

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН

и

Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении
высшего образования

«Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Полубояров Владимир Александрович
Официальные оппоненты:	Клименов Василий Александрович , доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра «Прикладная механика и материаловедение», профессор Сапрыкин Анатолий Ильич , доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, аналитическая лаборатория, заведующий лабораторией
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной механики имени С. А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 19 апреля 2018 года в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.19 на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660041, г. Красноярск, проспект Свободный, 82, стр. 6, ауд. 3-17.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте Сибирского федерального университета <http://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан «___» марта 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Карпов Игорь Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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. Зависимость прочностных характеристик от размера зерна хорошо описывается законом Холла-Петча, согласно которому при уменьшении среднего размера зерна в 3...5 раз происходит увеличение твердости материала, при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна более чем в 10 раз – 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, 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. Обработка в высокоэнергетических активаторах планетарного типа позволяет не только измельчать материал, но и активировать частицы порошков, а дополнительное плакирование частиц позволяет 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 ос-

нове и материалов с улучшенными служебными характеристиками (прочностью, коррозионной стойкостью, износостойкостью и т. д.) является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Высокоэффективные методы направленного повышения физико-механических свойств металлов и сплавов с использованием модифицирования ультра- и нанодисперсными частицами тугоплавких соединений интенсивно разрабатывались и разрабатываются в настоящее время авторами Жуковым М.Ф., Крушенко Г.Г., Черепановым А.Н., Полубояровым В.А. и другими.

Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов рассмотрены в работах Предтеченского М.Р., Сабурова В.П., Черепанова А.Н., Жукова М.Ф., Галевского Г.В., Крушенко Г.Г., Борисова В.Т., О.М. Тухто, И.Ю. Коваля, А.В. Алексеева.

Различные методы получения ультрадисперсных керамических порошков (в том числе, с использованием механохимических методик и оборудования) были исследованы в работах Аввакумова Е.Г., Корчагина М.А., Карагедова Г.Р., Ляхова Н.З., Полубоярова В.А.; методы получения ультрадисперсных керамических порошков, плакированных металлами, и их свойства – в работах В.А.Полубоярова, А.Н.Черепанова, О.П.Солоненко, М.А.Корчагина, З.А.Кортаевой.

Одним из наиболее дешевых методов получения ультрадисперсных керамических порошков является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Явление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких соединений было открыто академиком Мержановым А.Г. с соавторами в 1967 году.

Сущность процесса: в системе, состоящей из смеси порошков химических элементов, локально инициируется экзотермическая реакция синтеза. Выделившееся в результате реакции тепло благодаря теплопередаче нагревает соседние (более холодные) слои вещества, возбуждает в них реакцию и приводит к возникновению самораспространяющегося процесса.

Синтезу нанодисперсных карбидов вольфрама (WC, W_2C) посвящены работы авторов: В.В.Молчанова, О.И. Ломовского И.П. Боровинской, М.А Корчагина и др. Для синтеза смеси исходных компонентов (вольфрам+графит, вольфрам+сажа, оксид вольфрама и восстановительные компоненты) подвергают МА и далее проводят термическую обработку либо СВС. В работе М.А. Корчагина рассматривается получение карбида вольфрама WC методом СВС в режиме теплового взрыва. СВС системы ($W+C$) в режиме волнового горения из-за низкой экзотермичности реакции невозможен, даже если их подвергать МА, поэтому в данной работе для синтеза карбидов вольфрама исследовали систему ($W+Ti+C$), которая достаточно экзотермична для прохождения СВС в режиме волнового горения.

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.

Объекты исследования: нанодисперсные порошки карбидов вольфрама и титана, полученные методом СВС в сочетании с МА и модификаторы на основе этих порошков, распределенных в металлической матрице из железа, меди, никеля, хрома, циркония; модификаторы российского производства; различные марки серого чугуна СЧ-15...СЧ-30 российского и китайского производства; сталь 110Г13Л.

Методы исследования. В работе применяли следующие методы исследования: определение удельной поверхности (БЭТ) по десорбции аргона; микроструктурные исследования с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); рентгенофазовый анализ (РФА) в области $2\theta = 5...90$ град, определение области когерентного рассеяния (ОКР); определение твердости по Бринеллю,

предела прочности при растяжении, химического состава, износостойкости, коррозионной стойкости, относительного удлинения, относительного сужения.

