии в распределении концентраций углерода, магния, кремния, серы и кислорода. В центре включения содержание магния, серы и кислорода существенно повышено.

4. Полученные результаты вносят уточнения и дополнения в наиболее достоверную теорию гетерогенного зародышеобразования графита в ВЧ, при которой центральной частью сфероида является комплекс сложных сульфидов и оксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Total Casting Tons Dip in 2019 // *Modern Casting*. – 2021. – P. 28–30.
2. Total Casting Tons Hits 112 Million // *Modern Casting*. – 2019. – P. 22.
3. Cast ferrous alloy: Patent US 2485760 / K. D. Millis [et al.]. – 25.10.1949.
4. **Леушин, И. О.** Современные тренды производства чугунного литья / И. О. Леушин, А. Г. Панов // *Черные металлы*. – 2021. – № 7.
5. **Александров, Н. Н.** Возможности высокопрочного чугуна с шаровидным графитом неисчерпаемы. Ч. 1. / Н. Н. Александров, Н. И. Бех, М. В. Зубков // *Литейное производство*. – 2013. – № 11. – С. 7–11.
6. **Бунин, К. П.** Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Ю. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. – М.: *Металлургия*, 1969. – 416 с.
7. **Callister, W. D.** Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach / W. D. Callister, D. G. Rethwisch. – 4th ed. – New York: John Wiley, 2012. – 910 p.
8. **Роготовский, А. Н.** О современных теориях и гипотезах формирования шаровидного графита в литой структуре чугунов / А. Н. Роготовский, А. А. Шипельников // *Литейное производство*. – 2014. – № 4. – С. 5–7.
9. **Иванов, В. Г.** Исследование строения и формирования шаровидных включений в высокопрочном чугуне / В. Г. Иванов, В. П. Пирожкова, В. В. Лунев // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2016. – № 3/5. – С. 31–36.
10. **Баранов, А. А.** К теории образования в чугуне шаровидного графита / А. А. Баранов, Д. А. Баранов // *Металл и литье Украины*. – 2003. – № 9–10. – С. 42–45.
11. **Верховлюк, А. М.** Особенности роста шаровидных включений графита в чугуне / А. М. Верховлюк, В. С. Шумихин, А. В. Назаренко // *Процессы литья*. – 2007. – № 5. – С. 11–18.
12. **Найдек, В. Л.** Шаровидный графит в чугунах / В. Л. Найдек, И. Г. Неижко, В. П. Гаврилюк // *Процессы литья*. – 2012. – № 5. – С. 33–42.
13. **Найдек, В. Л.** Некоторые размышления о механизме образования шаровидного графита в чугуне / В. Л. Найдек, А. М. Верховлюк // *Процессы литья*. – 2014. – № 1. – С. 49–54.
14. **Баженов, В. Е.** О механизме возникновения графита при кристаллизации чугунов / В. Е. Баженов, М. В. Пикунцов // *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. – 2012. – № 5. – С. 50–56.
15. **Skaland, T.** A model for the graphite formation in ductile cast iron. Part I. Inoculation mechanisms // *Metallurgical Transactions A*. – 1993. – Vol. 24. – P. 2321–2345.
16. **Doru, M. S.** Solidification and modeling of cast iron – a short history of the defining moments / M. S. Doru // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 413–414. – P. 322–333.
17. Revisiting the graphite nodule in ductile iron / E. Ghassemali [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2019. – Vol. 161. – P. 66–69.
18. Kinetics of nucleation and growth of graphite at different stages of solidification for spheroidal graphite iron / G. Alonso [et al.] // *International Journal of Metalcasting*. – 2017. – Vol. 11. – P. 14–26.
19. **Stefanescu, D. M.** The meritocratic ascendance of cast iron: from magic to virtual cast iron / D. M. Stefanescu // *International Journal of Metalcasting*. – 2019. – Vol. 13, iss. 4. – P. 726–752.
20. Graphite nucleation in compacted graphite cast iron / G. Alonso [et al.] // *International Journal of Metalcasting*. – 2020. – Vol. 14. – P. 1162–1171.
21. **Morrogh, H. H. Morrogh, W. J. Williams** // *Iron and Steel Inst.* – 1947. – Vol. 155, no. 3. – P. 321.
22. **Tartera, J.** Cast iron inoculation mechanism / J. Tartera // *AFS International Cast Metal Journal*. – 1980. – Vol. 5, no. 24. – P. 7–14.
23. Шаровидный графит – уникальное морфологическое образование углерода / А. А. Аникин [и др.] // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Физика*. – 2012. – Т. 12, вып. 2. – С. 18–20.
24. **Lux, B.** The Metallurgy of cast iron / B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard (eds.). – Switzerland: Georgi Publishing Co., 1974. – P. 495–508.
25. **Покровский, А. И.** Особенности структурообразования графитных включений в высокопрочном чугуне при литье и горячей пластической деформации / А. И. Покровский // *Черные металлы*. – 2023. – № 4. – С. 8–15.

