

На правах рукописи



Кузнецов Виктор Анатольевич

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА ЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЧЕРНЫХ И
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

05.16.06 – Порошковая металлургия
и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН» и
Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего
профессионального образования «Новосибирский государственный технический
университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Полубояров Владимир Александрович

Официальные оппоненты: **Марусин Владлен Васильевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича», лаборатория Термомеханики и
прочности новых материалов, главный научный сотрудник

Лямкин Алексей Иванович
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Сибирский федеральный университет»,
кафедра «Приборостроение и нанoeлектроника», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк.

Защита состоится 20 декабря 2013 года в 16-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.099.19 при ФГАОУ ВПО «Сибирский феде-
ральный университет» по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26, ауд. УЛК 115.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Сибирский федераль-
ный университет».

Автореферат разослан «19» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Редькин Виктор Ефимович

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В связи с необходимостью решения проблем, связанных с повышением качества литого металла, вопросам модифицирования в последнее время уделяется повышенное внимание. Применение модификаторов необходимо для регулирования процессов кристаллизации расплава. Практическое использование модифицирования неразрывно связано с решением таких задач, как получение и исследование модификаторов, их компактирование, введение в расплав.

Одним из методов получения ультрадисперсных керамических порошков является плазмохимический метод. Введение этих частиц в материалы для изменения их свойств часто требует дополнительной активации поверхности. Кроме того, для получения ультрадисперсных частиц используется метод механохимической обработки (МО). Применение механохимических реакторов, разработанных в середине 80-х годов в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, позволяет достигать ускорения шаров до уровня 100g и передавать через них в вещество энергию с мощностью до 100 Вт/г. Обработка в высокоэнергетических активаторах планетарно и виброцентробежного типа позволяет не только измельчать материал, но и активировать частицы порошков. Дополнительное плакирование частиц металлами позволяет получать модификаторы, хорошо смачиваемые расплавом, а, следовательно, равномерно и быстро распределяемые в объеме металла. Анализ литературных данных и результатов собственных исследований свидетельствует о том, что метод обработки, основанный на использовании новых механохимических реакторов, является перспективным для реализации высокоэффективных и экологически чистых технологий создания модификаторов для черной и цветной металлургии. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), особенно комбинированный с методом МО, также перспективен для получения нанодисперсных частиц и модификаторов на их основе.

Выяснение влияния ультрадисперсных порошков тугоплавких материалов, полученных различными методами, на процессы кристаллизации расплава, повышение качества литого металла и получение стабильных результатов представляет собой актуальную научную и прикладную задачу.

Цель работы. Целью данной работы является повышение качества литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов в результате воздействия ультрадисперсных частиц тугоплавких керамических материалов, полученных различными методами, на процессы кристаллизации расплавов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи: - исследование порошков тугоплавких материалов, полученных различными методами (термическим (углетермическим)), плазмохимическим, СВС, механохимическим и комбинированными с использованием вышеуказанных методов); - получение и исследование порошковых композиций модификаторов на основе ультрадисперсных порошков тугоплавких материалов; - получение и исследование компактированных модификаторов; - отработка технологии внутриформенного модифицирования чугунов (исследование способов введения модификаторов в расплав; получение образцов металлов и сплавов; исследование концентрации, состава модификаторов, условий их гомогенизации для эффективного воздействия на расплав; исследование структуры и физико-механических свойств металлов и сплавов; оценка эффективности модификаторов на основе ультрадисперсных частиц тугоплавких керамических материалов при внутриформенном модифицировании чугунов); - опробование модифицирующей способности ультрадисперсных частиц тугоплавких керамических материалов в промышленных условиях при получении черных и цветных металлов и сплавов; - изготовление готовых модифицированных изделий и тестирование их в реальных условиях эксплуатации.

Основные положения, представленные к защите: - комплекс технических и технологических решений, обеспечивающих создание новой технологии внутриформенного модифицирования чугунов; - способы получения компактированных модификаторов для внутриформенного модифицирования; - способы улучшения служебных характеристик черных и цветных металлов и сплавов с использованием ультрадисперсных частиц тугоплавких керамических материалов, полученных различными методами (экспериментальные и опытно-промышленные иссле-

дования, испытания готовых изделий в реальных условиях эксплуатации у потенциальных заказчиков).

Научная новизна работы.

1. Впервые проведены комплексные исследования по внутриформенному модифицированию чугунов модификаторами на основе ультрадисперсных частиц тугоплавких материалов, полученных термическим (углетермическим), плазмохимическим, СВЧ, механохимическим и комбинированными способами с использованием вышеназванных методов.

2. Выполнено сравнение механических характеристик чугунов, модифицированных ультрадисперсными частицами тугоплавких материалов, полученных с использованием вышеназванных методов, а также обработанных различными модификаторами российского производства.

3. Разработаны методы компактирования модификаторов и определены оптимальные условия получения модификаторов, эффективно воздействующих на процессы кристаллизации расплава чугуна в форме.

