

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Новосибирский государственный технический университет»

На правах рукописи



Жданок Александр Александрович

**Композиции на основе нанодисперсных порошков карбидов
вольфрама и титана, полученных методом самораспространяющегося
высокотемпературного синтеза, для модифицирования серых чугунов и
стали 110Г13Л**

05.16.06 — порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.х.н., профессор В.А. Полубояров

Новосибирск-2017

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ИНФОРМАЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ	13
1.1 Некоторые методы получения нанодисперсных частиц	14
1.2 Получение наночастиц методом СВС	20
1.3 Общие представления о модифицировании металлов и сплавов..	37
1.3.1 Теоретические основы модифицирования металлов.....	39
1.3.2 Зарождение твердой фазы в расплаве на ультрадисперсных частицах тугоплавких соединений	41
1.3.3 Типы добавок-модификаторов и их эффективность	47
1.3.4 Традиционные модификаторы для чугунов и сталей.....	57
1.3.5 Модификаторы на основе нанодисперсных тугоплавких частиц .	61
1.3.6 Методы ввода модификаторов в расплавы чугуна и стали	66
1.4 Описание некоторых модификаторов Российского и импортного производства, а также компаний-поставщиков	73
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ	84
2.1 Объекты исследования, реактивы и оборудование	84
2.1.1 Объекты исследования.....	84
2.1.2 Реактивы и материалы	84
2.1.3 Оборудование	86
2.2 Методы исследования	90
2.2.1 Методы аттестации порошков	91
2.2.2 Физико-механические методы исследования свойств образцов чугуна и стали.....	92
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СВС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА	97

3.1	Способы получения карбидов вольфрама	97
3.2	Получение нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана	97
ГЛАВА 4. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СЕРОГО ЧУГУНА И СТАЛИ		
110Г13Л	107
4.1	Получение композиций модификаторов.....	107
4.1.1	Модификаторы, полученные термическим (Т) методом в сочетании с механической активацией.....	107
4.1.2	Модификаторы, полученные плазмохимическим (ПХ) методом .	108
4.1.3	Модификаторы, полученные методом механохимической активации (МА).....	110
4.1.4	Модификаторы, полученные комбинированным методом (СВС в сочетании с МА).....	113
4.2	Модифицирование серого чугуна.....	114
4.2.1	Модифицирование серого чугуна СЧ20	114
4.2.2	Модифицирование серого чугуна СЧ25	116
4.2.2.1	Структурные исследования образцов чугуна СЧ20, СЧ25	120
4.2.2.2	Исследование влияния модификаторов на износостойкость и коррозионную стойкость серого чугуна СЧ20, СЧ25	121
4.2.3	Модифицирование серого чугуна «эффективными» модификаторами.....	125
4.3	Модифицирование стали 110Г13Л.....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		136
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		139
ПРИЛОЖЕНИЯ		159
Приложение 1		160
Приложение 2		161

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие термины с соответствующими определениями, обозначения и сокращения:

ВЕТ (БЭТ) – метод определения удельной поверхности

d – диаметр частиц

E – напряженность электрического поля

НВ – число твердости – твердость по Бринеллю

HMDS – гексаметилдисилоксан

$S_{уд.}$ – удельная поверхность

SEM – сканирующая электронная микроскопия

$\tau_{акт}$ – время активации

ТТIP – тетраизопропоксид титана

АГО-2, АГО-3 – марки планетарно-центробежных мельниц

ВЧ – высокопрочный чугун

Вт/г – единица измерения мощности, с которой вводится энергия при обработке в активаторах, отнесенная к массе вещества

БСК-2-УС – модификатор (барий стронциевый карбонат)

БКМ – бескремниевые комплексные модификаторы

К – Кельвин, единица термодинамической температуры

K_1, K_2, K_3 – образцы для сравнения (контрольные).

K_{3c} – образец для сравнения после естественного старения

КР – комплексный раскислитель

Марки сталей – 110Г13Л, Х27, 12Х18Н9, 15Х28

Марки чугунов – СЧ15-СЧ30

$m^2/г$ – единица измерения удельной поверхности

масс. % – массовые проценты

мкм – микрометр

мм/с, см/с – скорость распространения волны горения при СВС

МА – механическая (механохимическая) активация

МП – магнитное поле

МСС – металлсодержащие соединения
нм – нанометр
ОКР – область когерентного рассеяния
Па, МПа – Паскаль, мегаПаскаль, единицы измерения прочности
ПАВ – поверхностно-активные вещества
ПАЭ – поверхностно-активные элементы
ПГС – песчано-глинистая смесь
ПФСМг-7 – модификатор (ферросилиций с магнием)
ПХ – плазмохимический метод получения
РЗМ – редкоземельные металлы
РФА – рентгенофазовый анализ
СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез
СВ-синтез – самораспространяющийся высокотемпературный синтез
СВС-М – самораспространяющийся высокотемпературный синтез с магний-термическим восстановлением оксидов
СВС-Аз – самораспространяющийся высокотемпературный синтез с применением азидов в качестве азотирующего реагента
 T_g – температура горения
 $T_{пл}$ – температура плавления
 T_k – температура кипения
ТО – термообработка
УДП – ультрадисперсные порошки
УФ-излучение – ультрафиолетовое излучение
ФМn70 – ферромарганец
ФС15Г3, ФС45ГС, ФС45, ФС65, ФС75, ФС70Э, – марки ферросилиция
ФСМг-3, ФСМг-4, ФСМГ-5, ФСМг-7, ФСМг-9, ФСМг10, ФСМг11, ФСМг521, ФСМг611 – магний-кремний-железные сплавы
ФС30РЗМ20 – модификатор (ферросилиций с РЗМ цериевой группы)
ФТи70 – ферротитан
ЧВГ – чугуны с вермикулярной формой графита

ЧШГ – чугун с шаровидной формой графита

ЩЗМ – щелочноземельные металлы

ЭП – электрическое поле

60g – параметр, характеризующий энергонапряженность мельницы (g – ускорение свободного падения, обычно бывает 20, 40 и 60 g)

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе железа (стали и чугуны) в настоящее время являются основными конструкционными материалами, которые обеспечивают высокий уровень механических и технологических свойств наряду с относительно низкой стоимостью. Увеличение эксплуатационных характеристик (прочности при разрыве, твердости, износостойкости, коррозионной стойкости и, в конечном итоге, срока службы) чугунов и сталей является актуальной задачей. Качество отливок из чугунов и сталей зависит от многих технологических параметров, которые оказывают влияние на процессы кристаллизации расплава (температура заливки, формовочная смесь, химический состав, объём отливки, перегрев металла при выплавке и др.). Повысить качество отливок, не меняя технологию выплавки и заливки металла в формы, можно, если научиться управлять процессом кристаллизации. В лабораториях выращены бездефектные кристаллы железа с пределом прочности при растяжении более 1000 кгс/мм^2 (прочность углеродистой стали – 40 кгс/мм^2). Попытки повысить механические свойства путем создания монокристалла не оправданы, поэтому приходится идти обратным путем – влиять на процесс кристаллизации, чтобы получить множество мелких кристаллов (зерен), что также позволяет достигнуть высоких механических свойств [1]. Зависимость прочностных характеристик от размера зерна описана законом Холла-Петча [2, 3]. Согласно этому закону увеличение твердости материала происходит при уменьшении среднего размера зерна в 3...5 раз, а при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна больше, чем в 10 раз, происходит увеличение пластичности. Влиять на процессы кристаллизации расплавов чугуна и стали (изменять размеры зерен металлов, менять форму, размер и распределение графитовых включений) можно введением малых добавок веществ (модификаторов), химически не взаимодействующих с матрицей. Применение модификаторов для повышения скорости кристаллизации, снижения структурной

неоднородности отливок имеет хорошие перспективы. К тому же в отличие от легирования, модифицирование не требует большого количества дорогостоящих добавок и, соответственно, незначительно повышает конечную стоимость продукции.

Несмотря на большое количество модификаторов, предлагаемых на рынке, проблема получения модификаторов на основе тугоплавких ультрадисперсных частиц, смачиваемых расплавом и равномерно распределенных в металлической матрице, и проблема получения стабильных результатов при модифицировании являются объектом пристального внимания многих исследователей. Механохимия может существенно облегчить путь к достижению положительного результата. При обработке материала в высокоэнергетических активаторах планетарного типа происходит не только его измельчение, но и активация; кроме этого, частицы порошков можно дополнительно плакировать необходимым материалом и получать модификаторы, хорошо смачиваемые расплавами.

Кроме этого, механическая активация (МА) может оказывать влияние на различные процессы синтеза.

Исследование влияния МА на инициирование и прохождение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), получение тугоплавких ультрадисперсных порошков, наноконпозиций модификаторов на их основе и материалов с улучшенными служебными характеристиками (прочностью, коррозионной стойкостью, износостойкостью и т. д.) является актуальной задачей.

Цель работы: Создание эффективных композиций модификаторов для чугуна и стали на основе нанодисперсных карбидов вольфрама и титана, полученных комбинированным методом – самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в сочетании с предварительной механической активацией.

Для достижения цели поставлены и решены следующие **задачи:**

- 1) получение нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана методом СВС;
- 2) исследование влияния механической активации смеси вольфрам–титан–сажа на инициирование и прохождение процесса СВС;
- 3) исследование влияния состава исходной смеси на фазовый состав и выход конечных продуктов процесса СВС; определение минимального количества титана для прохождения СВС в системе «вольфрам-титан-сажа»;
- 4) получение модификаторов на основе нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана с металлами-протекторами (железо, медь, никель, хром, цирконий) с использованием МА;
- 5) исследование процессов модифицирования чугунов и сталей этими модификаторами, сравнение эффективности с другими модификаторами подобного класса действия;
- 6) исследование влияния различных технологических факторов на процесс модифицирования серого чугуна (конструкция, объем литейных форм, способ введения модификаторов и другие).

Научная новизна работы.

1. Методом СВС в сочетании с предварительной МА получена смесь нанодисперсных порошков карбидов вольфрама (WC , W_2C) и титана (TiC). Для СВ-синтеза карбидов вольфрама был использован СВ-синтез карбида титана в системе вольфрам–титан–сажа.
2. Определены условия получения WC и W_2C и/или их смеси в системе $W-Ti-C$.
3. Получена смесь с максимальным содержанием карбидов вольфрама (в пересчете на WC) в количестве 80%.
4. С использованием МА получены модификаторы на основе смеси карбидов вольфрама и титана с металлами-протекторами.
5. Исследованы процессы внутриформенного модифицирования серых чугунов марок от СЧ15 до СЧ30 и стали 110Г13Л.

6. Исследовано влияние технологических параметров (конструкция, объем литейных форм, способ введения модификаторов) на эксплуатационные характеристики серого чугуна.

7. Получен патент РФ № 2508249 «Способ получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана методом СВС». БИ № 6, 27.02.14.

Основные положения, представленные к защите.

1. Комбинированный способ получения смеси нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана (процесс СВС в сочетании с механической активацией) и эффективных модификаторов на их основе.

2. Исследование влияния модификаторов на основе нанодисперсных карбидов вольфрама и титана на эксплуатационные характеристики серых чугунов.

3. Исследование влияния модификаторов на основе нанодисперсных карбидов вольфрама и титана на эксплуатационные характеристики стали 110Г13Л.

Практическая значимость работы.

1. Разработан экономичный метод получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана и эффективных модификаторов на их основе для обработки чугунов и сталей.

2. На примере модифицирования серых чугунов и стали 110Г13Л показана эффективность данных модификаторов по сравнению с другими того же класса действия.

Чугун: предел прочности при растяжении увеличивается на 20...29 %; относительная коррозионная стойкость в соляной кислоте – до 40...45%, причем в толстых отливках – до 59%; относительная износостойкость – до 69%.

Сталь (110Г13Л): временное сопротивление разрыву увеличивается на 18%; относительное удлинение на 40%; размер зерна уменьшается в 5,5...6,8 раз.

3. Передана лицензия в КНР «Получение смеси карбидов вольфрама и титана методом СВС и подготовка модификатора для обработки железоуглеродистых расплавов (чугунов) при внутриформенном модифицировании». Оказана помощь в передаче результатов китайской стороне.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, обсуждались на следующих конференциях: III Международная заочная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы естественных и математических наук», 4 марта 2013г., Новосибирск; 15-я Международная научно-практическая конференция «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика», 16-19 апреля 2013 г., Санкт-Петербург; IV International Conference Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies , 25-28 June 2013, Novosibirsk, Russia; V Международный конгресс и выставка «Цветные металлы – 2013», 3-6 сентября 2013 г., Красноярск; II Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов», 25-28 октября 2015 г., Новосибирск; VII Международный конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы – 2015», 14-17 сентября 2015 г., Красноярск; VIII Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и Минералы – 2016», 12-16 сентября 2016 г., Красноярск.

Опытные плавки и испытания образцов и изделий из чугуна и стали проводились на предприятиях России и Китая: ООО «Центролит-С» (г. Новосибирск), ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» (г. Новокузнецк), Институт научно-технического сотрудничества города Линьи (КНР).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 26 печатных работах, в том числе в 8 научных статьях, входящих в перечень рецензируемых научных журналов ВАК, и в 18 работах, опубликованных в других изданиях.

Личный вклад автора заключается в обсуждении и постановке задач исследования, в подготовке и проведении экспериментов по получению нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана, модификаторов на

их основе; в проведении экспериментов по модифицированию; в изготовлении и исследовании образцов чугунов и сталей; анализе полученных результатов, в оформлении рукописей печатных работ.

Связь работы с Государственными программами и НИР. Работа выполнена при поддержке федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по теме: «Разработка способа получения многофункционального реагента-модификатора на основе порошков тугоплавких соединений для обработки железоуглеродистых расплавов» (ГК от 18 октября 2011 г. № 16.513.11.3131); гранта РФФИ 11-08-00814; заказного проекта СО РАН № 12; контрактов № 150429-1 и № 150429-2 от 29.04.2015 г. «Получение смеси карбидов вольфрама и титана методом СВС и подготовка модификатора для обработки железоуглеродистых расплавов (чугунов) при внутриформенном модифицировании».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка используемых источников и приложений. Материал работы изложен на 161 странице, включая 31 рисунок, 22 таблицы и 2 приложения, список использованных источников включает 205 наименований.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ИНФОРМАЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Наноразмерные частицы обладают высокой поверхностной энергией, обеспечивая тем самым качественно и количественно иной уровень взаимодействия между элементами структуры материала (ориентационные эффекты, плотность упаковки и т.п.) и высокую реакционную способность. Можно говорить о различных размерных эффектах (и о возможностях значительного изменения свойств материалов), когда размеры элементов структуры материала становятся соизмеримыми с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или характерной длиной какого-либо процесса переноса (размер домена, длина свободного пробега фононов или электронов и др.).

Обычно размеры малых частиц ультрадисперсных систем находятся в области от 1 до 100 нм. В этой области особое влияние имеют поверхностные состояния, так как доля поверхностных атомов в таких частицах составляет десятки процентов, и разделение свойств на «объемные» и «поверхностные» теряет смысл. Развитая поверхность оказывает влияние как на решеточную, так и на электронную подсистемы. Появляются аномалии в поведении электронов, фононов, плазмонов, магнонов и других элементарных возбуждений, которые изменяют физические свойства ультрадисперсных систем по сравнению со свойствами соответствующих массивных кристаллов.

В последние десятилетия наноразмерные частицы используются в различных литейных технологиях. Широкое применение они находят в качестве компонентов в модифицирующих смесях. Экспериментально установлено, что наилучший эффект дает модифицирование порошками с размером частиц менее 100 нм [4].

1.1 Некоторые методы получения нанодисперсных частиц

К настоящему времени разработано довольно большое количество методов получения нанопорошков.

Авторы работы [5] приводят методы получения магнитных наночастиц, но эти же методы можно применять и для получения любых наночастиц. По некоторым оценкам уникальные свойства наночастиц возникают в области размеров 2...30 нм.

Ниже перечислены методы получения наночастиц, приведенные авторами [5].

Метод получения наночастиц из пересыщенных паров металлов основан на классической теории нуклеации, согласно которой зарождающиеся кластеры новой фазы (наночастицы) описываются моделью сферической жидкой капли. Для получения наночастиц используют несколько методов испарения металлов – термическое и лазерное испарение, дуговой разряд, плазму, солнечную энергию, лазерный фотолиз летучих металлсодержащих соединений. Образуются химически чистые, беспористые наночастицы, однородные по морфологическому составу.

Термическое испарение – в этом методе металл (сплав) нагревают в вольфрамовой лодочке в токе инертных газов (аргона или гелия). Атомы металла, испаряясь, сталкиваются с атомами инертного газа, при этом теряют кинетическую энергию и конденсируются в виде ультра- (нано) дисперсного порошка на подложке. В этом методе можно контролировать размер частиц в области 3...100 нм, изменяя температуру подложки, скорость испарения металла, давление и химический состав газов.

Осаждение из атомного пучка незаряженных частиц с очень низкой энергией на подложку приводит к образованию **наночастиц**. Частицы могут быть внедрены в различные подложки, которые могут одновременно формироваться в результате испарения из другого независимого источника. Используя масс-анализирующие системы различных типов на пути движения

частиц от источника до подложки, можно контролировать в газовой фазе до осаждения размеры и состав наночастиц.

С помощью метода **электроэрозии** можно диспергировать частицы металлов и сплавов до нанометровых значений. Процесс проводят в диэлектрической жидкости, продукты трансформации которой покрывают образующиеся наночастицы. Метод позволяет получать частицы в интервале 2,5...20 нм, но могут присутствовать и отдельные частицы с размерами до 100 нм. Мелкие частицы образуются из паров металла, а крупные – из расплавленных капель. Размер частиц в этих интервалах можно контролировать условиями проведения процесса.

Метод **электрохимического генерирования** позволяет получать наночастицы размером 1...2 нм. В электрохимической ячейке, с раствором тетраалкиламмонийгалогенида в спирте при прохождении тока происходит растворение анода и образование наночастиц в приэлектродном слое катода (стеклоуглерод). При этом средний размер наночастиц обратно пропорционален плотности тока. В результате электролиза образуется коллоидная взвесь наночастиц, которая может храниться в течение нескольких месяцев в инертной атмосфере. При испарении растворителя образуются кристаллиты, из которых можно снова приготовить коллоидную суспензию.

При получении наночастиц из химических соединений используют разнообразные металлсодержащие соединения (МСС): карбонилы металлов, соли карбоновых кислот, металлоорганические соединения и т.д. Разложение этих соединений чаще всего проводят методами термической обработки или ультрафиолетового облучения.

Разложение металлсодержащих соединений (чаще всего используют карбонилы металлов или их производные) **под действием ультразвука** позволяет получать наночастицы в так называемых мягких условиях. Метод используется для получения частиц метастабильного строения, но он не позволяет тонко регулировать размеры частиц.

При термоллизе металлосодержащих соединений в жидких средах в присутствии стабилизаторов (сурфактантов или полимеров) получают наночастицы размером до 10 нм.

Восстановление металлосодержащих соединений используют для получения металлических наночастиц из солей соответствующих металлов. В качестве восстановителей применяют смеси щелочных металлов в углеводородах (например, щелочные металлы в присутствии переносчиков электронов – нафталина, гидридов (чаще всего – NaBH_4), а также высококипящие спирты (например, 1,2-додекандиол).

Радиационно-химическое восстановление катионов металлов в водных растворах при γ -облучении деаэрированных растворов перхлоратов Co^{+2} и Ni^{+2} в присутствии формиата натрия и стабилизатора позволяет получать сферические наночастицы этих металлов размером 2...4 нм.

Синтез наночастиц на границе раздела фаз проходит в мономолекулярном слое в результате окислительно-восстановительных реакций на границе раздела двух фаз (**вода–воздух**), одна из которых содержит соединение металла (прекурсор), а другая содержит восстановитель. На границе раздела фаз газ–жидкость формируется так называемый Ленгмюровский монослой. Монослой может содержать различные соединения (поверхностно-активные и другие вещества), которые участвуют в процессах формирования и роста наночастиц. В результате разложения молекул прекурсора в монослое инициируются возникновение активных интермедиатов и процессы зародышеобразования и роста наночастиц на поверхности жидкой фазы. Молекулы поверхностно-активных веществ в монослое могут влиять на процессы роста наночастиц, т. е. являться регуляторами размера и формы наночастиц и наноструктур. Кроме этого, влиять на процессы роста наночастиц можно путем изменения химического состава жидкой или газовой фаз, температуры, в результате действия на монослой электрическими и магнитными полями, светом и другими видами излучений.

Синтез в обратных мицеллах интенсивно используется в последние годы. Размеры обратных мицелл (мельчайших капель воды, стабилизированных в масле за счет монослоя сурфактанта на их поверхности) можно регулировать в некоторых пределах, кроме этого, можно строго дозировать количество МСС в каждой мицелле. Метод позволяет регулировать состав и получать частицы с узким распределением по размерам.

Золь-гель метод применяют для получения наночастиц оксидов металлов, металлов и сплавов.

Синтез гетерометаллических наночастиц проводят при одновременном термораспаде двух МСС разного состава. В реакционную смесь дополнительно в качестве восстановителя могут подавать водород.

Метод позволяет в определённых пределах влиять на характеристики синтезируемых наночастиц путём изменения их морфологии [5]: состава, размеров и формы, соотношения ядро-оболочка, расположения частиц в матрице. Для изменения кристаллической структуры ядра и оболочки можно использовать температурную обработку и т.д. Авторы [5] предлагают ряд подходов, перспективных с точки зрения направленного изменения свойств наночастиц. Например, создание сложных частиц с четко выраженными пространственно разделёнными частями, которые отвечают за различные свойства (например, магнитное ядро и биологически активная оболочка), или получение частиц с экстремальными пространственными характеристиками (сверхтонкие и сверхплоские частицы, так называемые нанопровода), а также комбинирование свойств и частиц, и матрицы, в которой они расположены.

Получение нанодисперсных порошков методом **плазмохимического синтеза** открывает большие возможности для регулирования их структуры за счет выбора оптимальных энергий конденсирующихся заряженных частиц [6...10]. Для получения плазмы можно использовать практически любые вещества – различные газы, металлы, твердые или жидкие диэлектрики.

Для получения ультрадисперсных (в том числе нанодисперсных) порошков с помощью плазменных ускорителей и источников ионов всегда

можно выбрать оптимальный режим, которому соответствуют оптимальные значения плотности потока частиц и их энергии.

При формировании ультрадисперсных порошков конденсацией из плазменной фазы структуру конденсатов определяют энергия и степень ионизации конденсирующихся частиц [11...14]. Изменяя энергию частиц в процессе конденсации, можно получать различные структуры материала – от аморфного до кристаллического; при этом в зависимости от энергии можно управлять формой и размерами кристаллов.

При рассеивании энергии ионов и электронов на молекулах газа, он начинает нагреваться. В этом перегретом газе дополнительно испаряется микрокапельная фракция, которая образуется в результате разбрызгивания катода в жидкой фазе.

При достаточном энергосодержании плазменного потока процесс испарения катода в дуговом разряде низкого давления носит двухстадийный характер: сначала материал катода разбрызгивается в жидкой фазе в катодном пятне, затем происходит полное испарение в приэлектродной парогазовой смеси. В результате смешивания паров металла с потоком ионизированного газа-носителя происходит перегрев паров, который способствует диссоциации образовавшихся кластеров, в то же время, препятствуя преждевременной конденсации паров.

Плазмохимический синтез позволяет получать разнообразные ультрадисперсные (в том числе наноразмерные) частицы, которые можно применять для получения модификаторов.

Альтернативным методом получения ультрадисперсных (нанодисперсных) частиц является **метод механохимической обработки** в мельницах (активаторах) различной конструкции и энергонапряженности. В результате обработки порошкового материала (или смесей) происходят измельчение (возможен также обратный процесс – агрегация) и пластическая деформация веществ, ускоряются процессы массопереноса, перемешивание компонентов смеси может происходить на атомарном уровне, что способствует увеличе-

нию химической активности твердых реагентов [15, 16]. В результате механического воздействия мелющими телами на материал в зонах контакта твердого вещества создается поле напряжений. Релаксация этого поля может происходить различными путями (выделение тепла, образование новой поверхности, образование различных дефектов в кристаллах, прохождение химических реакций в твердой фазе), а направление релаксации зависит от свойств вещества, условий обработки (мощности подведенной энергии, соотношения между давлением и сдвигом), от размеров и формы частиц. С увеличением мощности механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. В результате может быть инициируема разными механизмами (прямым возбуждением и разрывом связи, локальным тепловым разогревом, безизлучательным распадом экситонов и т.д.) химическая реакция.

Механическое воздействие на обрабатываемый материал является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и короткое время после него [11].

Кроме того, механическое воздействие является не только импульсным, но и локальным – происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

С помощью механического истирания можно получать большие количества различных нанокристаллических материалов. При достижении определенного уровня напряжений дислокации могут аннигилировать и рекомбинировать с малоугловыми границами, которые разделяют отдельные зерна; на этом этапе истирания можно получить зерна размером 20...30 нм.

Известно, что существует предел механического измельчения твердых тел, поэтому не все материалы можно измельчать до наноразмеров с узким распределением. Кроме этого, высокие энергетические нагрузки на измель-

чаемый материал приводят к интенсивному взаимодействию образующихся наночастиц со средой диспергирования и между собой. В начальных исследованиях вводимая шарами мощность не превышала 10 Вт/г (ускорение шаров не превышало 12g), такая мощность не позволяла получать высокоактивные частицы. Механохимические активаторы, разработанные в ИХТТМ СО РАН, позволяют достигать ускорений шаров до 100g, вводить шарами энергию с мощностью до 100 Вт/г. Применение таких аппаратов позволяет создать химически активные нанодисперсные порошки.

Сотрудниками ИХТТМ СО РАН (В.А. Полубояров [12, 13], Г.Р. Карагедов и Н.З. Ляхов [14]), разработаны специальные методики механохимической обработки материала с использованием поверхностно-активных веществ, предотвращающих агрегацию наночастиц. Методики позволяют получать нанопорошки со средним размером частиц 20 нм и выходом около 100%.

Частицы после механохимической обработки в высокоэнергонапряженных активаторах заряжены, химически активны, могут иметь различные дефекты как на поверхности частиц, так и в объеме. Эти свойства частиц могут быть очень важны для получения модификаторов. Обычно частицы (даже нанометрового размера), полученные другими методами, требуется дополнительно активировать.

1.2 Получение наночастиц методом СВС

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – это процесс, основанный на проведении экзотермической химической реакции между исходными реагентами в форме горения, то есть СВС – это синтез материалов горением. Для проведения такого процесса горения твердые реагенты обычно используют в виде порошков. В процессе СВС горение является не обычной реакцией окисления порошкообразных веществ кислородом с образованием соответствующих оксидов, а сильно экзотермической реакцией взаимодействия порошкообразных реаген-

тов между собой или порошкообразных реагентов с жидкими или газообразными реагентами с образованием твердых химических соединений. Метод СВС обычно используют для получения тугоплавких неорганических соединений (карбидов, нитридов, боридов и т.п.).

В работе [17] представлена теория процессов СВС: химические реакции, термодинамика, закономерности и механизмы горения и образования продуктов СВС; рассмотрены технологии СВС шести типов: реакторной порошковой, спекания, силового компактирования, литья и наплавки, сварки, газотранспортных покрытий; представлено оборудование. Кроме этого, описаны свойства материалов, полученных методом СВС: порошков; пористых, спеченных керамических, компактированных твердосплавных, литых наплавов и покрытий.

СВС прежде всего характеризуется низким энергопотреблением. Для нагрева воспламенительной спирали и зажигания исходного порошка требуется немного энергии. Далее процесс СВС идет за счет собственного тепловыделения в результате сильно экзотермической реакции синтеза, т.е. за счет саморазогрева. Здесь энергия не потребляется извне, а наоборот, выделяется внутри, поэтому приходится охлаждать раскаленные продукты синтеза.

Для проведения СВ-синтеза используют простое и малогабаритное оборудование. Процесс нагрева не требует много времени и громоздких печей с системами нагрева, теплозащиты и терморегуляции.

В результате саморазогрева при синтезе достигаются очень высокие температуры, которые значительно превышают температуры нагрева в процессах порошковой металлургии, поэтому и скорость реакции СВС намного выше, поэтому метод СВС – высокопроизводительный. По массе порошка бежит волна синтеза в виде волны горения со скоростью от нескольких мм/с до десятка см/с. Продолжительность синтеза в реакторе составляет от нескольких секунд до нескольких минут, в то время как при печном синтезе – от нескольких десятков минут до нескольких часов.

Метод СВС является экологически безопасным, а продукты синтеза отличаются высокой чистотой. При таких высоких температурах (которые значительно выше температур при печном синтезе) вредные примеси разлагаются и испаряются из продуктов реакции.

Методом СВС можно получать довольно большой ассортимент продуктов: порошки, пористые материалы, беспористые компактные, литые, композиционные наплавки и покрытия. Это достигается изменением состава исходных порошков, условий их сжигания (температуры горения, давления газов). То есть метод СВС позволяет получать на одном и том же оборудовании самую разнообразную продукцию.

Основной недостаток СВС – это высокая экзотермичность реакции взаимодействия исходных порошковых реагентов, чтобы реакция синтеза продуктов прошла в виде явления горения. Но достоинства процесса СВС значительно превосходят его недостатки, поэтому процесс является перспективным и актуальным как для ученых, так и для производителей.

СВС характеризуется высокими температурами в конденсированной фазе (до 5000 К), кратковременностью (1 секунда и менее), высокой скоростью внутреннего саморазогрева (до 1 млн. К/с), резкими градиентами температур и др., что обеспечивает получение новых материалов даже со свойствами, отличающимися от аналогичных материалов, полученных другими способами.

К настоящему времени методом СВС синтезировано более тысячи веществ и материалов, созданы производства на его основе.

Считается, что получить непосредственно в результате СВС наноразмерные порошки не всегда возможно в результате высоких температур, которые развиваются при горении. За счет этого продукты СВС представляют собой крупнозернистые структуры. Но существуют различные способы управления процессом СВС, которые способствуют получению наноструктурных материалов [18].

В [19 и 20] представлен обзор методов, которые позволяют регулировать дисперсную структуру синтезированных порошков (размер частиц, их форму

и структуру, а также распределение по размерам) и получать субмикрометровые и наноразмерные монокристалльные порошки. В работе описан процесс зарождения и роста кристаллов продукта в волне горения, предлагаются общие принципы уменьшения размера зерен продукта СВС.

Возможность образования нанопроductов в процессе СВС связана с характером горения различных систем [21]. К настоящему времени исследованы следующие основные классы СВС: горение в системах твердое–твердое (в том числе горение с промежуточным расплавленным слоем); горение в системах твердое–газ (фильтрационное горение, горение в газовзвесах); газофазный СВС (включая холодные пламена и горение конденсированных систем с промежуточной газофазной зоной).

На основе этих исследований можно сформулировать следующие принципы уменьшения размера кристаллитов продуктов СВС:

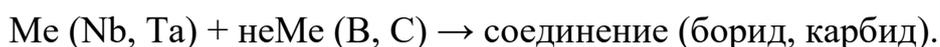
- 1) снижение размера частиц исходных реагентов;
- 2) подавление процессов роста зерен (рекристаллизация, агломерация) продуктов горения за счет уменьшения температуры горения, увеличения скорости охлаждения продуктов горения, разделения частиц продукта промежуточными слоями побочного продукта или разбавителя;
- 3) замена исходных реагентов из чистых элементов на их химические соединения, которые разлагаются в волне горения;
- 4) превращение твердых реагентов в пар или газ в процессе горения; использование газофазных реакций в горении, процессов химической конденсации;
- 5) растворение исходных реагентов и проведение реакций СВС в жидкой фазе;
- 6) активация процесса СВС за счет различных воздействий (механических; ударных волн; гравитации; нагрева и закалки; электрических и магнитных полей);
- 7) химическое диспергирование продукта СВС.

Особенно перспективным для получения нанопорошков считается газо-фазный СВС (СВС с исходными газовыми реагентами), в этом процессе нет необходимости в механическом измельчении и активации. Горение газов сопровождается конденсацией твердого продукта. Агломерация частиц продукта приводит к образованию зародышей. Размер частиц продукта растет до тех пор, пока исходные реагенты полностью не израсходуются. Прекратить рост частиц при необходимости (если их размер может превысить 100 нм) можно, например, быстрым расширением реакционной смеси, когда процесс практически прекращается (закаливание реакции).

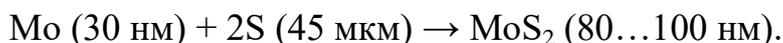
Итак, для уменьшения размера частиц продукта газофазного СВС необходимо снизить концентрацию газовых реагентов, особенно прекурсоров; прекратить реакцию за счет быстрого расширения газовой смеси.

Существуют следующие приемы получения нанопорошков методом СВС.

В соответствии с работой [21], применение **субмикрометровых и наноразмерных реагентов** – это единственный способ получения ультрадисперсных (и нанодисперсных) порошков при твердопламенном горении в системе твердое–твердое:



Горение проходит в режиме реакционной диффузии, скорость которой определяется диффузией одного реагента через слой продукта, образующегося на поверхности частицы другого реагента. В результате зерна продукта сильно не отличаются по размеру от исходных частиц последнего реагента. Рекристаллизация практически отсутствует вследствие того, что контакт между частицами оказывает большое сопротивление диффузии. Другой пример – низкотемпературное горение в системе твердое–твердое с газификацией неметаллического реагента [22]:



В этом процессе температура горения ($T_r \leq 2200 \text{ K}$) меньше, чем температура плавления металлического реагента ($T_{\text{пл}}(\text{Mo}) = 2300 \text{ K}$), но намного

больше, чем температура кипения неметаллического реагента ($T_k(S) = 718$ К). Частицы Mo остаются твердыми в газовой среде серы, и размер частиц продукта СВС – MoS₂ – близок к исходному размеру Mo-частиц.

При горении в системах твердое–газ можно получить нанопорошок, если происходит газификация твердого реагента. В случае горения такой газовой взвеси размер металлических частиц должен быть достаточно малым, чтобы обеспечить их предварительную газификацию [23, 24]:



При низкотемпературном фильтрационном горении порошка кремния в атмосфере азота в присутствии газифицирующихся добавок (NH₄Cl, NH₄F) можно получить высокодисперсный порошок продукта Si₃N₄ в случае, если размер частиц Si так мал, что они образуют с добавками летучие промежуточные продукты [25].

Зависимость удельной поверхности порошка Si₃N₄ от диаметра частиц Si на при $T_r = 1550$ К следующая:

$d(Si)$, мкм	3,0	1,2	0,4;
$S_{уд}(Si_3N_4)$, м ² /г	4,0	8,0	12,0.