REFERENCES

1. Total Casting Tons Dip in 2019. *Modern Casting*, 2021, pp. 28–30.
2. Total Casting Tons Hits 112 Million. *Modern Casting*, 2019, pp. 22.
3. **Millis K. D. [et al.]**. *Cast ferrous alloy*. Patent US 2485760, 25.10.1949.
4. **Leushin I. O., Panov A. G.** Sovremennyye trendy proizvodstva chugunnogo lit'ya [Modern trends in the production of cast iron]. *Chernyye metall'y = Ferrous metals*, 2021, no. 7.
5. **Alexandrov N. N., Bekh N. I., Zubkov M. V.** Vozmozhnosti vysokoprochnogo chuguna s sharovidnym grafitom neisчерpaemy. Ch. 1 [The possibilities of high-strength cast iron with nodular graphite are inexhaustible. Part 1]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2013, no. 11, pp. 7–11.
6. **Bunin K. P., Malinochka Yu. N., Taran Yu. N.** *Osnovy metallografii chuguna* [Fundamentals of metallography of cast iron]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969, 416 p.
7. **Callister W. D., Rethwisch D. G.** Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach. 4th ed. New York: John Wiley Publ., 2012, 910 p.
8. **Rogotovskiy A. N., Shipelnikov A. A.** O sovremennykh teoriyakh i gipotezakh formirovaniya sharovidnogo grafit v litoj strukture chugunov [On modern theories and hypotheses of the formation of spherical graphite in the cast structure of cast iron]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2014, no. 4, pp. 5–7.
9. **Ivanov V. G., Pirozhkova V. P., Lunev V. V.** Issledovanie stroeniya i formirovaniya sharovidnykh vklucheniij v vysokoprochnom chugune [Study of the structure and formation of spherical inclusions in high-strength cast iron]. *Vostochno-evropejskij zhurnal peredovykh tekhnologij = East European Journal of Advanced Technologies*, 2016, no. 3/5, pp. 31–36.
10. **Baranov A. A., Baranov D. A.** K teorii obrazovaniya v chugune sharovidnogo grafit [On the theory of formation of nodular graphite in cast iron]. *Metall i lit'e Ukrainy = Metal and casting of Ukraine*, 2003, no. 9–10, pp. 42–45.

11. Verkhovlyuk A. M., Shumikhin V. S., Nazarenko A. V. Osobennosti rosta sharovidnykh vklyuchenij grafita v chugune [Features of the growth of spherical graphite inclusions in cast iron]. *Processy lit'ya = Casting processes*, 2007, no. 5, pp. 11–18.
12. Naydek V. L., Neizhko I. G., Gavrilyuk V. P. Sharovidnyj grafit v chugunah [Nodular graphite in cast iron]. *Processy lit'ya = Casting processes*, 2012, no. 5, pp. 33–42.
13. Naydek V. L., Verkhovlyuk A. M. Nekotorye razmyshleniya o mekhanizme obrazovaniya sharovidnogo grafita v chugune [Some thoughts on the mechanism of formation of spherical graphite in cast iron]. *Processy lit'ya = Casting processes*, 2014, no. 1, pp. 49–54.
14. Bazhenov V. E., Pikunov M. V. O mekhanizme vzniknoveniya grafita pri kristallizacii chugunov [On the mechanism of formation of graphite during the crystallization of cast iron]. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestia of Universities. Ferrous metallurgy*, 2012, no. 5, pp. 50–56.
15. Skaland T., Grong F., Grong T. A model for the graphite formation in ductile cast iron. Part I. Inoculation mechanisms. *Metallurgical Transactions A*, 1993, vol. 24, pp. 2321–2345.
16. Doru M. S. Solidification and modeling of cast iron – a short history of the defining moments. *Materials Science and Engineering A*, 2005, vol. 413–414, pp. 322–333.
17. Ghassemali E., Hernando J. C., Stefanescu D. M. [et al.] Revisiting the graphite nodule in ductile iron. *Scripta Materialia*, 2019, vol. 161, pp. 66–69.
18. Alonso G., Larrañaga P., Stefanescu D. M., De la Fuente E., Natxiondo A., Suarez R. Kinetics of nucleation and growth of graphite at different stages of solidification for spheroidal graphite iron. *International Journal of Metalcasting*, 2017, vol. 11, pp. 14–26.
19. Stefanescu D. M. The meritocratic ascendance of cast iron: from magic to virtual cast iron. *International Journal of Metalcasting*, 2019, vol. 13, iss. 4, pp. 726–752.
20. Alonso G., Stefanescu D. M., Larranaga P., Suarez R. Graphite nucleation in compacted graphite cast iron. *International Journal of Metalcasting*, 2020, vol. 14, pp. 1162–1171.
21. Morrogh H., Williams W. J. *Iron and Steel Inst.*, 1947, vol. 155, no. 3, pp. 321.
22. Tartera J. Cast iron inoculation mechanism. *AFS International Cast Metal Journal*, 1980, vol. 5, no. 24, pp. 7–14.
23. Anikin A. A., Venig S. B., Bilenko D. I., Gribov A. N. Sharovidnyj grafit – unikal'noe morfologicheskoe obrazovanie ugleroda [Spherical graphite is a unique morphological formation of carbon]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Ser. Fizika = News of Saratov University. New series. Ser. Physics*, 2012, vol. 12, iss. 2, pp. 18–20.
24. Lux B., Minkoff I., Mollard F. (eds.). *The Metallurgy of cast iron*. Switzerland, Georgi Publishing Co., 1974, pp. 495–508.
25. Pokrovsky A. I. Osobennosti strukturoobrazovaniya grafitnykh vklyuchenij v vysokoprochnom chugune pri lit'e i goryachej plasticheskoj deformacii [Features of the structure formation of graphite inclusions in high-strength cast iron during casting and hot plastic deformation]. *Chernye metally = Ferrous Metals*, 2023, no. 4, pp. 8–15.