4. Предложен метод ввода модификаторов при внутриформенном модифицировании, усовершенствована конструкция литейной формы.

5. Установлены оптимальные соотношения технологических параметров получения образцов чугуна при внутриформенном модифицировании.

6. Проведены экспериментальные и опытно-промышленные исследования процессов модифицирования черных (различные марки чугунов, сталей) и цветных (на основе алюминия и меди) металлов и сплавов с использованием ультрадисперсных частиц тугоплавких керамических материалов, полученных различными методами.

7. Получены готовые изделия (маслоты, вкладыши для дробильного оборудования, втулки к опорным каткам к тракторам Т-35 и Т-50, втулки к роликам угольного конвейера, опорные втулки редуктора, опорные втулки для экскаватора ЭКГ-8) и проведены испытания изделий в реальных условиях эксплуатации у потенциальных заказчиков.

Практическая значимость работы.

1. Разработана методика внутриформенного модифицирования чугуна ультрадисперсными частицами тугоплавких материалов, реализация которой обеспечивает получение стабильных результатов и приводит к улучшению служебных характеристик материалов. Применение экспериментально обоснованных технических решений приводит к увеличению предела прочности чугуна на растяжение до 20%, твердости по Бринеллю до 50%, износостойкости до 69%, коррозионной стойкости до 28%.

2. Разработана методика ввода модификатора в расплав чугуна при внутриформенном модифицировании.

3. Разработана методика компактирования модификаторов с использованием пластичной связки – порошка меди и органических связок на основе метил- и карбоксиметилцеллюлозы. Получены таблетки модификаторов диаметром 0,8...25 мм с прочностью на сжатие 0,3...500 МПа.

4. Разработанные методики готовы для проведения ОКР с целью дальнейшей организации производства.

5. Исследованные модификаторы (карбонитрид титана в медно-стальной матрице, полученный термическим методом; (α -Fe, TiC_xN_y , SiC), полученный плазмохимическим методом; смесь карбидов титана и вольфрама, полученная методом СВЧ, и некоторые составы, полученные механохимическим и комбинированными методами) могут быть рекомендованы для применения.

6. Получены готовые изделия с улучшенными служебными характеристиками, снижена стоимость изделий, увеличен срок их службы.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, наиболее полно проявился в исследованиях, посвященных отработке металлургических процессов получения расплавов металлов, отработке эффективных методик модифицирования, анализу полученных образцов, в изготовлении различных промышленных изделий из модифицированных металлов и сплавов и тестировании полученных изделий на предприятиях потенциальных заказчиков, то есть в разработке методологии проведения экспериментов и анализе их результатов, а также в оформлении рукописей печатных работ.

Апробация работы. 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.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных, все-союзных, всероссийских и отраслевых научно-технических совещаниях, конференциях, симпозиумах и семинарах.

Опытные плавки и испытания изделий из модифицированных металлов и сплавов проводились на многих предприятиях России: ООО «Центролит-С», Оренбургском заводе ОЭРЗ, Новосибирском электровозоремонтном заводе (НЭРЗ), Томском заводе «Сибэлектромотор», ООО «Сиб-ДробСнаб» (г. Новосибирск), ООО ГК «Майская» (г. Магадан), ООО «Сибирская машиностроительная компания» (г. Новосибирск), ООО «СМК» (г. Томск), ООО «Сорский ГОК» (г. Абакан), ООО «Ферромолибденовый комбинат» (г. Абакан).

Достоверность полученных результатов. В ходе выполнения диссертационной работы был выполнен достаточный объем экспериментальных исследований, обеспечивающий достоверность результатов. Экспериментальные результаты имеют удовлетворительную сходимость с теоретическими данными, не противоречат исследованиям других авторов. В ходе исследования использовалось современное аналитическое оборудование.

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 15 печатных работах, в том числе в 4 научных статьях, рекомендованных ВАК, в 10 сборниках докладов на всесоюзных, всероссийских и международных конференциях, в 1 сборнике статей.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка используемых источников и приложений. Материал работы изложен на 186 страницах, включая 56 рисунков, 31 таблицу и Приложения.

2 ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

1 глава включает аналитический обзор информационных источников по темам: теоретические исследования основ модифицирования; типы добавок-модификаторов и их эффективность; методы получения наночастиц; исследование процессов, происходящих в твердых телах в результате механических воздействий; описание процессов зарождения твердой фазы в расплаве, модифицированном ультрадисперсными частицами тугоплавких соединений.

2 глава – экспериментальная, включает описание реактивов, материалов, оборудования, методов исследования, исследования порошков тугоплавких материалов, способов компактирования композитов-модификаторов, исследования процессов модифицирования на модельных системах (модифицирование чугунов в литейных формах), опытно-промышленные исследования влияния ультрадисперсных порошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов, оценку экономической эффективности при использовании некоторых рассмотренных модификаторов.