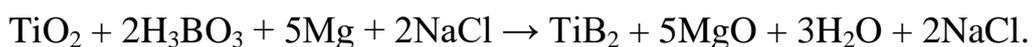
В твердофазных системах с расплавленным промежуточным слоем размер кристаллитов продукта реакции зависит от процессов кристаллизации и рекристаллизации, от режимов нагрева, горения и охлаждения продукта, и, в меньшей степени, от размеров частиц исходных реагентов.

Добавки инертных нанопорошков в исходную смесь реагентов служат зародышами кристаллов и препятствуют росту кристаллитов продукта. Добавка нанопорошков (40...50 нм) алмазов и оксида кремния (SiO₂) в смесь (Ni + Al) приводит к уменьшению размера частиц синтезируемого интерметаллида NiAl (со 100...150 до 30...50 мкм) примерно в три раза [26]. Введение наноразмерных частиц ZrO₂, Al₂O₃, W, WC, NbC и т.п. уменьшает размер синтезированных частиц TiC и TiB₂ в 5...10 раз [27].

Разбавление шихты. В этом методе разбавитель не принимает участия в химической реакции СВС, но снижает температуру горения, увеличивает

скорость охлаждения продукта, так как разделяет частицы продукта. В результате разбавитель тормозит процессы роста первичных зерен в продукте горения. Обычно используют разбавление конечным продуктом. Например, в системе Al–AlN–N₂ удельная поверхность продукта процесса AlN возрастает с увеличением разбавления исходной шихты конечным продуктом AlN и достигает максимума, когда разбавление становится максимально возможным (82% по массе AlN), а температура горения – минимальной ($T_r = 1750$ K), продукт горения при этом представляет собой неспеченные частицы AlN диаметром < 1 мкм [28]. Кроме этого, разбавление оказывает влияние на размер и форму синтезируемых частиц AlN и на температуру горения.

В [29] описано влияние разбавления конечным продуктом, а также оксидами и металлами на размер частиц TiB₂. Один из методов разбавления основан на применении разбавителей с низкой температурой плавления. Реакция между реагентами, растворенными в разбавителе, происходит в жидкой фазе и сопровождается кристаллизацией конечного продукта из раствора, при этом размер кристаллитов продукта зависит от количества разбавителя в шихте. Такой метод применяют для получения нанокристаллов TiB₂ с использованием хлорида натрия NaCl в качестве низкоплавкого разбавителя:



Применение ферросплавов можно продемонстрировать на следующем примере [30]:



Порошок феррокремния горит в азоте и дает продукт, состоящий из Si₃N₄ и Fe. Далее железо отделяют растворением в серной кислоте, в результате получают субмикрометровый порошок Si₃N₄ ($\leq 0,5$ мкм). Применение ферросплавов позволяет получать порошки различных тугоплавких соединений с размером частиц < 0,1 мкм без механического измельчения. Таким образом, ферросплавы могут действовать как специфические разбавители.

Использование оксидов. В этом методе исходные реагенты в виде чистых элементов (металлов и неметаллов) заменяются на их оксиды, которые

разлагаются в волне горения и обеспечивают возможность вступления элементов в СВС в виде индивидуальных атомов, а не макрочастиц конденсированных чистых элементов. Этот метод применяется в так называемой технологии СВС–М с магниетермическим восстановлением оксидов [31], например:



В технологии СВС–М реализуются относительно низкие температуры горения, к тому же в конечном продукте присутствует побочный. Целевой продукт далее отделяется от побочного обработкой в кислоте. По данному методу получены микропорошки TiB_2 (2...8 мкм), B_4C (1...5 мкм), BN (1...10 мкм). Для реакции с оксидными реагентами могут быть использованы альтернативные восстановители (Mg или Zn), применение которых позволяет регулировать размер частиц (например, от грубых до ультратонких при получении порошка металлического вольфрама [32]).

Нанопорошки таких металлов, как Ti , Ta , Nb , W , Mo можно получить восстановлением переходных металлов в расплавленных солях щелочных или щелочноземельных металлов [33]. В процессе горения расплавленные соли образуют защитный слой вокруг первичных частиц восстановленного металла, таким образом сохраняя их наноструктуру. Соль можно добавлять как к исходной шихте (например, при восстановлении оксидов Me_xO_y магнием), так и во время горения (восстановление Me_xO_y натрием в присутствии NaN_3 , NaBH_4 и т.д.). Этим методом можно получить частицы со средним размером 20...50 нм.

Существует также метод, сочетающий СВС с применением и металла, и его оксидов, как исходных реагентов [34]:



где x – массовая доля оксидной части шихты. TiO_2 в шихте снижает температуру горения, а газ CO_2 , выделяющийся при горении, препятствует агломерации частиц TiC , в результате получают TiC с размером частиц после размола 0,6...0,9 мкм.

В методе с использованием **газифицирующихся добавок** чаще всего применяют галоидные соли аммония (NH_4Cl , NH_4F , NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и т.п.) [25, 28, 35, 36].

Эти добавки снижают температуру горения; дают много газа и препятствуют спеканию частиц продукта; могут приводить к образованию летучих соединений с исходными реагентами и реализации газофазного механизма синтеза; в результате могут изменять размер и форму частиц продукта.

В работе [28] рассмотрено влияние таких добавок для реакции синтеза AlN:



где $a\dots g$ – стехиометрические коэффициенты. Температура горения и размер частиц продукта снижаются при увеличении количества добавок. Кроме этого, форма частиц AlN становится волокнистой при использовании NH_4Cl и шаровидной – при использовании NH_4F .

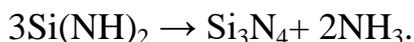
В [28] рассмотрено влияние различных добавок на температуру горения и удельную поверхность AlN (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние добавок на температуру горения и удельную поверхность AlN

№	Добавка	Масс. %	Тг, К	Суд, м ² /г
1	NH_4Cl	3	2430	0,5
2	NH_4Cl	5	2130	0,75
3	NH_4Cl	10	2100	1,5
4	NH_4Cl	15	1870	2,2
5	NH_4F	1	-	1,1
6	NH_4F	3	-	1,4
7	NH_4F	4	-	0,8

Используя добавки NH_4Cl или NH_4F при синтезе нитрида кремния Si_3N_4 , можно менять соотношение фаз в продукте (α - или β - Si_3N_4) [25]. Альфа-фаза Si_3N_4 образуется при низкотемпературном горении (когда синтез протекает по газофазному механизму). Исходные частицы Si могут переходить в газовую фазу (только если их размер не более 1 мкм). Далее эти частицы реаги-

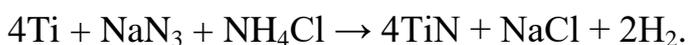
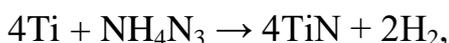
руют с добавками с получением промежуточных газофазных продуктов, главным из которых является имид кремния $\text{Si}(\text{NH})_2$, который образует наноразмерный продукт после термического разложения [25]:



Гранулирование шихты, например, Ti–C с использованием нитрита целлюлозы в качестве связки и дальнейшее проведение СВС в режиме с фильтрацией примесных газов (H_2 , CO_2) через пористую гранулированную засыпку позволяет получать высокопористый спек TiC, который легко размолоть в тонкий порошок [37, 38].

Применение азидов в качестве азотирующих реагентов. Для получения нитридов методом СВС могут быть использованы вместо газообразного азота твердые неорганические азиды (NaN_3 , NH_4N_3 , BaN_6 и т.п.) [35, 36, 39, 40].

Они разлагаются в волне горения с выделением активного атомарного азота, который азотирует исходный реагент:



Этот метод (СВС–Аз) отличается низкой температурой горения с образованием газообразного побочного продукта (H_2). Конечный продукт получается в виде неспеченного порошка с частицами, близкими по размеру к исходному. Этому способствуют и газифицирующиеся реагенты (NH_4Cl , NH_4F и т.п.), они образуют конденсированный побочный продукт (NaCl , NaF), который разделяет частицы целевого продукта. Метод также позволяет синтезировать наноразмерные порошки с волокнистой структурой. Удельная поверхность порошков марки СВС–Аз составляет, $\text{м}^2/\text{г}$: от 36...40 до 120...130 – для BN, 6...14 – для Si_3N_4 , 4..8 – для AlN.

Применение редокс-соединений и редокс-смесей. Редокс-соединения ($\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2$, $\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) получают на основе гидразина N_2H_4 и являются его производными. Они разлагаются в виде горения (тления) при низкой температуре с образованием тонких порошков простых и сложных

оксидов и большого количества газа как побочного продукта [41, 42].

Например:



Редокс-смеси состоят из окислителя (нитрата или перхлората металла) и горючего (органического соединения гидразина). Их горение сопровождается большим выделением газа.

Например, при синтезе наноразмерного оксида алюминия в режиме теплового взрыва [44]:



в процессе нагрева и самовоспламенения твердой редокс-смеси образуется расплав, который формирует структуру вспененного Al_2O_3 . При дальнейшем размоле затвердевшей структуры получается нанопорошок Al_2O_3 (100 нм).

В рассмотренных выше случаях металл вступает в окислительную реакцию в виде индивидуальных атомов, которые образуются при разложении химического соединения металла, а не в виде частиц конденсированного вещества.

Использование жидких растворов. Растворный (или водный) синтез горением является соединением СВС с методом Печини [44, 45]. Этот процесс представляет собой самоподдерживающуюся реакцию в жидких растворах нитратов металлов и различных горючих органических материалов, содержащих амино-, гидроксил-, карбоксил- реакционные группы. Горючие вещества реагируют с кислородсодержащими группами, образованными в процессе разложения нитратов, и обеспечивают высокотемпературное быстрое взаимодействие в системе. Обычно после предварительного нагрева до небольших температур (150...200°C) жидкая реакционная среда может быть воспламенена, и фронт реакции распространится в самоподдерживающемся режиме вдоль системы, оставляя позади себя твердый продукт заданного состава. Температура горения при этом является довольно низкой (~ 800°C). Использование жидких растворов прекурсоров позволяет смешивать реаген-

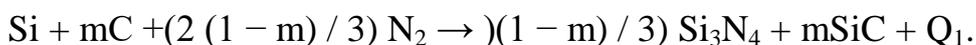
ты на молекулярном уровне. Во время быстрой экзотермической реакции выделяются различные газы, которые препятствуют росту частиц. Этим методом можно получать наноразмерные порошки простых и сложных оксидов с высокой удельной поверхностью (30...200 м²/г).

Применение **промежуточного синтеза** использовано, например, в реакции синтеза карбида кремния через нитрид кремния [46]:

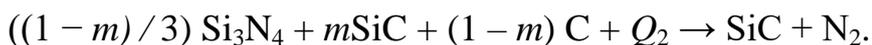


Тепловыделение реакции (Si + C) недостаточно для проведения этой реакции в режиме горения. Синтез промежуточного продукта Si₃N₄ поднимает температуру и делает возможным горение, далее Si₃N₄ разлагается с образованием SiC.

Этот метод был использован в работе [47] для получения наноразмерного порошка SiC в две стадии. Первая стадия представляет собой горение смеси Si и C (в избытке Si) в азоте, в результате которого получаются Si₃N₄ и SiC:



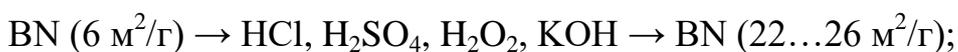
Вторая стадия – отжиг смеси Si₃N₄ и SiC в печи в присутствии сажи как восстановителя и получение наноразмерного SiC:



Промежуточный продукт (Si₃N₄) имеет крупные зерна, а конечный является наноразмерным порошком. Прямая реакция между Si и C приводит к образованию крупных частиц.

Химическое диспергирование. Этот метод основан на химической обработке измельченного спека СВС в специальном растворе (кислот, перекиси, щелочей и т.п.) при определенной температуре. Поликристаллический спек распадается на отдельные кристаллические частицы продукта СВС с размерами, которые соответствуют размерам первичных кристаллитов, образующихся в волне горения [48, 49]. Кроме этого, обработка приводит к дополнительному диспергированию конечного продукта, и удельная поверхность порошков может возрастать.

Ниже приведены примеры для получения нитрида бора методом СВС с химическим диспергированием [50]:



Пример других нанопорошков, полученных методом СВС и дальнейшим химическим диспергированием: B_4C ($8 \text{ м}^2/\text{г}$); SiC ($11 \text{ м}^2/\text{г}$); Si_3N_4 ($12 \text{ м}^2/\text{г}$); TiB_2 , WC и W ($d < 0,1 \text{ мкм}$ для 90% частиц).

Механическая активация. Предварительная механическая обработка в планетарных мельницах приводит к механической активации (МА) исходной смеси порошков, повышению реакционной способности исходных реагентов и увеличению тепловыделения во время реакции. Это позволяет проводить низкотемпературный СВС и получать продукт с меньшими размерами частиц, особенно в случае интерметаллидов [51...54].

Ниже рассмотрены три случая:

1. **Предварительная МА шихты перед СВС.** Таким образом были получены сверхстехиометрический карбид титана ($TiC_{1,27}$ или $Ti_{0,79}C$) из смеси ($Ti + C$). Зерна TiC ($\sim 0,5 \text{ мкм}$) содержали кристаллиты размером $\sim 3 \text{ нм}$ [55].

Карбид титана с размером частиц 30 нм был синтезирован в работе [56].

2. **МА в ходе СВС.** Согласно [57], порошки Ti и Si с размером частиц $25 \dots 30$ и 44 мкм , соответственно, были смешаны и размолоты при различных соотношениях титана и кремния в шаровых мельницах. Обнаружено, что при содержании кремния $34 \dots 60\%$ (ат.) тепловыделение инициирует тепловой взрыв. Размер частиц конечного продукта (силицидов) составлял $< 100 \text{ нм}$.

3. **МА после СВС.** Было показано, что даже кратковременная МА продукта СВС приводит к получению монофазных наноразмерных порошков ($d \sim 10 \text{ нм}$) сложных оксидов, нитридов, боридов, карбидов и т.д. [58].

Ударно-волновая активация предполагает действие ударной волны на исходные реагенты во время СВС или на продукты СВС и рассмотрена в работе [59]. Повышающееся давление сначала сжимает и деформирует реагенты без химического взаимодействия, затем разрушает их, перемешивает и нагревает, что может инициировать химическую реакцию. Сдвиговые напряжения во фронте ударной волны разрушают продукт и таким образом образуют тонкие частицы. Пока не удалось синтезировать наноструктуры в режиме ударно-волнового воздействия на образец во время СВС [20]. Так, при получении TiC данным методом размер его частиц составлял не более 1 мкм [60]. Уменьшение размера конечного продукта является пока наиболее успешным результатом применения ударно-волнового воздействия в технологии СВС [20].

Гравитационное воздействие может приводить к измельчению зерна продукта СВС. Это было показано при получении композиционного материала TiC–Cr₃C₂–Ni–Mo методом СВС (перегрузки составляли 100 и 1000g, где g – ускорение свободного падения [61]). Микрогравитация также может уменьшать размер зерна продукта СВС. В работе [62] показано, как микроструктура фосфида галлия, полученного методом СВС, зависит от величины g. В условиях микрогравитации достигается высокая пористость продукта СВС, например, до 96% для пенокерамики состава NiAl–TiC [63], дальнейшее измельчение которой может дать очень тонкий порошок.

Подогрев шихты. Этот метод используется для низкокалорийных систем, например, в случае прямого синтеза карбида кремния SiC из шихты (Si + C) методом СВС в режиме послойного горения или объемного теплового взрыва. В первом случае горелка движется вдоль образца со скоростью, которая совпадает со скоростью распространения фронта горения [64]. Было показано, что размер полученных частиц SiC составляет < 200 нм и слабо зависит от размера частиц исходного кремния.

Во втором случае объемный микроволновой нагрев используется для прямого синтеза SiC в режиме теплового взрыва [65]. Исходные частицы Si и

C были примерно одного размера (~ 43 мкм), а синтезированный SiC имел форму игл диаметром 36...76 нм и длиной 360...1500 нм.

По мнению авторов [66], микроволновой синтез является наиболее дешевым и эффективным методом получения нанокристаллических металлических и керамических порошков Fe, Co, Mo, Ni, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ с размером частиц 10...15 нм.

Закалка горящего образца. Результаты применения этого приема для регулирования размера зерна СВС-продуктов описаны выше.

Наложение электрического и магнитного полей. Известно, что электрические и магнитные поля (ЭП и МП, соответственно) влияют на процесс СВС, особенно после механической активации реагентов. Активация полями позволяет проводить процесс СВС в низкокалорийных системах, регулировать структуру продуктов СВС и получать нанопорошки.

В следующем примере исходные порошки тантала и сажи были подвергнуты механической активации, а затем процесс СВС был проведен в электрическом поле [67]:



Изменение напряженности (E) электрического поля может менять форму и фазовый состав продукта. Например, продолговатые частицы TaC и Ta₂C получали при $E = 6,92$ В/см, и преимущественно сферическая форма у TaC была при $E = 30,33$ В/см.

Подобным методом, но с прессованием исходных порошков Mo и Si после МА, был получен наноразмерный MoSi₂ [68]:



В магнитном поле был проведен синтез нанокристаллического компонента AlN–SiC [63]:



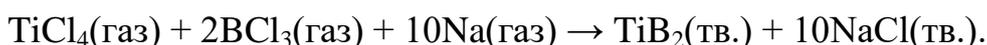
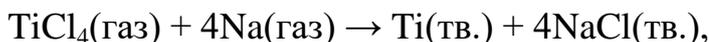
Исходные реагенты Si₃N₄, Al и C для проведения СВС были спрессованы в образец. Далее образец был подвергнут индукционному нагреву, который привел к тепловому взрыву. На начальной стадии процесса СВС проис-

ходило растворение Si_3N_4 в расплаве, а затем – азотирование алюминия. Реакция протекала в диапазоне температур от 600°C ($T_{\text{пл}}$ алюминия) до 1400°C . В результате СВС был получен твердый раствор AlN-SiC в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al-C}$. Этот продукт был подвергнут термообработке (ТО) при различных температурах, была обнаружена зависимость микроструктуры от условий ТО. Нанокристаллическая структура наблюдалась только при $T_{\text{ТО}} = 1750^\circ\text{C}$.

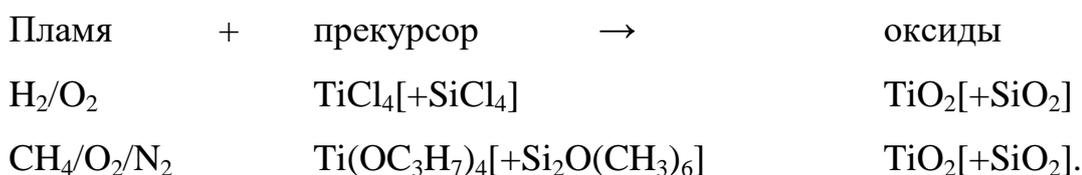
СВС в газовзвесьях. В данном методе для получения наноразмерных порошков предварительно проводят газификацию частиц реагентов, так чтобы размер исходных частиц был достаточно малым. Например, горение металлических частиц с $d < 10$ мкм в диффузионном или гомогенном пламени позволяет синтезировать сферические частицы Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и ZrO_2 с узким распределением по размеру (~ 40 нм в диаметре) [23, 24].

Непрерывное сжигание аэрозвеси алюминиевого порошка в камере сгорания прямоточного воздушно-реактивного двигателя обеспечивает газофазный режим горения алюминия и позволяет получать порошок Al_2O_3 с частицами сферической формы, имеющими размер от 0,03 до 0,3 мкм [70].

В газофазном СВС исходными реагентами являются газы, а хотя бы один из конечных продуктов – твердый. Газовзвесь возникает благодаря процессу химической конденсации. Данный метод позволяет получать нанопорошки без применения механического измельчения. Существуют различные варианты газофазного СВС. При натриетермическом восстановлении хлоридов в газовой фазе получают наночастицы металлов или тугоплавких соединений [71, 72, 73]:

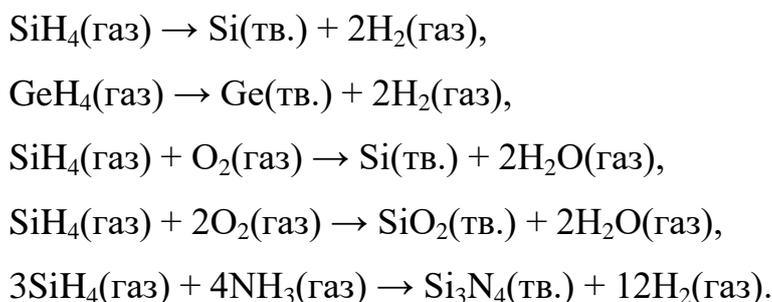


Исходными реагентами здесь являются хлориды кремния или титана в газовой фазе и натрий или сплав натрий–калий (также в газовой фазе). Газофазное окисление горючих газов, как метод получения наноразмерных оксидов, продемонстрировано на следующих примерах [74, 75]:



В газофазное пламя вводятся прекурсоры Ti и Si в низкой концентрации. Тетрахлорид титана также является прекурсором Ti для получения нанопорошка TiO₂ в диффузионном пламени H₂/O₂. При добавлении тетрахлорида кремния получался композиционный нанопорошок TiO₂-SiO₂. В пламенах предварительно перемешанных систем CH₄/O₂/N₂ были использованы другие прекурсоры (тетраизопропоксид титана (ТИП) и гексаметилдисилоксан (HMDS) для изготовления нанопорошков TiO₂ и SiO₂. Совместное добавление ТИП и HMDS в пламя позволило получить частицы TiO₂ с закрепленными на них частицами SiO₂. Увеличение концентрации HMDS привело к образованию частиц TiO₂ размером 20...250 нм, которые были покрыты тонким слоем SiO₂.

Для получения нанопорошков кремния и германия и их тугоплавких соединений были использованы реакции пиролиза или окисления силана SiH₄ и германа GeH₄ [76, 77]:



Последняя реакция протекает в присутствии 2% объемных O₂ и позволяет получать порошок оксинитрида кремния с $S_{\text{уд}} = 7,0...9,5 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует размеру частиц 0,2...0,25 мкм.

Анализ литературы показал, что процесс СВС весьма перспективен для получения различных нанопорошков. Как было показано, первичные частицы продукта СВС образуются во фронте горения и являются субмикрометровыми и наноразмерными. По окончании химических реакций их размер может вырасти в результате процессов рекристаллизации и агломерации. Для

их подавления, а также для регулирования размера частиц и структуры синтезированных порошков технология СВС имеет большие возможности, что подтверждают перечисленные выше приемы.

Общие принципы уменьшения размера макрочастиц продукта СВС (от СВС-монокристаллитов к наночастицам) предполагают следующее: применение химических соединений вместо чистых элементов, реализацию реакций СВС в жидкой и газовой фазах, активацию процесса внешними воздействиями, применение химического диспергирования и т.д.

1.3 Общие представления о модифицировании металлов и сплавов

В литературе можно встретить разные определения понятия модифицирования.

Общепринятое определение модифицирования – это (от лат. *modificat* – видоизменять путем деления на части) создание различного рода воздействий на расплав, в результате которых происходит измельчение кристаллической структуры и повышение физико-механических и эксплуатационных свойств металлов и сплавов [78]. В работе авторов [79] под термином «модифицирование» понимают термодинамически нестабильные химические и энергетические воздействия, эффект от которых после их осуществления носит экстремальный характер. К таким методам воздействия на структуру отливок относят инокулирование кремнийсодержащими модификаторами, оказывающими влияние на процесс графитизации чугунов, суспензионное литьё и т.д. При обработке расплава кремнийсодержащими модификаторами экстремальный характер воздействия связан с образованием вокруг растворившихся частиц ферросилиция зон, пересыщенных кремнием, в которых образуются дополнительные центры кристаллизации. При суспензионном литье в расплав вводят твёрдые холодные частицы (например, дробь), измельчение структуры происходит за счет образования переохлаждённых зон в расплаве. Также есть и другие способы модифицирования, при которых структурные

изменения в расплаве происходят в результате энергетических воздействий, приводящих всю систему или отдельные локальные места сплава в неравновесное состояние (модифицирование ультразвуком, импульсным давлением на расплав и т.д.). Необходимо отметить, что все методы модифицирования объединяет эффект воздействия, который имеет свойство исчезать через определённый промежуток времени после выдержки расплава, потому что переходит из термодинамически неравновесного состояния в равновесное. Поэтому из-за термодинамической нестабильности модифицирующих воздействий для получения наибольшего эффекта необходима реализация процесса на поздних стадиях получения отливок, например, непосредственно при заливке чугуна в формы. В промышленности широко применяются методы позднего (или так называемого секундарного) модифицирования.

Авторы работы [79] считают, что модифицирование – это процесс регулирования первичной кристаллизации и (или) изменения дисперсности кристаллизующихся фаз, который осуществляют введением в расплавы металлов малых добавок элементов или их соединений. В связи с этим понятие «модифицирование» часто используется в узком смысле и предполагает введение в расплав малых добавок веществ, увеличивающих дисперсность кристаллизующихся фаз и повышение физико-механических свойств отливок.

Таким образом, модифицирование – это совокупность различных методов улучшения качественных характеристик металлов и сплавов при добавке в их расплавы различных элементов (модификаторов). Под модифицированием подразумевается не только измельчение макро- и микроструктуры, но и изменение природы, формы и распределения неметаллических включений, тонкой структуры сплава и т.д.

Модифицированием можно решить ряд задач, таких как [78]:

- измельчение макрозерна;
- измельчение микрозерна (дендритных ячеек);

-измельчение фазовых составляющих эвтектик, перитектик, хрупких и легкоплавких фаз (с изменением их состава путем введения присадок, образующих с этими фазами химические соединения);

-измельчение первичных кристаллов, которые выпадают при кристаллизации, в до- или заэвтектических сплавах;

-измельчение размера и изменение формы и распределения неметаллических включений (карбидов, графита, оксидов, сульфидов, окисульфидов, нитридов, фосфидов).

Одновременно решить все эти задачи не всегда оказывается возможным. Например, измельчение макроструктуры часто сопровождается огрублением микрозерен. Тем не менее, иногда удается добиваться одновременного достижения нескольких из перечисленных целей.

Модифицирование отличается от легирования тем, что при модифицировании применяют меньшее количество добавок, которое составляет сотые или десятые доли процента и меньшей продолжительностью действия модификаторов (обычно 10...15 мин), однако некоторые модификаторы отличаются длительным действием.

1.3.1 Теоретические основы модифицирования металлов

Согласно авторам [78] под модифицированием макроструктуры понимают получение отливок с мелкозернистым строением. Основной задачей модифицирования является повышение механических, технологических и эксплуатационных свойств металлов и сплавов и получаемых из них изделий посредством измельчения литой структуры.

Дисперсность литой структуры характеризуется размером так называемого литого зерна и определяется расстоянием между осями первого порядка. Литое зерно – это область, которая визуально выделяется на шлифе и отличается от соседних участков цветовым оттенком и имеет выраженные границы. Формирование литого зерна определяется теплофизическими условиями, различия в которых обуславливают значение градиента температур и,

соответственно, направление роста твердой фазы; на стыке подобных участков образуется повышенное количество ликватов и дефектов кристаллической решетки, что обуславливает повышенную травимость этих мест и возможность их визуальной идентификации.

Как правило, литое зерно может содержать в себе один или несколько дендритов, направленный рост которых и способствовал его формированию. Границы зерен не могут пересекать сам дендрит, их сформировавший. Внутри зерна оси соответствующих порядков параллельны.

Размер литого зерна зависит от того, с какой скоростью происходит процесс образования зародышей кристаллов (n) и процесс их роста (v), и определяется соотношением этих скоростей. Модифицирование же способствует изменению этих параметров в нужном направлении. Размер литого зерна будет тем меньше, чем ниже скорость роста кристаллов и чем больше скорость зарождения центров кристаллизации. Согласно теории кристаллизации в условиях самопроизвольного зарождения кристаллов скорости их роста и зарождения зависят не только от переохлаждения, но и от поверхностного натяжения σ на границе расплав-кристалл и энергии активации атомов в расплаве (U):

$$n = K_1 \cdot \exp[-U:(R \cdot T)] \cdot \exp[-B \cdot \sigma^3:(T \cdot \Delta T^2)] \quad (1)$$

$$v = K_2 \cdot \exp[-U_1:(R \cdot T)] \exp[-E \cdot \sigma_1^2:(T \cdot \Delta T)] \quad (2)$$

где K_1 – множитель пропорциональности, равный приблизительно числу атомов в рассматриваемом объеме расплава (для одного моля $K_1 \sim 10^{23}$); K_2 – множитель пропорциональности, равный приблизительно числу атомов на поверхности рассматриваемого объема (для одного моля $K_2 \sim 10^{16}$); U – энергия активации атомов в расплаве; U_1 – энергия активации, определяющая скорость обмена атомами между двухмерным зародышем и расплавом ($U_1 = 0,25 \cdot U$); σ – поверхностное натяжение на границе расплав-кристалл; σ_1 – поверхностное натяжение расплава на периферии двухмерного зародыша; B – постоянная вещества = $(2/k) \cdot [4 \cdot M \cdot T_0:(\rho \cdot q)]^2$; M и ρ – молекулярная масса и плотность вещества кристалла; q – теплота плавления одного моля вещества;

k – постоянная Больцмана; E – постоянная вещества ($E \cdot \sigma^2 \sim 10^{-3} \cdot B \cdot \sigma^3$); R – газовая постоянная; T – температура; ΔT – переохлаждение.

Появлению новых центров кристаллизации способствует повышение переохлаждения расплава. Из двух процессов (зарождение и рост) лимитирующим является процесс зарождения центров кристаллизации. Это обусловлено тем, что в уравнение скорости зарождения (1) переохлаждение входит со степенью 2 (в отличие от выражения (2) для скорости роста, где показатель степени при переохлаждении равен 1).

Поэтому для зарождения центров кристаллизации требуется значительно большее переохлаждение, чем для их роста. С учетом этого при рассмотрении модифицирования обычно наибольшее внимание уделяют увеличению скорости зарождения центров кристаллизации под действием примесей-модификаторов.

1.3.2 Зарождение твердой фазы в расплаве на ультрадисперсных тугоплавких частицах

Исследование особенностей зарождения центров кристаллизации на ультрадисперсных частицах (наночастицах) имеет значение при построении теории структурообразования в сплавах, модифицированных ультрадисперсными тугоплавкими соединениями с размером частиц 0,01...0,10 мкм. Большое количество публикаций посвящено вопросу гетерогенного зародышеобразования, несмотря на это данная проблема – образование твердой фазы на частицах порядка сотни ангстрем – остается малоизученной [81...83].

Ниже рассмотрим влияние размера сферической тугоплавкой частицы на кинетику зарождения кристаллической фазы. В силу того, что ультрадисперсные частицы имеют малые размеры, они могут оказывать значительное влияние на поверхностные процессы. Важную роль в поверхностных процессах начинают играть эффекты кривизны [84...89]. Другой важный фактор, который известен из технологии изготовления ультрадисперсного порошка [90], свидетельствует о том, что одновременно с размером частиц меняются

их поверхностные свойства. Повышение активности поверхности происходит практически для всех видов частиц. Такая активная поверхность частиц играет важную роль в процессах зародышеобразования. Логично ожидать существенного отличия в эффективности порошков из разных составов, но имеются экспериментальные данные [81...83], которые показывают незначительную степень этого отличия. Таким образом, можно сделать вывод о том, что общим параметром для порошков любого состава, связанным с механизмом воздействия частиц на расплав, является их размер.

Как показано в работах [84, 85], большое количество факторов свидетельствуют о том, что зарождение твердой фазы начинается непосредственно на ядре ультрадисперсной частицы.

Один из факторов – это катализирующее свойство подложки, которое в известных моделях объясняется либо охлаждением при возможном растворении частиц, либо скоплением вблизи частицы примесей, увеличивающих концентрационное переохлаждение. В литературе детальной информации о большинстве взаимодействий нет. Поэтому наиболее целесообразным является описание процессов параметрами, которые, с одной стороны, включают информацию о каждой группе процессов, с другой стороны, достаточны для описания поведения системы, когда преобладающее влияние имеет один из них. Обычно как равновесные, так и неравновесные процессы описывают такими достаточными параметрами, какими являются параметр смачивания (косинус краевого угла) и удельная энергия фазовой границы зародыша с расплавом [86, 87].

Определяющим параметром является размер тугоплавкой частицы. В перегретом расплаве высока вероятность возникновения сферической формы частицы в результате растворения локальных поверхностных неоднородностей; поверхность зародыша также целесообразно рассматривать как сферическую, а в качестве общих параметров следует рассматривать параметр смачивания, удельную энергию свободной поверхности зародыша и радиус заправки.

Таким образом, можно выделить следующие основные размерные эффекты:

- искривление поверхности (кривизна поверхности) оказывает влияние на линии раздела фаз и на направление действия межфазных сил;
- увеличение электрической и химической активности частицы с уменьшением ее радиуса [84, 88, 91];
- при малой величине частиц становится существенным электроконтактное взаимодействие.

Из-за малой изученности процессов нельзя полностью исключить действие каждого из данных явлений, определяющих кинетику зарождения и кристаллизации. На рисунке 1 показана схема образования равновесного зародыша кристаллической фазы в расплаве на твердой сферической подложке.

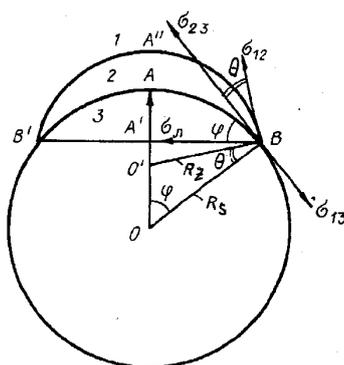


Рисунок 1. Схема образования зародыша кристаллической фазы на сферической частице порошка: 1 – жидкая фаза; 2 – зародыш; 3 – частица

Здесь R_s – радиус частицы тугоплавкого соединения (сферической подложки); R_z – радиус кривизны зародыша; θ – краевой угол смачивания на сферической подложке (частице порошка); σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} – поверхностные натяжения границ раздела жидкость–зародыш, жидкость–подложка, зародыш–подложка; цифрами 1, 2, 3 обозначены величины, относящиеся к жидкой фазе, зародышу и подложке соответственно. Образование дозародыша на твердой поверхности и его устойчивость зависят от радиуса кривизны (R_z) и от устойчивости контактной линии (отмечена на графике точками B и B')

(рисунок 1) [83, 92]. Периферия дозародыша устойчива, если общая поверхностная свободная энергия не изменяется при возможных смещениях точек B и B' и удовлетворяет условиям, при которых уравниваются горизонтальные составляющие поверхностных натяжений [92, 93], т. е.