Достоверность полученных результатов. Степень обоснованности научных положений, выводов и достоверность представленных в диссертации результатов основывается на следующем: 1) в ходе выполнения диссертационной работы был выполнен достаточный объем экспериментальных исследований, обеспечивающий достоверность результатов; 2) результаты измерения экспериментальных образцов не противоречат исследованиям других авторов; 3) в ходе исследования использовалось современное аналитическое оборудование; 4) работа прошла достаточно широкую апробацию на многочисленных конференциях, включая международные; по теме диссертации опубликовано 26 работ.

Основные положения, представленные к защите.

1. Комбинированный способ получения смеси нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана (процесс СВС в сочетании с предварительной механохимической 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, четырех 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснован выбор темы, ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Первая глава включает аналитический обзор информационных источников по темам: методы получения наночастиц, получение наночастиц методом СВС, общие представления о модифицировании металлов (теоретические основы модифицирования, типы добавок-модификаторов и их эффективность, процессы,

протекающие при модифицировании), обзор рынка модификаторов для чугунов и сталей.

Вторая глава включает описание объектов и методов исследования, реактивов, материалов и оборудования.

Третья глава посвящена исследованию процесса СВС для получения 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 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 частоте вращения барабанов 2220 об/мин. 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 1.

Таблица 1 – 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

СВС идет во всех перечисленных в таблице 1 составах. В смеси состава 1 WC не образуется. Образуются TiC , W_2C и остается немного вольфрама.

В смеси состава 2, кроме TiC , W_2C и вольфрама в небольших количествах появляется WC .

В смеси состава 3 наблюдаются TiC , W_2C и вольфрам.

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.

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 W_2C и W отсутствуют (рисунок 1).

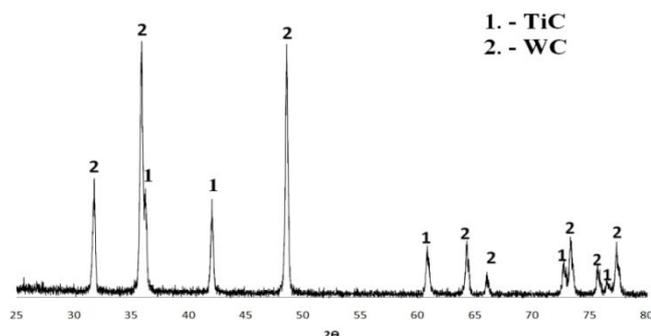


Рисунок 1. Дифрактограмма продуктов СВС (80% WC : 20% TiC, избыток сажи – в 2 раза, МА 5 минут)

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

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. Без МА смесь W–Ti–C загорелась только при соотношении WC : TiC = 50 : 50 (состав 8). После СВС в смеси остается много непрореагировавшего вольфрама, присутствуют фазы WC, W_2C . (рисунок 2).

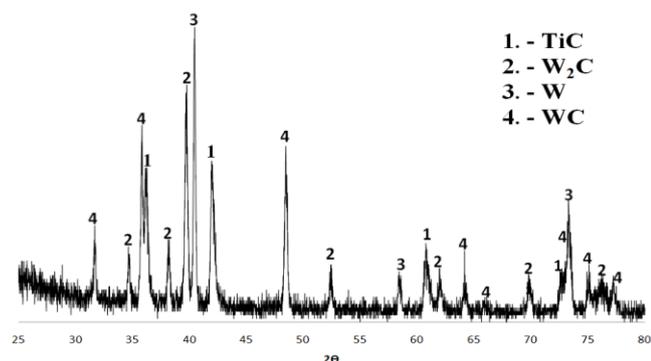


Рисунок 2. Дифрактограмма продуктов СВС (50% WC : 50% TiC, простое перемешивание, избыток сажи – в 2 раза)

В таблице 2 приведены данные по фазовому составу всех образцов после СВС.

В таблице 3 приведены данные по удельной поверхности и размерам кристаллитов. Рефлексы, на основании которых рассчитывали ОКР, град.: WC – 48, TiC – 41, W₂C – 39.

Таблица 2 – Фазовый состав образцов после СВС по результатам РФА

№ п/п	Состав, №	Состав в пересчете на карбида, %	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 3 – Размер ОКР продуктов СВС

№ п/п	Состав в пересчете на карбида, %	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	-

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, 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.