Заключение содержит выводы по результатам экспериментальных работ.

Список использованных источников включает 215 наименований.

Приложения включают 3 наименования.

2.1 Объекты исследования. Ультрадисперсные порошки тугоплавких соединений (карбиды, бориды, нитриды, карбонитриды, оксиды металлов, титаномагнетит), полученные термическим, плазмохимическим, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), механохимическими методами, отходы металлургических производств ККС и ПУД (ККС, %: SiC – 65±1; C_{сумм.} – 26±2; SiO₂ – 6-7, S_{уд.} = 1,68 м²/г; ПУД – продукт улавливания дисперсный (отход дробления ферросилиция), S_{уд.} = 0,34 м²/г), модификаторы на основе этих порошков, распределен-

ных в металлической матрице из железа и других металлов (меди, кобальта, никеля, хрома, циркония), различные марки чугунов и сталей, алюминий и алюминиевые сплавы, медь. Для сравнения были исследованы модификаторы российского производства: ферросилиций с барием, ферросилиций с РЗМ, ПФСМг-7, БСК-2-УС и другие.

2.2 Оборудование. В работе использовали следующее оборудование: АГО-2 – активатор планетарно центробежного типа, 2 барабана объемом по 150 см³; АГО-3 – активатор планетарно центробежного типа, 3 барабана объемом по 3 л; анализатор удельной поверхности и пористости Micromeritics TriStar 3000; гидравлический пресс (Сорокин 7.50); ДРОН-3М и ДРОН-4 – (дифрактометры) для рентгенофазового анализа (РФА) с использованием монохроматизированного Си или Со-излучения с длиной волны $\lambda=1,54$ и 1,78 нм, соответственно; индукционная печь ОКБ-281, емкость тигля 750 кг; а также индукционные печи на 150, 250 кг; литейный ковш; литейные формы различной конструкции; машина трения ИИ 5018 («Точприбор», Россия); микроскопы (Neophot-21; микроскоп ТМ 1000 (Hitachi), Япония; оптический микроскоп Carl Zeiss AxioObserver A1m («Carl Zeiss», Германия); микротвердомер для проведения испытаний по Виккерсу Model 402MVD производства Wolpert Group; электронные микроскопы JEM 200 и JSM-35CF); оборудование для проведения промышленных плавок; оптический эмиссионный спектрометр «ARL 3460 Quantris» («Thermo Electron SA», Швейцария); пресс-формы различного диаметра; приборы для испытания металлов на твердость (ТШ-2 с нагрузкой 3000 кг); различные прессы для изготовления образцов и исследования прочности; рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA («Thermo Electron SA», Швейцария); РЭМ – растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO50 XVP («Carl Zeiss», Германия); система универсальная сервогидравлическая, тип Instron 300DX («Instron», Англия); станок для грубой резки металлов и керамик «Discotom-65» («Struers A/S»); сушильные шкафы разных марок $t = 50...350^{\circ}\text{C}$; установка для проведения СВС; формы жидкостекольные из кварцевого песка (по CO_2 – процессу) и из ПГС (песчано-глинистой смеси); шлифовально-полировальная машина Neris с абразивными шкурками 100, 500 и 1200.

2.3 Методы исследования. В работе применяли следующие методы исследования: определение удельной поверхности (ВЕТ) по десорбции аргона; микроструктурные исследования с применением сканирующей электронной микроскопии (SEM) и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ); РФА – рентгенофазовый анализ в области $2\theta = 5...90$ град; ОКР (РФА); определение микротвердости; относительного удлинения; предела прочности на растяжение; прочности на сжатие, твердости; химического состава; износостойкости; коррозионной стойкости. Образцы металлов для проведения микроструктурных исследований обрезали на станке для грубой резки металлов и керамик «Discotom-65» производства «Struers A/S». В итоге были получены шайбы стандартного размера диаметром 40 мм. Шлифовка и полировка образцов проведена на автоматическом полировальном станке LaboPol-5 производства «Struers A/S». Микроструктурные исследования (в соответствии с ГОСТ 3443-87) проведены на оптическом микроскопе Carl Zeiss AxioObserver A1m производства «Carl Zeiss».

2.4 Экспериментальная часть. Влияние ультрадисперсных порошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов

2.4.1 Исследование порошков тугоплавких материалов и композитов-модификаторов

В рамках Госконтракта № 16.513.11.3131 были получены модификаторы различными методами: термическим (углетермическим), плазмохимическим, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), механохимическим и методами, комбинируемыми с механохимическим.

Модификаторы термическим методом (Т) получали в полупромышленных масштабах в условиях ООО «Центролит-С» (г. Новосибирск). Модификаторы методами СВС, механохимическим (методом механохимической обработки, МХ) и комбинированным были получены в лабораторных условиях в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск). Модификаторы плазмохимическим методом (ПХ) были получены в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН, г. Москва). Все модификаторы были предоставлены ООО «Центролит-С» для получения отливок из черных и цветных металлов и проведения исследования процессов модифицирования. Исследо-

вания физико-механических свойств, структурные исследования модификаторов и отливок при помощи методов оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии проведены на кафедре «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета (НГТУ).