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta \quad (3)$$

В работе авторов [94] величину отношения поверхностных энергий выражают через параметр m , который равен косинусу равновесного краевого угла:

$$\frac{(\sigma_{13} - \sigma_{23})}{\sigma_{12}} = m, \quad m = \cos \theta. \quad (4)$$

Параметр m позволяет кристаллу распространяться по поверхности подложки. Понятие «смачивание», которое используется для описания этой возможности, соответствует растеканию жидкости по поверхности твердого тела [93]. При условии $m > 1$ устойчивого краевого угла нет, в результате чего, по мере распространения дозародыша по подложке, поверхностная свободная энергия непрерывно уменьшается. При условии $m < -1$ краевой угол тоже неустойчив, и любое соприкосновение дозародыша с подложкой приводит к увеличению поверхностной свободной энергии. Значение m между $+1$ и -1 дает устойчивый краевой угол. Если m близко к 1 , может образоваться критический зародыш, объем которого значительно меньше того, какой был бы необходим при отсутствии подложки. Критический радиус r_z той части зародыша, которая соприкасается с жидким расплавом, не зависит от присутствия затравки, но «система», содержащая определенное число атомов, может образовать сферический сегмент (при $0 < m < 1$), радиус кривизны которого гораздо больше, чем у сферы равного объема. Таким образом, условие образования зародышей в присутствии подходящей затравки может выполняться при гораздо меньшем переохлаждении, чем без затравки, при условии, что радиус кривизны поверхности самого крупного из возможных дозародышей должен равняться критическому радиусу [92, 93, 94].

При малой величине частиц увеличивается их электрическая и химическая активность, что может оказывать влияние на параметр смачивания в связи с появлением электрического поля в расплаве в окрестности системы зародыш–частица. Основными причинами возникновения поля могут являться так называемое электроконтактное взаимодействие и различные дефекты структуры механохимически обработанных порошков: заряды на поверхности частиц, сквозные нанопоры, которые являются повышенными каналами проводимости, ион-радикалы и т. д. Авторами [91] были получены оценки электростатического вклада для параметра смачивания подложки расплавом. При соприкосновении двух фаз возникает разность потенциалов, равная разности уровней Ферми. При этом формируются два электрических слоя зарядов противоположного знака, расположенных по разным сторонам фазовой границы. В результате граница раздела оказывается помещенной в некоторый эффективный конденсатор, удельная энергия которого вносит отрицательный вклад в поверхностное натяжение [91].

Поверхностные и объемные свойства нанодисперсных порошков зависят от способов получения и их размера. Измельчение частиц, их активацию, а также плакирование металлами–протекторами проводят в планетарных мельницах. Увеличению доли малых частиц при мехобработке способствует эффект Ребиндера [95], согласно которому если в микротрещины твердой фазы будет внедряться жидкость (детергент), то это создаст «расклинивающее давление», что будет приводить к разрушению твердой фазы. Оценки температуры удара при механической активации в энергонапряженных активаторах показывают, что она близка к температурам плавления металла [96]. В связи с этим в качестве детергента используется металлический порошок. Также механическая активация приводит к тому, что на поверхности частиц локализуются ион-радикалы, обусловленные структурами кристаллографического сдвига в объеме частицы – каналами проводимости с делокализованной π -орбиталью. Это установлено исследованиями ряда механически активированных порошков методом электронного парамагнитного резонанса и

показано в работах [97...101]. Причиной их возникновения, по мнению авторов, вероятно, являются смещения атомных плоскостей, которые частица испытывает при активации в планетарной мельнице. Поскольку радикалы химически активны и могут образовывать друг с другом химическую связь, а также благодаря скоплению их на поверхности и склонности образовывать пары, частицы прочно связываются между собой. В связи с этим детергент, создающий расклинивающее давление, должен быть еще и донором электронов, чтобы предотвращать связывание частиц. В результате взаимодействия вещества сплошной среды с радикалами происходит смещение электронной плотности. Такой эффект экспериментально подтвержден при взаимодействии активированного SiO_2 с полифенилоксидом и подробно изложен в работе [102].

Вероятно, возможно появление аналогичных эффектов в случае порошков, которые вносят в расплав металла. В данном случае на основе ультрадисперсных частиц в расплаве формируются образования, которые будут электрически активными. При механической активации в энергонапряженных планетарных мельницах возможность появления радикалов на поверхности частицы обусловлена тем, что происходит смещение атомных плоскостей относительно первоначального равновесного состояния. Согласно данным авторов работы [99], после 3...5 секунд механической активации керамических порошков при вводимой шаром мощности $W \approx 100$ Вт/г размеры частиц становятся меньше размера вязко-хрупкого перехода (невозможна стабилизация дислокаций внутри объема [103]). В этом случае все дислокации быстро выходят на поверхность, не накапливаются внутри объема и не создают разрушающих напряжений. Сдвиг атомных слоев относительно друг друга приводит к образованию «ступенек». Молекулы на ступеньке лишаются части своих ближайших соседей, в результате чего приобретают неспаренный электрон и превращаются в радикалы [104]. С уменьшением размера частицы вероятность таких сквозных сдвигов повышается, и концентрация радикалов возрастает. Но экспериментально вид такой зависимости не определен, так

как проблематично получить порошки с высокой степенью однородности размера частиц для промежуточных значений в диапазоне 0,01...0,1 мкм [90].

Согласно рассмотренной выше модели нуклеации на твердой сферической подложке, химический состав модификатора не должен иметь большого значения. Для того чтобы частицы были центрами кристаллизации, важно, чтобы размер частиц модификатора был примерно 10...100 нм. Если размер частиц будет намного больше, то процесс зародышеобразования пойдет по другому механизму. Следует отметить, что механическая активация позволяет получать частицы необходимого размера.

Концентрация частиц модификатора, вносимых в расплав, должна быть оптимальной. Если концентрация частиц в расплаве выше оптимального значения, мелкие частицы могут коагулировать между собой, процесс зародышеобразования при этом будет происходить с участием «больших» частиц и по механизму, описываемому теорией линейного натяжения.

Расплав имеет большое количество различных примесей, поэтому необходимо, чтобы именно частицы модификатора были центром кристаллизации. Согласно вышеописанной модели, частица должна быть определенного размера, иметь заряд, смачиваться расплавом, и именно такие частицы можно получить в процессе обработки с использованием механохимических активаторов.

1.3.3 Типы добавок-модификаторов и их эффективность [78]

В работе [78] модификаторы по их действию можно классифицировать на три группы.

К первой группе относят модификаторы 1-го рода, которые влияют на процесс зарождения новой фазы посредством изменения таких параметров, как энергия активации и поверхностное натяжение.

Вторая группа – это модификаторы 2-го рода, которые оказывают влияние на кристаллизационные процессы, как зародыши твердой фазы (однако

подобное влияния модификаторов, по мнению [81], сомнительно и подлежит пересмотру).

К третьей группе относятся модификаторы 3-го рода – холодильники / инокуляторы, они снижают температуру металла и повышают скорость кристаллизации, одновременно оказывая тормозящее действие на развитие ликвационных процессов.

Модификаторы 1-го рода (растворимые) [78]. В настоящее время растворимые модификаторы (1-го рода) получили наибольшее применение. К модификаторам такого типа относят добавки, которые неограниченно растворяются в жидкой фазе и не растворяются в твердой фазе (0,001...0,1%). Такие добавки разделяют на два типа: а) не меняющие поверхностные свойства кристаллизующейся фазы; б) меняющие поверхностное натяжение на границе расплав-кристалл. Растворимые добавки типа «а» тормозят рост твердой фазы только за счет концентрационного барьера на границе кристалл-расплав (при коэффициенте распределения $k < 1$, концентрация второго компонента в приграничном слое жидкой фазы выше, чем в твердой фазе). При этом не происходит изменения энергетических характеристик процесса.

Добавки типа «б» снижают поверхностное натяжение на границе расплав-кристалл и избирательно концентрируются по этой причине на поверхности кристаллов (дендритов), их называют поверхностно-активными. Механизм действия поверхностно-активных веществ основан на их способности создавать сплошной адсорбционный слой на поверхности образующейся твердой фазы, вокруг которой формируется оболочка жидкости, обогащенная элементами модификатора. Это приводит к тому, что вязкость расплава оболочки может существенно возрасти, что снижает скорость диффузии атомов к зародышу, поэтому рост кристаллов затрудняется. Образование слоя, обогащенного модификатором, перед фронтом кристаллизации в условиях продолжающегося теплоотвода приводит к повышению переохлаждения в жидком слое впереди фронта кристаллизации.

Механизм действия добавок типа «б» основан на уменьшении величины поверхностного натяжения σ на границе зародыш-расплав. Эти добавки снижают температурный интервал метастабильности (минимальное переохлаждение, превышение которого обеспечивает возникновение центров кристаллизации). Склонность к адсорбции определяется обобщенным отношением (моментом) заряда иона к его кристаллографическому радиусу. Если обобщенный момент иона поверхностно-активной добавки меньше, чем обобщенный момент металла, то эта добавка будет понижать поверхностное натяжение.

Растворимые поверхностно-активные добавки обладают комплексным воздействием на расплав, одновременно изменяют поверхностное натяжение σ и энергию активации U (1). Добавки, растворимые в жидкой фазе и нерастворимые в твердой фазе, создают повышенную концентрацию элементов в жидком слое, который находится в непосредственной близости от образующихся кристаллов. Эти элементы препятствуют росту кристаллов и повышают энергию активации, которая необходима для обмена атомами между жидкой и твердой фазами. Таким образом, поверхностно-активная добавка понижает поверхностное натяжение и ускоряет образование зародышей. Повышение энергии активации, которое обусловлено адсорбирующимися на поверхности растущих кристаллов элементами добавки, затрудняет переход атомов из жидкой фазы в твердую, это замедляет зарождение новых центров кристаллизации и снижает скорость их роста.

Итак, обработка модификаторами 1-го рода сопровождается уменьшением величины поверхностного натяжения и повышением энергии активации. Такое действие модификаторов 1-го рода осложняет их одновременное влияние на процесс кристаллизации и рост литого зерна. Уравнение (1) показывает, что показатель степени (3) при σ выше, чем при U (1), поэтому более сильное влияние на скорость зародышеобразования оказывает именно величина поверхностного натяжения. Поэтому для модификаторов 1-го рода наиболее характерен эффект измельчения макрозерна. Повышение же энер-

гии активации из-за адсорбции примеси на гранях кристаллов способствует снижению скорости роста кристаллов, что вызывает огрубление дендритного строения зерна. Таким образом, модифицирующее действие модификаторов 1-го рода заключается в одновременном измельчении макрозерна и укрупнении микрозерна, т.е. оказывается комплексное воздействие на макро- и микроструктуру.

Модификаторы 2-го рода (нерастворимые) [78]. На процесс кристаллизации и на то, какой будет образованная макроструктура, могут также оказывать влияние вводимые в расплав твердые частицы. Механизм действия объясняется тем, что при введении в расплав нерастворимых тугоплавких частиц со свойствами, близкими к свойствам кристаллизующегося вещества, происходит существенное снижение интервала метастабильности расплава. На этом положении основан так называемый принцип ориентационного и размерного соответствия, сформулированный П.Д. Данковым, согласно которому решетка возникающей фазы ориентируется относительно исходной фазы таким образом, чтобы между расположением атомов в обеих решетках было максимальное сходство, и чтобы атомы новой решетки претерпевали минимальные смещения, т.е. гетерогенное зарождение вызывают нерастворимые частицы, которые обладают структурным сходством с кристаллизующимся веществом. Примеси, которые имеют параметры кристаллической решетки, близкие к параметрам того вещества, в расплав которого их вводят, называют изоморфными с кристаллизующимся веществом и модификаторами 2-го рода. Считается, что они обеспечивают, аналогично модификаторам 1-го рода, уменьшение интервала метастабильности и измельчение макрозерна. Изоморфными будут являться добавки, параметры решетки которых отличаются от параметров решетки кристаллизующегося металла не более, чем на 10...15%. Обычно концентрация активной фазы модификаторов такого типа не превышает 0,1%. Центры кристаллизации должны находиться в дисперсном виде (не более 1 мкм) и образовывать взвесь, устойчивую к коа-

гуляции и расслоению во время выдержки расплава в миксере и в процессе литья в формы.

Таким образом, можно сформулировать следующие условия для выбора нерастворимых добавок (частиц) с наибольшей модифицирующей способностью:

-во-первых, необходимо применять тугоплавкие нерастворимые вещества, которые образуют самостоятельную фазу в расплаве;

-во-вторых, частицы твердой фазы должны подчиняться принципу структурного и размерного соответствия расплаву, в котором они образуются;

-в-третьих, наиболее эффективными будут дисперсные частицы с большей суммарной поверхностью раздела фаз и с сопоставимыми по размерам с кластерами (порядка 1...10 нм);

-в-четвертых, частицы должны обладать металлическими свойствами (по типу химической связи);

-в-пятых, наиболее эффективными будут частицы устойчивых химических соединений, которые образуются в расплаве в результате взаимодействия добавки с одним из компонентов или основой сплава.

Модификаторы 2-го рода в расплаве металла могут образоваться из модификаторов 1-го рода. Так, например, при модифицировании стали бором в расплаве могут образовываться химические соединения с другими его компонентами (бор в стали может образовать химическое соединение с железом FeB_2), что изменит модифицирующее воздействие (частицы бориды железа послужат центрами зародышеобразования), это будет соответствовать модификатору 2-го рода. Таким образом, новое химическое соединение будет играть роль самостоятельного модификатора. Такой же эффект возможен и при вводе алюминия в сталь, так как могут образоваться нитриды алюминия, которые также могут быть центрами кристаллизации.

Для получения чугуна с пластинчатым графитом серый чугун модифицируют кремнием. При добавке кремнийсодержащего модификатора в рас-

плаве образуется «силикатная муть» (кремний является графитизирующим элементом в чугунах, так как способствует появлению «графитной спели», которая является центрами кристаллизации для графита). Также модифицирование кремнием способствует устранению отбела, измельчению структуры, формированию мелких пластинок графита. Измельчение и уменьшение количества графитовых включений приводит к повышению физико-механических свойств, что обусловлено большей однородностью структуры литых изделий. Следует отметить, что наилучшие результаты модифицирования достигаются при пониженном содержании кремния и углерода в чугуне.

Таким образом, модификаторы 2-го рода способствуют появлению центров кристаллизации, этот процесс сопровождается снижением температурного интервала переохлаждения в отличие от модифицирования модификаторами 1-го рода (поверхностно-активными добавками, адсорбирующимися на поверхности растущих кристаллов).

Активированные (активные) добавки (нерастворимые) [78]. В качестве нерастворимых добавок используют шихтовые материалы, которые были предварительно закристаллизованы (например, чушки). Такие шихтовые материалы после кристаллизации становятся твердой подложкой для зарождающихся кристаллов, но не обладают структурным сходством с кристаллизующимся веществом. Это объясняется тем, что в предшествующей кристаллизации между частицами этой примеси и твердой фазой закристаллизовавшегося вещества в результате молекулярного контакта возникает пограничный слой, имеющий структурное сходство с кристаллами вещества. Если температура плавления этого слоя выше температуры плавления кристаллов, то после их расплавления на поверхности частиц примеси сохранится отмеченный пограничный (переходный) слой. Это будет способствовать превращению указанных частиц примеси в активные. В результате, возможно их измельчающее действие на макрозерно подобно модификаторам 2-го рода. Считается, что в технических металлах и сплавах всегда имеются активные

примеси, которые влияют на характер кристаллизации и формирование макроструктуры отливок и слитков.

С проявлением роли активных примесей обычно связывают влияние перегрева расплава на макроструктуру. Повышение температуры перегрева расплава, как правило, ведет к укрупнению макроструктуры, что объясняют дезактивацией активных примесей, под которой понимают исчезновение при повышенной температуре расплава активированного слоя на поверхности частиц примеси. Температура дезактивации зависит от вида (природы) примесей и состава расплава. Так, полная дезактивация примесей происходит при перегреве (на °С): стали X27 – на 100, стали 12X18Н9Т – на 5...10, стали X23Н18 – на 2...3, алюминия – на 50...60.

При низких перегревах расплава наблюдали эффект наследования структуры, также связанный с действием активных примесей. При этих условиях шихтовые заготовки, имеющие мелкозернистое строение, наследственно передают отливкам или слиткам соответствующую мелкую макроструктуру. Но такой эффект наследственности исчезал при более высоком перегреве расплава (°С), например, для алюминия – выше 8...10, а для стали 15X28 – выше 30...40.

В последние 10...15 лет развиваются работы в области так называемой «генной инженерии», направленные на управление структурой и свойствами отливок и слитков с помощью явления наследственности.

Применение **комплексных модификаторов** обусловлено несколькими причинами [78]:

- совместное действие двух и более модификаторов усиливает эффект, получаемый от действия одиночного модификатора. Это связано с зарождением центров кристаллизации на нерастворимых примесях (в слое жидкой фазы) с диффузионным переохлаждением, обусловленным введением растворимой примеси (особенно поверхностно-активной);

- при использовании комплексного модификатора можно значительно уменьшить содержание каждого из его компонентов и тем самым ограничить введение дополнительных примесей в сплав;

- сочетание модификаторов с дополнительными физическими воздействиями усиливает эффект от действия модификаторов и создает возможность получения особо мелких и специальных структур.

Различают комплексные модификаторы трех типов:

1) рафинирующие модификаторы – они содержат активные элементы Mn, Si, Ca, Mg, Al, PЗМ (редкоземельные металлы);

2) дисперсионно-упрочняющие модификаторы – это модификаторы на основе элементов, которые образуют в расплаве карбиды, бориды, нитриды и способствуют упрочнению основы по композиционно-дисперсионному механизму;

3) рафинирующие-упрочняющие модификаторы – содержат активные элементы и соединения.

Модификаторы на основе таких активных элементов, как PЗМ, Ba, Ca оказывают влияние на форму и природу неметаллических включений, способствуют образованию более предпочтительного типа оксидных включений в оболочке сульфидов.

Методом введения специально подготовленных лигатур или азотированных ферросплавов на основе нитридов ванадия, титана, циркония, алюминия можно модифицировать стали. В модифицированной стали в результате термической обработки выделяются нитридные и карбонитридные дисперсные частицы. Например, при модифицировании конструкционных сталей нитридами ванадия происходит измельчение аустенитного зерна на 3...4 балла, повышение пластичности, ударной вязкости и прочности.

При модифицировании стали комплексными модификаторами у отливок происходит как измельчение структуры, так и изменение формы и природы неметаллических включений. Количество оксидных, сульфидных и нитридных включений, выделяющихся по границам аустенитных зерен, снижается в

1,5...2,0 раза, повышается однородность структуры, что обеспечивает увеличение физико-механических характеристик стали (пластичности, ударной вязкости и др.).

При производстве чугуна с шаровидным графитом применяют отдельно модификаторы – (магний либо церий) или комплексный модификатор (магний плюс церий). При добавке церия к магнию нейтрализуется действие таких вредных примесей, как титан, алюминий, свинец, сурьма, мышьяк, висмут, олово, которые оказывают вредное влияние на качество чугуна, модифицированного магнием.

Модификаторы 3-го рода – инокуляторы [78].

Под инокуляторами понимают частицы веществ, которые при введении в жидкий металл служат затравками (микрохолодильниками) и обеспечивают ускорение его охлаждения во всем объеме, тем самым способствуют повышению однородности и дисперсности литой структуры, оптимизируют форму и распределение неметаллических включений, уменьшают некоторые литейные дефекты (пористость, рыхлость, осевую и внеосевую ликвацию).

Применение инокуляторов существенно улучшает характеристики и повышает уровень изотропности свойств литого металла [105]:

- при одинаковой прочности повышаются пластические характеристики металла на 30...50% и более (до 2,5...3,0 раз), ударная вязкость увеличивается на 25...30%;

- улучшение пластических свойств в срединной (на половине радиуса) и осевой зонах свидетельствует о повышении физико-химической однородности и изотропности свойств металла по сечению слитков;

- исчезновение структуры столбчатых кристаллитов способствует снижению анизотропии свойств суспензионного металла в продольном направлении в поверхностной зоне;

- повышение уровня изотропности, пластичности и ударной вязкости стали, обусловленное введением порошков, сохраняется и послековки (до 5...10-кратного укова);

- по пластичности слитки, модифицированные экзогенными инокуляторами, приближаются к кованому металлу или достигают максимальных значений при небольших 1,5- и 3-кратном уковах, ударная вязкость не снижается после 5...10-кратного укова, как это имеет место в немодифицированных слитках.

Основным негативным моментом при инокулировании является то, что при использовании металлического порошка или литой дроби в качестве инокуляторов (несмотря на улучшение макроструктуры отливок) увеличивается загрязненность стали неметаллическими включениями, в основном оксидами [104, 106, 108]. Поэтому применение данной технологии модифицирования ограничивается тем, что технологически довольно сложно получить дисперсные инокуляторы (порошок, дробь), которые будут устойчивы к окислению при хранении, транспортировке и вводе в расплав. Кроме того, существуют проблемы, связанные с недостаточной отработкой технологии ввода инокуляторов в расплав, отсутствием способов и устройств для обработки жидких металлов дисперсными инокуляторами, поэтому этот метод модифицирования не получил широкого внедрения из-за сложности эксплуатации и других конструктивных недостатков [109].

Одним из перспективных способов в совершенствовании технологии ввода инокуляторов является способ, при котором формирование инокуляторов происходит в струе металла при отливке крупных слитков в вакууме. Данный способ разлива предложен Жульевым С.И. [110], образование твердых частиц в этом случае обеспечивается за счет дополнительного разделения струи расплава с созданием условий кристаллизации капель во время падения их в изложницу. При таком способе разлива частицы имеют один химический состав с расплавом.

Механизм действия инокуляторов можно объяснить тем, что при попадании в металл частицы инокуляторов приводят к локальному охлаждению металлического расплава, на них происходит намораживание корочки твердой фазы, которая в дальнейшем из-за нагрева от окружающего расплава

расплавляется, позже расплавляется и сам индуктор. Эти процессы отбирают тепло и, в результате, снижают температуру расплава. Эффект охлаждения приводит к росту скорости кристаллизации, что, в свою очередь, отражается на снижении ликвационной неоднородности в заготовке и повышении однородности структуры, и, как следствие, это приводит к повышению физико-механических свойств отливок и изделий из них.

1.3.4 Традиционные модификаторы для чугунов и сталей

Классическими, или традиционными модификаторами для обработки железоуглеродистых сплавов принято считать: графит; ферросплавы на основе Cr, В, Ti, W, Nb, Zr, V, Mg, Mn; модификаторы на основе Si (силикокальций, силикобарий, ферросилиций), а также всевозможные лигатуры. Используемые для чугунов традиционные модификаторы бывают [111]: - **графитизирующие** – модификаторы, стимулирующие процесс графитизации за счет образования дополнительных центров кристаллизации графита, увеличение числа которых приводит к снижению переохлаждения расплава перед затвердеванием эвтектики, что способствует предотвращению отбела поверхностного слоя отливок и структуры переохлажденной графитной эвтектики. К таким модификаторам относят графит, феррофосфор, ферросилиций, силикокальций, карбид кремния с добавками В, Mn и РЗМ [112]; – **стабилизирующие** – модификаторы, практически не влияющие на процесс графитизации при затвердевании чугуна, используются для сохранения цементитной фазы после эвтектического превращения, обеспечивая рост прочностных характеристик. В качестве стабилизирующих модификаторов используют сплавы на основе Mg, Cr, Cu, Sn, Sb и др. [78]; - **сфероидизирующие** – модификаторы, изменяющие форму графита в сторону приближения ее к глобулярной, используются для получения чугунов с вермикулярной и шаровидной формой графита. Изменение формы графита достигается при введении в расплав лигатур, содержащих Mg, Ca, Y, Ce и РЗМ [78, 112]. Основной задачей

графитизирующего модифицирования является создание в расплаве благоприятных условий для активного зарождения центров кристаллизации и роста графита. Графитизирующее модифицирование чугуна заключается в воздействии на зарождение и рост кристаллов графита при эвтектической температуре. Элементы графитизирующих модификаторов взаимодействуют с серой и газами, связывая их в химические соединения, устраняя тем самым образование карбидных фаз. В процессе графитизации происходят диффузия углерода в расплаве и его последующая кристаллизация в виде графита на зародышах, в качестве которых могут выступать оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды и т. д. [113]. В практике литейного производства серого чугуна с пластинчатым графитом и высокопрочного чугуна с вермикулярной формой графита преимущественно используют графитизирующие модификаторы на основе ферросилиция. При растворении модификатора на основе Si в расплаве возникает локальная химическая и тепловая неоднородность, за счет которой и достигается эффективность действия модификатора. В местах высокой концентрации Si растворимость углерода уменьшается. В результате выделяется избыточный углерод, который впоследствии образует первичный графит. Тепловая неоднородность, возникающая в расплаве вокруг частиц модификатора, имеющего температуру ниже расплава, ускоряет данный процесс [112, 113, 114].

Для серого чугуна с пластинчатым графитом распространенным промышленным модификатором является дробленый ферросилиций или другие модификаторы на основе Si и графита [115...120]. Более эффективная модифицирующая способность FeSi по сравнению с чистым Si объясняется сложным химическим составом, в котором содержатся Al и Ca и другие элементы, которые также выступают в качестве модификаторов, обеспечивая в расплаве раскисление, десульфацию и другие процессы [121]. В работах [118, 121...123] показано, что при введении в серый чугун промышленных модификаторов FeSi, SiCa, FeSiCa, ZrSi, SiCaSr и чистого Ca основное влияние на структуру и свойства чугуна при модифицировании оказывает Ca, концен-

трация которого составляет $\sim 0,003\%$, а не Si, повышающий степень графитизации чугуна. Однако относительно высокая стоимость SiCa и значительный пироэффект, возникающий при его вводе, приводят к тому, что зачастую на металлургических предприятиях используют бескальциевые лигатуры с Ba. Введение SiBa более технологично, чем SiCa, так как при этом выделяется значительно меньше газов без пироэффекта [124, 125].

Широкое распространение имеют модификаторы, содержащие Ba. Такие модификаторы позволяют улучшить механические свойства, изотропность структуры, а также устранить карбидообразование в тонкостенных отливках. Совместное использование Ba и Si приводит к более медленному испарению элементов и увеличению периода взаимодействия их с кислородом и серой и, следовательно, к более эффективному протеканию процесса модифицирования [126]. Механизм действия Ba-содержащих модификаторов сводится к переводу микрочастиц графита в активированное состояние вследствие удаления из жидкого чугуна кислорода, находящегося в основном в свободном состоянии. Повышение концентрации Si и понижение концентрации O в локальных зонах обеспечивают повышение активности C, создавая условия для стимулирования процесса зародышеобразования и кристаллизации графита [113]. Редкоземельные металлы (РЗМ) и Sr также являются сильными раскислителями и десульфаторами, связывая в прочные высокотемпературные интерметаллидные соединения вредные примеси металлов и газов в расплаве. Так как эти элементы образуют дополнительные фазы, которые могут являться центрами кристаллизации графита, их вводят в состав графитизирующего модификатора вместо Ca и Ba для усиления эффекта модифицирования [127]. Для высокопрочных чугунов к графитизирующим модификаторам добавляют Mg, способствующий кристаллизации графита в шаровидной и вермикулярной формах [128]. Стабилизирующие модификаторы в основном используют для упрочнения серого чугуна. В качестве таких модификаторов применяют соединения, содержащие элементы, которые тормозят процесс графитизации: Mg, Cr, Cu, Sn, Sb [78]. Хорошие результаты получаются при

использовании в качестве модификатора стабилизирующего типа FeSi, FeCr и Cu с содержанием в смеси не более 15 масс. % Si, 25 масс. % Cr, 30 масс. % Cu. В основном стабилизирующие модификаторы используют в составе комплексных модификаторов. В качестве сфероидизирующих модификаторов используют, как правило, ферросплавы на основе FeSi с содержанием в качестве основного элемента Mg от 4 до 10 масс. %, а также дополнительно содержащие щелочноземельные металлы (ЩЗМ) (Ca, Ba, Sr) [117, 129], РЗМ (Y, La, Ce) [130, 131], карбидо- и нитридообразующие (Ti, Zr, V, Nb, B) [120, 132], а также легирующие (Si, Ni, Cr, Mn, Cu) элементы [78, 112, 127, 128]. Наиболее эффективным сфероидизирующим элементом является Mg, так как он обеспечивает наиболее правильную форму шаровидных глобул графита в чугуне различного состава и является универсальным катализатором зарождения графита сферической формы. Механизм влияния сфероидизирующих элементов обусловлен их воздействием на диффузию атомов углерода к графиту, в результате чего возрастает переохлаждение и снижается линейная скорость роста кристаллов графита в расплаве. Вследствие низкого коэффициента распределения между твердой и жидкой фазами в процессе затвердевания эти элементы накапливаются вблизи области кристаллизации, и их воздействие на формирование структуры усиливается [133...135].

В работах [136, 137] показано, что для образования шаровидного графита в сплаве необходима определенная концентрация (0,015...0,08%) чистого Mg. Усвоенный Mg имеет слабые межатомные связи с компонентами жидкого чугуна, так как с железом магний не взаимодействует, а с углеродом и кремнием сила межатомных связей недостаточна для образования химических соединений в области температур жидкого состояния [137].

Получение высокопрочного чугуна с шаровидным графитом при модифицировании магнием осуществляется в специальных ковшах или автоклавах, а также Mg-содержащими лигатурами в открытых ковшах или непосредственно в форме. Модифицирование чугуна магнием в автоклавах и герметизированных ковшах требует больших трудозатрат при подготовке специаль-

ного оборудования и технологически неэффективно при эксплуатации. Модифицирование лигатурами сравнительно легче, так как не требует специальных ковшей, однако при этом до 40 масс. % Mg сгорает, сопровождаясь большим пироэффектом [138].

1.3.5 Модификаторы на основе нанодисперсных тугоплавких частиц

К тугоплавким малорастворимым модификаторам относятся порошки тугоплавких металлов или их соединений с высокой температурой плавления, оказывающих инокулирующее воздействие (Ti, W, Mo, V, Nb, TiN, TiC, TiCN, TaC, VC, ZrC, SiC и др.) [139, 140].

Как и в случае традиционных модификаторов, использование смесей ультра- и нанодисперсных порошков различных химических составов оказывает влияние на структурообразование и механические свойства чугунов. Авторы [139] утверждают, что эффективность модификатора тем выше, чем меньше растворимость и наличие электронного сродства модификатора и расплава, выше термодинамическая устойчивость частиц и больше разница температур плавления частиц соединения и расплава. Из сравнительного анализа термодинамических показателей тугоплавких малорастворимых соединений по модифицирующей эффективности авторы работ [139, 140] располагают их в следующий ряд по убыванию: $TiCN \rightarrow ZrN \rightarrow TiN \rightarrow BN \rightarrow TaN \rightarrow TiC \rightarrow ZrC \rightarrow TaC \rightarrow NbC \rightarrow VC \rightarrow WC \rightarrow W_2C$.

Карбонитрид титана (TiCN) является оптимальным соединением, которое полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к инокулирующим модификаторам [139]. Из анализа рассматриваемой в настоящей работе литературы видно, что в основном для повышения качества и эксплуатационных характеристик чугунов модифицированием ультра- (в том числе нанодисперсными) порошками используют TiCN и TiN [139, 141...145].

В работах В.П. Сабурова, А.Н. Черепанова, В.А. Полубоярова и др. (Институт теоретической и прикладной механики СО РАН и Институт химии

твердого тела и механохимии СО РАН) [143, 146] показано, что наиболее активными являются эндогенные частицы. Но процесс получения эндогенных частиц недостаточно контролируем, и по своей природе они менее устойчивы, чем экзогенные частицы [147].

Наиболее перспективными являются экзогенные частицы, которые вводятся в расплав в виде порошка или гранул, так как процесс получения порошков позволяет варьировать размер частиц и их химический состав. Однако при использовании тугоплавких экзогенных частиц в качестве модифицирующих добавок авторы [94, 146, 148] предъявляют к ним ряд требований: нанодисперсные частицы, введенные в расплав, должны смачиваться расплавом, не коагулировать, не окисляться и не растворяться. Процесс экзогенного модифицирования рассматривается как метод искусственной гетерогенизации жидкого расплава перед кристаллизацией [92]. При этом в расплаве формируются микрообъемы, стабилизированные поверхностной энергией частиц твердой и жидкой фаз. Если при химическом взаимодействии в межфазном слое образуются соединения в виде интерметаллида, то процесс массопереноса может перейти в кинетический режим, и система будет длительное время находиться в метастабильном равновесии. В соответствии с моделью, представленной в работах [92, 149], при получении устойчивой суспензии создаются условия для образования концентрационных флуктуаций в объеме расплава, адсорбированного на поверхности частиц. Эти флуктуации вызывают локальное концентрационное переохлаждение и изменение поверхностного натяжения адсорбированного слоя. При достижении поверхностным натяжением критического уровня в адсорбированном слое создаются условия зарождения кристаллов. Например, после модифицирования износостойкого хромистого чугуна частицами TiCN с размером $\sim 0,01 \dots 0,5$ мкм происходит перераспределение элементов в составе карбидов, уменьшается их размер в $2 \dots 10$ раз, изменяется форма распределения графита в более компактную, повышается пластичность в $1,5 \dots 2$ раза [143]. Эффективность инокулирующих наночастиц как центров кристаллизации характеризуется

наличием на их поверхностях активированного переходного слоя, который обеспечивает хорошую смачиваемость с расплавом, предохраняет от коагуляции и окисления, а также способствует зарождению кристаллической фазы при небольших переохлаждениях [150]. При этом для создания активированного слоя на экзогенной частице необходима дополнительная механическая обработка (активация) наночастиц [96, 144, 147]. В работе [151] показано, что при модифицировании расплава серого чугуна марки СЧ25 и СЧ15 наномодификаторами из нанопорошков $TiC_{0,5}N_{0,5}+Y_2O_3$ и $TiC_{0,5}N_{0,5}+SiC$, нанопорошки предварительно плакировались α -Fe и Cr в планетарной центробежной мельнице. Для введения наномодификатора в расплав нанопорошки с определенной навеской заворачивали в алюминиевую фольгу и вставляли в контейнер из стальной трубки. Далее контейнер погружали в тигель с расплавом до полного его расплавления и гомогенизации порошка в объеме расплава за счет индукционного перемешивания [151]. В результате такого модифицирования в сером чугуне марки СЧ25 повысились предел текучести и прочность на растяжение на 16 и 15%, соответственно, а в сером чугуне марки СЧ15 произошло повышение прочности на разрыв на 20% и относительного удлинения в 2...3 раза [151]. В других работах коллектива Института теоретической и прикладной механики СО РАН и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, например, при модифицировании марганцевой стали наномодификатором WC+Co, порошки WC также предварительно подвергали диспергированию до размеров частиц $< 0,1$ мкм и механической активации в центробежной планетарной мельнице в инертном газе совместно с порошком Co, который использовали в качестве протектора [152]. Аналогично другим работам, подготовленный порошок закатывали в медную фольгу и вводили непосредственно в расплав. В работах авторов [153, 154] проведены исследования свойств порошка TiCN с размером частиц от 0,03 до 3,5 мкм, полученного плазмохимическим синтезом, а также влияние TiCN на структуру и свойства доэвтектических чугунов. В работе [154] показано, что введение частиц TiCN в расплав осложняется из-за повышенного содержания га-

зов в материале порошка, образующих в нем твердые адсорбционно-диффузионные растворы, сопровождающиеся при определенных концентрационных и температурных условиях диффузией кислорода в объем частиц с образованием оксидных фаз. Смачиваемость оксидных фаз жидкими металлами сравнительно низкая, поэтому одним из условий перед введением частиц в расплав является их глубокая дегазация с возможностью восстановления оксидов за счет изменения термодинамической активности компонентов в вакууме. Поэтому для достижения эффекта модифицирования частицы TiCN плакировали защитной оболочкой из вещества основы модификатора [154]. Авторы утверждают, что в качестве плакирующего вещества необходимо использовать элементы, входящие в состав сплава, и имеющие наибольшее химическое сродство к химическим элементам частицы и образующие с ними химические соединения [154]. Модифицирующие брикеты TiCN после предварительной твердофазной активации [153, 155] вводили в расплав в количестве 0,02% от веса расплава. Модифицирование наночастицами TiCN привело к уменьшению карбидных включений в 2 раза, увеличению их количества в 5...8 раз, повышению прочностных свойств чугуна на 10...15%, ударной вязкости на образцах без надреза в 1,6...2 раза [155].