В четвертой главе приведены основные результаты экспериментальных исследований по модифицированию металлов нанодисперсными композициями на основе карбидов вольфрама и титана.

Получение композиций модификаторов.

Введенные в расплав нанодисперсные порошки (НДП) должны служить центрами зародышеобразования.

Чтобы НДП могли изменять свойства материалов, в которые их вводят необходимо, чтобы они смачивались этим материалом.

Существуют две важные модели обуславливающие эффективность смачивания НДП. Первая связана с понижением поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав под действием кривизны (размера наночастиц). Вторая связана с понижением поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав под действием электрического поля.

Причинами же возникновения поля могут являться т.н. 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. За основу была взята модель У. Тиллера, в которой анализируются особенности электрического поля, связанные со свойствами частиц. Им были получены оценки электростатического вклада для параметра смачивания подложки расплавом. При тесном контакте двух сред возникает разность потенциалов, равная разности уровней Ферми. При этом формируются два слоя электрических зарядов противоположного знака, расположенных по разным сторонам фазовой границы. Таким образом, граница раздела оказывается помещенной в некоторый эффективный конденсатор. Удельная энергия данного конденсатора рассматривалась У. Тиллером, как отрицательный вклад в поверхностное натяжение.

Для смачиваемости вводимых в материал частиц можно также покрыть их поверхность веществами, совместимыми с материалом, в который они вводятся.

Таким образом, чтобы НДП могли модифицировать материалы, в которые их вводят, они должны быть или очень малы, или должны быть заряжены, или их поверхность должна быть покрыта веществами, совместимыми с материалом, в который они вводятся.

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 получают в результате МА.

Метод МА позволяет получать керамические тугоплавкие частицы с эффективным средним размером порядка 10 нм и со значительным числом дефектов, которые приводят к заряженности частиц, что является причиной их хорошей смачиваемости жидкими металлами. Кроме того, метод МА позволяет плакировать керамические частицы любыми металлами, что дополнительно приводит к увеличению смачиваемости.

Для модифицирования сплавов в основном использовали составы с содержанием вольфрама 50...80% в пересчете на WC. Для получения модификаторов смесь карбидов вольфрама и титана далее подвергали обработке в планетарных активаторах совместно с различными металлами: железом, медью, никелем, хромом, цирконием. Время механической активации составило 1 минуту. За это время карбиды вольфрама и титана хорошо перемешиваются с металлом-протектором и плакируются им. Керамические частицы, совместно обработанные с металлами в высокоэнергонапряженных активаторах планетарно-центробежного типа при введении энергии мелющими телами в материал ≈ 100 Вт/г можно считать композиционным материалом, имеющим свойства, отличные от свойств каждой составляющей композита. Кратковременная МА позволяет получать «компо-

зиты», которые будут смачиваться расплавом, равномерно в нем перемешиваться и влиять на процессы кристаллизации расплава.

Состав и свойства порошковых модификаторов даны в таблице 4. 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 4 – 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
	Керамика (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	10,10	-	-	-	-	-	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
6			Cu	0,17	25/75	1	-	-

Модифицирование серого чугуна. Для исследования процессов модифицирования использовали синтетический чугун российского (СЧ15...СЧ30) и китайского производства, соответствующего этим маркам.

Модель литейной формы, в которой проводили модифицирование, представлена на рисунке 3. 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.

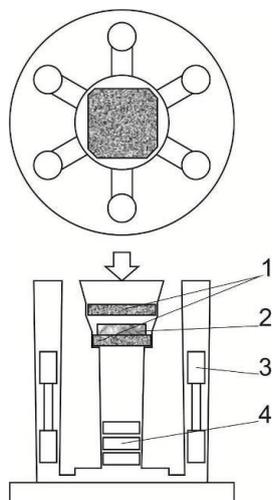


Рисунок 3. Модель литейной формы: 1 – керамические фильтры, 2 – модификатор в алюминиевой фольге, 3 – образец для физико-механических испытаний, 4 – образец для предварительных исследований и проведения химического анализа

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 СО₂ – процессу) и ПГС (песчано-глинистые):

- 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.

Предварительные эксперименты проведены на чугунах российского производства. Для того чтобы сравнить эффективность модификаторов на основе карбидов вольфрама и титана, полученного 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).