Модификаторы, полученные термическим (Т) методом. Модификатор, состоящий из карбонитрида титана в медно-стальной матрице (TiCN-Cu-Fe), получен механическим смешиванием компонентов с последующим нагреванием шихты в течение 1,5...2 часов при температуре 1200°C, в процессе нагрева смесь продували азотом для удаления оксидов углерода и для образования нитрида титана. Готовый модификатор представлял собой спёк в виде кусков и порошка. Для проведения модифицирования в форме порошок и куски подвергались дополнительной обработке в планетарно центробежных мельницах с металлами-протекторами никелем или цирконием. Условия МО и свойства модификаторов даны в таблице 1.

Таблица 1 – Условия МО и свойства модификаторов, полученных термическим методом

№	Модификатор	$\tau_{\text{акт}}$, мин (АГО-2)	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г
1	TiCN-Cu-Fe	0	0,88
2		1	1,65
3		2	0,19
4		3	0,37

Модификаторы, полученные плазмохимическим (ПХ) методом. Модификаторы в железной матрице состава (α -Fe, TiC_xN_y, SiC) были получены из природного сырья – титаномагнетита взаимодействием порошка титаномагнетита с метаном в потоке водородно-азотной плазмы. Продукты реакции представляли собой порошки с удельной поверхностью 1,6...20 м²/г. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) продукты состояли преимущественно из частиц с размерами 30...70 нм (Рисунок 1).

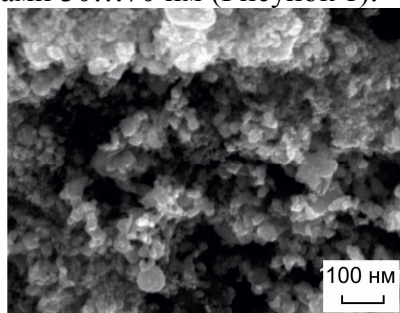


Рисунок 1– РЭМ-изображение порошка (α -Fe, TiC_xN_y, SiC), полученного ПХ методом
Свойства модификаторов, полученных плазмохимическим методом даны в таблице 2.

Таблица 2 – Состав и свойства модификаторов, полученных плазмохимическим методом

№	Состав			$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	Размер частиц, нм
	Керамика (К)	Металл (Ме)	К/Ме, г		
1	TiC _x N _y , SiC	Fe	10/90	1,64	30...70
2		Fe	10/90	2,12	
3		Fe	5/95	20,19	
4		Fe	5/95	4,96	
5		Fe	16/80	5,07	

Модификаторы, полученные методом СВС. Для получения карбидов вольфрама WC, W₂C был впервые использован метод СВС карбида титана в смеси вольфрам-титан-углерод. За счет экзотермической реакции синтеза карбида титана температура становится достаточной для образования карбидов вольфрама. Процесс проводили при различных количествах вольфрама и сажи. Были исследованы составы с разным соотношением компонентов, которые содержали стехиометрическое количество углерода, необходимое для образования WC и TiC, и избыточное – в 2 и 2,5 раза. В пересчете на карбиды составы композитов были следующие: 20...70% WC ÷

80...30% TiC; некоторые составы содержали 10% кобальта. В таблице 3 приведены составы, данные по удельной поверхности и ОКР для продуктов СВС: WC, W₂C, TiC и максимумы пиков, на основании которых рассчитывали ОКР.

Таблица 3 – Размер кристаллитов продуктов СВС

№	Состав	Количество сажи	Время МО до СВС, мин	ОКР по W ₂ C (2θ =39 град.), нм	ОКР по TiC (2θ =41,85 град.), нм	ОКР по WC (2θ =35, 48 град.), нм	S _{уд} , м ² /г, 1 минута МО после СВС
1	20% WC÷80% TiC	стехиометрия	1	30,16	32,72	-	-
2	40% WC÷60% TiC	стехиометрия	1	36,69	38,65	-	-
3	60% WC÷40% TiC	стехиометрия	1	31,24	32,68	-	-
4	60% WC÷40% TiC	стехиометрия	2	26,39	29,34	29,05	-
5	60% WC÷40% TiC	стехиометрия	3	26,39	25,02	25,62	-
6	70% WC÷30% TiC	избыток в 2 раза	1	28,16	28,37	33,52	6,12
7	75% WC÷25% TiC	избыток в 2 раза	1	-	34,03	34,85	-
8	80% WC÷20% TiC	избыток в 2 раза	5	-	28,35	33,50	18,45
9	Ti + C (СВС)→(TiC)	стехиометрия	1	-	35,42	-	9,59

Для модифицирования сплавов в основном использовали составы с содержанием вольфрама 70...80% в пересчете на WC. Для получения модификаторов карбид титана или смесь карбидов вольфрама и титана далее подвергали обработке в планетарных активаторах совместно с различными металлами (Cr, Ni, Fe, Zr). Размер частиц смеси карбидов титана и вольфрама, полученных методом СВС, на основании данных РЭМ составляет менее 100 нм (Рисунок 2).