Однако данные о влиянии природы введенных частиц в расплав противоречивы. В работах по исследованию влияния частиц TiC, TiN, ZrC, ZrN на структуру и свойства стали X18H9 [156, 157] показано, что при вводе тугоплавких частиц переохлаждение расплава уменьшается на 10...20°C и не увеличивается после 14 переплавов, что связано с высокой термодинамической устойчивостью частиц. Экспериментально показано, что эффективность вводимых тугоплавких частиц в значительной мере определяется теплофизическими условиями затвердевания с образованием мелкодисперсной структуры, характер которой не зависит от природы введенных в расплав частиц и их активации [156].

В работе [158] предложено улучшение структурного состояния чугуна за счет введения фуллеренового наномодификатора, эффективность которого

заключается в наличии физической поверхности раздела «фуллерен–расплав» со всеми термодинамическими параметрами, присущими фазовым поверхностям раздела [158]. Наномодификатор на основе фуллерена эффективно влияет на кристаллизацию не только графитной фазы, но и на размер зерна, фосфидную эвтектику, а также на фазы неметаллических включений, которые впоследствии активизируются и выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации [158, 159].

Анализ зарубежной литературы показал, что для модифицирования высокохромистых чугунов возможно использование нанодисперсных материалов различного химического состава [160...165]. Внепечная обработка расплава высокохромистых чугунов путем добавления B_4C на дно разливочного ковша в количестве 0,4 масс. % приводит к повышению однородности распределения карбидов и повышению твердости как в литых изделиях, так и после термической обработки [160]. В работе [162] представлены результаты исследований по введению редкоземельных наночастиц в количестве 0,2...0,8 масс. % в расплав высокохромистого чугуна с содержанием 20 масс. % Cr. Показано, что наибольший эффект достигается при введении 0,4 масс. %, при котором наблюдается однородность распределения карбидов типа M_7C_3 , повышение ударной вязкости на $\approx 36\%$ и износостойкости на $\approx 52\%$ [160]. Из анализа зарубежной литературы было выявлено, что для модифицирования серых и высокопрочных чугунов используются инокуляторы, преимущественно на основе FeSi, с добавлением различных редкоземельных элементов [117, 119...123, 129, 131, 160, 166...169].

Таким образом, особое место занимает модифицирование чугунов нанодисперсными порошками, которое позволяет получать отливки с однородным распределением структурных составляющих и повышенными механическими свойствами. Разработки модифицирующих составов на основе нанодисперсных порошковых материалов ведутся как российскими, так и зарубежными учеными. Значительный эффект изменения микроструктуры и механических свойств наблюдается при введении нанодисперсных модификато-

ров различного химического состава в расплав высокохромистых чугунов. Для модифицирования серых и высокопрочных чугунов преимущественно используются традиционные ферросплавы.

1.3.6 Методы ввода модификаторов в расплавы чугуна и стали

Без специальных технических средств эффективный ввод в железоуглеродистые расплавы активных элементов (Al, Mg, ШЗМ), имеющих низкую плотность относительно плотности расплава, затруднен. Кроме этого, ввод Mg и ШЗМ усложняется из-за их низкой растворимости в металлическом расплаве, а ввод Mg, Ca и Sr – ещё и из-за высокой упругости пара этих элементов.

Снизить давление пара легкоиспаряющихся элементов (Ca, Sr или другого) можно путем сплавления этих элементов с другим компонентом, упругость пара которого относительно низка. О степени влияния различных компонентов сплавов на снижение парообразования летучего элемента можно судить по диаграммам состояния, что позволяет оценить возможность взаимодействия элемента-модификатора с примесными элементами сплава.

Кальций с барием и стронцием образует жидкие и твердые растворы, в результате растворения кальция в этих металлах уменьшается температура плавления сплава.

В настоящее время в отечественной металлургии используются различные методы ввода ферросплавов-модификаторов в жидкий металл [171].

Основные направления работ по совершенствованию методов ввода модификаторов:

- ускорить процесс плавления модификаторов можно за счет предварительного подогрева (расплавления), а также применения экзотермических брикетов;

- ускорить интенсивность теплообменных процессов путем различных видов перемешивания (пневматическое, механическое, электромагнитное пе-

ремешивание, использование энергии падающей струи при сливе металла в ковш);

- создать эффективные модификаторы с оптимальными физико-химическими свойствами, например, с необходимой плотностью и температурой плавления;

- совершенствовать способы ввода модификаторов (выстреливание специальными пулями, погружение штангами, вдувание порошкообразных ферросплавов, введение порошковой проволоки и т.д.).

Увеличить степень усвоения элементов, входящих в состав модификаторов, можно следующими методами: метод выстреливания пуль, который разработала Японская фирма «Sumitomo». Метод был назван ABS (Aluminium Bullet Shooting) – метод выстреливания алюминиевыми пулями, так как первоначально предполагалось использовать его для ввода в алюминий.

В больших ковшах (1200 т и более) для раскисления алюминием металла (когда требуется большой расход алюминия) используют пневматический «пулемет», который стреляет пулями (масса пули – 0,5...1,2 кг).

Чтобы снизить угар и повысить эффективность применения легкоплавких и легкоиспаряющихся элементов (алюминий, кальций, углерод, магний и др.), используют метод утапливаемых блоков. Блок может быть монолитный (алюминий, углерод) или иметь стальной кожух. В качестве блока применяют стальные бочки для транспортирования ферросплавов, в которые помещаются насыпные материалы. Кальций, например, вводят в виде заключенного в тонкий стальной кожух блока цилиндрической формы, состоящего из железа и кальция.

Соотношение между содержанием ферросплава (кальция) и железа в блоке подбирают так, чтобы обеспечить постепенное расходование кальция, снизить его потери, дымо- и пылеобразование. Продолжительность и глубину погружения блоков определяют экспериментально.

Чтобы уменьшить потери элементов, которые имеют низкую температуру кипения (Mg, Ca, Ba и др.), применяют метод, при котором над поверхно-

стью металла создается повышенное давление, близкое к упругости пара элемента при температуре обработки. Если давление над поверхностью ниже упругости паров вводимого элемента при температуре расплава, то ввод протекает спокойно, с достаточно интенсивным перемешиванием металла. Для этого ковш с металлом помещают в автоклав, давление в автоклаве повышают за счет подачи извне сжатого воздуха или инертного газа, после чего вглубь вводят колокол, под которым находятся кусковые металлы или сплавы. Обычно этот способ применяют для ввода в чугун магния с использованием ковшей небольшого объема (до 5 т). Для больших масс металла применять этот способ довольно трудно.

Можно вводить в металл магний и кальций совместно с неактивными наполнителями. Суть способа заключается в торможении процесса испарения вводимых элементов при их разделении на мелкие объемы, пространство между которыми заполняется неактивным наполнителем с низкой теплопроводностью. Это позволяет снизить скорость подвода тепла к отдельным объемам магния (кальция). В качестве наполнителя используют доломит, кокс, мартеновский шлак, спрессованную стальную или чугунную стружку. Для обеспечения низкой скорости испарения магния (0,12...0,15 кг/с), и предотвращения выбросов металла из ковша необходимо, чтобы доля наполнителя составляла не менее 0,52...0,57 от суммарной массы реагента с наполнителем.

На предприятиях СНГ и за рубежом применяется введение в ковш жидких ферросплавов. В этом случае, например, сталь меньше охлаждается в ковше из-за снижения тепловых затрат на плавление ферросплавов. Расплавление ферросплавов проводят в основном в индукционных электропечах, которые располагают недалеко от места их ввода в ковш. Недостатки – дополнительные тепловые затраты и угар элементов при плавлении ферросплавов, затраты на печное оборудование и ковши для заливки сплава в ковш.

В настоящее время наибольшее распространение получили три способа введения ферросплавов в металл:

- 1) обработка порошковой проволокой;
- 2) продувка порошкообразными ферросплавами;
- 3) обработка кусковыми ферросплавами.

Обработка металла порошковой проволокой. Введение в жидкую сталь смесей и сплавов в виде порошка, спрессованного в стальную трубчатую оболочку (порошковая проволока, ПП), получило широкое распространение с середины 80-х годов XX столетия. Проволоку «cored wire» вводят в металл с заданными скоростью и расходом материала при помощи специальных трайб-аппаратов. Металл может находиться в ковше, в промежуточном ковше, кристаллизаторе или изложнице, метод также используют при доводке металла на установках типа «ковш-печь». Такой способ ввода ограничивает тепловой поток на реагент в начале обработки, предотвращает его взаимодействие с расплавом в верхних слоях металла, способствуя плавлению реагента в нижних горизонтах жидкого металла, увеличивает время контакта и позволяет более эффективно использовать элементы, имеющие низкие температуры плавления, малую растворимость в металле. Способ находит все большее применение при внепечной обработке стали.

Продувка стали порошкообразными ферросплавами в сталеплавильном агрегате или ковше способствует условиям оптимального массопереноса, при котором обеспечивается максимальный контакт вдуваемых твердых реагентов с жидким расплавом, высокая скорость их взаимодействия и степень использования вдуваемых материалов.

Обработка металла кусковыми ферросплавами. В настоящее время более 95% всех ферросплавов вводится в жидкую сталь в кусковом виде. Метод прост и дешев, но необходимы исследования и мероприятия по увеличению степени усвоения сталью кусковых ферросплавов.

Далее представлены **некоторые способы модифицирования чугуна и стали** [172]: Flotret-process, Inmold-process, Map-process, Mag-coke-process, Sandwich-process, Tip-process, T-НОСК-process, Tundish-cover-process.

Флотрет-процесс (англ. **Flotret-process**) – способ модифицирования чугуна лигатурой в специальной камере (рисунок 2) при переливе его из плавильной печи в разливочный ковш для получения чугуна с шаровидной формой графита. Камера собрана из огнеупорных стержней и имеет три ёмкости с литниковыми ходами. Первая ёмкость – приёмная литниковая чаша, вторая – реакционная с модификатором, третья – накопительная. В камере можно обработать до 20 т чугуна, содержащего не более 0,02% серы.

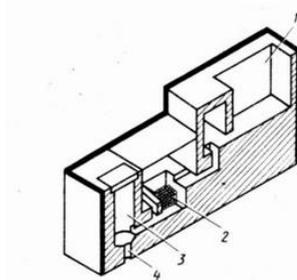


Рисунок 2. Схема заливочной камеры при флотрет-процессе:
1 – литниковая чаша; 2 – ёмкость с модификатором; 3 – шлакоуловитель; 4 – литниковый канал, соединённый со стояком

Инмолд-процесс (англ. **inmold**; буквально – в форму, в форме) – способ получения высокопрочного чугуна с шаровидным графитом путём модифицирования лигатурой, которая находится в литниковой (реакционной) камере. В данном случае совмещают заливку металла при инмолд-процессе с модифицированием. Жидкий металл проходит через реакционную камеру, заполненную зернистым модификатором, и взаимодействует с лигатурой («супермодифицированное» состояние). При инмолд-процессе снижается расход модификатора (усвоение – 80...85%); упрощается производственный процесс; исключаются выброс металла, пироэффект и дымовыделение. В чугуне практически отсутствует цементит, поэтому нет необходимости в термической обработке отливок. Применение инмолд-процесса требует жёсткого контроля по температуре и составу заливаемого металла и скорости его заливки. В исходном чугуне содержание серы не должно быть более 0,01%.

Мап-процесс (франц. **Map-process**, предложен французской фирмой "Pont-a-musson") – способ модифицирования чугуна чистым магнием в ковше с целью получения чугуна с шаровидным графитом. Для предупреждения бурной реакции между магнием и жидким металлом и для регулирования процесса модифицирования поверхность гранул магния частично покрывают огнеупорным составом. Обработанный магний помещают в перфорированный колокольчик и погружают в ковш с жидким чугуном. Колокольчик выдерживают до 120 погружений. Усвоение Mg – 30...60%, исходный чугун содержит не более 0,05% S. Мап-процесс широко используют во Франции.

Маг-коук-процесс (англ. **Mag-coke-process** – магний-кокс). Этот способ модифицирования разработан фирмой "American Cast iron Co." (США) для получения чугуна с шаровидным графитом. Модифицирование проводят магнием, которым пропитывается пористый кокс (продукт поставляет фирма Фосико). Модификатор насыпают на дно ковша, пригружают скрапом и наливают чугун; усвоение магния при маг-коук-процессе – до 50%.

Сэндвич-процесс (англ. **Sandwich** – бутерброд) – способ обработки жидкого чугуна в ковше Si-Mg-модификатором для получения высокопрочного чугуна с шаровидным графитом. Раздробленный модификатор насыпают на дно разливочного ковша и пригружают обрезками листовой стали, чтобы не было всплывания лигатуры и сгорания на зеркале металла (отсюда название – слой модификатора, покрытый слоем стальных обрезков). Усвоение Mg при сэндвич-процессе (сэндвич-процессе) составляет 35...80%. В исходном чугуне ограничивают содержание серы (до 0,004...0,05%) и кремния.

Тип-процесс (англ. **tip-process**) – способ модифицирования чугуна Fe-Si-Mg-лигатурой для получения графита шаровидной формы. Тип-процесс проводится в ковше барабанного типа (рисунок 3) с вертикальной и горизонтальной осями вращения. При заполнении ковша металлом контакт между расплавом и лигатурой отсутствует. Заполненный ковш поворачивают вокруг вертикальной оси. После завершения модифицирования ковш возвращают в

горизонтальное положение, скачивают шлак и разливают металл через сифонный носок. Mg усваивается на 60...70% при вместимости ковша 1,5 т.

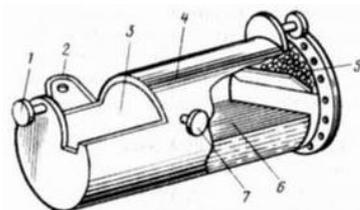


Рисунок 3. Барабанный ковш для модифицирования с использованием тип-процесса: 1 и 7 – цапфы для вращения ковша в плоскостях соответственно горизонтальной и вертикальной; 2 – сифонный носок; 3 – окно для чистки шлака; 4 – ковш; 5 – лигатура; 6 – жидкий металл

Т-НОК-процесс (нем. **T-NOCK**) разработан фирмой "Clocher Co" (ФРГ) для обработки чугуна различными порошковыми модификаторами (в том числе, и сфероидизирующими) путем введением их в полую струю чугуна для получения модифицированного (высокопрочного) чугуна (рисунок 4). Чугун выливают в промежуточную емкость, в которой установлено, так называемое, Т-НОК-сопло, которое образует полую струю. Из вибродозатора в центр струи подают порошкообразный модификатор. При использовании в качестве модификатора чистого магния его усвоение составляет 50...70%.

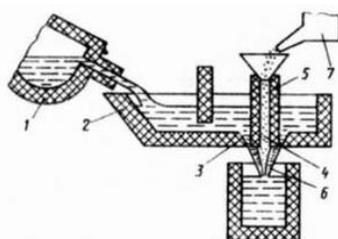


Рисунок 4. **Т-НОК-процесс**: 1 – плавильная печь; 2 – промежуточная емкость; 3 – Т-НОК сопло; 4 – дозирующее отверстие; 5 – сменная трубка; 6 – полая струя металла; 7 – вибродозатор

Тандиш-каве-процесс (англ. **Tundish-cover-process** – промежуточный ковш с крышкой). Способ разработан фирмой QIT-Fer Titan GmBH (Герма-

ния) для получения чугуна с шаровидной формой графита. В ковше над зеркалом металла (рисунок 5) создается повышенное давление, определяемое высотой H жидкого металла в крышке, которое способствует усвоению магниевой лигатуры, уменьшает пироэффект и дымовыделение. При использовании Тандиш-каве-процесса сечение F отверстия в крышке рассчитывают в зависимости от времени заполнения ковша и его вместимости.

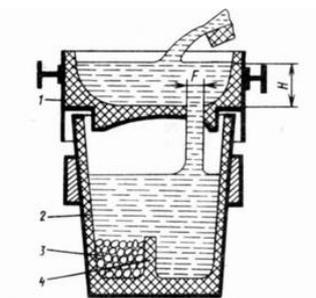


Рисунок 5. Тандиш-каве-процесс: 1 – съемная крышка; 2 – ковш; 3 – лигатура; 4 – перегородка ковша

1.4 Описание некоторых модификаторов Российского и импортного производства, а также компаний-поставщиков

ОДО «Белтехнолит» реализует высококачественные модификаторы для внепечной обработки чугуна и стали от зарубежных производителей (Таблица 2) [173].

Таблица 2 – Модификаторы от ОДО «Белтехнолит»

Модификатор	Краткое описание модификатора	Цена за 25 кг, \$
Superseed Extra от Elkem (Осло, Норвегия)	Является лучшим модификатором в мире для серых чугунов. Модификатор на основе ферросилиция, в качестве активных модифицирующих элементов дополнительно содержит цирконий и стронций. Снижает количество образованного шлака благодаря низкому содержанию алюминия и кальция, снижает отбел. Применение модификатора позволяет снизить затраты на модифицирование как серых, так и высокопрочных чугунов.	120

Varinoc Inoculant от Elkem (Осло, Норвегия)	Модификатор на основе на ФС-75 с добавками Ba и Ca специально разработан для модифицирования средних и крупногабаритных отливок из серых и высокопрочных чугунов из-за длительного времени воздействия на расплав металла. Внешний вид – серебристо-серые кристаллы,	100
VL63 (M) от ASK Chemicals (Германия, Хильден)	Модификатор для производства чугуна с шаровидным графитом на основе FeSiMgCa.	100
SB5 от ASK Chemicals (Германия, Хильден)	Модификатор для чугуна с пластинчатым либо шаровидным графитом на основе ферросилиция с добавлением бария, кальция, алюминия.	120

Модификатор Varinoc Inoculant (Изготовитель: Elkem, Осло, Норвегия) содержит кальций и барий для снижения отбела в отливках и уменьшения количества шлака. Такой состав более эффективен по сравнению с аналогами, содержащими только кальций [173].

Эффективность. Модификатор применяется для модифицирования серого и высокопрочного чугунов. Применение модификатора Varinoc Inoculant дает хорошие результаты по уменьшению отбела для серых чугунов с различным содержанием серы. В процессе выдержки расплава число центров кристаллизации графита остается более высоким, чем при использовании других модификаторов, это дает возможность использовать модификатор для ВЧ. Количество кальция, бария и других подобрано таким образом, чтобы способствовать минимальному образованию шлаков. В результате достигается стабильное качество металла и облегчается его обработка. Наилучшие результаты по сравнению с модификаторами других марок Varinoc Inoculant дает для низкосернистых чугунов.

Применение. Модификатор **Varinoc** используют при выпечной обработке сплавов серых и высокопрочных чугунов, вводят в расплав при заливке чугуна в ковш или непосредственно на струю металла при заливке в форму. Для полного растворения модифицирующих элементов в металле необходимо подобрать размер фракции модификатора. Основные размеры фракций:

0,2...0,7 мм (при модифицировании в струе) [173]; 0,5...3 мм; 1...6 мм; 1...10 мм.

Кроме этого, вводить модификатор необходимо на поздних стадиях, т.к. модифицирующие элементы могут снизить свою эффективность, например, для снижения отбела при длительной выдержке в металле.

Varinos способствует появлению большого количества центров кристаллизации графита в расплаве, и это количество остается высоким в процессе выдержки расплава, поэтому данный модификатор подходит для модифицирования в крупных ковшах, а также, если разливка чугуна по формам требует длительного времени.

Химический состав. Основные элементы, %: Si – 72...78; Ca – 1,0...2,0; Ba – 2,0...3,0; Al – до 1,5; остальное – железо.

Фракционный состав. Доступны различные фракции модификатора как для ковшевого модифицирования, так и для модифицирования в струе металла. Основные размеры фракций: 0,2...0,7 мм (модифицирование в струе); 0,5...3 мм; 1...6 мм; 1...10 мм.

Физические свойства. Насыпная плотность: 3,1 г/см³. Объемный вес: 1750 кг/м³. Интервал плавления: 1325°C (ликвидус)...1208°C (солидус). Растворимость в воде: нерастворим; в неорганических кислотах растворяется с выделением водорода. В контакте с водой, кислотами и основаниями может образовывать газообразные фосфин и арсин.

«Старение» модифицирующего эффекта. Если модифицированный металл необходимо длительно выдержать перед формообразованием, то постепенно может потеряться способность к снижению отбела. Модификаторы разных марок отличаются разными показателями «старения» модифицирующего эффекта. Как указано выше, модификатор Varinos характеризуется высоким исходным числом центров кристаллизации, которые длительно сохраняются расплаве, в отличие от других модификаторов.

SB5 – очень эффективный модификатор на основе ферросилиция для чугуна с пластинчатым или шаровидным графитом. Действие бария, кальция и

алюминия способствует большой эффективности и позволяет расширить сферу использования. Зернистость – 0,2...0,8 мм, упакован в бумажные мешки по 25 кг [173].

VL 63(M) – модификатор на основе FeSiMgCa для производства чугуна с шаровидным графитом. Модификатор с низким содержанием магния подходит для метода перелива (метод требует специальной узкой формы ковша для модифицирования с разделительной стенкой на дне ковша, куда помещается модификатор и прикрывается для задержки начала реакции). Упакован в бумажные мешки по 25 кг [173].

Superseed Extra – модификатор снижает отбел в серых чугунах с содержанием серы более 0,02%, а также в высокопрочных чугунах. Модификатор Superseed можно применять для обработки чугунов, выплавленных как в вагранке, так и в электропечах. Дополнительное содержание циркония улучшает морфологию графита, помогает контролировать содержание азота в чугуне. Зернистость – 0,2...0,7 мм, упакован в бумажные мешки по 25 кг [173].

Компания НПП. Компания НПП была создана в 1996 году, в январе 1998 года была выпущена первая опытно-промышленная партия модификатора на вновь спроектированном и построенном производстве, в котором реализована защищенная патентами технология изготовления микрокристаллического модификатора. Компания постоянно проводит исследования по внепечной обработке чугунов и сталей, разрабатывает новые марки продукции и выпускает широкий ассортимент модификаторов, которые пользуются спросом у различных литейных производств. Основной продукт, производимый компанией – микрокристаллический модификатор, но, кроме этого, компания производит порошковую проволоку, модификаторы в виде фракционированного слитка и широкий спектр лигатур, в том числе, бескремнистых [174].

Ниже представлена продукция и технологические решения, предлагаемые компанией:

Модификаторы для обработки чугуна:

1. Графитизирующие модификаторы: SIBAR®, R-GRAPH®, Z-GRAPH®, Si-extra®, ZIRCALLOY®, CARBAMAX®, NOCSIL®.

2. Сфероидизирующие модификаторы для внутриформенного модифицирования: SIMAG®, Сферомаг®, Сферомакс®, Сферомаг®.

3. Вермикуляризирующие модификаторы: VERMILOY®, МЕХ-МАРК® – лигатура для чугуна, КПМ кокильный порошок.

Технологии для обработки стали: INSTEEL® – Технология повышения жидкотекучести стали, Технология повышения трещиностойкости стали, Технология повышения коррозионостойкости, Метод подачи модификатора, ALCAR® – лигатура бескремнистая комплексная.

Модификаторы для обработки стали и чугуна: REFESIL ® – универсальная лигатура с РЗМ, порошковая проволока и технология внепечной обработки расплава порошковой проволокой, оборудование для обработки расплава порошковой проволокой, наполнители для порошковой проволоки.

ООО «ТехЛит» [175] предлагает модификаторы, указанные в таблице 3.

Таблица 3 – Модификаторы ООО «ТехЛит»

№	Наименование модификатора	ГОСТ	Цена за тонну, руб.
1	ФСМг3	ТУ 14-5-134-86	115100
2	ФСМг4	ТУ 14-5-14-134-86	125100
3	ФСМг5	ТУ 14-5-14-134-86	135100
4	ФСМг7	ТУ 14-5-14-134-86	150 100
5	ФСМг9	ТУ 14-5-14-134-86	155100
6	ФСМг521	ТУ 14-5-14-134-86	126100
7	ФСМг611	ТУ-14-5-14-134-86	125 100
8	ФС65Б1	ТУ-14-5-160-84	125100
9	ФС65Б4	ТУ-14-5-160-84	130100

Производство и поставка модификаторов, лигатур, ферросплавов [176]. В разделе представлены основные российские предприятия, которые производят и поставляют модификаторы, ферросплавы, лигатуры. А также

предприятия, которые наряду с модификаторами и ферросплавами производят другую продукцию (литьё, сплавы, футеровочные материалы и другое).

Большинство предприятий изготавливают материалы для модифицирования чугуна и стали, но некоторые специализируются на материалах, которые применяют для модифицирования цветных металлов и сплавов.

В таблице 4 приведен неполный список предприятий России, Украины, Беларуси, Индии.

Таблица 4 – Производство и поставка модификаторов, лигатур, ферросплавов

Предприятие и его местонахождение	Продукция
ЗАО «Камышинский литейно-ферросплавный завод» (г. Камышин, Волгоградская область)	Ферромолибден
ОАО «Ключевский завод ферросплавов» (п. Двуреченск, Свердловская область)	Ферросплавы на основе хрома, бора, титана, вольфрама, ниобия, циркония, ванадия, марганца, молибдена; магнийсодержащие и комплексные модификаторы; лигатуры с редкоземельными элементами, ванадиевые, никельниобиевые, алюминобариевые, хромоалюминиевые и др., брикеты для цветной металлургии; порошковая проволока
ООО «Комплексные модификаторы» (г. Санкт-Петербург)	Бескремниевые комплексные модификаторы БКМ; модификатор РУМ-1 для чугунов на базе РЗМ, кремния и бария; специальные марки модификаторов, лигатур МАК-1 и МАК-2 (борсодержащие); комплексный раскислитель КР-1 на основе РЗМ; двух-трех компонентные сплавы на основе (Ni, V, Fe, Ti, Al, Nb, B, Mn)
ООО «Компания НПП» (г. Челябинск)	Модификаторы и порошковая проволока для изготовления высококачественных отливок, ферросплавы, оборудование для модифицирования порошковой проволокой
ОАО «Косогорский металлургический завод» (г. Тула, п. Косая Гора)	Ферромарганец
ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (г. Новокузнецк)	Ферросилиций марок ФС45, ФС65, ФС70Э, ФС75; ферросилиций гранулированный марок ФС15ГЗ, ФС45ГС; микрокремнезём МКУ 85
ООО «Научно-экспериментальный	Специальные модификаторы для ЧШГ; лига-

комплекс (НЭК)» (г. Елабуга, Татарстан)	туры для алюминиевых сплавов
ОАО «НИИМ» (г. Челябинск)	Сфероидизирующие, графитизирующие, смешанные и др. модификаторы; силикокальций с алюминием, барием и ванадием; лигатуры с РЗМ, никель-магний-церий, железо-никель-магний-церий, молибденовые, на основе меди; легированный чугун
ООО «НПК «МеталлТехноПром» (г. Иркутск)	Барий-стронциевый модификатор БСК-2
ЗАО «НПО БКЛ» (г. Санкт-Петербург)	Бескремниевые комплексные лигатуры БКЛ
ОАО «Русполимет» (г. Кулебаки, Нижегородская область)	Ферросплавы для легирования сталей (ферромолибден, ферровольфрам, феррониобий, феррованадий); ферротитан; лигатуры для легирования титановых и жаропрочных сплавов
ООО «СпецТехСплав» (г. Набережные Челны)	Ферросплавы
ООО «Спецферросплав» (г. Челябинск)	Модификаторы и лигатуры для чугунного и стального литья; ферросилиций, силикокальций
ОАО «Тулачермет» (г. Тула)	Феррованадий, феррованадий с кремнием, ферромолибден, силикокальций, ванадийкальциевая лигатура и др.
ЗАО «ФерроСплав» (г. Челябинск)	Порошковая проволока с различными наполнителями; ферросплавы в виде фракций, мелкодисперсных порошков и брикетов; марганцевая руда
ООО «Ферросплавы» (г. Нижний Новгород)	Ферротитан ФТи70, ГОСТ 4761-91
ОАО «Чусовской металлургический завод» (г. Чусовой, Пермская область)	Ферросплавы: феррованадий, феррованадий азотированный, пятиокись ванадия; чугун рафинированный (полупродукт углеродистый); чугун ванадиевый; чугун ванадиевый комплексно легированный
ЗАО «Юпитер ЛТД» (г. Кострома)	Порошковая проволока для внепечной обработки стали и чугуна с различными наполнителями для макро- и микролегирования, модифицирования, науглероживания, десульфурации, раскисления; трайб-аппараты, бухтоприемные стенды и другое оборудование для ввода проволоки; поставка, комплексное обслуживание
ООО «Вулкан-ТМ» НПП (г. Тула)	Комплексные системы ковшевой обработки и бесстопорной разливки стали; порошковая проволока с различными наполнителями, линии для ее производства и трайб-аппараты для ввода

ЗАО «НПП ФАН» (г. Екатеринбург)	Ванадиевые, железо-медно-никелевые, никель-магний-цериевые лигатуры; мишметаллы
ЗАО «Урал ВИМ» (г. Челябинск)	Брикеты ферросилициевые и ферросиликохромовые, силикокальций, модификаторы для чугуна и стали на основе ферросилиция с барием и углеродом, десульфаторы и науглероживатели чугуна и стали
УРП «Союз» (Украинско-Российское предприятие)	Модификаторы, карбюризаторы, раскислители, коагуляторы шлака, смеси комплексные. Плавиновый шпат и разжижители шлака. Краски антипригарные. Флюсы и таблетки дегазирующие для цветных сплавов
ФГУП ОНПП «Технология» (г. Обнинск, Калужская область)	Тонкодисперсные керамические модификаторы
ООО «Жирекенский ферромолибденовый завод» (пгт. Жирекен, Читинская обл.)	Ферромолибден
ООО «Азотированные материалы-10» (г. Челябинск)	Азотированные материалы: хром, феррохром, ниобий, феррониобий, марганец, ферромарганец, феррованадий
S. R. Carbons Company (Индия), [177]	Модификаторы для чугуна и стали
Ashish Steels Company (Индия), [178]	Модификаторы для чугуна и стали
ОДО «Белтехнолит» (Минск, г. Сморгонь)	<p>Ферросплавы, ферросилиций, модификаторы графитизирующие, сфероидизирующие, для литья серого и высокопрочного расплава чугуна, жидкой стали.</p> <p>Модификатор для чугуна и стали, предназначен для комплексной внепечной обработки жидкого чугуна и стали при разливке расплава металла в литейный ковш или формы.</p> <p>Качественные колото-гранулированные железокремниевые модификаторы с эффективными добавками для внепечной обработки сплавов чугуна и стали от ведущих мировых производителей ферросплавов (ASK Chemicals, SKW Giesserei GmbH, Elkem Foundry Products и многих других).</p> <p>Ферросплавы и модификаторы: ферросилиций, силикокальций, лигатуры с барием и другими легирующими элементами, силикобарий, комплексные смесевые присадки, модифицирующие порошки и литые вставки, графитизирующие и сфероидизирующие модификаторы для графитизации серого, вермикулярного и высокопрочного расплава чугуна, порошковая проволока с различ-</p>

	ными наполнителями. Графитизирующие модификаторы для ковшевой обработки серого и высокопрочного чугуна – Superseed Extra, Varinos, SB 5, INOCOLOY 63 и др. Сфероидизирующие модификаторы – CompactMag, Lamet, Denodul 5, Noduloy 3, VL63 (M) и др.
ООО «Промфильтр» (Беларусь)	Модификаторы для чугуна и стали

Из анализа литературных источников были сделаны следующие выводы.

Влиять на процессы кристаллизации расплавов чугуна и стали можно введением малых добавок веществ (модификаторов). Применение модификаторов для повышения скорости кристаллизации, снижения структурной неоднородности отливок имеет хорошие перспективы. К тому же, в отличие от легирования, модифицирование не требует большого количества дорогостоящих добавок и, соответственно, незначительно повышает конечную стоимость продукции.

Модифицирование можно рассматривать как совокупность различных методов улучшения качественных характеристик металлов и сплавов при добавке модификаторов. Под модифицированием понимается не только измельчение макро- и микроструктуры, но и изменение природы, формы и распределения неметаллических включений, тонкой структуры сплава и т.д.

Разработки модифицирующих составов на основе нанодисперсных порошковых материалов ведутся как российскими, так и зарубежными учеными.

В последние десятилетия для модифицирования в различных литейных технологиях используются наноразмерные частицы. Широкое применение они находят в качестве компонентов в модифицирующих смесях.

Согласно некоторым моделям, химический состав модифицирующего материала не имеет большого значения. Основное значение имеет размер частиц. Для того чтобы частица была центром кристаллизации, ее размер дол-

жен быть примерно 10 нм. Если размер частицы будет намного больше, то процесс зародышеобразования пойдет по другому механизму.

Количество частиц должно быть оптимальным. Если концентрация частиц в расплаве выше оптимального значения, мелкие частицы в результате коагуляции укрупнятся, и процесс зародышеобразования будет происходить по механизму, описываемому теорией линейного натяжения.

Расплав имеет большое количество различных примесей, и необходимо, чтобы именно частицы модификатора были центром кристаллизации. Согласно вышеописанной модели, частица должна быть заряжена, именно такие частицы получаются в результате МА.

Для получения модификаторов наночастицы необходимо дополнительно плакировать материалами, которые будут предохранять частицы от воздействия окружающей среды и способствовать быстрому и равномерному распределению их в объеме расплава. Для этого наиболее перспективным является метод механохимической обработки керамических порошков с порошками различных металлов в активаторах планетарного и виброцентробежного типа.

К настоящему времени разработаны многочисленные методы получения наночастиц, но наиболее перспективными методами получения тугоплавких керамических частиц, по мнению Автора, являются методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и плазмохимический.