Модифицирование серого чугуна

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 СЧ20. 2) исследовать влияние концентрации этих модификаторов на служебные характеристики.

В таблице 5 приведены данные по составу, способу получения и концентрации модификаторов, а так же твердость по Бринеллю (НВ) и изменение твердости (%) образцов чугуна СЧ20.

Таблица 5 – Состав, количество модификаторов и твердость образцов чугуна

Образец чугуна	Модификатор					Свойства образцов чугуна		
	Состав	Метод получения	Состав керамической фазы	$S_{уд.}$, М ² /Г	Количество керамической фазы, %	Твердость по Бринеллю, НВ	Изменение твердости, %	
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	Контрольный (К ₁), (Алюм. фольга)		-		0	183	0	

В таблице 6 приведены данные по пределу прочности при растяжении образцов чугуна, а так же изменение предела прочности (%) относительно контрольного образца.

Таблица 6 – Предел прочности при растяжении образцов чугуна

Образец Свойства	1	2	3	4	5	6	7	8	9 (К 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 5 и 6 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%.

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 (К₂) (образец 1).

В таблице 7 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 7 – 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	$S_{уд.}, \text{м}^2/\text{Г}$	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+MA	TiCN		0,1	179	187	192	186
6	Y ₂ O ₃ +Zr	MA	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	MA	SiC	2,8	0,1	187	201	197	195

Прочностные характеристики отливок, полученных с использованием модификаторов различного типа, показаны в таблице 8.

Таблица 8 – 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 7) 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 7, 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 8). Это говорит о том, что **эффективные концентрации данных модификаторов** (керамической фазы) находятся в области ниже 0,05% для модификатора, полу-

ченного ПХ методом, и ниже 0,1% для модификаторов, полученных остальными методами (Т+МА, СВС+МА, МА).

Структурные исследования СЧ20, СЧ25. В структуре всех образцов чугуна СЧ20 (таблица 5) 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 4б), рисунок 4а – контрольный образец.

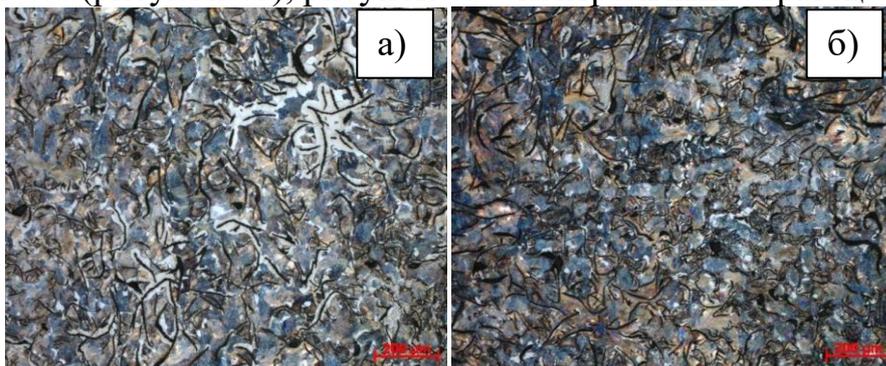


Рисунок 4. Структура образцов СЧ20, травление 5% HNO_3 в спирте: а) немодифицированный образец, б) образец, модифицированный (WC+TiC, 0,038%)

Во всех образцах СЧ25 графит имеет пластинчатую форму. Перлит и феррит присутствуют в структуре всех образцов чугуна (таблица 7), кроме образца, модифицированного ферросилицием с магнием (образец 2), который имеет структуру перлита (рисунок 5б). 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.

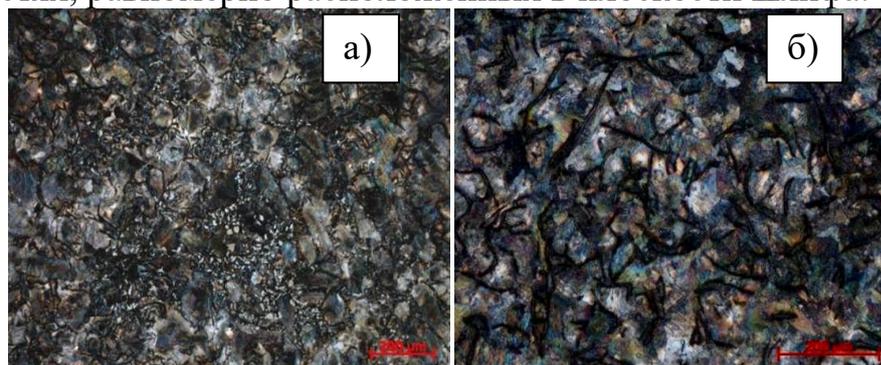


Рисунок 5. Структура образцов СЧ25, травление 5% HNO_3 в спирте: а) немодифицированный образец, б) образец, модифицированный ПФСМг-7