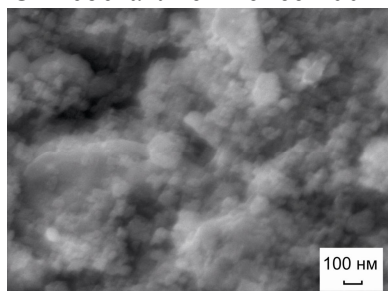


Рисунок 2 – РЭМ-изображение образца, полученного методом СВС (смесь карбидов вольфрама и титана 30% TiC / 70% WC)

Модификаторы, полученные механохимическим (МХ) методом. Были исследованы порошковые композиции различных тугоплавких соединений (SiC, TiC, TiCN, TiN, карбиды вольфрама, оксиды алюминия и иттрия, отходы металлургических производств) с железом и другими металлами (медью, никелем, хромом, цирконием). Для исследования процессов модифицирования в данной работе рассмотрены лишь некоторые. Порошковые композиты различных керамических материалов с металлами получали совместной обработкой в планетарных мельницах АГО-2 или АГО-3. У полученных композитов измеряли удельную поверхность и оценивали размер полученных частиц порошка. Были исследованы составы с разным соотношением керамика-плакирующий металл (1:1, 9:1, 1:4). Для исследования процессов модифицирования, как правило, использовались композиты с наибольшей удельной поверхностью. Была также исследована возможность диспергирования известных марок модификаторов различного действия. В результате МО практически все модификаторы (российского производства) при правильном подборе плакирующего металла удалось измельчить, исключение составляют модификаторы, содержащие большое количество дисперсного углерода, например, МКкск 19. Некоторые из модифицированных марок в дальнейшем были опробованы. Были получены композиты на основе FeSi и промышленных отходов с использованием механохимического метода. При правильном подборе условий МО и отношения керамика÷металл можно значительно увеличить удельную поверхность композитов. Минимальный размер частиц по данным удельной поверхности получен для следующих композитов: (SiC+Cr) – 174 нм, (SiC+Cu) – 159 нм, (SiC+Ni) – 110 нм, (Y₂O₃+Cu) – 290 нм, (Y₂O₃+Ni) – 284 нм, (FeSi+Cr) – 283 нм, (TiC+Cr) – 139 нм, (TiC+W₂C, WC с Cr, Ni, Fe, Zr) –

49...105 нм. Некоторые составы также были исследованы для процессов модифицирования. Составы и свойства композитов, полученных механохимическим, СВС и комбинированным методами, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Состав, условия получения и свойства композитов

Композит			МО, мин	S _{уд.} , м ² /г	Средний размер частиц (рас- считанный по данным удельной поверхности), нм
Керамика (К)	Металл (Ме)	Отношение К ÷ Ме			
SiC	Cr	9÷1	3	5,99	277
	Cu		3	6,84	232
	Ni		1	6,01	264
SiC	Cr	1÷4	3	2,57	365
	Cu		1	0,86	897
	Fe		3	3,40	254
	Ni		3	2,18	354
SiC	Cr	1÷1	3	6,64	174
	Cu		3	6,24	159
	Fe		3	6,06	178
	Ni		3	8,99	110
	Zr		2	3,42	339
Y ₂ O ₃	Cr	1÷1	0,5	3,00	332
	Cu		0,5	3,01	290
	Fe		1	1,44	655
	Ni		1	3,08	284
	Zr		0,5	2,75	364
FeSi	Ni	1÷1	2	2,63	324
	Cr		1	3,42	283
	Zr		1	2,97	328
FeSi+SiC	-	-	3	7,53	189
	Cu	4÷4÷2	2	5,63	207
	Cu	2,5÷2,5÷5	2	6,00	152
	Cr	2,5÷2,5÷5	3	3,29	320
	Zr	2,5÷2,5÷5	2	3,06	346
Карбид титана (CBC)	Cr	1÷1	2	7,11	139
Смесь карбидов вольфрама и титана (CBC)	-		1	10,10	44
	Cr	1÷1	1	11,71	49
	Ni		1	8,99	59
	Fe		1	10,08	55
	Zr		1	5,48	105

2.4.2 Исследование способов компактирования композитов-модификаторов

В последние годы возрос интерес к гранульным технологиям – эффективному направлению литейного производства. Физико-технологические аспекты гранульных технологий и материалов рассмотрены в работах С. С. Затуловского с коллегами. Известны различные способы брикетирования модификаторов (в полиэтиленовый пакет, фольгу, проволоку). В последнее время наметилась тенденция применения модификаторов, выполненных в виде брикетов, полученных путем прессования высокодисперсных материалов с применением связующего. Проведя анализ методов введения модификаторов в расплав, можно сделать вывод, что оптимальными методами при применении брикет-модификаторов являются введение в ковш и в литейную форму.