Метод СВС является более простым и дешевым по сравнению с плазмохимическим, но пригоден не для всех составов. Предварительная механохимическая активация смеси может оказать положительное влияние на иницирование и прохождение синтеза в различных режимах.

В литературе описано много методов внепечного модифицирования, в диссертационной работе Автора применяются методы внутриформенного и ковшевого модифицирования, разработанные В.А. Кузнецовым с соавторами [179].

Несмотря на большое количество модификаторов, наиболее часто в качестве эффективных применяются модификаторы на основе сплавов FeSi с РЗМ. Эти модификаторы в основном оказывают влияние на процесс графитизации и форму графитовых включений.

Процессы внепечного модифицирования наноразмерными тугоплавкими керамическими порошками широко не используются по причине нестабильности результатов.

Получение модификаторов стабильного химического, гранулометрического и фазового состава также является актуальной задачей. Метод СВС позволяет получать наноразмерные частицы карбидов вольфрама и титана, на основе которых в дальнейшем можно получать модификаторы для внепечной обработки металлов.

Таким образом, эффективным методом повышения качества и эксплуатационных свойств металлов является модифицирование расплава ультра- (в том числе нанодисперсными) частицами тугоплавких соединений, которые, являясь центрами зародышеобразования, изменяют условия кристаллизации металлической матрицы и графита, что приводит к изменению микро- и макроструктуры. Для получения модификаторов используют нанодисперсные порошки с размером частиц менее 100 нм; частицы, прошедшие МА, заряжены и химически активны вследствие малых размеров и наличия различных дефектов, как на поверхности частиц, так и в объеме. В результате МА получают материалы с активной поверхностью, что очень важно для модификаторов; исследование влияния модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных порошков карбидов вольфрама и титана на структурообразование и механические свойства серых чугунов и стали 110Г13Л является актуальным и имеет как научную, так и практическую значимость.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1 Объекты исследования, реактивы и оборудование

2.1.1 Объекты исследования

Объекты исследования: нанодисперсные порошки карбидов вольфрама и титана, полученные методом СВС в сочетании с МА, модификаторы на основе этих порошков, распределенных в металлической матрице из железа, меди, никеля, хрома, циркония; модификаторы российского производства; различные марки серого чугуна СЧ15...СЧ30 российского и китайского производства; сталь 110Г13Л.

2.1.2 Реактивы и материалы

Для проведения синтеза карбидов вольфрама и титана методом СВС, получения модификаторов, выплавки чугунов и стали, а также проведения испытаний образцов чугуна на коррозионную стойкость использовали следующие реактивы:

- 1) азот жидкий повышенной чистоты, 1 сорт, ГОСТ 9293-74;
- 2) азотная кислота, хч, гост 4461-77;
- 3) аргон, ГОСТ 10157-79, баллон;
- 4) борная кислота, хч., ГОСТ 9656-75;
- 5) вода дистиллированная;
- 6) вольфрамовый порошок, марка ПВТ, ТУ-48-19-417-86;
- 7) гелий газообразный, сжатый, марка А, ТУ 0271-135-31323949-2005, баллон;
- 8) графит (электродный бой, г. Искитим), ТУ 1911-109-73-2000;
- 9) железо карбонильное, ГОСТ 13610-79;

- 10) иттрий оксид, марка ИтО-2, ТУ 48-4-191-72;
- 11) карбид кремния, SiC, зеленый 63С, ГОСТ 3647-80;
- 12) карбид кремния технический, отходы производства;
- 13) лом металлический;
- 14) медь порошок, ГОСТ 4960-75, марка ПМС-А, партия 2871;
- 15) модификатор БСК-2-УС (барий-стронциевый карбонат), ТУ 1717-001-75073896-2005;
- 16) модификатор ПФСМг-7 (ферросилиций с магнием, 7% Mg), ТУ 14-5-14-134-86;
- 17) никель порошок, марка ПНЭ-1, ГОСТ 9722-97;
- 18) образцы модификаторов: α -Fe, TiC_xN_y , SiC, Fe=90%; α -Fe, TiC_xN_y , SiC, Fe=95%; α -Fe, TiC_xN_y , SiC, Fe=95%;
- 19) песчано-глинистая смесь (ПГС);
- 20) сажа ламповая, ПМ-15;
- 21) серная кислота, хч, ГОСТ 4204-77;
- 22) соляная кислота, хч, ГОСТ 3118-77;
- 23) составы для травления шлифов;
- 24) сталь 110Г13Л;
- 25) титан, ПТОМ-2, 0...40 мкм, ТУ 14-22-57-92;
- 26) титаномагнетит;
- 27) углерод (различные марки);
- 28) ферросилиций;
- 29) хром порошок, ПХ1С, ТУ 14-1-1474-75;
- 30) цирконий порошок, ПЦрК1, ТУ 48-4-234-84;
- 31) чугуны марки СЧ15...СЧ30 российского и китайского производства;
- 32) этанол, ГОСТ 51652-2000.

2.1.3 Оборудование

В работе использовали следующее оборудование:

- 1) АГО-2 – активатор гидроохлаждаемый планетарно-центробежного типа, 2 барабана объемом по 150 см³. Мелющие тела – стальные шары диаметром 6 мм, количество шаров – 200 г. Загрузка: до 10 г. Время помола до 3 минут при 60g;
- 2) АГО-3 – активатор гидроохлаждаемый планетарно-центробежного типа, 3 барабана объемом по 3 л. Мелющие тела – смесь стальных шаров диаметром 6 мм – 900 г и диаметром 12...14 мм – 900 г;
- 3) автоматический полировальный станок LaboPol-5 («Struers A/S»);
- 4) весы SK-1000;
- 5) ДРОН-3М или ДРОН-4 – рентгеновские дифрактометры для рентгенофазового анализа (РФА);
- 6) дуговая сталеплавильная печь ДС6-Н1;
- 7) индукционная печь ОКБ-281 на 750 кг;
- 8) индукционная печь на 400 кг;
- 9) литейные ковши разного объема;
- 10) литейные формы различной конструкции;
- 11) микроскоп оптический Carl Zeiss AxioObserver A1m («Carl Zeiss», Германия);
- 12) микроскоп электронный растровый (РЭМ) – Carl Zeiss EVO50 XVP («Carl Zeiss», Германия);
- 13) оборудование для проведения промышленных плавок;
- 14) прибор для испытания металлов на твердость ТШ-2 с нагрузкой 3000 кг;
- 15) прибор для измерения твердости по Виккерсу Model 402MVD, Instron Wolpert Wilson Instruments;
- 16) система универсальная сервогидравлическая, тип Instron 300DX («Instron», Англия);

- 17) сита и оборудование для отделения мелющих тел от порошка и разделения порошков на фракции;
- 18) смеситель для однородного перемешивания всех компонентов;
- 19) станок для грубой резки металлов и керамик «Discotom-65» («Struers A/S»);
- 20) сушильные шкафы разных марок, $t = 50 \dots 350^{\circ}\text{C}$;
- 21) установка для проведения СВС;
- 22) установка для измерения удельной поверхности по методу ВЕТ (БЭТ);
- 23) химическая посуда;
- 24) шлифовально-полировальная машина Neris с абразивными шкурками 100, 500 и 1200.

2.1.3.1 Литейные формы

Модель литейной формы, в которой проводили модифицирование, представлена на рисунке 6. Литейная форма представляет собой систему из стояка посередине и шести цилиндров вокруг стояка длиной до 300 мм и диаметром 30 и 40 мм. Заливка металла производится в центральную часть (стояк посередине заготовки), откуда металл сифонной заливкой (снизу вверх) поступает в цилиндрические заготовки.

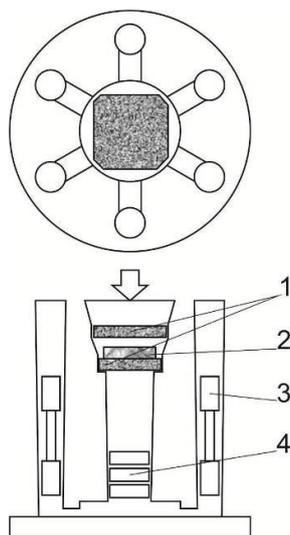


Рисунок 6. Модель литейной формы: 1 – керамические фильтры, 2 – модификатор в алюминиевой фольге, 3 – образец для физико-механических испытаний, 4 – образец для предварительных исследований и проведения химического анализа

Для экспериментов по внутриформенному модифицированию серого чугуна использовали три конструкции литейных форм, масса металла в форме – от 19 до 45 кг, формовочные смеси – холоднотвердеющие (ХТС) жидкостекольные из кварцевого песка (по CO_2 – процессу) и ПГС (песчано-глинистые смеси):

- 1) форма №1 рассчитана примерно на 20 кг чугуна, диаметр цилиндров вокруг стояка – 30 мм, центральный стояк ~ 90 мм;
- 2) форма №2 ~ на 40 кг чугуна, диаметр цилиндров – 40 мм, стояк – 100 мм;
- 3) форма №3 рассчитана на 19 кг чугуна, для этого использовали центральный стояк формы №2. Эти формы использовали для, так называемого, модифицирования в толстых отливках.

Внешний вид литейных форм в опоках представлен на рисунке 7.



Рисунок 7. Внешний вид литейных форм №2 в опоках

Модификаторы в ходе эксперимента помещали между двумя фильтрами, расположенными в стояке литейной формы. На нижний фильтр помещали модификатор, завернутый в алюминиевую фольгу, после чего верхний фильтр ставили на свое место в литейной форме в соответствии с рисунком 8. Верхний фильтр препятствует всплытию модификатора и тем самым обеспечивает проникновение частиц в расплав и равномерное их распределение. Керамический фильтр показан на рисунке 9.



Рисунок 8. Способ помещения модификатора между двумя керамическими фильтрами



Рисунок 9. Керамический фильтр [180]

Для исследований **процессов модифицирования стали** проводили выплавку стали 110Г13Л в печи ДС6-Н1 по технологии переплава легированных отходов (110Г13). В опытной форме имеются две приливные пробы типа «топорик» для определения механических свойств и микроструктуры.

2.2 Методы исследования

В работе применяли следующие методы исследования:

- 1) определение удельной поверхности ВЕТ (БЭТ) по десорбции аргона;
- 2) определение среднего размера частиц порошков по данным удельной поверхности;
- 3) определение области когерентного рассеяния (ОКР);
- 4) определение относительного удлинения;
- 5) определение предела прочности при растяжении;
- 6) определение твердости;
- 7) определение химического состава;
- 8) определение износостойкости;
- 9) определение коррозионной стойкости;

- 10) РФА – рентгенофазовый анализ в области $2\theta = 5 \dots 90$ град.
- 11) сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

2.2.1 Методы аттестации порошков

Аттестация полученных порошков включала следующие виды физико-химического анализа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-4 (ДРОН-3М), совмещенном с персональным компьютером, в Co (или Cu) $K\alpha$ -излучении при следующих условиях: $CuK\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ (или $CoK\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda=1,78 \text{ \AA}$), угол дифракции 2θ от 10 до 90° со скоростью изменения угла дифракции 2 град/мин. Идентификация фаз по результатам съемки проводилась на компьютере с использованием соответствующего программного обеспечения.

Определение ОКР с использованием метода РФА. Дифракционный метод анализа – рентгенофазовый – используют для исследования структуры кристаллов [181]. Брэгг вывел простое условие дифракции:

$$2 \times d \times \sin\theta = n \times \lambda \quad , \quad (5)$$

где λ – длина волны рентгеновских лучей; θ – угол дифракции (брегговский угол); d – межплоскостное расстояние, \AA .

Размер кристаллитов связан с углом дифракции соотношением Шерера:

$$t = (0,9 \times \lambda) : (B \times \cos\theta), \quad (6)$$

где t – размер кристаллита, \AA ; λ – длина волны рентгеновских лучей, \AA ; θ – угол дифракции, B – полуширина пика, рад.

Число слоев в кристаллите рассчитывается по формуле:

$$n = t : d \quad (7)$$

Для интерпретации данных рентгеновских спектров применяли следующий метод: определив полуширину пика, рассчитывали межплоскостное расстояние и средний размер кристаллитов по формулам Брэгга (6) и Шерера (7), соответственно.

Удельную поверхность порошков измеряли методом БЭТ по десорбции аргона. При определении удельной поверхности берется среднее значение трех измерений (расхождение в показаниях для одного образца должно составлять не более 3%). Удельную поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) рассчитывают по формуле:

$$S_{\text{уд.}} = (F_{\text{обр.}} \times S_{\text{ст.}} \times m_{\text{ст.}}) : (m_{\text{обр.}} \times F_{\text{ст.}}), \quad (8)$$

где $F_{\text{обр.}}$ – площадь пика образца; $S_{\text{ст.}}$ – удельная поверхность стандартного образца, $\text{м}^2/\text{г}$; $m_{\text{ст.}}$ – масса стандарта, г; $m_{\text{обр.}}$ – масса образца, г; $F_{\text{ст.}}$ – площадь пика стандарта.

Средний размер частиц d на основании данных удельной поверхности рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{уд}} = 6 : (\rho \times d), \quad (9)$$

где ρ – плотность материала, d – диаметр частиц.

Отсюда, размер частиц

$$d = 6 : (S_{\text{уд}} \times \rho). \quad (10)$$

2.2.2 Физико-механические методы исследования свойств образцов чугуна и стали

Определение предела прочности при растяжении. Для определения предела прочности при растяжении на токарном станке вытачивали заготовки для одноосного статического растяжения (голтели) согласно ГОСТ 1497-84 [182]. Схема образца для проведения эксперимента на одноосное статическое растяжение показана на рисунке 10, где D – внешний диаметр, d – наименьший диаметр; l – контролируемая длина, контроль проводится до и после эксперимента, разница показывает относительное удлинение образца, в данных экспериментах – длина средней части образца с диаметром d (Рисунок 11а). Траверса двигалась со скоростью 4...5 мм/мин. Эксперименты проводили на универсальной сервогидравлической системе типа Instron 300DX производства «Instron» (Англия). Среднее значение прочности при растяже-

нии получали по данным шести измерений, что обеспечивало корректность получаемых результатов. Внешний диаметр составлял 30 мм, внутренний – 10...20 мм (Рисунок 11б). Предел прочности считался как нагрузка, приходящаяся на площадь наименьшего сечения (внутреннего диаметра) (Н/мм^2 , МПа).

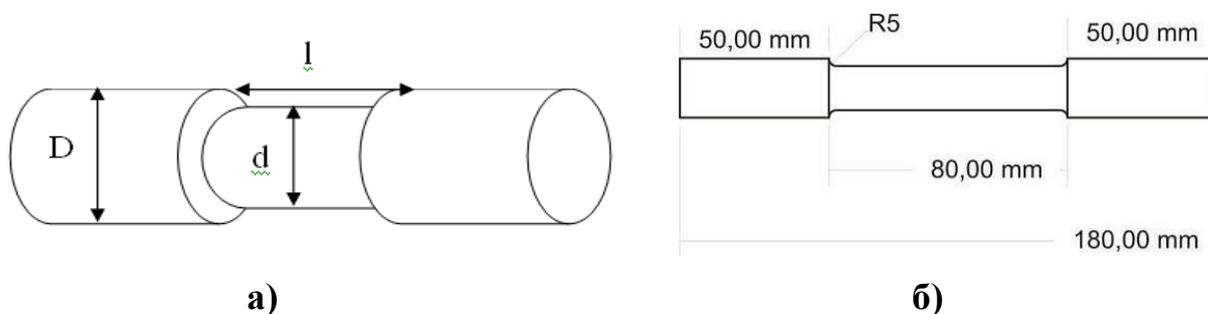


Рисунок 10. Образцы для проведения эксперимента на одноосное статическое растяжение (а) и размеры образцов-голтелей (б)

Микроструктурные исследования методами оптической микроскопии проводились по ГОСТ 3443-87 [183, 184, 185]. Образцы металлов для проведения микроструктурных исследований изготавливали в виде шайб стандартного размера диаметром 40 мм (предварительно их обрезали на станке для грубой резки металлов и керамик «Discotom-65» производства «Struers A/S», затем подвергали шлифовке и полировке на автоматическом полировальном станке LaboPol-5 производства «Struers A/S»).

Шлифование образцов вручную осуществляли на шлифовально-полировальной машине Neris абразивными шкурками 100, 500 и 1200. Для охлаждения образцов в рабочую зону подавалась вода. На следующем этапе образцы подвергали шлифованию на алмазных пастах, нанесенных на бумажные круги. Были применены 3 пасты с размером зерна 17...27, 14...10, 5...7 мкм. Полирование образцов осуществляли на суконном круге при подаче водной взвеси оксида хрома Cr_2O_3 .

Микроструктурные исследования (в соответствии с ГОСТ 3443-87 [183]) проводили на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m производства «Carl Zeiss».

Оценка величины зерна стали 110Г13Л проводилась по ГОСТ 5639 [186]).

Твердость по Бринеллю. Дюраметрические исследования были проведены на приборе для испытания металлов на твердость ТШ-2 с нагрузкой 3000 кг [187,188].

Полученные образцы чугуна, предназначенные для микроскопических исследований и твердости, представлены на рисунке 11.



Рисунок 11. Внешний вид образцов для микроскопических исследований и твердости

Исследование износостойкости. Износостойкость (ε) определяется по ГОСТ 17367-71 [189] в процессе испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы. Относительная износостойкость считается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_{\varepsilon}}{\Delta l_{и}} \left(\frac{d_{\varepsilon}}{d_{и}} \right)^2, \quad (13)$$

где: Δl_{ε} – абсолютный линейный износ эталонного образца, мм; $\Delta l_{и}$ – абсолютный линейный износ испытуемого образца, мм; d_{ε} – фактический диа-

метр эталонного образца, мм; d_i – фактический диаметр испытуемого образца, мм.

По требованиям ГОСТ 17367-71 [189] эталонным образцом считается железо технически чистое в отожженном состоянии. В формуле (13) за эталонный образец был взят контрольный немодифицированный образец, отсюда значение износостойкости контрольного образца приняли равным единице, то есть определяли относительную износостойкость (относительно контрольного образца).

В испытаниях использовали абразивную шкурку Н6, для каждого образца использовали новую абразивную шкурку. Все образцы проходили одинаковый путь. Испытания образцов проходили при трении торца образца по поверхности абразивной шкурки по спирали Архимеда в направлении от центра шкурки к периферии. Параметры испытаний перечислены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные параметры испытаний на износостойкость

№	Параметр	Значение
1	Частота вращения диска, об/мин	60
2	Удельное давление на образец, МПа	400
3	Путь трения, м	50
4	Радиальное перемещение образца, мм	1,4
5	Рабочая поверхность образца, мм	2x2x17

Исследования коррозионной стойкости проводили по ГОСТ 9.908-85 [190]. Для этого готовили два образца чугуна (модифицированный и контрольный). Для измерения относительной коррозионной стойкости образцы должны иметь примерно одинаковый диаметр и высоту, то есть поверхность, контактирующая с агрессивной средой, должна быть примерно одинаковой.

Испытания проводили в 25% соляной кислоте и в 25% серной кислоте. Количество кислот должно быть достаточным для взаимодействия всего об-

разца (рассчитывают по реакции и берут примерно избыток около 10%). Образцы помещали в растворы кислот при комнатной температуре (20°C). Через 24 часа образцы вынимали из растворов, промывали водой и измеряли потерю массы модифицированного и контрольного образцов.

Коррозионную стойкость (кг/м²) вычисляли по формуле:

$$\Delta m = (m_0 - m_1)/S \quad (14)$$

где m_0 – масса образца до испытаний, кг; m_1 – масса после испытаний и удаления продуктов коррозии, кг; S – площадь поверхности образца, м².

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СВС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА

3.1 Способы получения карбидов вольфрама

Карбид вольфрама (WC) в больших количествах используется для легирования сталей. Его производят различными способами, например, взаимодействием вольфрама с углеродом в среде водорода при температурах $1430...1630^{\circ}C$ [191, 192]; взаимодействием триоксида вольфрама, вольфрамовой кислоты или пара-вольфрамата аммония с водородом и метаном при температурах $900...1000^{\circ}C$ [192]; разложением карбонила вольфрама $W(CO)_2$ при температуре $1030^{\circ}C$ [193].

Для получения карбида вольфрама W_2C требуются более жесткие условия: взаимодействие вольфрама с углеродом в среде водорода протекает при температурах $3000...3200^{\circ}C$ [191].

Из-за термодинамических ограничений так просто получать карбид вольфрама методом СВС невозможно. В патентах по проблеме синтеза карбидов вольфрама [194...202] не обнаружено применение метода СВС для получения карбидов вольфрама в режиме волнового горения.

3.2 Получение нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана

Для синтеза карбидов вольфрама (W_2C , WC) был использован метод СВС карбида титана в смеси вольфрам–титан–сажа. СВС карбида титана в этой смеси разогревает ее, что приводит к синтезу карбида вольфрама. Цель данного исследования – получение карбидов вольфрама и определение минимального количества титана для прохождения СВС в системе вольфрам–титан–сажа. Для достижения заданной цели необходимо решить следующие

задачи: 1) выяснить условия, при которых идет синтез W_2C и WC в системе $W-Ti-C$; 2) изучить влияние МА на продукты реакции.

Для проведения синтеза использовали порошки вольфрама ПВТ, титана ПТОМ-2 и сажи ПМ-15. Механическую активацию проводили в планетарной центробежной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением при 60g. Загрузка барабанов: 200 г стальных шаров диаметром 5 мм и 20 г смеси $W-Ti-C$. Время МА для разных составов варьировали от 1 до 5 минут. Смесь сжигали в виде порошка. Инертную атмосферу обеспечивали продувкой аргона. Фазовый состав продуктов реакции исследовали методом РФА. На основании РФА оценивали размер ОКР.

Смеси содержали стехиометрическое количество углерода, необходимое для образования WC и TiC , и избыточное – в 2 и 2,5 раза. Составы смесей и условия их получения даны в таблице 6.

Таблица 6 – Состав смесей и условия их получения

№ п/п	Состав, №	Состав в пересчете на карбиды, %	Время МА, мин	W, г	Ti, г	C, г	Избыток сажи по W
1	1	20 WC : 80 TiC	1	3,75	12,79	3,45	0
2	2	40 WC : 60 TiC	1	7,51	9,59	2,9	0
3	3	60 WC : 40 TiC	1	11,26	6,39	2,33	0
4	3	60 WC : 40 TiC	2	11,26	6,39	2,33	0
5	3	60 WC : 40 TiC	3	11,26	6,39	2,33	0
6	4	70 WC : 30 TiC	1	13,14	4,79	2,9	2 раза
7	5	70 WC : 30 TiC	1	13,14	4,79	3,33	2,5 раза
8	6	75 WC : 25 TiC	1	14,08	3,99	2,84	2 раза
9	7	80 WC : 20 TiC	5	15,02	3,2	2,76	2 раза
10	8	50 WC : 50 TiC	без МА	9,39	7,99	2,61	0

WC идет во всех перечисленных в таблице 6 составах. В смеси состава 1 WC не образуется. Образуются TiC , W_2C , и остается немного вольфрама (рисунок 12).

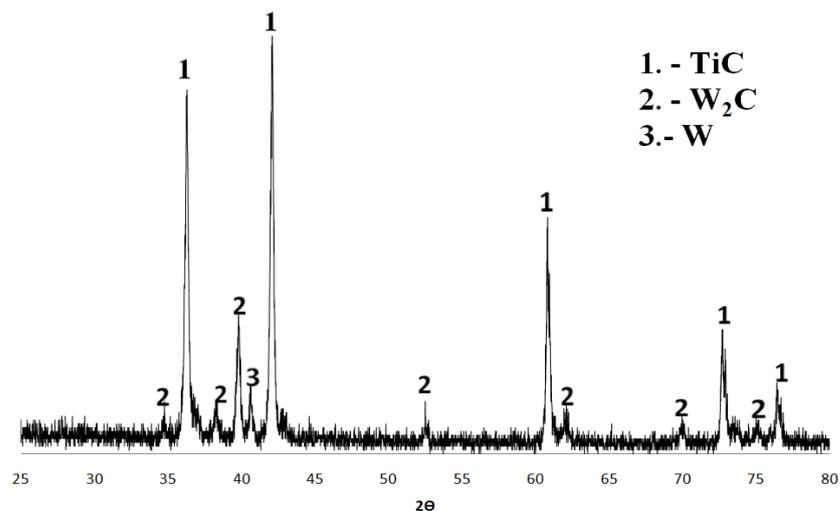


Рисунок 12. Дифрактограмма продуктов СВС (20 % WC : 80% TiC, стехиометрическое количество сажи, МА 1 минута)

В смеси состава 2, кроме TiC, W₂C и вольфрама, в небольших количествах появляется WC (рисунок 13).

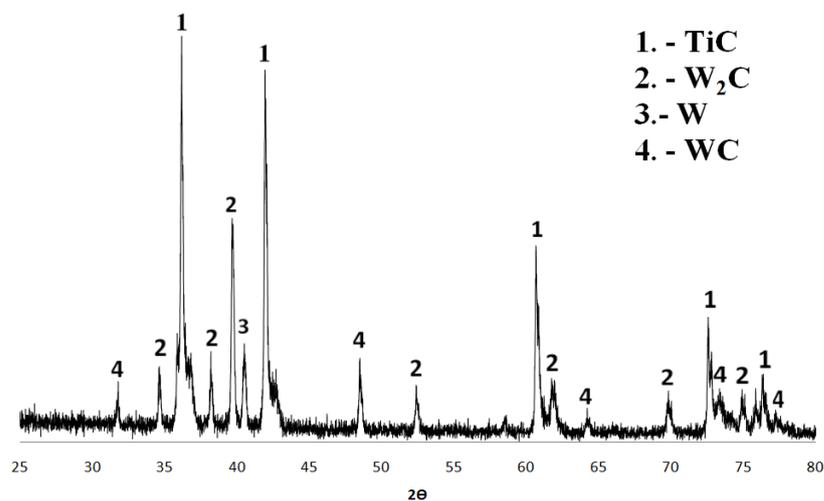


Рисунок 13. Дифрактограмма продуктов СВС (40 % WC : 60% TiC, стехиометрическое количество сажи, МА 1 минута)

В смеси состава 3 наблюдаются TiC, W₂C и вольфрам (рисунок 14).

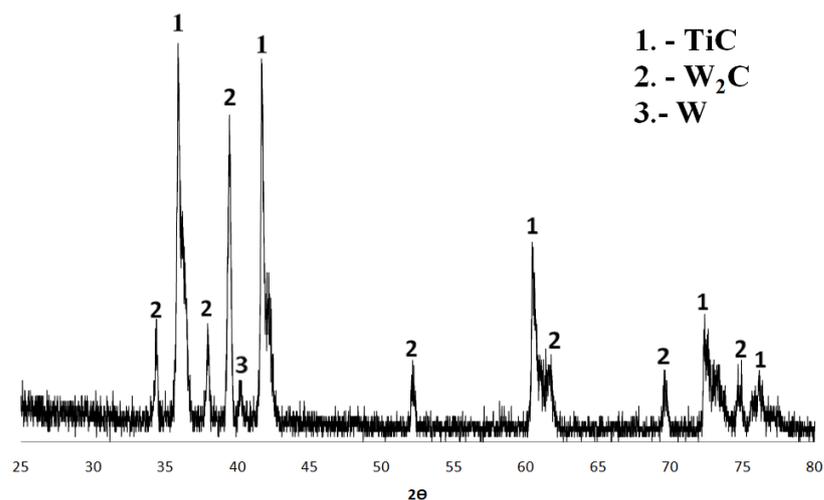


Рисунок 14. Дифрактограмма продуктов СВС (60% WC : 40% TiC, стехиометрическое количество сажи, МА 1 минута)

Для образца состава 3 было увеличено время МА до 2 и 3 минут. Было обнаружено, что увеличение времени предварительной МА смеси приводит к увеличению содержания фазы WC в продуктах СВС, но присутствует W_2C и остается вольфрам (рисунки 15 и 16).

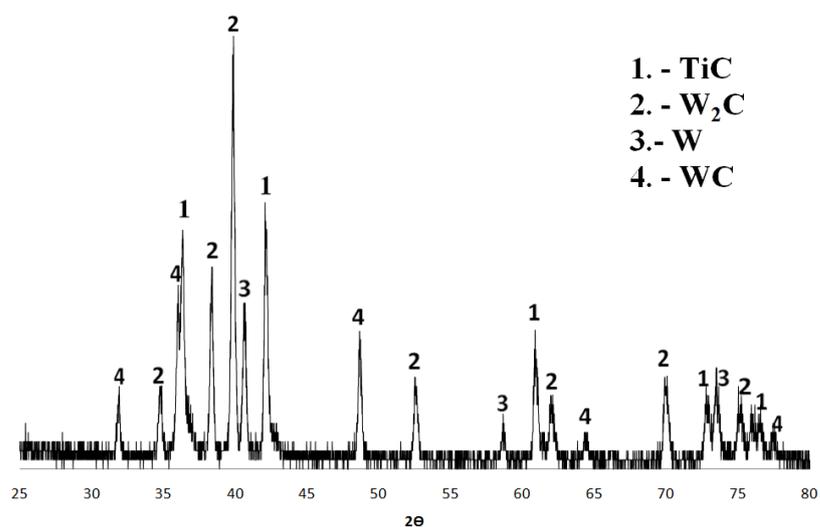


Рисунок 15. Дифрактограмма продуктов СВС (60% WC : 40% TiC, стехиометрическое количество сажи, МА 2 минуты)

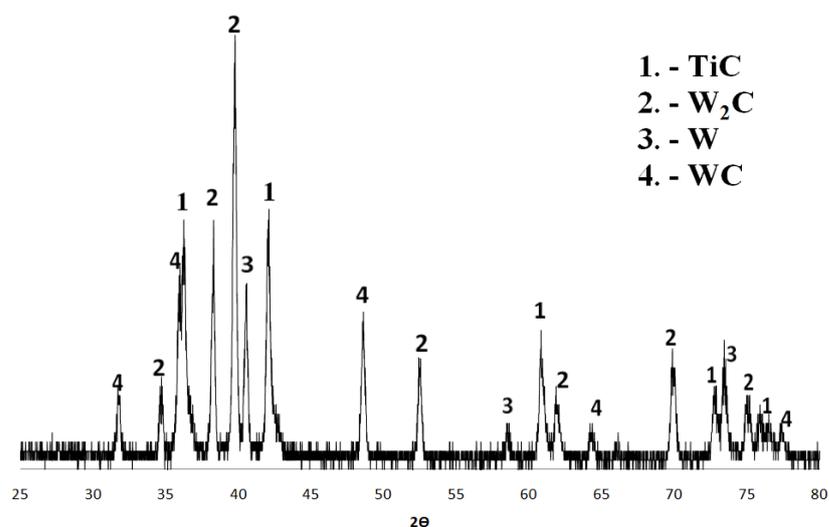


Рисунок 16. Дифрактограмма продуктов СВС (60% WC : 40% TiC, стехиометрическое количество сажи, МА 3 минуты)

Для исследования возможности прохождения СВС в системах с минимальным содержанием титана были приготовлены составы 4...7. Смесь состава 7 (МА от 1 до 3 мин) зажечь не удалось. При увеличении времени МА смеси до 5 мин и содержании сажи в 2 раза больше стехиометрического количества в продуктах реакции обнаружены TiC, WC, а W₂C и W отсутствуют (рисунок 17).

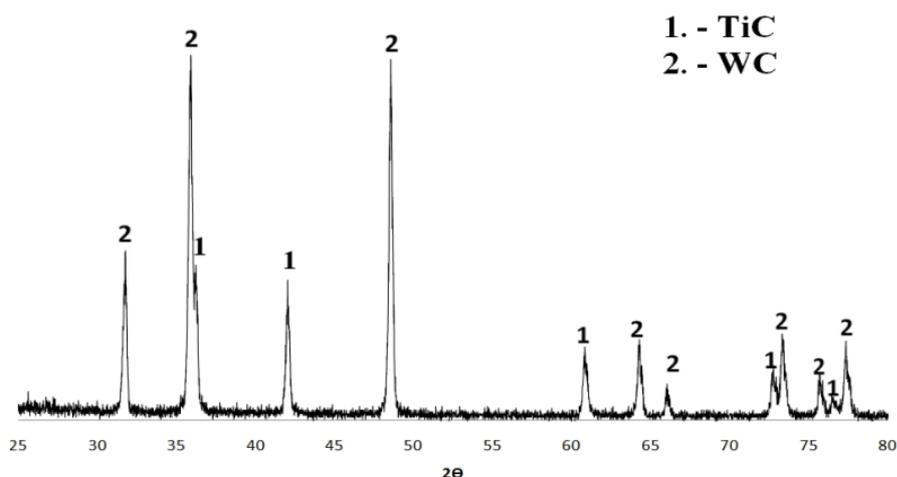


Рисунок 17. Дифрактограмма продуктов СВС (80% WC : 20% TiC, избыток сажи – в 2 раза, МА 5 минут)

В смеси состава 6 удается провести СВС после предварительной МА в течение 1 мин. После СВС в продуктах реакции обнаружено небольшое количество фаз W_2C помимо основных фаз WC и TiC (рисунок 18).

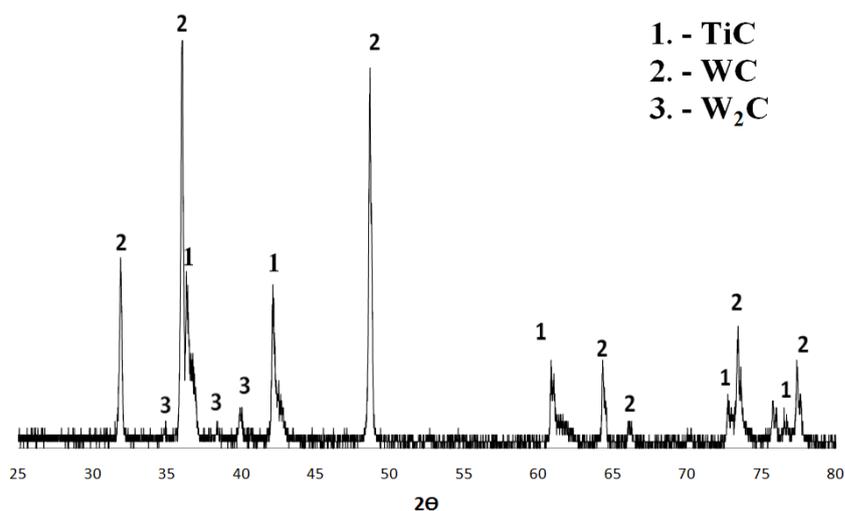


Рисунок 18. Дифрактограмма продуктов СВС (75% WC : 25% TiC, избыток сажи – в 2 раза, МА 1 минута)

Образцы состава 4 с количеством сажи в 2 и 2,5 раза больше стехиометрического были обработаны в АГО-2 в течение 1 мин. На дифрактограммах продуктов СВС присутствуют WC, W_2C и вольфрам. Увеличения количества сажи более чем в 2 раза не требуется, так как это не приводит к большему выходу карбида вольфрама WC (рисунки 19, 20).