Исследование влияния модификаторов на износостойкость и коррозионную стойкость серого чугуна. На износостойкость и коррозионную стойкость были испытаны образцы чугуна СЧ20 (таблица 5), изготовленные с применением модификаторов, полученных комбинированным (СВС в сочетании с МА) и ПХ методами, которые показали лучшие результаты по твердости и пределу прочно-

сти 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, TiC_xN_y, SiC), концентрация керамической фазы – 0,0015%) – на 21% относительно контрольного (немодифицированного) образца.

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%.

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.

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).

Было проведено модифицирование серого чугуна с использованием литейной формы №2 (масса чугуна – 40 кг). Исследованы модификаторы состава WC : TiC = 70 : 30 с металлами-протекторами: хромом (50/50,); хромом и медью (25/25/50); концентрации модификаторов (керамической фазы) – 0,013...0,062%.

Во 2-й и 3-й образцы модификаторы были помещены в стояк формы (между двумя фильтрами), в 4-й и 5-й образцы модификаторы ввели в ковш под струю металла (количество металла в ковше такое же, как в форме ~ 40 кг). Согласно данным таблицы 9 увеличение прочности при растяжении составило от 1,1 до 18,5% (образцы 2...5), увеличение твердости по Бринеллю составило от 2,8 до 11,3 (образцы 3...5), у образца 2 твердость снизилась на 6,6% относительно контрольного образца 1.

Все модифицированные образцы данной плавки увеличили относительную износостойкость в пределах 27...36%. Относительная коррозионная стойкость

увеличилась от 6,1% до 45%, причем максимальные значения 40 и 45% получены при модифицировании в ковше (образцы 4 и 5).

Таблица 9 – Свойства образцов чугуна (форма №2, масса чугуна ~ 40 кг, ПГС)

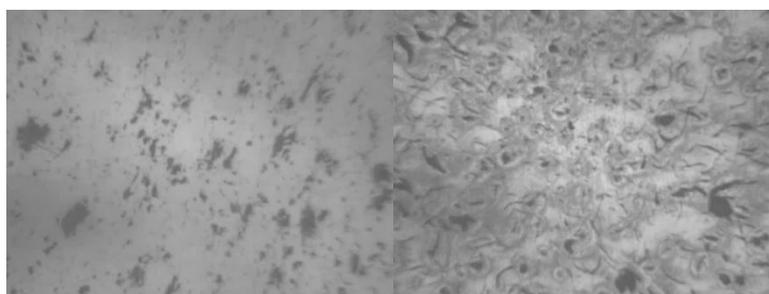
№	Прочность, МПа	Твердость, единиц НВ	Изменение прочности, %	Изменение твердости, %	Относительная износостойкость, %	Относительная коррозионная стойкость, %	Ковш, Форма	Концентрация активной фазы, %
1 (К ₃)	178	177	0	0				0
2	211	166	18,5	-6,6	в пределах 27-36	13,7	Ф	0,033
3	209	197	17,4	11,3		7,2	Ф	0,013
4	190	182	6,7	2,8		44,1	К	0,034
5	180	194	1,1	9,6		37,6	К	0,062

На рисунках 6...8 приведены микрофотографии шлифов образцов чугуна. У всех модифицированных образцов (рисунки 7, 8) наблюдается измельчение графитовых включений по сравнению с контрольным образцом 1 (рисунок 6). Образцы, модифицированные в форме (рисунок 7, образцы 2 и 3) и ковше (рисунок 8, образцы 4 и 5), отличаются распределением и формой графитовых включений.