В результате экспериментов из порошковых композитов методом статического прессования было отработано три варианта компактирования модификаторов с использованием «связующего» материала. В первом варианте в качестве «связующего» материала был использован порошок меди, во втором – органические связки (метилцеллюлоза (МЦ) или карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)), в третьем варианте связки не использовали. Были получены таблетки диаметром 0,8...25 мм и прочностью на сжатие 0,3...500 МПа в зависимости от давления прессования, состава и

прессуемости материала. Внешний вид компактированных модификаторов (таблеток) показан на рисунке 3.

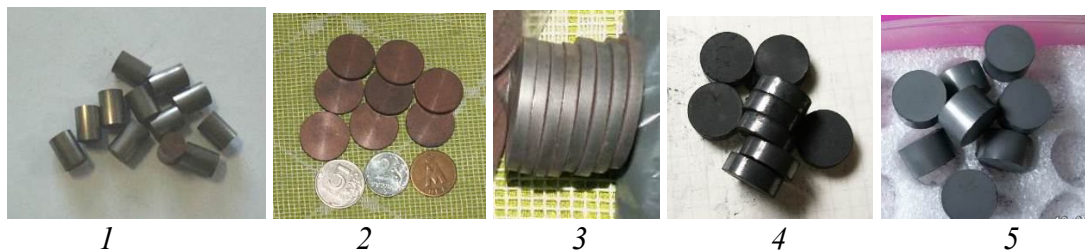


Рисунок 3 – Компактированные модификаторы диаметром от 0,8 до 25 мм
(1, 2 – с медью, 3 – с МЦ, 4, 5 – без добавок)

2.5 Исследование процессов модифицирования на модельных системах (модифицирование в формах)

2.5.1 Методики, инструменты и аппаратная часть

Состав материала для изготовления литейных форм: жидко-стеклянная смесь, сухая песчано-глинистая смесь. Формы из сухой песчано-глинистой смеси (ПГС) характеризуются низкой теплопроводностью, в результате чего кристаллизация в них происходит медленнее, чем, например, в песчано-жидкостеклянных формах. С целью исключения возможности всплытия модификатора во время заливки жидкого металла была изменена конструкция литейной формы (Рисунок 4а). Для этого в верхней части стояка устанавливали два керамических фильтра, между которыми помещали модификатор, завернутый в алюминиевую фольгу. Кроме того, такая схема расположения модификатора способствует равномерному распределению частиц во всем объеме жидкого металла. Количество расплавленного металла в ковше должно быть не менее 350 кг, чтобы не происходило быстрого охлаждения. Это позволяло заливать несколько форм (до десяти) с модификаторами и контрольную форму без модификатора. Время общей разливки по формам не превышало 15 минут.

Литейная форма представляет собой систему, состоящую из литниковой чаши, центрального стояка и расположенных вокруг него шести цилиндров длиной 300 мм и диаметром 40 мм (Рисунок 4а). Между литниковой чашей и стояком располагаются два керамических фильтра с брикетом того или иного модификатора. Заливаемый металл поступает в цилиндрические заготовки снизу вверх. Экспериментами было показано, что модификатор не задерживается между фильтрами и равномерно распределяется по всему объему литейной формы.

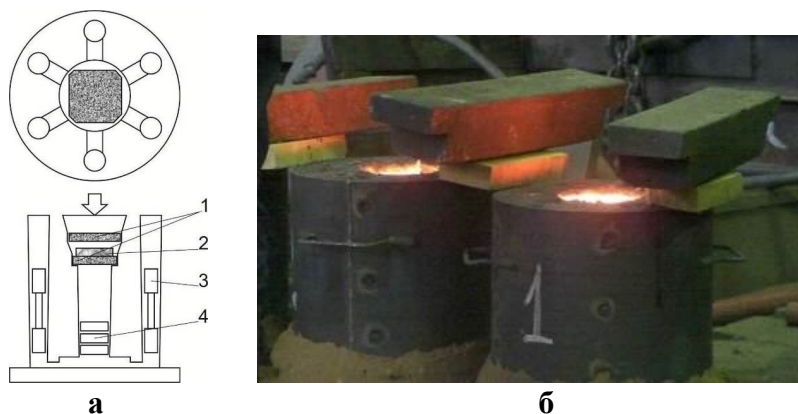


Рисунок 4 – Схема литейной формы (а) и внешний вид форм с грузами (б):

1 – керамические фильтры, 2 – модификатор в алюминиевой фольге, 3 – место вырезки образцов для определения механических свойств, 4 – место вырезки образцов для определения химического состава материала, микроструктурных и диаметрических исследований

В ходе проведения экспериментов было принято решение использовать возврат собственного производства в количествах, не превышающих 30% от общего количества чугуна, чтобы выявить влияние модификаторов на процессы кристаллизации. Для исследований процессов модифицирования производилась выплавка синтетического серого чугуна марок *СЧ12-СЧ25*. Количество используемого модификатора производилось из расчета на 20 кг расплава при концентрации

тугоплавких частиц 0,0015...0,1% в составе образцов. Заливка производилась при температуре 1350...1380°C.