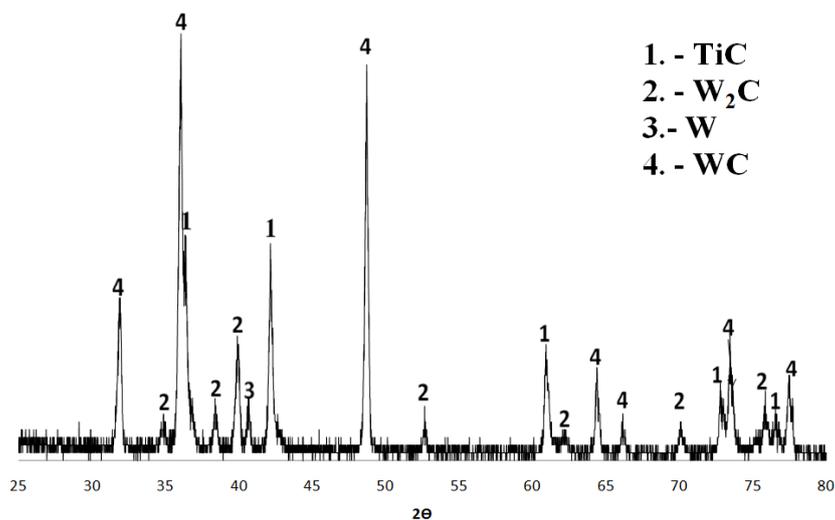


Рисунок 19. Дифрактограмма продуктов СВС (70% WC : 30% TiC, избыток сажи – в 2 раза, МА 1 минута)

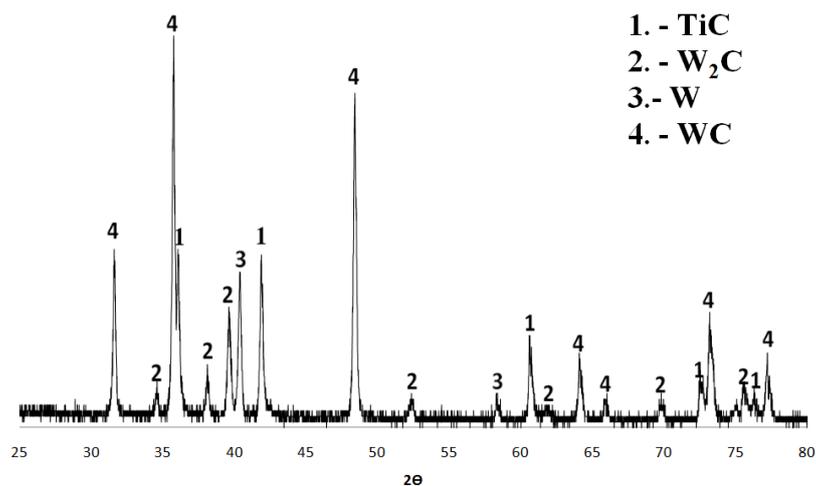


Рисунок 20. Дифрактограмма продуктов СВС (70% WC : 30% TiC, избыток сажи – в 2,5 раза, МА 1 минута).

Без МА смесь W–Ti–C загорелась только при соотношении WC : TiC = 50 : 50 (состав 8). После СВС в смеси остается много не прореагировавшего вольфрама, присутствуют фазы WC, W₂C. (рисунок 21).

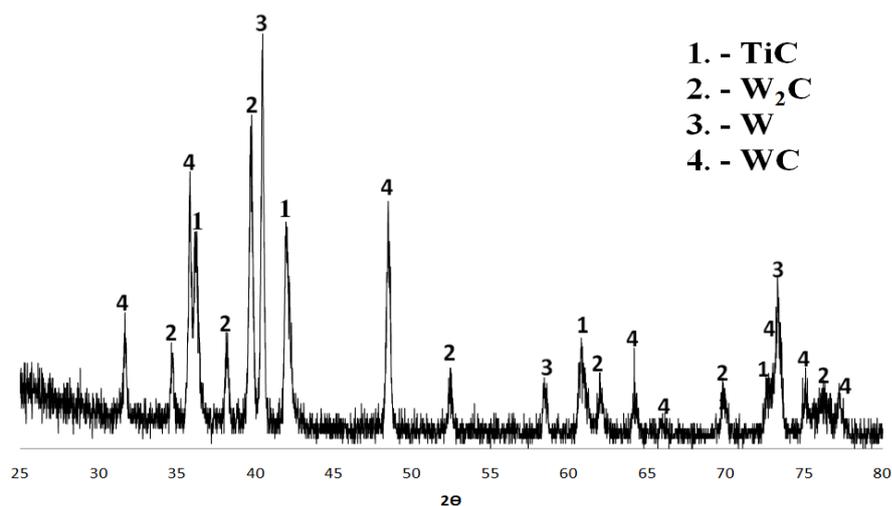


Рисунок 21. Дифрактограмма продуктов СВС (50% WC : 50% TiC, простое перемешивание, избыток сажи – в 2 раза)

В таблице 7 приведены данные по фазовому составу всех образцов после СВС, в таблице 8 – данные по удельной поверхности и размерам кристаллитов. Рефлексы, на основании которых рассчитывали ОКР, град.: WC – 48, TiC – 41, W₂C – 39.

Таблица 7 – Фазовый состав образцов после СВС по результатам РФА

№ п/п	Состав, №	Состав в пересчете на карбиды, %	Время МА до СВС, мин	Наличие фаз в образце после СВС			
				TiC	WC	W ₂ C	W
1	1	20 WC : 80 TiC	1	да	нет	да	да
2	2	40 WC : 60 TiC	1	да	да	да	да
3	3	60 WC : 40 TiC	1	да	нет	да	да
4	3	60 WC : 40 TiC	2	да	да	да	да
5	3	60 WC : 40 TiC	3	да	да	да	да
6	4	70 WC : 30 TiC	1	да	да	да	да
7	5	70 WC : 30 TiC	1	да	да	да	да
8	6	75 WC : 25 TiC	1	да	да	да	нет
9	7	80 WC : 20 TiC	5	да	да	нет	нет
10	8	50 WC : 50 TiC	0	да	да	да	да

Таблица 8 – Размер ОКР продуктов СВС

№ п/п	Состав в пересчете на карбиды, %	Избыток сажи	Время МА до СВС, мин	ОКР по W ₂ C, нм	ОКР по TiC, нм	ОКР по WC, нм
1	20 WC : 80 TiC	0	1	30,2	32,7	-
2	40 WC : 60 TiC	0	1	36,7	38,7	-
3	60 WC : 40 TiC	0	1	31,2	32,7	-
4	60 WC : 40 TiC	0	2	26,4	29,3	29,1
5	60 WC : 40 TiC	0	3	26,4	25,0	25,6
6	70 WC : 30 TiC	в 2 раза	1	28,2	28,4	33,5
7	75 WC : 25 TiC	в 2 раза	1	-	34,0	34,9
8	80 WC : 20 TiC	в 2 раза	5	-	28,4	33,5
9	Ti + C (СВС) → (TiC)	0	1	-	35,4	-

Размер частиц смеси карбидов титана и вольфрама, полученных методом СВС, на основании данных сканирующей электронной микроскопии (SEM) (рисунок 22) составляет менее 100 нм.

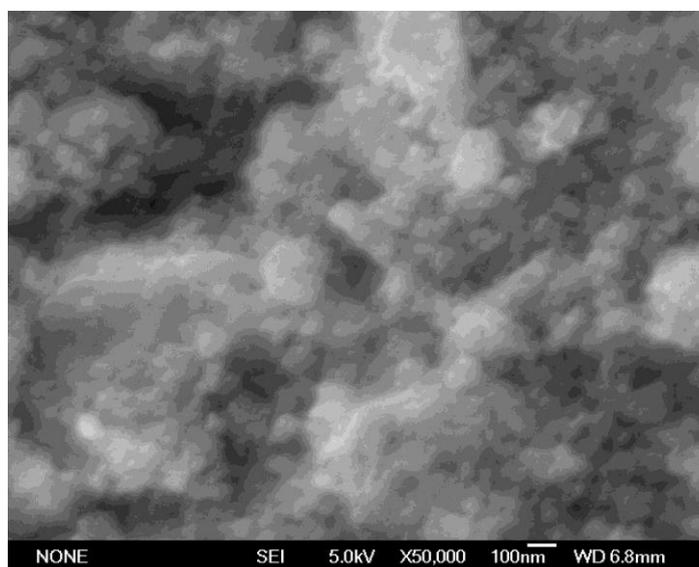


Рисунок 22. SEM образца, полученного методом СВС (смесь карбидов вольфрама и титана)

Выводы: Экспериментально подобраны условия получения методом СВС карбидов вольфрама WC и W₂C: в образцах составов WC : TiC = 20...60 : 80...40, предварительно обработанных в течение 1 мин и содержащих стехиометрическое количество сажи, образуется фаза W₂C, а в обработанных 2 и 3 мин появляется фаза WC; в образцах состава WC : TiC = 70 : 30, содержащих количество сажи больше стехиометрического в 2 и 2,5 раза, наблюдаются оба карбида. В образце состава WC : TiC = 80 : 20, обработанном 5 мин, при количестве сажи в 2 раза больше стехиометрического образуется только WC.

Получены смеси карбидов вольфрама и титана с размером ОКР порядка 30 нм.

Показано, что выход карбидов вольфрама зависит от состава смеси вольфрам–титан–сажа и времени ее механической активации.

ГЛАВА 4. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СЕРОГО ЧУГУНА И СТАЛИ 110Г13Л

4.1 Получение композиций модификаторов

Для того чтобы сравнить эффективность модификаторов на основе карбидов вольфрама и титана, полученных комбинированным методом (СВС в сочетании с МА), относительно других модификаторов подобного класса действия, в работе использовали модификаторы, полученные такими методами как: плазмохимический (ПХ), термический (Т) в сочетании с МА, механическая активация (МА), а также некоторые модификаторы российского производства (П – имеющийся в продаже модификатор, Россия).

4.1.1 Модификаторы, полученные термическим (Т) методом в сочетании с механической активацией [203,204]

Модификаторы были получены и исследованы в рамках Госконтракта № 16.513.11.3131 «Разработка способа получения многофункционального реагента-модификатора на основе нанопорошков тугоплавких соединений для обработки железоуглеродистых расплавов».

В промышленных условиях ООО «Центролит-С» (г. Новосибирск) был получен модификатор термическим методом.

Модификатор (TiCN-Cu-Fe) состоял из карбонитрида титана в медно-стальной матрице, и был получен из исходных компонентов (предварительно смешанных) методом обработки при температуре 1200°C в течение 1,5...2 часов. В процессе нагрева смесь продували азотом для удаления оксидов углерода и для образования нитрида титана. Состав шихты соответствовал составу лигатуры TiCN-Cu-Fe: TiO₂ (размер частиц 0,1...0,2 мкм); сажа (0,006 мкм); медный порошок; графит (бой электродов); стальная дробь (1 мм);

борная кислота. Готовый модификатор представлял собой спёк в виде кусков и порошка. Далее для использования модификатора в процессе внепечного модифицирования порошок и куски подвергали дополнительной обработке в планетарно центробежных мельницах с металлами-протекторами никелем или цирконием. Условия МА и состав модификаторов даны в таблице 9.

Таблица 9 – Условия МА и состав модификаторов, полученных Т методом

№	Состав модификатора		К/Ме	Время МА, мин
	Керамическая фаза (К)	Металл (Ме)		
1	TiCN-Cu-Fe	Ni	1/1	2
2		Zr	1/1	1

4.1.2 Модификаторы, полученные плазмохимическим (ПХ) методом [205]

Плазмохимическим методом модификаторы были получены в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН, г. Москва).

Модификаторы из природного сырья – титаномагнетита, равномерно распределенные в железной матрице, были получены взаимодействием порошка титаномагнетита с метаном в потоке водородно-азотной плазмы.

Продукты реакции представляли собой порошки с удельной поверхностью 1,6...20 м²/г и состояли преимущественно из частиц с размерами 30...70 нм (по данным сканирующей электронной микроскопии) (рисунок 25).

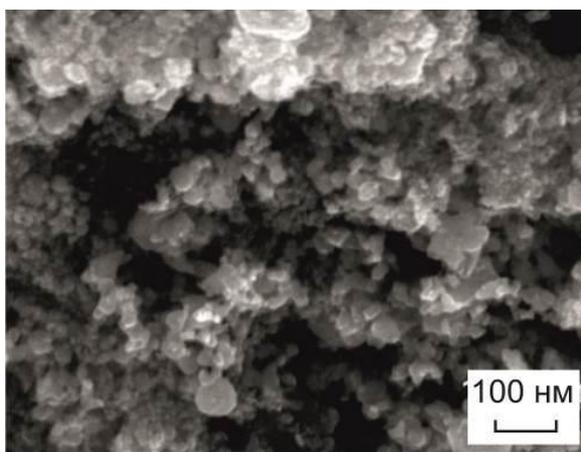


Рисунок 23. SEM порошка (α -Fe, TiC_xN_y , SiC), полученного ПХ методом

Результаты рентгенофазового анализа показали, что порошки являются композиционными, и преобладающими фазами являются железо в форме феррита, аустенита и цементита. В незначительном количестве отмечено присутствие оксида железа в виде магнетита, интегральная интенсивность его дифракционных линий более чем на порядок меньше суммарной интегральной интенсивности всех присутствующих форм железа.

На дифрактограммах образцов присутствуют линии, соответствующие соединением титана $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$ со структурой типа NaCl (TiN , TiC , TiCN), а также линии карбида кремния SiC (рисунок 26).

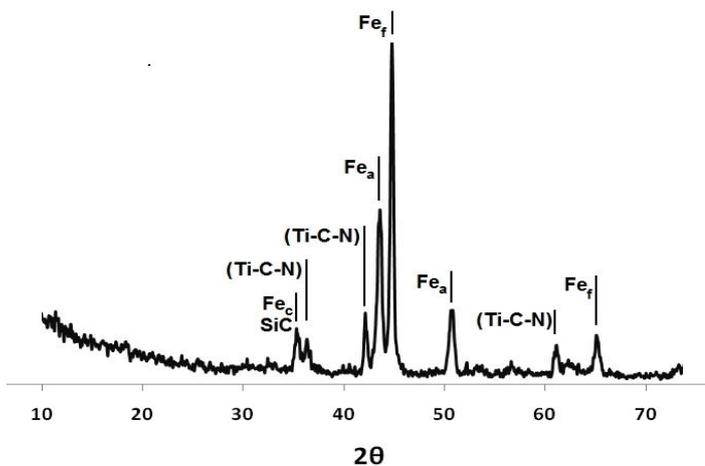


Рисунок 24. Дифрактограмма порошка (α -Fe, TiC_xN_y , SiC), полученного ПХ методом

Свойства модификаторов, полученных плазмохимическим методом, даны в таблице 10.

Таблица 10 – Модификаторы, полученные ПХ методом. Состав и свойства

№	Состав модификаторов			$S_{уд.}, м^2/г$	Размер частиц, нм
	Керамическая фаза (К)	Металл (Ме)	К/Ме, г		
1	TiC _x N _y , SiC	Fe	1/9	1,6	30...70
2		Fe	1/9	2,1	
3		Fe	0,5/9,5	20,2	
4		Fe	0,5/9,5	5,0	
5		Fe	1,7/8,3	5,1	

4.1.3 Модификаторы, полученные методом механохимической активации (МА)

Известно, что керамические материалы не смешиваются с расплавом чугуна, так как не смачиваются им. Введение каких-либо керамических материалов в расплав невозможно без предварительной активации поверхности. Простое механическое перемешивание керамических материалов с металлами также не способствует перемешиванию этих составов с расплавом.

Механическая активация смеси керамики и металла в высокоэнергетических аппаратах в течение 0,5...3 минут приводит к получению композиционного материала за счет хорошего диспергирования компонентов друг в друге, за счет увеличения удельной поверхности каждого компонента и композита в несколько раз или за счет плакирования одного компонента другим (при этом изначально большая удельная поверхность одного из компонентов композита может даже уменьшаться).

Для сравнения, обработка смеси керамики и металла, например, в шаровых мельницах, требует времени обработки в течение нескольких десятков часов и даже суток для незначительного увеличения удельной поверхности.

Механическая активация может приводить к различным дефектам, которые приводят к тому, что частицы становятся заряженными, и это тоже приводит к лучшему смачиванию частиц расплавом.

При получении порошковых композиций различных тугоплавких соединений (модификаторов) с использованием метода механической активации необходимо правильно подбирать металлическую матрицу (железо, медь, никель, хром, цирконий или другие металлы), соотношение компонентов, условия МА, так как от этого зависит значение удельной поверхности и, соответственно, размер частиц композита.

Кратковременная механохимическая активация позволяет получать композиты, которые будут смачиваться расплавом и равномерно в нем перемешиваться и влиять на процессы кристаллизации расплава.

Порошковые композиты различных керамических материалов с плакирующими металлами получали совместной обработкой в планетарных мельницах АГО-2 или АГО-3. У полученных композитов измеряли удельную поверхность методом ВЕТ и оценивали размер частиц порошка (перед проведением измерений все образцы были прогреты в токе газов Ar и He при температуре 120°C в течение 0,5 ч).

Были исследованы составы с разным соотношением керамики и металла-протектора (1÷1, 9÷1, 1÷4). Для исследования процессов модифицирования, как правило, использовались композиты с наибольшей удельной поверхностью. Состав и условия получения композитов (в АГО-2) даны в таблице 11.

Таблица 11 – Условия получения и характеристики композитов

№	Композит			МА, мин	S _{уд.} , м ² /Г	Средний размер частиц (рассчитан по данным S _{уд.}), нм
	Керамическая фаза (К)	Металл (Ме)	К/Ме			
1	SiC	Cr	9/1	3	6,0	277
2		Cu		3	6,8	232
3		Ni		1	6,0	264
4	SiC	Cr	1/4	3	2,6	365
5		Cu		1	0,9	897
6		Fe		3	3,4	254
7		Ni		3	2,2	354
8	SiC	Cr	1/1	3	6,6	174
9		Cu		3	6,2	159
10		Fe		3	6,1	178
11		Ni		3	9,0	110
12		Zr		2	3,4	339
13	Y ₂ O ₃	Cr	1/1	0,5	3,0	332
14		Cu		0,5	3,0	290
15		Fe		1	1,4	655
16		Ni		1	3,1	284
17		Zr		0,5	2,8	364
18	FeSi	Ni	1/1	2	2,6	324
19		Cr		1	3,4	283
20		Zr		1	3,0	328

4.1.4 Модификаторы, полученные комбинированным методом (СВС в сочетании с МА)

Для получения модификаторов на основе карбидов вольфрама и титана в основном использовали композиции, которые содержали 50...80% вольфрама в пересчете на WC. Смесь карбидов вольфрама и титана подвергали совместной обработке (в основном, в течение 1 минуты) в планетарных активаторах с металлами: железом, медью, никелем, хромом, цирконием.

Состав и свойства порошковых модификаторов даны в таблице 12. Средний размер частиц смеси карбидов вольфрама и титана состава 70 WC : 30 TiC, рассчитанный по результатам измерений удельной поверхности, составляет примерно 63 нм. Средний размер частиц композиций на основе этого состава с металлами-протекторами варьируется от 63 нм (с хромом) до 142 нм (с цирконием).

Таблица 12 – Состав и свойства модификаторов на основе смеси карбидов вольфрама и титана (70 WC : 30 TiC) с металлами-протекторами

№	Композиция					МА, мин	S _{уд.} , м ² /Г (К+Ме)	Средний размер частиц, нм
	Керамическая фаза (К)	S _{уд.} , м ² /Г (К)	Металл (Ме)	S _{уд.} , м ² /Г (Ме)	Соотношение К/Ме			
1	Смесь карбидов вольфрама и титана (СВС) 70 WC : 30 TiC	10,1	-	-	-	0	-	63,03
2			Cr	0,06	50/50	1	11,71	62,76
3			Ni	0,12		1	8,99	72,90
4			Fe	1,00		1	10,08	69,73
5			Zr	0,26		1	5,48	142,30

Все вышеприведенные составы карбидов вольфрама и титана с металлами, совместно обработанные в высоко энергонапряженных активаторах пла-

нетарно центробежного типа при введении энергии мелющими телами в материал мощностью до 100 Вт/г, можно считать композиционным материалом, имеющим свойства, отличные от свойств каждой составляющей композита.

Несмотря на то, что размеры частиц некоторых композитов более 100 нм, они могут быть эффективными модификаторами, так как количество частиц в области 10 нм может быть достаточным согласно ранним исследованиям процессов измельчения в активаторах.

4.2 Модифицирование серого чугуна

4.2.1 Модифицирование серого чугуна СЧ20

Для выплавки синтетического чугуна использовали индукционную печь ОКБ-281 (емкость тигля 750 кг), футеровка кислая (кварц и 3% борная кислота). Заливку проводили одним ковшом (≈ 400 кг), при 1350...1380°C в формы конструкции №1, ПГС. В ходе эксперимента было отлито девять образцов, восемь образцов с модификаторами, завернутыми в алюминиевую фольгу, девятый образец – контрольный без модификатора (на нижний фильтр была помещена пустая алюминиевая фольга).

Цели эксперимента: 1) сравнить эффективность модификаторов, полученных ПХ, МА, СВС+МА способами при модифицировании серого чугуна СЧ-20. 2) исследовать влияние концентрации этих модификаторов на служебные характеристики.

В таблице 13 приведены данные по составу, способу получения и концентрации модификаторов, а так же твердость по Бринеллю (НВ) и изменение твердости (%) образцов чугуна СЧ-20.

Таблица 13 – Состав, количество модификаторов и твердость образцов чугуна

Обра- ра- зец чу- гуна	Модификатор					Свойства образ- цов чугуна	
	Состав	Метод полу- чения	Состав керами- ческой фазы	$S_{уд.}$, м ² /г	Количе- ство ке- рамиче- ской фа- зы, %	Твер- дость по Бри- неллю, НВ	Изме- нение твердо- сти, %
1	Y ₂ O ₃ +Zr	МА	Y ₂ O ₃	2,7	0,013	201,0	9,8
2	Y ₂ O ₃ +Cr	МА	Y ₂ O ₃	3,0	0,025	201,0	9,8
3	(WC,TiC) +Zr	СВС+ МА	WC-TiC	5,5	0,0375	207,0	13,1
4	(WC,TiC) +Zr				0,013	192,0	4,9
5	α-Fe, TiC _x N _y , SiC	ПХ	TiC _x N _y , SiC	1,6	0,003	197,0	7,7
6	α-Fe, TiC _x N _y , SiC			20,2	0,0015	201,0	9,8
7	α-Fe, TiC _x N _y , SiC			5,0	0,0015	192,0	4,9
8	FeSi+SiC (1/1)	МА	SiC	7,3	0,025	183,0	0
9	Кон- трольный (К ₁), (Алюм. фольга)		-		0	183	0

В таблице 14 приведены данные по пределу прочности при растяжении образцов чугуна, а также изменение предела прочности (%) относительно контрольного образца.

Таблица 14 – Предел прочности при растяжении образцов чугуна

Образец Свойства	1	2	3	4	5	6	7	8	9 (K ₁)
Предел прочности, МПа	260	261	280	254	254	262	257	244	234
Доверительный интервал	3,76	5,73	5,03	2,77	8,09	4,01	5,61	7,05	6,77
Изменение предела прочности, %	12,2	11,7	19,8	8,5	8,7	11,9	9,9	4,3	0

По данным таблиц 13 и 14 наибольшие увеличения твердости по Бринеллю (на 13,1%) и предела прочности при растяжении (на 19,8%) наблюдаются в чугуне, модифицированном карбидами вольфрама и титана с цирконием (комбинированный метод получения – СВС плюс МА) при концентрации керамической фазы модификатора – 0,038% (образец 3). При снижении концентрации в три раза (образец 4, концентрация керамической фазы – 0,013%) твердость чугуна увеличилась лишь на 4,9%, а предел прочности при растяжении – на 8,5% относительно контрольного образца. Образцы 1, 2, 5...7 с модификаторами, полученными другими методами (ПХ, МА) увеличили твердость в пределах 8...10%, предел прочности при растяжении – в пределах 8,5...12%.

4.2.2 Модифицирование серого чугуна СЧ25

В качестве исходного сырья был использован синтетический чугун, в состав которого дополнительно было введено 0,1% Cr и 0,1% Ni. Заливку проводили одним ковшем (\approx 400 кг) при 1350...1380°C в формы конструкции №1, ПГС.

Цель эксперимента: сравнить эффективность модификаторов, полученных разными способами (ПХ, МА, Т+МА, СВС+МА), модификаторов российского производства (П) при концентрации керамической фазы 0,05...0,1% (т.е. оценить верхний предел концентраций модификаторов на служебные характеристики чугуна СЧ25).

В качестве модификаторов использовали ферросилиций с магнием ПФСМг-7, модификатор российского производства (образец 2); модификатор из титаномагнетита (α -Fe, TiC_xN_y , SiC), полученный плазмохимическим методом (образец 3); барий стронциевый карбонат БСК-2-УС (модификатор российского производства) (образец 4); TiCN-Cu-Fe с металлом-протектором цирконием, полученный термическим методом с дополнительной МА (образец 5); оксид иттрия и карбид кремния с цирконием, полученные МА (образцы 6, 8); модификатор, содержащий карбиды вольфрама и титана с цирконием, полученный методом СВС в сочетании с МА (образец 7); контрольный (K_2) (образец 1).

В таблице 15 приведены данные по составу, способу получения и концентрации модификаторов, а также твердость по Бринеллю (НВ) и изменение твердости (%) образцов чугуна СЧ25, обработанных этими модификаторами.

Таблица 15 – Состав, количество модификаторов и свойства образцов чугуна

Образец чугуна	Модификатор					Твердость по Бринеллю образцов чугуна в центре и на разных расстояниях от центра (точки 1 и 2), НВ			
	Состав	Метод получения	Состав керамической фазы	$S_{уд., м^2/г}$	Количество керамической фазы, %	1 (в центре)	2	3	среднее значение
1	Контрольный (К ₂), (Алюм. фольга)					201	197	197	198
2	ПФСМГ-7	П	FeSi+Mg	0,4	~ 0,1	192	197	197	195
3	α-Fe, TiC _x N _y , SiC	ПХ	TiC _x N _y , SiC	1,6	0,05	197	192	197	195
4	БСК-2-УС	П	SiC	0,4	0,1	187	183	187	185
5	(TiCN-Cu-Fe)+Zr	T+M А	TiCN		0,1	179	187	192	186
6	Y ₂ O ₃ +Zr	МА	Y ₂ O ₃	2,7	0,1	187	197	197	193
7	(WC,TiC)+Zr	СВС +МА	WC,TiC	5,5	0,1	197	197	197	197
8	SiC+Zr	МА	SiC	2,8	0,1	187	201	197	195

Прочностные характеристики отливок, полученных с использованием модификаторов различного типа, показаны в таблице 16.

Таблица 16 – Предел прочности при растяжении образцов чугуна

Образец Свойства	1 (К ₂)	2	3	4	5	6	7	8
Предел прочности при растяжении, МПа	279	299	275	269	276	276	265	263
Изменение предела прочности, %	0,0	7,3	-1,6	-3,5	-1,2	-1,1	-5,2	-5,2

Твердость образцов по Бринеллю (таблица 15) измеряли в нескольких точках, находящихся в центре и на разных расстояниях от центра (точки 1 и 2). Заметные (на 10 единиц по НВ) отличия в значениях твердости могут говорить об отличиях в фазовых составах образцов.

Образцы (1, 4...8) не сильно отличаются по всем характеристикам, однако наибольшая изотропность свойств по сечению отливки наблюдается у образца, модифицированного карбидами вольфрама и титана с цирконием (таблица 15, образец 7).

Модифицирование ферросилицием с магнием (0,05%) оказывает незначительное положительное влияние на прочностные характеристики отливок (образец 2, увеличение предела прочности при растяжении составляет 7,3%). Прочность остальных образцов или не изменяется, или даже уменьшается (таблица 16). Это говорит о том, что эффективные концентрации данных модификаторов (керамической фазы) находятся в области ниже 0,05% для модификатора, полученного ПХ методом, и ниже 0,1% для модификаторов, полученных остальными методами (Т+МА, СВС+МА, МА).

4.2.2.1 Структурные исследования образцов чугуна СЧ20, СЧ25

В структуре всех образцов чугуна СЧ20 (таблица 13) присутствует графит пластинчатой формы. В образцах (кроме тех, которые обработаны модификаторами на основе смеси карбидов вольфрама и титана) матрица состоит из перлита (объемная доля – 70%) и феррита (30%). Феррит находится вокруг графитовых включений.

Наибольшее изменение соотношения между перлитом и ферритом наблюдается в образце 3 (смесь карбидов вольфрама и титана с цирконием, концентрация керамической фазы – 0,038%, СВС в сочетании с МА). Объемная доля феррита составляет лишь 8% (рисунок 27б), рисунок 27а – контрольный образец.

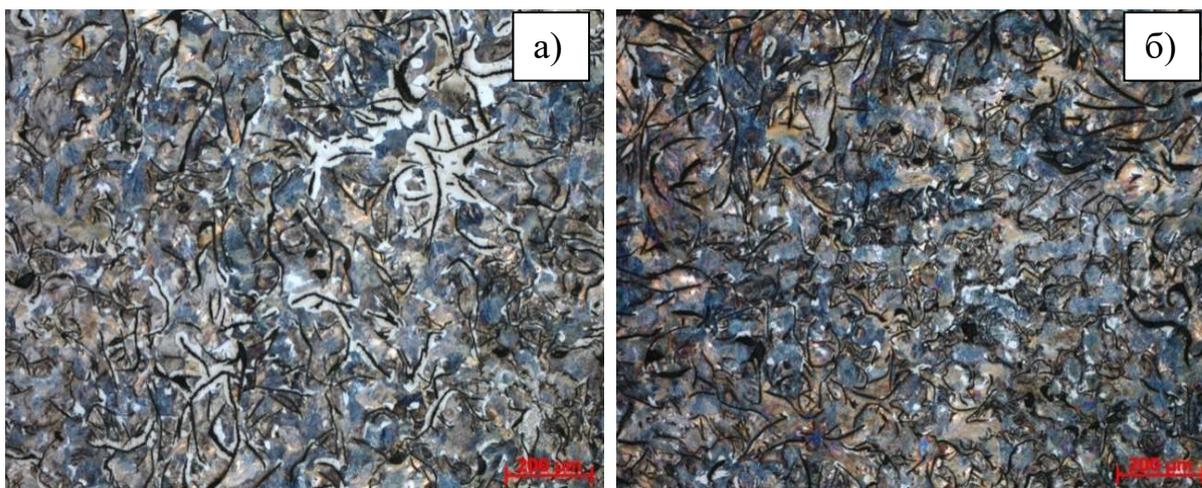


Рисунок 25. Структура образцов СЧ20, травление 5% HNO_3 в спирте:

а) немодифицированный образец, б) образец, модифицированный
(WC+TiC, 0,038%)

Во всех образцах СЧ25 графит имеет пластинчатую форму. Перлит и феррит присутствуют в структуре всех образцов чугуна (таблица 15), кроме образца, модифицированного ферросилицием с магнием (образец 2), который имеет структуру перлита (рисунок 28б). Соотношение перлита и феррита в

структуре образцов 1 и 3, соответственно, 96% и 4%. В структуре других образцов (1, 4...8) 92% шлифа занимает перлит и 8% феррит. Феррит находится вокруг графитовых включений в отдельных областях, равномерно расположенных в плоскости шлифа.

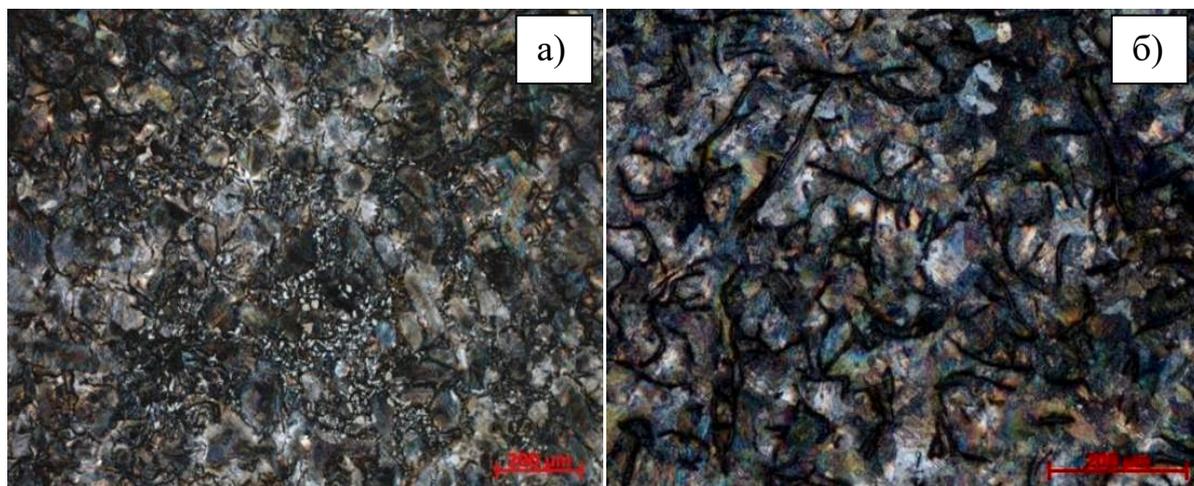


Рисунок 26. Структура образцов СЧ25, травление 5% HNO_3 в спирте:
а) немодифицированный образец, б) образец, модифицированный ПФСМг-7

4.2.2.2 Исследование влияния модификаторов на износостойкость и коррозионную стойкость серого чугуна СЧ20, СЧ25

На износостойкость и коррозионную стойкость были испытаны образцы чугуна СЧ20 (таблица 13), изготовленные с применением модификаторов, полученных комбинированным (СВС в сочетании с МА) и ПХ методами, которые показали лучшие результаты по твердости и пределу прочности при растяжении. В качестве эталонного образца исследовали немодифицированный образец, его износостойкость была принята равной единице.

Относительная износостойкость образца 3 (модификатор на основе WC, TiC с металлом-протектором цирконием, концентрация керамической фазы – 0,0375%) увеличилась на 69%, а относительная износостойкость образца 6 (модификатор (α -Fe, TiCxNy, SiC), концентрация керамической фазы –

0,0015%) – на 21% относительно контрольного (немодифицированного) образца (Рисунок 27).