×400

Рисунок 6. Образец 1 (контрольный)



×400

Рисунок 7. Модифицирование в форме: слева – образец 2 (WC, TiC – 0,033%); справа – образец 3 (WC, TiC – 0,013%)



×400

Рисунок 8. Модифицирование в ковше: слева – образец 4 (WC, TiC – 0,034%); справа – образец 5 (WC, TiC – 0,062%)

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 К₃ (после «старения») уменьшилась на 4,7% (образец 1) относительно контрольного (К) (табл. 10, 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 (К_{3с}) (табл. 4, 5-й столбец); изменение (увеличение) прочности в результате «старения» для этих образцов составило 15,8 и 18,3%, соответственно (табл. 10, 6-й столбец).

Таблица 10 – Влияние «естественного старения»

№	Исходные образцы		Образцы через 3,5 месяца хранения		Изменение прочности в результате «старения», %
	Предел прочности при растяжении, МПа	Изменение прочности относительно К ₃ , %	Предел прочности при растяжении, МПа	Изменение прочности относительно К _{3с} , %	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	178 (К ₃)		170 (К _{3с})		-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

Влияние концентрации модификатора на коррозионную стойкость исследовали на двух марках чугуна, аналогичных российским маркам СЧ20 и СЧ30. Использовали модель литейной формы (№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, табл. 11); при концентрации 0,01% коррозионная стойкость незначительно снизилась (на 6,2%) относительно немодифицированного образца.

Таблица 11– Влияние концентрации модификатора на коррозионную стойкость в HCl (форма №3, масса чугуна ~ 19 кг, ПГС, ХТС)

№	Марка чугуна	Модификатор	Конц. керамической фазы, %	Изменение кор. стойкости, %	Формовочная смесь
1	СЧ-20	WC:TiC = 70:30, (WC:TiC)/Cr/Cu = 25/25/50%	0,01	-6,2	ПГС
2	СЧ-20		0,025	26,8	ПГС
3	СЧ-20		0,05	25,8	ПГС
4	СЧ-30		0,06	22,7	ХТС
5	СЧ-30		0,08	34	ХТС
6	СЧ-20		0,1	36,1	ПГС
7	СЧ-20		0,2	58,8	ПГС

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, ос-

тальное – С, 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 12.

Таблица 12 – 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 , %	Фактический средний диаметр зерна, мм
1.	карбид бора ÷ медь (1:2)	0,056	630 (14,5)	8	9	0,387-0,694
2.	ферротитан ÷ медь (1:1)	0,083	590 (7,3)	12	7	1,506-2,094
3.	(смесь карбидов вольфрама и титана) ÷ медь (2:5)	0,033	650 (18,0)	14	10	0,338-0,581
4.	карбид титана ÷ медь (1:1)	0,083	600 (9,0)	10	12	2,318-3,420
5.	медь	0	550	10	16	2,325-3,168

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, обработанные модификаторами 1, 3 и 4 (на 14,5, 18,0 и 9,0%, соответственно). Кроме этого, применение модификатора 3 (смесь карбидов вольфра-

ма 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 9).