2.5.2 Модифицирование чугуна СЧ-12. Исследование влияния различных модификаторов и способов их компактирования на структуру и механические свойства (Заливка 1)

Данные по составу и концентрации модификаторов, средние значения предела прочности на растяжение образцов чугуна приведены в таблице 5. Модификаторы состава карбид кремния с металлами протекторами цирконием или хромом получены механохимическим методом (образцы с 1 по 6). Были исследованы компактированные модификаторы (медь и метилцеллюлоза в качестве связующего) и модификаторы в виде порошков. Модификатор TiCN-Cu-Fe (образец 9) получен термическим (Т) методом. Для сравнения были исследованы модификаторы российского производства «НПП-технологии» (образцы 7, 8 – ферросилиций с барием и PЗМ, соответственно). Контрольный 10 (К1) образец – без модификатора.

Существенного влияния модификаторов на прочность чугуна СЧ-12 не обнаружено.

Таблица 5 – Состав, количество модификаторов и предел прочности на растяжение образцов чугуна СЧ-12

Образец чугуна	Модификатор				Свойства образцов чугуна	
	Состав модификатора	Метод получения	Состав активной фазы	Количество активной фазы, %	Предел прочности на растяжение, МПа	Доверительный интервал
1	(SiC+Zr)+Cu _{связка}	МХ	SiC	0,05	120,5	2,963
2	(SiC+Cr)+Cu _{связка}	МХ	SiC	0,05	127,9	2,398
3	(SiC+Zr)+Cu _{связка} +органическая связка	МХ	SiC	0,05	122,4	1,992
4	(SiC+Cr)+Cu _{связка} +органическая связка	МХ	SiC	0,05	128,8	1,159
5	(SiC+Zr) активированный порошок	МХ	SiC	0,05	120,6	4,157
6	(SiC+Cr) активированный порошок	МХ	SiC	0,05	123,3	2,744
7	FeSi+Ba	«НПП-технологии», Россия	FeSi-Ba	0,2	128,2	2,006
8	FeSi+PЗМ		FeSi-PЗМ	0,2	135,4	3,435
9	TiCN-Cu-Fe	Т	TiCN	0,08	129,9	2,505
10 (К1)	Пустая алюминиевая фольга	Контрольный	-	0	122,1	2,847

Динамика изменения твердости (%) показана на рисунке 5. Твердость по Бринеллю при использовании модификаторов, полученных МХ методом (образцы 1...6), выше (в некоторых случаях на 50%), чем твердость образцов при использовании других модификаторов (образцы 7...10). Для сравнения – прирост твердости в пределах 20% дают образцы чугуна (7, 8) при использовании модификаторов российского производства «НПП-технологии». Использование компактированных модификаторов наиболее предпочтительно по сравнению с модификаторами в виде порошков.

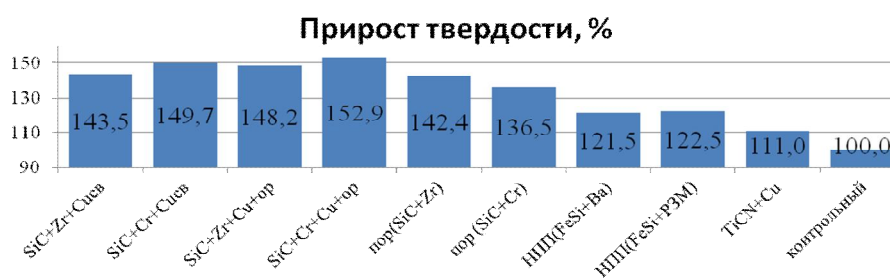


Рисунок 5 – Влияние различных модификаторов на уровень твердости

Структурные исследования. Панорамные снимки поперечных шлифов показаны на рисунке 6 (справа). В структуре чугуна присутствуют перлит и феррит. Следует отметить, что у первых шести образцов феррит присутствует только у наружной стенки. Начиная с 7 образца, феррит выделяется и в центральной зоне отливки. Наибольший диаметр этой зоны имеет контрольный образец без модификатора. Также у 9 и 10 образцов зона с ферритом у поверхности шире, чем у остальных образцов, и составляет более 1000 мкм. На рисунке 6 (слева) также дано распределение феррита и перлита в структуре поперечного сечения нижней части стояков.