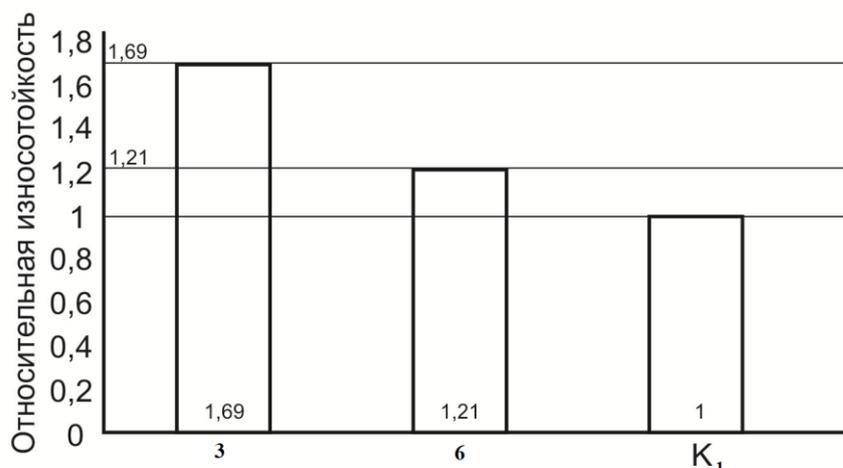


Рисунок 27. Относительная износостойкость модифицированных образцов (3 и 6) относительно контрольного образца (K₁)

Коррозионную стойкость модифицированных образцов чугуна определяли на образцах того же состава, что были использованы для определения износостойкости. Коррозионная стойкость в серной кислоте оказалась сравнимой с коррозионной стойкостью контрольного образца. Коррозионная стойкость в соляной кислоте у образцов, полученных с применением модификатора, синтезированного ПХ методом при концентрации керамической фазы 0,0015%, увеличилась примерно на 12,3%. Коррозионная стойкость образцов, полученных с применением модификатора, синтезированного комбинированным (СВС + МА) методом при концентрации керамической фазы 0,0375%, увеличилась на 28%, а при концентрации керамической фазы 0,013% – на 12,3% (Таблица 17).

Таблица 17 – Коррозионная стойкость

Обра- ра- зец чу- гуна	Моди- фикатор	Метод получе- ния мо- дифика- тора	Количе- ство ке- рамиче- ской фазы модифи- катора, %	Изменение массы за 24 часа в кисло- тах при ком- натной тем- пературе, г			Корро- зионная стой- кость, кг/м ²	Корр. стой- кость относи- тельно кон- троль- ного об- разца, %
				m ₀	m ₁	Δ m		
25% H₂SO₄								
K ₁	-		0	17, 40	16, 10	1, 30	0,92	
6	α-Fe, TiC _x N _y , SiC	ПХ	0,0015	16, 50	15, 25	1, 25	0,88	> на 4,5
3	(WC, TiC)+Zr	СВС+ МА	0,0375	16, 80	15, 45	1, 35	0,96	
25% HCl								
K ₁	-		0	16, 15	15, 25	0,9 0	0,64	
6	α-Fe, TiC _x N _y , SiC	ПХ	0,0015	17, 95	17, 15	0,8 0	0,57	> на 12,3
3	(WC, TiC)+Zr	СВС+ МА	0,0375	16, 55	15, 85	0,7 0	0,50	> на 28

Из полученных данных следует, что коррозионная стойкость, как и другие свойства чугуна, зависят от марки чугуна, от состава модификатора, его количества и от агрессивной среды.

Выводы: Применение наномодификаторов на основе смеси карбидов вольфрама и титана более эффективно для улучшения эксплуатационных характеристик серого чугуна по сравнению с другими исследованными в данной работе модификаторами. Модификатор оказывает влияние на процесс кристаллизации расплава металла, что приводит к изменению соотношения фаз феррит – перлит в сторону увеличения перлитной составляющей, что в свою очередь повышает предел прочности при растяжении, твердость, устойчивость к абразивному износу и коррозионную стойкость чугуна.

4.2.3 Модифицирование чугуна «эффективными» модификаторами

На основе полученных результатов далее были проведены эксперименты по модифицированию чугунов китайского производства с использованием эффективных модификаторов (смеси карбидов вольфрама и титана разного соотношения).

Цель эксперимента: Исследование влияния концентрации модификатора и способа введения.

Выплавка чугуна проводилась в индукционной печи, емкость тигля – 400 кг. Чугун разливали при температуре 1350°C, при этом индукционная печь была постоянно включена. Модифицирование проводили в форме (масса металла 20...40 кг) и ковше, при этом в ковш заливали количество металла, необходимое для последующей заливки одной или двух форм (предварительно ковш прогрели газом для удаления влаги). Состав материала для изготовления литейных форм – песчано-глинистая смесь (ПГС) и холодно-твердеющая смесь (ХТС).

В ходе экспериментов отливали до десяти образцов: один – без модификатора (на нижний фильтр помещали пустую алюминиевую фольгу), остальные – с различными модификаторами, завернутыми также в алюминиевую фольгу.

В этом эксперименте использовали литейные формы конструкции №2, ПГС. Исследовали модификаторы состава $WC : TiC = 70 : 30$ с металлами-протекторами: хромом (50/50,) – *M1*; хромом и медью (25/25/50) – *M2*; концентрации модификаторов (керамической фазы) – 0,013...0,062%.

Условия модифицирования (состав, количество модификатора, способ введения) даны в таблице 18: образец 1 – контрольный без модификатора, образцы 2...4 – с модификатором *M2*, образец 5 – с модификатором *M1*. Во второй и третий образцы модификаторы были помещены в стояк формы (между двумя фильтрами), в четвертый и пятый образцы модификаторы вве-

ли в ковш под струю металла (количество металла в ковше такое же, как в форме – примерно 40 кг).

Таблица 18. – Условия модифицирования

Номер	Модификатор			
	Название	Состав (WC:TiC)/Cr/Cu, %	Концентрация ке- рамической фазы, %	Способ вве- дения
1	-	-	-	-
2	<i>M2</i>	25/25/50	0,033	форма
3	<i>M2</i>	25/25/50	0,013	форма
4	<i>M2</i>	25/25/50	0,034	ковш
5	<i>M1</i>	50/50/0	0,062	ковш

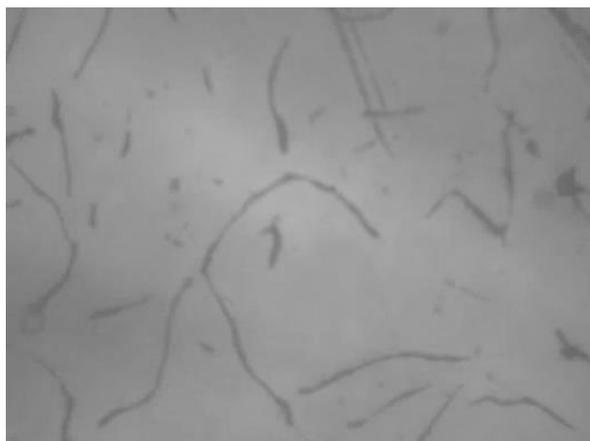
Свойства образцов чугуна – предел прочности при растяжении, твердость по Бринеллю, а также изменение прочности и твердости относительно контрольного (немодифицированного) образца даны в таблице 19. Увеличение предела прочности при растяжении составило от 0,9 до 18,3% (образцы 2...5), увеличение твердости по Бринеллю – от 2,8 до 10,8% (образцы 3...5), у образца 2 твердость снизилась на 6,4% относительно контрольного образца 1.

Относительная коррозионная стойкость увеличилась с 7,2% до 44,1%, причем максимальные значения 37,6 и 44,1% получены при модифицировании в ковше (образцы 4 и 5, соответственно).

Таблица 19. – Свойства образцов чугуна

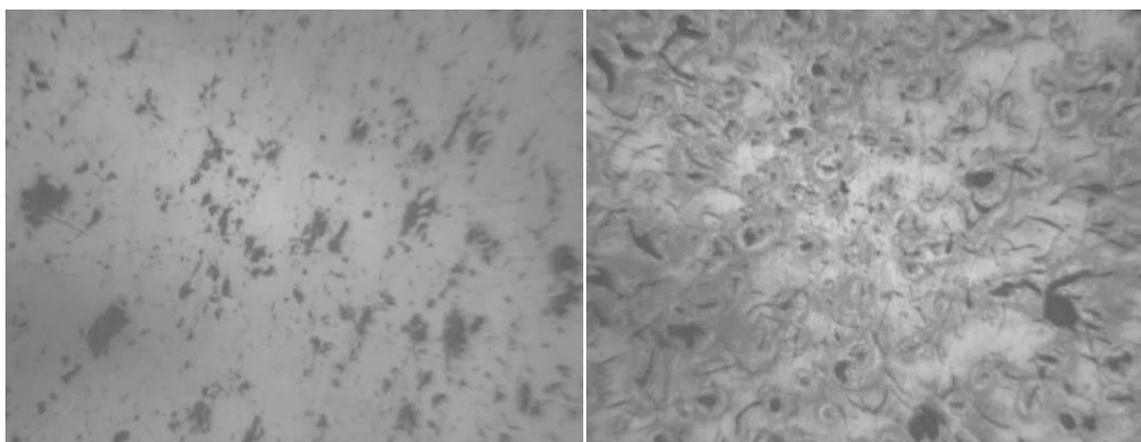
Номер	Предел проч- ности при рас- тяжении, МПа	Твердость, единиц, НВ	Изменение прочности, %	Изменение твердости, %	Относи- тельная коррози- онная стойкость, %
1	178(K ₃)	177			
2	211	166	18,5	-6,2	13,7
3	209	197	17,4	11,3	7,2
4	190	182	6,7	2,8	44,1
5	180	194	1,1	9,6	37,6

На рисунках 28...30 приведены микрофотографии шлифов образцов чугуна. У всех модифицированных образцов (рисунки 29, 30) наблюдается измельчение графитовых включений по сравнению с контрольным образцом 1 (рисунок 28). Образцы, модифицированные в форме (рисунок 29, образцы 2 и 3) и ковше (рисунок 30, образцы 4 и 5), отличаются распределением и формой графитовых включений.



×400

Рисунок 28. Образец 1 (контрольный)



×400

Рисунок 29. Модифицирование в форме: слева – образец 2 (WC, TiC – 0,033%); справа – образец 3 (WC, TiC – 0,013%)

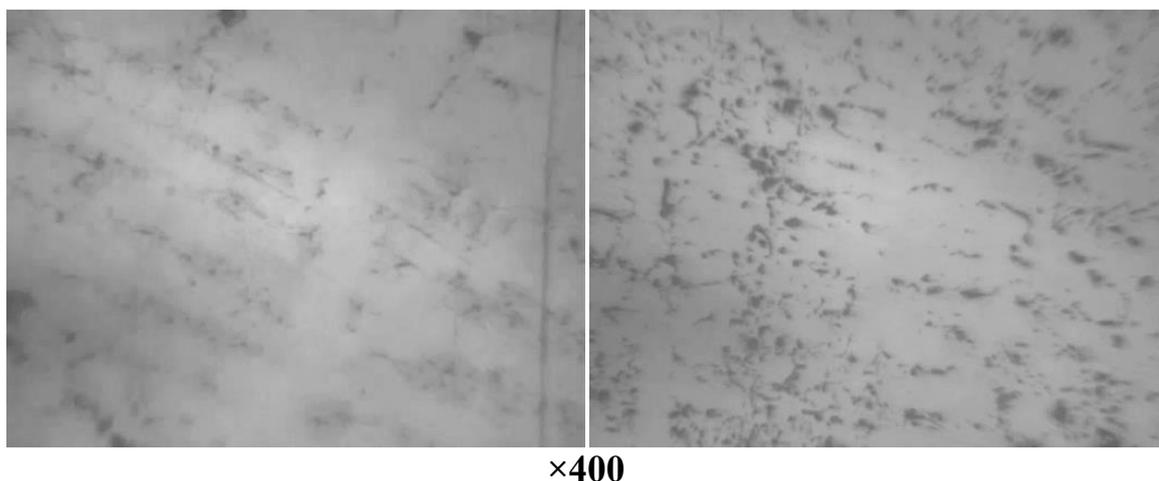


Рисунок 30. Модифицирование в ковше: слева – образец 4 (WC,TiC – 0,034%); справа – образец 5 (WC,TiC – 0,062%)

4.2.3.1 Исследование влияния «естественного старения»

После 3,5 месяцев хранения («естественного старения») прочность образцов 2 и 3, модифицированных в форме, уменьшилась примерно на 1...2%, т.е., практически не изменилась; прочность контрольного образца K_3 уменьшилась на 4,7% (образец 1) относительно контрольного (K_{3c}) (таблица 20, 6-й столбец).

Прочность образцов 4 и 5, модифицированных в ковше (концентрации керамических частиц 0,034% и 0,062%), увеличилась на 29,4 и 25,3% относительно контрольного образца (K_{3c}) (табл. 4, 5-й столбец); изменение (увеличение) прочности в результате «старения» для этих образцов составило 15,8 и 18,3%, соответственно (таблица 20, 6-й столбец).

Таблица 20 – Влияние «естественного старения»

№	Исходные образцы		Образцы через 3,5 месяца хранения		Изменение прочности в результате «старения», %
	Предел прочности при растяжении, МПа	Изменение прочности относительно K_3 , %	Предел прочности при растяжении, МПа	Изменение прочности относительно K_{3c} , %	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	178 (K_3)		170 (K_{3c})		-4,7
2	211	18,5	209	22,9	-0,9
3	209	17,4	205	20,6	-1,9
4	190	6,7	220	29,4	15,8
5	180	1,1	213	25,3	18,3

4.2.3.2 Влияние концентрации модификатора на коррозионную стойкость

Влияние концентрации модификатора на коррозионную стойкость исследовали на двух марках чугуна, аналогичных российским маркам СЧ20 и СЧ30. Использовали литейные формы конструкции №3, масса чугуна – 19 кг. Состав материала для изготовления литейных форм – ПГС и ХТС. Модификатор – WC : TiC = 70 : 30, (WC,TiC)/Cr/Cu = 25/25/50%, концентрации керамической фазы модификатора – в пределах 0,01...0,2%.

В пределах концентраций керамической фазы 0,025...0,2% относительная коррозионная стойкость в 0,1 М соляной кислоте увеличилась с 22,7 до 58,8% (образцы 2...7, таблица. 21); при концентрации 0,01% коррозионная стойкость незначительно снизилась (на 6,2%) относительно немодифицированного образца.

Таблица 21 – Влияние концентрации модификатора на коррозионную стойкость в соляной кислоте

№	Модификатор	Конц. керамической фазы, %	Изменение кор. стойкости, %	Формовочная смесь
1	WC, TiC = 70:30, (WC, TiC)/Cr/Cu = 25/25/50%	0,01	-6,2	ПГС
2		0,025	26,8	ПГС
3		0,05	25,8	ПГС
4		0,06	22,7	ХТС
5		0,08	34	ХТС
6		0,1	36,1	ПГС
7		0,2	58,8	ПГС

Выводы

1. Модифицирование в форме №2.

1.1 Применение модификатора *M2* (концентрация керамической фазы 0,033%) при внутриформенном модифицировании серого чугуна способствует увеличению прочности при растяжении на 18,5%, относительной коррозионной стойкости в соляной кислоте – на 13,7%, но снижает твердость на 6,2% относительно контрольного образца. При концентрации керамической фазы модификатора 0,013% увеличиваются и твердость (на 11,3%), и прочность при растяжении (на 17,4%), относительная коррозионная стойкость – на 7,2%.

1.2 При обработке расплава в ковше модификатором *M2* (концентрация керамической фазы 0,034%) прочность при растяжении увеличилась на 6,7%, твердость – на 2,8%; относительная коррозионная стойкость в соляной кислоте – на 44,1%.

1.3 При обработке металла в ковше модификатором *M1* (концентрация активной фазы 0,062%) прочность при растяжении увеличилась не-

значительно (на 0,9%), твердость – на 9,2%, относительная коррозионная стойкость – на 37,6%.

1.4 После 3,5 месяцев хранения прочность при растяжении контрольного образца и образцов, модифицированных в форме, практически не изменилась, а прочность образцов, модифицированных в ковше (концентрации керамических частиц 0,034 и 0,062%), увеличилась примерно на 15,8...18,3%.

2. Модифицирование в форме №3.

2.1 Относительная коррозионная стойкость образцов чугуна в соляной кислоте в пределах концентраций керамической фазы 0,025...0,2% увеличилась с 22,7 до 59%.

3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при исследовании процессов модифицирования серого чугуна (СЧ15 – СЧ30) модификаторами, содержащими нанодисперсные керамические фазы (WC, TiC), необходимо учитывать не только концентрации и состав модификаторов, но и различные технологические параметры (конструкция, объем литейной формы, способ введения модификаторов и другие).

4.3 Модифицирование стали 110Г13Л

Масса выплавленного металла составляла 5,5 тонн. Раскисление стали на выпуске проводили путём подачи на дно разливочного ковша 8 кг специального раскислителя (70% Al, 20% Fe, 5% Ca, остальное – C, Si, Cu) с добавкой 5 кг гранулированного алюминия. Температура стали на выпуске (в ковше) – 1460°C. Модифицирование металла проводилось в форме путём закладки модификатора в специальные реакционные камеры. Во всех опытных формах были предусмотрены и залиты по две приливные пробы типа «топорик» для определения механических свойств и микроструктуры. Количество металла в форме ~ 120 кг.

Было изготовлено пять опытных форм с реакционными камерами, куда были заложены следующие модификаторы в виде порошков: 1) карбид бора ÷ медь (1:2), (200 г); 2) ферротитан : медь (1:1), (200 г); 3) смесь карбидов вольфрама и титана ÷ медь (2 : 5), (140 г); 4) карбид титана : медь (1:1), (200 г); 5) медь (100 г), контрольный образец.

Смесь карбидов вольфрама и титана (модификатор 3) была получена методом СВС по методике, описанной выше. Соотношение карбидов вольфрама (в пересчете на WC) и карбида титана в данном модификаторе составляло 75 : 25. Модификаторы для улучшения смачиваемости расплавом металла предварительно были обработаны в планетарной центробежной мельнице в течение 1 минуты. Травление образцов для исследования микроструктуры проводили 4% спиртовым раствором HNO₃. Нумерация образцов сталей (1...5) соответствует нумерации образцов модификаторов (1...5).

Состав, количество модификаторов и результаты механических испытаний сталей, обработанных этими модификаторами, приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Состав, количество модификаторов и свойства образцов стали 110Г13Л

Образец	Модификатор		Свойства образцов стали		
	Состав	Содержание керамической фазы, %	Временное сопротивление разрыву, σ_b , Н/мм ² (увеличение, %)	Относительное удлинение, δ , %	Относительное сужение, Ψ , %
1	карбид бора : медь (1:2)	0,056	630 (14,5)	8	9
2	ферротитан : медь (1:1)	0,083	590 (7,3)	12	7
3	(смесь карбидов вольфрама и титана) : медь (2:5)	0,033	650 (18,0)	14	10
4	карбид титана : медь (1:1)	0,083	600 (9,0)	10	12
5	медь	0	550	10	16

Применение дисперсных модификаторов, содержащих карбид бора и смесь карбидов вольфрама и титана при внутриформенном модифицировании стали 110Г13Л способствует равномерному распределению карбидов, выделившихся внутри и по границам зерен, значительному уменьшению

размера зерна и увеличению временного сопротивления разрыву по сравнению с другими модификаторами.

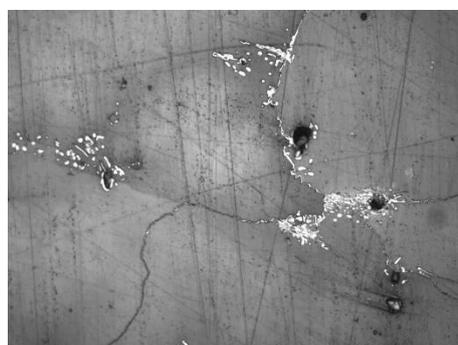
Значительное увеличение временного сопротивления разрыву показали образцы стали, отработанные модификаторами 1, 3 и 4 (на 14,5, 18,0 и 9,0%, соответственно). Кроме этого, применение модификатора 3 (смесь карбидов вольфрама и титана, концентрация керамической фазы 0,033%) позволило увеличить относительное удлинение на 40%. Свойства сталей, обработанных другими модификаторами – в пределах контрольного образца 5.

Было выявлено, что микроструктура образцов состоит из аустенита и карбидов, выделившихся внутри и по границам зерен. Оценка величины зерна проводилась по ГОСТ 5639. В образцах 1 и 3 величина зерна соответствует двум баллам (фактический средний диаметр зерна – 0,387...0,694 и 0,338..0,581 мм, соответственно), в остальных образцах зерно соответствует трем баллам и более (фактический средний диаметр зерна контрольного образца – 2,325...3,168 мм) (рисунок 31).



×200

образец 1

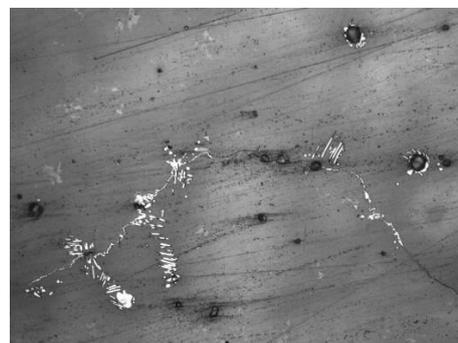


×1000

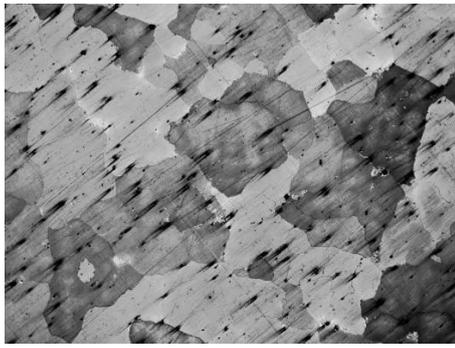


×200

образец 2

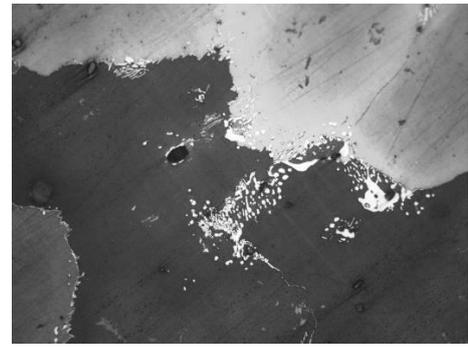


×1000

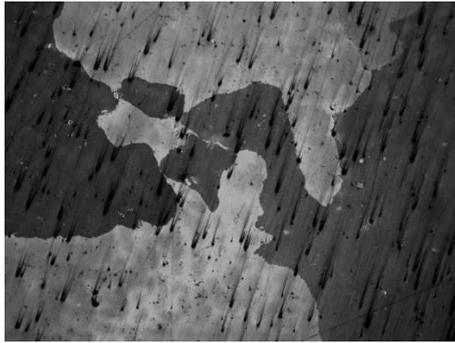


×200

образец 3

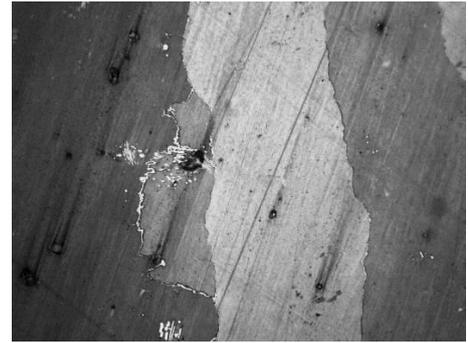


×1000



×200

образец 4



×1000



×200

образец 5



×1000

Рисунок 31. Микроструктура образцов стали 110Г13Л
(травление 4% спиртовым раствором HNO_3)

Выводы: В экспериментах по модифицированию серого чугуна различных марок и стали 110Г13Л модификаторы на основе нанодисперсных карбидов вольфрама и титана, полученные комбинированным методом (СВС в сочетании с МА), показали наибольшую эффективность по сравнению с другими исследованными модификаторами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе исследован процесс получения нанодисперсных карбидов вольфрама и титана методом СВС. Показана возможность получения карбидов вольфрама (WC , W_2C) методом СВС в режиме волнового (послойного) горения в смеси $Ti-W-C$ с разным соотношением вольфрама и титана. Исследовано влияние МА смесей $Ti-W-C$ как на возможность осуществления СВС, так и на состав продуктов СВС. Установлено, что размер частиц карбидов вольфрама и титана, полученных комбинированным способом (СВС+МА), составляет менее 100 нм.

На основе нанодисперсных карбидов вольфрама и титана были получены модификаторы с металлами–протекторами: железом, медью, никелем, хромом, цирконием.

Для сравнения эффективности модификаторов на основе карбидов вольфрама и титана с модификаторами, полученными другими методами (термическим, плазмохимическим, механохимическим), и промышленными модификаторами российского производства были проведены эксперименты по модифицированию чугуна и стали. Показана наибольшая эффективность модификаторов, полученных методом СВС в сочетании с МА, по сравнению с другими модификаторами того же класса действия.

Опробованы разные способы ввода модификаторов в расплав чугуна: внутриформенное и ковшевое.

Проведено модифицирование в формах разных конструкций. Для изготовления форм применяли два вида формовочной смеси: песчано-глинистую и холоднотвердеющую.

ВЫВОДЫ

1. Методом СВС в сочетании с предварительной МА получена смесь нанодисперсных порошков карбидов вольфрама (WC , W_2C) и титана (TiC).

В результате исследования процесса СВС было установлено:

- для инициирования процесса необходимо оптимальное количество титана в смеси вольфрам–титан–сажа;
- выход карбидов вольфрама существенно зависит от состава смеси вольфрам–титан–сажа и времени ее механической обработки;
- получены составы с максимальным содержанием вольфрама 80% (в пересчете на WC);
- установлено, что размер ОКР полученных частиц карбидов вольфрама и титана составляет ~ 30 нм.

2. На основе нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана с различными металлами-протекторами получены эффективные модификаторы для обработки чугунов и сталей:

- получены модификаторы состава $WC : TiC = 70 : 30$ с плакирующими металлами железом, медью, никелем, хромом, цирконием;
- эффективность модификаторов была исследована на примере внутриформенного модифицирования серых чугунов $Сч20\dotsСч30$ российского и китайского производства и стали 110Г13Л;
- исследовано влияние концентрации модификаторов (керамической фазы) в пределах $0,001\dots0,22\%$;
- исследовано влияние технологических параметров (конструкция, объем литейной формы, способ введения модификаторов) на служебные характеристики серого чугуна;
- проведено сравнение эффективности полученных модификаторов с другими подобного класса действия.

3. Получены результаты по модифицированию серых чугунов:

- микроструктурными исследованиями было установлено, что модификаторы влияют на соотношение фаз (феррит÷перлит) – увеличивают перлитную составляющую; меняют форму, длину и распределение графитовых включений (меняют пластинчатый графит на более компактный);

- увеличение предела прочности при растяжении модифицированных образцов в зависимости от технологических условий составило в пределах 20...29%;

- относительная коррозионная стойкость в соляной кислоте может увеличиваться до 40...45%, причем в толстых отливках – до 59%;

- увеличение относительной износостойкости – до 69%.

4. В результате модифицирования стали 110Г13Л (смесью карбидов вольфрама и титана, при концентрации керамической фазы – 0,033%) увеличение временного сопротивления разрыву составило 18,0%; относительного удлинения – 40%; размер зерна уменьшился в 5,5...6,8 раз.

5. На примере модифицирования серых чугунов и стали 110Г13Л показана наибольшая эффективность полученных модификаторов по сравнению с другими того же класса действия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Технологические основы конструирования деталей оптических приборов / Е.М. Родионов [Электронный ресурс] / URL: <http://www.studfiles.ru/preview/819951>.
2. Hall E.O. Deformation and ageing of mild steel. Proc. Phys. Soc. London, ser. B, 1951, v. 64, № 1, p. 747-753.
3. Petch N.J. The cleavage strength of polycrystals. J. Iron and Steel Inst., 1953, v. 174, p. 25-28.
4. Повышение качества чугунных отливок с помощью нанопорошков / Г. Г. Крушенко, И. С. Ямских, А. А. Бонченков, А. С. Мишин // Металлургия машиностроения. 2002. № 2 (9). с. 20-21.
5. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства / С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков / [Электронный ресурс] / URL: <http://magneticliquid.narod.ru/authority/437.htm>.
6. Ушаков А.В. Получение ультрадисперсных порошков металлов и их соединений вакуумным дуговым распылением / А.В. Ушаков, В.Е.Редькин, Г.Ф. Безруких // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр. Второй межрегион. конф. с международным участием. – Красноярск, 1999. – С. 46.
7. Ушаков А.В. Оптимизация режимов распыления при получении ультрадисперсных порошков в дуговом разряде при низком давлении / А.В. Ушаков // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр. Второй межрегион. конф. с международным участием. – Красноярск, 1999. – С. 47-49.
8. Ушаков А.В. Эффективность дуговых источников для получения ультрадисперсных порошков / А.В. Ушаков, В.Е.Редькин, Г.Ф. Безруких и др. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр. Второй межрегион. конф. с международным участием. – Красноярск, 1999. – С. 43-45.

9. Ушаков А.В. Установка для получения высокодисперсных порошков / А.В. Ушаков, В.Е.Редькин, Г.Ф. Безруких // Физикохимия ультрадисперсных систем: Тез. докл. Пятой Всерос. конф. – М.: МИФИ, 2000 г. – С. 86-87.
10. Ушаков А.В. Способы регулирования каплеобразования при получении высокодисперсных порошков в плазме вакуумной дуги / А.В. Ушаков, В.Е.Редькин, Г.Ф. Безруких // Физикохимия ультрадисперсных систем: Тез. докл. Пятой Всерос. конф. – М.: МИФИ, 2000 г. – С. 88-89.
11. Avari A.R., Desre P.J., Benameur T. // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68. – № 14. – P. 2235.
12. Полубояров В.А. Возможности метода механохимических воздействий для приготовления нанодисперсий и модифицирования ими полимеров, металлов, а также для создания керамических материалов / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов // Перспективные материалы. – 2009. – № 3. – С. 9-15.
13. Патент №2344180 РФ, МПК⁷ C21C001/00, C21C007/00. Способ внепечного модифицирования чугунов и сталей / Полубояров В.А., Черепанов А.Н., Коротаева З.А., Ушакова Е.П.; заявитель и патентообладатель: Полубояров В.А., Черепанов А.Н. – № 2007106678/02; опубли. 20.01.2009.
14. G.R. Karagedov, N.Z. Lyakhov // KONA // Powder and Particle. – 21 – 2003. – P. 76-87.
15. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов – Новосибирск: Наука, 1988. – 368 с.
16. Механический синтез в неорганической химии / Под ред. Аввакумова Е. Г.–Новосибирск: Наука, 1991. – 320 с.
17. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение–1, 2007.
18. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов А.Е.Сычев, А.Г.Мержанов. // Успехи химии, 73 (2), 2004.

19. А.П. Амосов, И.П.Боровинская, А.Г. Мержанов, А.Е.Сычев. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов. Цветная металлургия. № 5. 2006.
20. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов А.Е.Сычев, А.Г.Мержанов. Успехи химии, 73 (2), 2004.
21. Боровинская И.П. // Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. Черноголовка: Территория, 2003. С. 178.
22. Иванов В.Г., Леонов С.Н., Гаврилюк О.В., Герасимова В.Н. // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 54.
23. Агеев Н.Д., Вовчук Я.И., Горошин С.В. и др. // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 6. С. 54.
24. Золотко А.Н., Вовчук Я.И., Полетаев Н.И. и др. // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 24.
25. Zakorzhevsky V.V., Borovinskaya I.P. // Int. J. SHS. 2000. Vol. 9, № 2. P. 171.
26. Витязь П.А., Талако Т.Л., Беляев А.В. и др. // Тез. докл. 1-й Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО - 2004) (Москва, 16–17 дек. 2004 г.). М.: ИМЕТ, 2004. С. 13.
27. Левашов Е.А. // Тез. докл. 1-й Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО- 2004) (Москва, 16–17 дек. 2004 г.). М.: ИМЕТ, 2004. С. 65.
28. Zakorzhevsky V.V., Borovinskaya I.P. // Polish Ceramic Bull. 2002. Vol. 69. P. 109.
29. Сата Н. // Химия синтеза сжиганием: Сб. ст. / Под ред. М. Коидзуми. Пер. с яп. М.: Мир, 1998. С. 100.
30. Chuhlomina L.N., Ziatdinov M.Kh., Maksimov Yu.M. // VII Intern. Symp. on SHS (Cracow, Poland, 6–9 June 2003). Abstracts.
31. Merzhanov A.G. // Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials / Eds. Z.A. Munir, J.B. Holt. N.Y.: VCH Publ., 1990. P. 1.

32. Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Цунцаева М.Н. и др. // Тез. докл. 1-й Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО - 2004) (Москва, 16–17 дек. 2004 г.). М.: ИМЕТ, 2004. С. 174.
33. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. // Int. J. SHS. 2003. Vol. 12, № 1. P. 149.
34. Belov D.Yu., Borovinskaya I.P., Mamyan S.S. // Int. J. SHS. 2000. Vol. 9, № 4. P. 403.
35. A.P. Amosov, G.V. Bichurov, N.F. Bolshova, V.M. Erin, A.G. Makarenko, Y.M. Markov. Azides as reagents in SHS processes / International Journal Of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. vol. 1, № 2. 1992.- P. 239.
36. Bichurov G.V. // International Journal Of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. Vol. 9, № 2. P. 247.
37. Amosov A.P., Makarenko A.G., Samboruk A.R. et al. // Int. J. SHS 1998. Vol. 7, № 4. P. 423.
38. Патент РФ №2161548. Метод получения тугоплавких соединений / А.П. Амосов, Д.В. Закамов, А.Г. Макаренко и др. 2001.
39. Pat. 4459363 (USA). Synthesis of refractory materials / J.B. Holt. 1983.
40. Holt J.B., Kingman D.D. // Mater. Sci. Repts. 1984. Vol. 17. P.167.
41. Sekar M.A., Patil K.C. // J. Mater. Sci. Lett. 1992. № 2. P. 739.
42. Dhas N.A., Patil K.C. // Int. J. SHS. 1994. Vol. 3, № 2. P. 311.
43. Zhou E., Bhaduri S., Bhaduri S.B. et al. // Int. J. SHS. 1998. Vol. 7, № 2. P. 317.
44. Mukasyan A. // VIII Intern. Symp. on SHS (Quartu S. Elena, Italy, 21–24 June 2005): Abstracts. P. 122.
45. Kingsley J.J., Patil K.C. // Mater. Lett. 1988. Vol. 6. P. 427.
46. Yamada O., Hirao K., Koizumi M., Miyamoto Y. // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72, № 9. P. 1735.
47. Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L. // Int. J. SHS. 1998. Vol. 7, № 4. P. 475.
48. Borovinskaya I.P. // Pure and Appl. Chem. 1992. Vol. 64, № 7. P. 919.