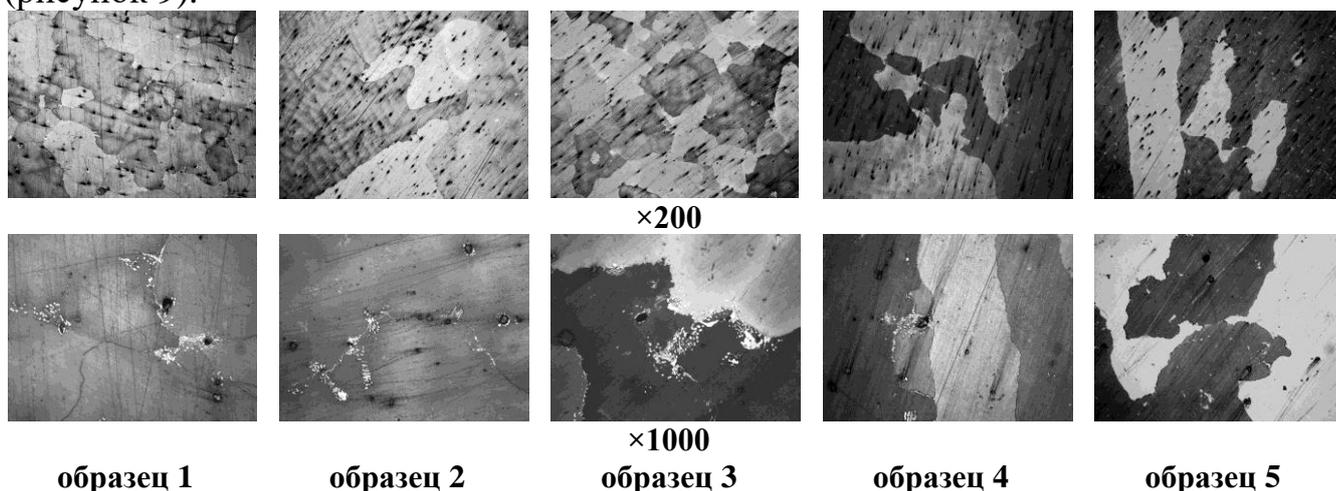


Рисунок 9. Микроструктура образцов стали 110Г13Л
(травление 4% спиртовым раствором HNO_3)

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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...СЧ30 российского и китайского производства и стали 110Г13Л;
- исследовано влияние концентрации модификаторов (керамической фазы) в пределах 0,001...0,22%;
- 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 ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Жданок, А.А. Получение WC и W₂C из смеси порошков вольфрама, титана и сажи методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Полубояров В.А., Жданок А.А., Коротаева З.А., Кузнецов В.А. // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 508.
2. Zhdanok, A.A. Investigation of SHS Process in W–Ti–C System for Production of Tungsten Carbides WC and W₂C. Application of Carbides Mixture for Cast Iron Modification / Vladimir A. Poluboyarov, Aleksandr A. Zhdanok, Zoya A. Korotaeva and Victor A. Kuznetsov. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2014. – № 7. – p. 579-586.
3. Жданок, А.А. Внутриформенное модифицирование чугунов. Исследование влияния модификаторов на основе карбида кремния на процессы кристаллизации серого чугуна. СООБЩЕНИЕ 1. / Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А., Кузнецов В.А., Степанова Н.В. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2014. № 6. С. 20-24.
4. Жданок, А.А. Внутриформенное модифицирование чугунов. Исследование влияния модификаторов, полученных плазмохимическим и СВЧ методами, на эксплуатационные характеристики серого чугуна. СООБЩЕНИЕ 2 / Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А., Куз-

нецов В.А., Самохин А.В. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. № 8. С. 561-566.

5. Жданок, А.А. Внутриформенное модифицирование чугунов. Влияние состава и концентрации наноразмерных модификаторов на эксплуатационные характеристики серого чугуна. СООБЩЕНИЕ 3. / Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А., Кузнецов В.А., Самохин А.В. // Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия. 2015. Т. 58. № 10. С. 728-734.

6. Zhdanok, A.A. Nanodisperse Hadfield (110G13L) Steel Modification / Vladimir A. Poluboyarov, Zoya A. Korotaeva, Alexander A. Zhdanok and Victor A. Kuznetsov. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2016. 9(1). p. 117-125.

7. Жданок, А.А. Нанодисперсное модифицирование стали 110Г13Л / Полубояров В.А., Ляхов Н.З., Коротаева З.А., Жданок А.А., Кузнецов В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 2. С. 187-191.

8. Жданок, А.А. Модифицирование чугуна составами на основе нанодисперсных порошков карбидов W и Ti. (Modification of grey cast iron by compositions based on nano-disperse powders of tungsten and titanium carbides) / Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А., Горбунов Ф.К. // Металлургия машиностроения. 2017. №3. С 2-6.

Публикации в других изданиях

9. Изменения структуры и свойств сплавов при их модификации карбид-кремниевыми нанопорошками / В.А.Полубояров, З.А.Коротаева, А.Н.Черепанов, А.А.Жданок, В.А.Кузнецов, Н.В.Степанова, LI Jian-wei, CHEN Mei-ling, GAO Hong // VI международный конгресс «Цветные металлы», 2011. Ответственные редакторы: чл.-корр. РАН Г.Л. Пашков, проф. П.В. Поляков 7-9 сентября 2011, Россия, Красноярск, с. 719-729.

10. Влияние модификации чугунов карбид-кремниевыми нанопорошками на их структуру и свойства / В.А.Полубояров, З.А.Коротаева, А.Н.Черепанов, А.А.Жданок, В.А.Кузнецов, Н.В.Степанова, LI Jian-wei, CHEN Mei-ling, GAO Hong // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты. 10-12 октября 2012, с. 141-159, г Новокузнецк.

11. О кристаллизации сплавов системы Cu–Ni–Mn / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.Н. Черепанов, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов, Н.В. Степанова, LI Jian-wei, CHEN Mei-ling, GAO Hong // Сборник докладов 4-го международного конгресса «Цветные металлы», 2012 г., с. 729.

12. Получение нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов // «Актуальные проблемы естественных и математических наук»: материалы международной заочной научно-практической конференции. (04 марта 2013 г.) — Новосибирск: Изд. «СибАК», 2013. — 118 с.

13. Влияние модификаторов на основе карбида кремния на процессы кристаллизации чугуна при внутриформенном модифицировании / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов, А.А. Батаев, Н.В. Степанова // Технология упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: В 2-х ч. Часть 1: Материалы 15-й Международной научно-практической конференции. – СПб – Изд-во Политехн. ун-та – 2013. – С. 295-300.

14. Влияние модификаторов, полученных плазмохимическим и СВЧ методами, на эксплуатационные характеристики серого чугуна при внутриформенном модифицировании / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов, Ю.В. Цветков, А.В. Самохин, А.А. Батаев, Н.В. Степанова // Технология упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: В 2-х ч. Часть 1: Материалы 15-й Международной научно-практической конференции. – СПб – Изд-во Политехн. ун-та – 2013. – С. 301-306.

15. Влияние состава и концентрации наноразмерных модификаторов на эксплуатационные характеристики серого чугуна при внутриформенном модифицировании / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов, Ю.В. Цветков, А.В. Самохин, А.А. Батаев, Н.В. Степанова // Технология упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: В 2-х

- ч. Часть 1: Материалы 15-й Международной научно-практической конференции. – СПб – Изд-во Политехн. ун-та – 2013. – С. 358-365.
16. Zhdanok A.A., Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A. Influence of mechanical treatment on production of tungsten carbides WC and W₂C in the system W-Ti-C by the method of self-propagating high-temperature synthesis // The Book of Abstracts of the IV International Conference Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies , 25-28 June 2013, Novosibirsk, Russia. - Novosibirsk: NSU Publishing center, 2013. - P. 225.
17. Возможности механохимии. Исследование процесса СВС в системе W–Ti–C для получения карбидов вольфрама WC и W₂C / В.А. Полубояров, А.А. Жданок, З.А. Коротаева, В.А. Кузнецов // Сборник докладов 5-го международного конгресса «Цветные металлы», Россия, Красноярск, 2013. с. 357-361.
18. Внутриформенное 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 5-го международного конгресса «Цветные металлы», Россия, Красноярск, 2013. с. 481-486.
19. Внутриформенное 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 5-го международного конгресса «Цветные металлы», Россия, Красноярск, 2013. с. 486-490.
20. Внутриформенное 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 5-го международного конгресса «Цветные металлы», Россия, Красноярск, 2013. с. 490-495.
21. Промышленное исследование влияния нанопорошковых инокуляторов на механические свойства чугунных и стальных отливок / В.А. Полубояров, А.Н. Черепанов, З.А. Коротаева, И.А. Паули, А.А. Жданок // В сборнике: Физико-химические аспекты получения материалов из природного и техногенного сырья отв. ред. С. А. Шахов, Новосибирск, 2014. с. 21-29.
22. Полубояров В.А., Мали В.И., Коротаева З.А., Жданок А.А., Паули И.А., Степанова Н.В. Патент РФ № 2508249 «Способ получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана методом СВС». БИ № 6, 27.02.14.
23. Модифицирование стали 110Г13Л. / В.А. Полубояров, Н.З. Ляхов, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов // Сборник докладов седьмого международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск, 2015. С. 398-399.
24. Модифицирование стали 110Г13Л / В.А. Полубояров, Н.З. Ляхов, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов : тез. докл. 2 Всерос. конф. (с междунар. участием), Новосибирск, 25-28 окт. 2015 г. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. С. 76.
25. Сравнение эффективности мельниц при механической активации порошка титана / В.А. Полубояров., О.П. Солоненко, А.Е. Чесноков // Сборник тезисов докладов восьмого международного конгресса «Цветные металлы и минералы», Красноярск, 2016. С. 494.
26. Модифицирование серого чугуна составами на основе нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана / Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А. // Сборник тезисов докладов восьмого международного конгресса Цветные металлы и минералы. Сентябрь 13-16, Красноярск, 2016. С. 248.