49. Borovinskaya I., Ignatieva T., Tsuntsaeva M., Semenova V. // VIII Intern. Symp. on SHS (Quartu S. Elena, Italy, 21–24 June 2005): Abstracts. P. 15.
50. Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Вершинников В.И. и др. // Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: Матер. Всерос. конф. (Москва, 24–27 июня 2002 г.). С. 154.
51. Aleksandrov V.V., Korchagin M.A. // Int. J. SHS. 1992. Vol. 1, № 3. P. 417.
52. Korchagin M.A., Grigorieva T.E., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. // Int. J. SHS. 2000. Vol. 9, № 3. P. 307.
53. Bernard F., Gaffet E. // Int. J. SHS. 2001. Vol. 10, № 2. P. 109.
54. Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Rogachev A.S. et al. // VIII Intern. Symp. on SHS (Quartu S. Elena, Italy, 21–24 June 2005): Abstracts. P. 96.
55. El-Eskandarany M.S. // Metal. Mater. Trans. 1996. Vol. A 27. P. 2374.
56. Wang W., Fu Z., Yuan R. // J. Ceram. 1998. Vol. 2, № 1. P. 73.
57. Doppiu S., Monagheddu M., Cocco G. et al. // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16, № 5. P. 1266.
58. Grigor`eva T., Korchagin M., Lyakhov N. // KONA. 2002. Vol. 20. P.144.
59. Gordopolov Yu.A., Merzhanov A.G. // AIAA Progr. Astronaut. and Aeronaut. 1993. Vol. 154. P. 539.
60. Lasalvia J.C., Meyer L.W., Meyers M.A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. Vol. 75. P. 592.
61. Merzhanov A.G., Yukhvid V.I. // Proc. 1-st US-Japanese Workshop on combustion synthesis. Tokyo: Jap. Nat. Res. Inst. Metals Publ., 1990. P. 1.
62. Odawara O., Kanamaru N., Okutani R. et al. // Int. J. SHS. 1995. Vol. 4, № 2. P. 117.
63. Shcherbakov V.A., Merzhanov A.G. // J. Combust. Technol. 1998. Vol. 136. P. 253.
64. Chen C.C., Li C.C., Liao K.Y. // Mater. Chem. Phys. 2002. Vol. 73. P. 198.

65. Peng J., Binner J., Bradshaw S. // *J. Mater. Synth. Process.* 2001. Vol. 9. P. 363.
66. Kalyanaraman R., Yoo S., Krushankara M.S. et al. // *Nanostruct. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 1379.
67. Graeve O.A., Munir Z.A. // *J. Mater. Res.* 2002. Vol. 17. P. 609.
68. Gras C., Bernard F., Charlot F. et al. // *J. Mater. Res.* P. 542.
69. Kata D., Ohyanagi M., Munir Z.A. // *J. Mater. Res.* 2000. Vol. 15. P. 2514.
70. Малинин В.И., Коломин Е.И., Антипин И.С. // *Физика горения и взрыва.* 2002. Т. 38, № 5. С. 41.
71. Calcott N.F., Felder W.A. // 1-st Intern. Symp. on SHS (Alma-Ata, 23–28 Sept. 1991): Abstracts. P. 38.
72. Davis K.A., Brezinsky K., Glassman I. // *Combust. Sci. Technol.* 1991. Vol. 77. P. 171.
73. Axelbaum R.L., Du Faux D.P., Frey C.A. et al. // *J. Mater. Res.* 1996. Vol. 11, № 4. P. 948.
74. Yeh C.L., Yeh S.H., Ma H.K. // *Combustion and Plasmochemistry: Proc. of II Intern. Symp. (Almaty, 17–19 Sept. 2003).* Almaty: Kazakh Nat. Univ., 2003. P. 299.
75. Woodridge M.S. // *Progr. Energy Combust. Sci.* 1998. Vol. 24. P. 63.
76. Азатян В.В., Айвазян Р.Г. // *Кинетика и катализ.* 1991. Т. 32, № 6. С. 1287.
77. Айвазян Р.Г., Азатян В.В., Калачев В.И., Рубцов В.И. // *Физика горения и взрыва.* 1994. Т. 30, № 4. С. 85.
78. Задиранов А.Н. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов / А.Н. Задиранов, А.М. Кац. – М.: Издательство Российского Университета дружбы народов, 2007. – 228 с. – ISBN 978-5-209-02785-0.
79. Леках. С.Н. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении / С.Н. Леках, Н.И. Бестужев. – Минск: Наука и техника, 1992. – 269 с.

80. Гольдштейн, Я.Е. Инокулирование железоуглеродистых сплавов / Я.Е. Гольдштейн, В.Е. Мизин. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
81. Крушенко Г.Г. Повышение износостойкости алюминиевых сплавов электроискровым легированием / Г.Г.Крушенко, В.Д.Пинкин, З.А.Василенко // Литейное производство. – 1994. – № 3. – С. 13-14.
82. Крушенко Г.Г. Повышение механических свойств алюминиевых литейных сплавов с помощью ультрадисперсных порошков / Г.Г.Крушенко, Б.А.Балашов, З.А.Василенко и др. // Литейное производство. – 1991. – № 4. – С. 17-18.
83. Крушенко Г.Г. Справка о применении УДП в качестве модификатора при литье слитков из алюминиевых деформируемых сплавов полунепрерывным способом, а также в качестве смазки для изготовления волокон методом прессования // Справка о работах, проведенных кафедрой «Литейное производство» на Красноярском металлургическом заводе по применению ультрадисперсных порошков, изготавливаемых ИФХИМС СО АН СССР, в литейном производстве и при обработке металлов давлением. – Красноярск, 1978. – 10 с.
84. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б.Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 289 с.
85. Баландин Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок / Г.Ф.Баландин. – М.: Машиностроение, 1973. – 287 с.
86. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии на границе раздела кристалл-расплав / М.П.Дохов // Ж. Физ. Хим. – 1982. – Т. 56. – № 11. – С. 2831-2832.
87. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии твердое тело-расплав в неравновесных системах / М.П.Дохов // Ж. Физ. Хим. – 1984. – Т. 58. – № 7. – С. 1842-1843.
88. Lazaridis M., Kulmala M., et al. Binary heterogeneous nucleation at a non uniform surface // J. Aerosol Sci. – 1991. – V. 23. – № 5. – P. 457-465.
89. Алчагиров В.Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием, теория и методы исследования

ния / В.Б.Алчагиров, Х.Б.Локонов // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32. – № 4. – С. 590-626.

90. Полубояров В.А. Механохимические методы получения ультрадисперсных керамических порошков / В.А.Полубояров, З.А.Коротаева, Е.П.Ушакова // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всероссийской конференции. – Обнинск, 1998. – С. 67-68.

91. Tiller W.A. The electrostatic contribution in heterogeneous nucleation theory: pure liquids / W.A.Tiller, T.R.Takanashi // Acta metallurgica. – 1969. – V.17. – № 4.

92. Черепанов, А.Н. К теории гетерогенного зародышеобразования на ультрадисперсных сферических частицах / А.Н. Черепанов, В.Т. Борисов // Доклады академии наук. – 1996. – Т. 351. – № 6. – С. 783–785.

93. Сидоров, Е.В. Физико-химические основы литейного производства. Процессы кристаллизации и структурообразования: учебное пособие / Е.В. Сидоров. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2011. – 230 с.

94. Влияние ультрадисперсных тугоплавких соединений на структуру затвердевающего сплава / А.П. Калинина, А.Н. Черепанов, В.Н. Попов, В.А. Полубояров, С.И. Плаксин // Препринт № 5-99. – Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1999. – 48 с.

95. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П.А.Ребиндер – М.: Наука, 1978 – 383 с.

96. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г.Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.

97. Восель С.В. Изучение методом ЭПР процесса внедрения ионов меди (2) в решетку TiO_2 при механической активации / С.В.Восель, Э.Е. Помошников, В.А.Полубояров, В.Ф.Ануфриенко // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – Вып. 6. – С. 1501-1504.

98. Полубояров В.А. О возможности образования дырочных центров в дисперсных оксидных структурах / В.А.Полубояров, В.Ф.Ануфриенко,

С.В.Восель, Н.Г.Калинина // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – Вып. 3. – С. 751-753.

99. Полубояров В.А. Диссоциативные процессы при механической активации оксида кальция / В.А.Полубояров, О.В.Андрюшкова, Е.Г.Аввакумов, Н.В.Косова и др. // Сиб. хим. журн. – 1991. – Вып. 5. – С. 115-122.

100. Полубояров В.А. Влияние механической обработки на физико-химические свойства MoO_3 / В.А.Полубояров, И.А.Паули, З.А.Коротаева, С.Н.Киселевич // Научно-технический семинар «Механохимические процессы»: Материалы комплекса научных мероприятий стран СНГ – Одесса, 1997. – часть 3. – С. 15-17.

101. Полубояров В.А. Исследование влияния механической обработки на физико-химические свойства MoO_3 / В.А.Полубояров, И.А.Паули, З.А.Коротаева, С.Н.Киселевич, О.А.Кириченко, С.П.Дектярев, А.И.Анчаров // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 38. – № 9. – С. 1-10.

102. Полубояров В.А. Использование механически активированного кварца для модификации свойств полимеров / В.А.Полубояров, О.В.Андрюшкова, З.А.Коротаева, А.Е.Лапин // Наука производству. – 2002. – № 2. – с. 24-26.

103. Фридель Ж. Дислокации / Ж.Фридель. – М.: Мир, 1967. – 626 с.

104. Полубояров В.А. Возможная роль кооперативного эффекта Яна-Теллера в высокотемпературной сверхпроводимости / В.А.Полубояров, О.В.Андрюшкова, Е.Г.Аввакумов, О.А.Кириченко, И.А.Паули // Сиб. хим. журн. – 1993. – Вып. 1. – С. 27-36.

105. Шелухина Ю.М. Исследование внеосевой ликвационной неоднородности в крупных кузнечных слитках и поковках: Дисс. канд. техн. наук. Волгоград. 2009. – 135 с.

106. Литье с применением инокуляторов. – Киев: ИПЛ АН УССР, 1981. – 220 с.

107. Абрамов В. П. Однородность непрерывного слитка из углеродистой стали после суспензионной разливки / В. П. Абрамов, С. С. Затуловский, Н.

П. Майоров и др. // Проблемы стального слитка: Тр. IV Конференции по слитку. – М.: Металлургия. 1969. – С. 497-499.

108. Скворцов А. А. О применении водоохлаждаемых виброхолодильников при непрерывной разливке стали / А. А. Скворцов, Л. А. Соколов, В. А. Ульянов // Изв. АН СССР. Металлы. – 1980. – № 1. – С. 61-65.

109. Кутищев С. М. Особенности отливки стальных слитков с охлаждающим инокулятором / С.М. Кутищев // Физико-химическое воздействие на кристаллизацию стали: Сб. науч. тр. Киев: ИПЛ АН УССР. – 1982. – С. 121-126.

110. Жульев С.И. Оптимизация процессов производства кузнечных слитков для поковок ответственного назначения с использованием САПР-технологий: Дисс.... д. техн. наук. Волгоград, 1991. – 372 с.

111. Непрерывная разливка сортовой заготовки: Монография. / А.Н. Смирнов, С.В. Куберский, А.Л. Подкорытов, В.Е. Ухин, А.В. Кравченко, А.Ю. Оробцев. – Донецк: Цифровая типография, 2012. – 417 с.

112. Болдырев, Д.А. Комбинированное влияние технологических параметров модифицирования и микролегирования на структуру и свойства конструкционных чугунов: Дисс.... докт. техн. наук: 05.16.01 / Болдырев Денис Алексеевич. – М., 2009. – 337 с.

113. Сергеева, В.Н. Графитизирующее модифицирование чугуна / В.Н. Сергеева, А.Н. Крутилин // Новые материалы и технологии их обработки: X Республиканская студенческая научно-техническая конференция, 28–30 апреля 2009 г. – Минск: Научно-технологический парк БНТУ «Метолит», 2009. – С. 67-68.

114. Effect of silicon additions on the wear properties of grey cast iron / J.O. Agunsoye, T.S. Isaac, O.I. Awe, A.T. Onwuegbuzie // Journal of minerals and materials characterization and engineering. – 2013. – № 1. – P. 61-67.

115. Писаренко, Л.З. Роль кремния как модификатора чугуна / Л.З. Писаренко // Литейное производство. – 2000. – № 5. – С. 24-28.

116. Леках, С.Н. Методы повышения эффективности графитизирующего мо-дифицирования чугунов / С.Н. Леках, В.А. Шейнерт // Литейное производство. – 1994. – № 9. – С. 4-6.

117. Jezierski, J. Properties of cast iron modifying with use of new inoculants / J. Jezierski, D. Bartocha // Journal of achievements in materials and manufacturing engineering. – 2007. – Vol. 22. – Iss. 1. – P. 25-28.

118. Seidu, S.O. Effect of compositional changes on the mechanical behaviour of grey cast iron / S.O. Seidu // Journal of metallurgical engineering. – 2014. – Vol. 3. – Iss. 2. – P. 92-95.

119. Seidu, S.O. Influence of heat treatment on the microstructure and hardness property of inoculated grey cast iron / S.O. Seidu, B.J. Kutelu // International journal of engineering and Technology. – 2013. – Vol. 3. – № 9. – P. 888-892.

120. High potency late inoculation of grey cast iron / M. Chisamera, I. Riposan, S. Stan, C.B. Albu, C. Brezeanu, R. Naro // Advanced materials research. – 2007. – Vol. 23. – P. 303-306.

121. Белов, А.Н. Получение качественных отливок из серого чугуна с использованием эффективных модификаторов / А.Н. Белов, А.Н. Анисимов // Литейное производство. – 1995. – № 12. – С. 4-5.

122. Akira, O. Inoculation mechanism of grey cast iron / O. Akira, M. Hidekazu // Technology reports Kansai University. – 1994. – № 36. – P. 85-95.

123. Fras, E. An inoculation phenomenon in cast iron / E. Fras, M. Gorny // Archives of metallurgy and materials. – 2012. – Vol. 57. – Iss. 3. – P. 767-777.

124. Роцин, В.Е. Условия образования оксидных включений на разных стадиях процесса раскисления стали комплексными сплавами / В.Е. Роцин, Д.Я. Поволоцкий, Г.Г. Михайлов // Влияние комплексного раскисления на свойства сталей: тем. отр. сб. – М.: Металлургия, 1982. – С. 17-25.

125. Образование оксидных включений при раскислении железа кальций- и барийсодержащими лигатурами / А.Г. Габисиани, Н.Д. Гонджилашвили, В.П. Домуховский [и др.] // Сталь. – 1987. – № 1. – С. 31-34.

126. Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.%Cr-4wt.%C / R.J. Chung, X. Tang, D.Y. Li, B. Hinckley, K. Dolman // *Wear*. – 2009. – Vol. 267. – P. 356-361.

127. Панов, А.Г. Получение бездефектной структуры чугуновых отливок с помощью модификаторов нового поколения: теоретические основы и практическое решение: дис. ... докт. техн. наук: 05.16.04 / Панов Алексей Геннадьевич. – Н. Новгород, 2014. – 338 с.

128. Таран, Ю.Н. Физико-химические основы формирования шаровидного графита / Ю.Н. Таран // *Кристаллизация и свойства чугуна в отливках: сб. науч. тр.* – Киев: ИПЛ, 1980. – С. 11-27.

129. Effect of inoculating addition on machinability of gray cast iron / F. Ren, F. Li, W. Liu, Z. Ma, B. Tian, // *Journal of rare earths*. – 2009. – Vol. 27. – № 2. – P. 294-299.

130. Парфенов, В.Д. Структура и механические свойства чугунов : методические указания / В.Д. Парфенов. – М. : МИИТ, 2011. – 511 с.

131. Investigation of the mechanical properties of ductile iron produced from hybrid inoculants using rotary furnace / J.O. Alasoluyi, J.A. Omotoyinbo, S.O.O. Olusunle, O.O. Adewoye // *International journal of science and technology*. – 2013. – Vol. 2. – № 5. – P. 388-393.

132. Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings / P. Ferroa, A. Fabrizi, R. Cervob, C. Carollob // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2013. – Vol. 213. – P. 1601-1608.

133. Михайлов, А.М. О механизме и движущих силах сфероидизации графита / А.М. Михайлов, А.П. Воробьев // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 1988. – № 11. – С. 104-111.

134. Козлов, Л.Я. Механизм сфероидизации графита / Л.Я. Козлов, А.П. Воробьев // *Литейное производство*. – 1991. – № 2. – С. 3-5.

135. Ковалевич, Е.В. Теоретические основы управления процессом модифицирования при получении чугуна с шаровидным графитом / Е.В. Ковалевич // Литейщик России. – 2002. – № 7-8. – С. 15-18.
136. Левченко, Ю.Н. Механизм графитизирующего модифицирования чугуна / Ю.Н. Левченко // Литейное производство. – 1989. – № 12. – С. 4-6.
137. Билецкий, А.К. Механизм формирования в чугуне компактных графитных включений / А.К. Билецкий, В.С. Шумихин, М. Верховлюк // Литейное производство. – 1992. – № 1. – С. 3-5.
138. Александров, Н.Н. Производство высококачественных чугунов / Н.Н. Александров, Е.В. Ковалевич, А.Н. Поддубный // Литейное производство. – 1996. – № 11. – С. 11-14.
139. Теория и практика модифицирования чугуна ультра- и нанодисперсными материалами / В.Т. Калинин, В.Е. Хрычиков, В.А. Кривошеев, Е.В. Меняйло // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 5. – С. 41-45.
140. Калинин, В.Т. О критериальной оценке эффективности модификаторов при обработке чугунов / В.Т. Калинин, В.Е. Хрычиков, В.А. Кривошеев // Теория и практика металлургии. – 2004. – № 2. – С. 25-29.
141. Advanced technologies of cast iron complex alloying and inoculation for mining and smelting equipment parts casting / V.T. Kalinin, V.E. Khrychikov, V.A. Krivosheyev, V.A. Seliverstov, Yu.V. Dotsenko, A.A. Kondrat // Metallurgical and Mining Industry. – 2010. – Vol. 2. – № 1. – P. 13-16.
142. Затуловский, С.С. Суспензионная разливка / С.С. Затуловский. – Киев: Наук. думка, 1981. – 260 с.
143. Сабуров, В.П. Суспензионное модифицирование стали и сплавов ультрадисперсными порошками / В.П. Сабуров // Литейное производство. – 1991. – № 4. – С. 14-16.
144. Полубояров, В.А. Применение механически активированных ультрадисперсных керамических порошков для улучшения свойств металлов и

сплавов / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева // Наука – производству. – 2002. – № 2. – С. 2-8.

145. Исследование свойств порошка карбонитрида титана, полученного плазмохимическим синтезом / Е.Н. Еремин, Г.Н. Миннеханов, Ю.О. Филиппов, Р.Г. Миннеханов, М.В. Тренихин // Омский научный вестник. – 2010. – Т. 87. – № 1. – С. 27-31.

146. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров, А.Н. Черепанов, М.Ф. Жуков, Г.В. Галевский, Г.Р. Крушко, В.Т. Борисов. – Новосибирск: Сиб. изд. фирма РАН, 1995. – 344 с.

147. Упрочнение металлов и сплавов керамическими ультрадисперсными порошками / А.Н. Черепанов, В.А. Полубояров, М.Ф. Жуков, А.П. Калинина, Е.П. Ушакова, З.А. Коротаева, М.А. Корчагин // Препринт № 6-98. – Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1998. – 20 с.

148. Плазмохимический синтез нанопорошков тугоплавких соединений и их применение для модифицирования конструкционных сталей и сплавов / М.Р. Предтеченский, А.Н. Черепанов, О.М. Тухто, И.Ю. Коваль, А.В. Алексеев // Литейщик России. – 2010. – № 3. – С. 28-29.

149. Калинина, А.П. Структурообразование при охлаждении жидких металлов, содержащих ультрадисперсные частицы: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Калинина Анна Павловна. – Новосибирск, 1999. – 102 с.

150. Калинина, А.П. Влияние характеристик гетерогенных затравок на свойства первичной кристаллической структуры сплавов / А.П. Калинина, А.Н. Черепанов, В.А. Полубояров // Металлургия на пороге XXI века: достижения и прогнозы: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Новокузнецк, 2000. – С. 189-190.

151. 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.

152. Полубояров, В.А. Ультра- и нанодисперсные керамические порошки для модификации металлов и сплавов / В.А. Полубояров, А.Н. Черепанов, З.А. Коротаева // Цветные металлы-2010: сб. докладов II Международного конгресса. – Красноярск, 2010. – С. 624-627.

153. Миннеханов, Г.Н. Влияние модифицирования наночастицами карбонитрида титана и легирования титаном на структуру и свойства доэвтектических чугунов / Г.Н. Миннеханов, О.А. Шуйкин, Р.Г. Миннеханов // Омский научный вестник. – 2009. – Т. 77. – № 1. – С. 22-25.

154. Исследование свойств порошка карбонитрида титана, полученного плазмохимическим синтезом / Е.Н. Еремин, Г.Н. Миннеханов, Ю.О. Филиппов, Р.Г. Миннеханов, М.В. Тренихин // Омский научный вестник. – 2010. – Т. 87. – № 1. – С. 27-31.

155. Миннеханов, Г.Н. Влияние режимов твердофазной активации модифицирующих комплексов, содержащих ультрадисперсные порошки тугоплавких со-единений, на структуру и свойства жаропрочных никелевых сплавов / Г.Н. Миннеханов, В.П. Сабуров, С.П. Авдюхин // Прогрессивные технологические процессы в литейном производстве. – Омск, 1989. – С. 67-72.

156. Модифицирование стали тугоплавкими частицами и его влияние на структуру и свойства отливок / Ю.З. Бабаскин, Д.Е. Овсиенко, Л.А. Ростовская, Г.А. Алфинцев // Литейное производство. – 1975. – № 2. – С. 17-19.

157. Механизм влияния тугоплавких дисперсных частиц на высокотемпературные свойства жаропрочных сплавов / Ю.З. Бабаскин, В.Б. Брик, Л.В. Иванисенко, Л.Н. Лариков, В.М. Фальченко // Литейное производство. – 1979. – № 3. – С. 5-6.

158. Давыдов, С.В. Наномодификатор как инструмент генной инженерии структурного состояния расплава чугуна / С.В. Давыдов // Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей: сб. докладов Литейного консилиума № 1. – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2006. – 40 с.

159. Кузнецов, М.А. Управление структурой и свойствами металлов методом модифицирования / М.А. Кузнецов, Д.Е. Колмогоров, Е.А. Зернин // *Технология машиностроения*. – 2012. – № 2. – С. 5-8.
160. Kopycinski, D. Inoculation of chromium white cast iron / D. Kopycinski // *Archives of foundry engineering*. – 2009. – Vol. 9. – Iss. 1. – P. 191-194.
161. Hou, Y. Influence of rare earth nanoparticles and inoculants on performance and microstructure of high chromium cast iron / Y. Hou, Y. Wang, Z. Pan [etc.] // *Journal of rare earths*. – 2012. – Vol. 30. – № 3. – P. 283-288.
162. Toh, C.H. Metal dusting of Fe-Cr and Fe-Ni-Cr alloys under cyclic conditions / C.H. Toh, P.R. Munroe, D.J. Young // *Oxidation of metals*. – 2002. – Vol. 58. – №. 1/2. – P. 3-8.
163. Venkatraman, M. The Cr-C (Carbon-Chromium) System / M. Venkatraman, J.P. Neumann // *Bulletin of Alloy Phase Diagramme*. – 1990. – Vol. 11. – №. 2. – P. 152-164.
164. Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.%Cr-4wt.%C / R.J. Chung, X. Tang, D.Y. Li, B. Hinckley, K. Dolman // *Wear*. – 2009. – Vol. 267. – P. 356-361.
165. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron / X.H. Zhi, J.D. Xing, H.G. Fu, B. Xiao // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62. – P. 857-860.
166. Collini, L. Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron / L. Collini, G. Nicoletto, R. Konecna // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – Vol. 488. – P. 529-539.
167. Olsen, S.O. Inoculation of grey and ductile iron a comparison of nucleation sites and some practical advises / S.O. Olsen, T. Skaland, C. Hartung // *66th World Foundry Congress, 6–9 September 2004, Istanbul, Turkey; Proceedings*. – 2004. – Vol. 1. – P. 12.
168. Effect of mould inoculation on formation of chunky graphite in heavy section spheroidal graphite cast iron parts / I. Asenjo, P. Larranaga, J. Sertucha, R.

Suarez, J.M. Gomez, I. Ferrer, J. Lacaze // International journal of cast metals research. – 2007. – Vol. 6. – № 6. – P. 319-324.

169. Effects of alloying elements on the microstructures and mechanical properties of heavy section ductile cast iron / G.S. Cho, K.H. Choe, K.W. Lee, A. Ikegami // Journal of materials science and technology. – 2007. – Vol. 23. – № 1. – P. 97-101.

170. Копыцкий, D. The influence of iron powder and disintegrated steel scrap additives on the solidification of cast iron / D. Копыцкий, J. Dorula, // Metallurgy and foundry engineering. – 2010. – Vol. 36. – № 2. – P. 97-102.

171. Жучков В.И. Современные методы ввода модификаторов в расплавы чугуна и стали / В.И.Жучков, О.Ю.Шешуков, Е.Ю.Лозовая, Л.А.Маршук // Сборник докладов Литейного консилиума №1 «Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей» – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2006 – С. 52.

172. Иванов В.Н. Словарь-справочник по литейному производству. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.: ил. ISBN 5-217-00241-1.

173. «Белтехнолит», Материалы для литейного производства [Электронный ресурс] URL:<http://bellit.ru/модификаторы-зарубежные/barinos.php>.

174. НПП Технология Производство и поставка модификаторов [Электронный ресурс] URL:<http://www.npp.ru>.

175. ООО «ТехЛит» Производство и поставка модификаторов [Электронный ресурс] URL:<http://tehlit.com>.

176. Исследовательский центр «Модификатор». Производство и поставка модификаторов, лигатур, ферросплавов [Электронный ресурс] / URL: http://modifier.ru/prod/prod_ferro.html.

177. S. R. Carbons, Company [Электронный ресурс] / URL: <http://40908.in.all.biz>.

178. Ashish Steels, Company [Электронный ресурс] / URL: <http://68222.in.all.biz>.

179. Кузнецов В.А. Влияние ультрадисперсных порошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов: Дисс. канд. техн. наук. Красноярск. 2013. – 186 с.
180. ТУ 1595-001-75420116-2005. Фильтры керамические.
181. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. / А. Вест. – М.: Мир, 1988. – 1 ч.
182. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М.: Изд-во стандартов, Стандартинформ, 2005. – 23 с.
183. ГОСТ 3443-87. Отливки из чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры. – М.: Издательство стандартов, Стандартинформ, 2005. – 42 с.
184. Богомолова Н.А. Практическая металлография / Н.А. Богомолова. – Учеб. для сред. ПТУ – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 240 с.
185. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2006. – 384 с.
186. ГОСТ 5639-82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. – М.: ИПК издательство стандартов, 2003. – 21 с.
187. ГОСТ 9012-59. Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю. – М.: Изд-во стандартов, 1959. – 45 с.
188. ГОСТ 23677-79. Твердомеры для металлов. Общие технические требования – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 11 с.
189. ГОСТ 17367-71. Металлы. Метод испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы. – М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР, 1972. – 5 с.
190. ГОСТ 9.908-85. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости – М.: ИПК изд-во стандартов, 1999. – 18 с.
191. Патент РФ №2414992, 27.03.2011. Архипов В. А., Ворожцов А. Б., Ворожцов С. А., Давыдович В. И., Даммер В. Х., Кириллов В. А., Лернер М. И. Способ получения нанопорошка карбида вольфрама.

192. Косолапова Т. Я. Карбиды. – М.: ,1968. – 300 с.
193. Патент РФ №2418742, 20.05.2011. Швейкин Г. П., Николаенко И. В. Способ получения ультра-нанодисперсного порошка карбида.
194. Патент РФ №2301133, 20.06.2007. Способ получения порошка карбида вольфрама, устройство для реализации способа и порошок карбида вольфрама, полученный этим способом / Агеев С. В., Москвичев Ю. П.
195. Патент РФ №97101265, 10.03.1999.. Способ получения тугоплавких порошковых композиций на основе карбида вольфрама / Борд Н.Ю., Королевич С.В., Хоняк Е.В.
196. Патент РФ №95105096, 20.12.1996. Способ получения спеченных твердых сплавов на основе карбида вольфрама / Бондаренко В.П., Павлоцкая Э.Г., Мошкун В.Ф.
197. Патент РФ №2207320, 27.06.2003Р. Способ получения высокодисперсного карбида вольфрама или смеси карбида вольфрама и кобальта / Ермилов А.Г., Ракова Н.Н., Башуров Ю.П., Сафонов В.В.; заявитель и патентообладатель НИТУ «МИСиС» – № 2002101865/02.
198. Патент РФ №2179950, МПК⁷ C01B31/34, 27.02.2002. Способ получения карбида вольфрама / Бутуханов В.Л., Хромцова Е.В.; заявитель и патентообладатель Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН. – № 2000108851/12.
199. Патент РФ №2372421, МПК⁷ C25C 5/04, B82B 3/00, C01B 31/34, 10.11.2009 Способ получения нанодисперсного порошка карбида вольфрама / Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Квашин В.А., Карданов А.Л.; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО КБГУ. – № 2008129945/02.
200. Патент РФ №2372420, 10.11.2009, МПК⁷ C25C 5/04, B82B 3/00, C01B 31/34. Способ получения нанодисперсных твердосплавных композиций на основе двойного карбида вольфрама и кобальта / Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Квашин В.А., Карданов А.Л.; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО КБГУ. – № 2008132247/02; заявл. 04.08.2008;

201. Патент РФ №2349424, 20.03.2009. Способ получения порошков на основе карбида вольфрама / Благовещенский Ю. В., Алексеев Н. В., Самохин А. В., Мельник Ю. И., Цветков Ю. В., Корнев С. А.

202. Патент РФ №2338804, 20.11.2008. Способ получения спеченного твердого сплава на основе карбида вольфрама и спеченный твердый сплав, полученный этим способом (варианты) / ЛепакOVA О. К., Терехова О. Г., Голубоков Н. Н., Максимов Ю. М., Костикова В. А.

203. Полубояров В.А. Внутрифoрменное модифицирование серого чугуна. Влияние наноразмерных модификаторов на основе карбида кремния на процессы кристаллизации и эксплуатационные характеристики / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов, А.А. Батаев, Н.В. Степанова. // Сборник докладов пятого международного конгресса «Цветные металлы-2013», Красноярск, 2013. – с. 481-486.

204. Полубояров В.А. Внутрифoрменное модифицирование серого чугуна. Влияние состава и концентрации наноразмерных модификаторов на процессы кристаллизации и эксплуатационные характеристики / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов, Ю.В. Цветков, А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, А.А. Батаев, Н.В. Степанова. // Сборник докладов пятого международного конгресса «Цветные металлы-2013», Красноярск, 2013. – с. 490-495.

205. Полубояров В.А. Внутрифoрменное модифицирование серого чугуна. Влияние наноразмерных модификаторов, полученных плазмохимическим и СВС методами, на процессы кристаллизации и эксплуатационные характеристики / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов, Ю.В. Цветков, А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, А.А. Батаев, Н.В. Степанова // Сборник докладов пятого международного конгресса «Цветные металлы-2013», Красноярск, 2013. – с. 486-490.

ПРИЛОЖЕНИЯ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2508249

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ
ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА
МЕТОДОМ СВС**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) (RU)*

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2012129599

Приоритет изобретения 12 июля 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 февраля 2014 г.

Срок действия патента истекает 12 июля 2032 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



LICENSE CONTRACT

Contract No. 150429-1

PREAMBLE

This contract is made and entered into this day of April 29, 2015. (the "Effective Date") by and between LICENSOR, the Institute of Solid State Chemistry located at Novosibirsk, Russia (hereinafter referred to as "LICENSOR"), and Linyi Academy of Technology Cooperation and Application (hereinafter referred to as "LICENSEE").

WITNESSETH

WHEREAS, LICENSOR is the owner of certain KNOW-HOW (as later defined herein) and desires to have the KNOW-HOW commercialised to benefit the public and is willing to grant a license thereunder:

WHEREAS, LICENSEE desires to obtain a license of the KNOW-HOW upon the terms and conditions hereinafter set forth.

NOW, THEREFORE. In consideration of the premises and the mutual covenants contained herein, the parties hereto agree as follows:

ARTICLE 1 - DEFINITIONS

For the purposes of this contract, the following words and phrases shall have the following meanings:

1.1. "LICENSEE" shall include a related company (Linyi Xinghua Engineering Machinery Co., LTD) which shall have rights to produce LICENSED PRODUCT (p.1.2) without any additional sublicense agreement on the TERRITORY and within the FIELD OF USE as defined by pp. 1.3 and 1.4 of this LICENSE AGREEMENT.

1.2. A "LICENSED PRODUCT" shall mean any product or part thereof which is covered by KNOW-HOW under the subject.

1.3. "TERRITORY" shall mean the overall territory of the Peoples Republic of China.

1.4 "FIELD OF USE" shall mean ANY use of LICENCED PRODUCT for producing a modified cast iron parts for any applications.

ARTICLE 2 - GRANT

2.1. LICENSOR hereby grants to LICENSEE the right and license in the TERRITORY for the FIELD OF USE as defined above-to practice the KNOW-HOW and, to the extent not prohibited by other patents, to make, have made, use, lease, sell and import LICENSED PRODUCTS, until the end of the term for which the KNOW-HOW is granted unless this Contract shall be sooner terminated according to the terms hereof.

2.2. LICENSOR provides the KNOW-HOW in written form to the LICENSEE as follows:

2.2.1 The Right of RF Patent No. 2508249. The authors: V.A.Poluboyarov, V.I.Mali, Z.A.Korotaeva, A.A.Zhdanok, I.A.Pauli, N.V.Stepanova. "Method for production of nanodisperse powders of tungsten and titanium carbides by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS)". Patent holder – the Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS. Published in the Bulletin of Inventions (RF) No. 6, 27.02.14.

2.2.2 The KNOW-HOW in the form of laboratory process schedule on the subject: "Production of a mixture of tungsten and titanium carbides by the method of self-propagating high-temperature synthesis and preparation of a modifier for treatment of iron-carbon melts (cast iron) at intra-mold modification" including:

2.2.2.1 Brief characteristics of raw material, intermediate products and finished products, description of process flowsheet and equipment, methods of quality control of intermediate and finished products.

2.2.2.2. Technique for production of a mixture of tungsten and titanium carbides (by SHS method combined with the mechanochemical method).

2.2.2.3 Technique for production of powder and compacted modifiers based on the given mixture.

2.2.2.4 Technique of modifier introduction into cast iron melt at intra-mold modification and preparation of modified samples of cast iron.

2.2.2.5 Schedule and techniques of powders quality control and testing.

沈成安 京