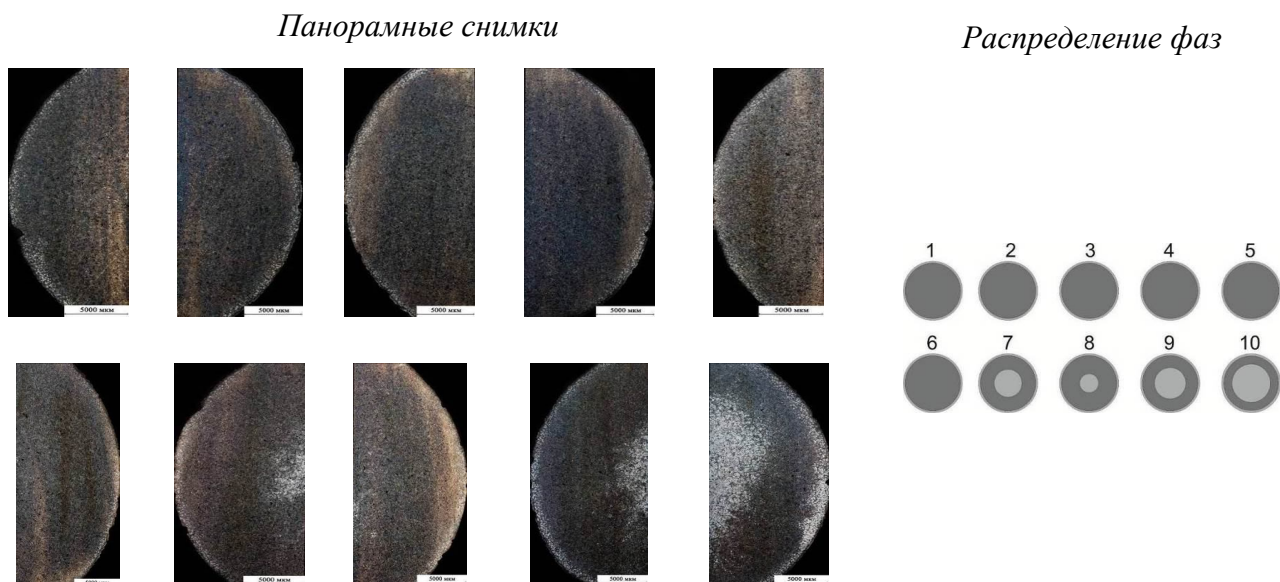


Рисунок 6 – Панорамные снимки поперечных шлифов (слева) и распределение фаз (феррита и перлита) в поперечном сечении (справа): верхние ряды (слева направо) – с 1 по 5 образец; нижние ряды (слева направо) – с 6 по 10 образец

Микротвердость фаз образцов была измерена на микротвердомере с нагрузкой в 25 г, результаты сделаны по 20 уколам в каждую фазу образцов. Микротвердость перлита по Виккерсу – 315 HV, микротвердость феррита, выделившегося на наружной поверхности слитка, составляет 201 HV, микротвердость феррита в центральной части слитка – 183 HV.

Микроструктурные особенности 1 образца представлены на рисунке 7. Такой характер распределения фаз характерен для первых шести образцов.



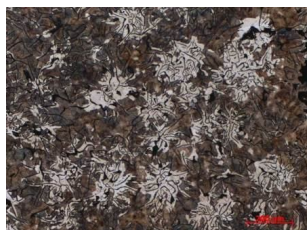
Центральная часть отливки Область возле поверхности

Рисунок 7 – Микроструктура 1 образца (травление 5 % HNO₃) (Ф – феррит, П – перлит, Г – графит)

Микроструктурные особенности 10 (контрольного) образца представлены на рисунке 8. Расстояние между пластинами цементита у всех образцов составляет от 0,8 до 1,3 мкм. Дисперсность перлита всех образцов примерно одинакова. Отличие состоит в соотношении фаз (перлита и феррита).



Центральная часть отливки



Зона перлита между поверхностным слоем и центральной зоной отливки



Область возле поверхности

Рисунок 8 – Микроструктура 10 (контрольного) образца (травление 5% HNO₃)

2.5.3 Модифицирование чугуна СЧ-20. Исследование влияния состава модификаторов и их концентрации на структуру и механические свойства (Заливка 2)

Данные по составу, концентрации модификаторов, а также твердости по Бринеллю образцов чугуна СЧ-20 приведены в таблице 6. Модифицирование проводилось с использованием модификаторов следующего состава: оксид иттрия с цирконием и хромом различной концентрации (образцы 1, 2), две концентрации модификатора карбиды вольфрама и титана с цирконием (образцы 3, 4), модификаторы из титаномагнетита, (образцы 5...7), FeSi с SiC, карбид-кремниевые отходы производства (образцы 8, 9), контрольный (К2) (образец 10).

В таблице 7 даны средние значения предела прочности на растяжение, прирост предела прочности на растяжение.

Наибольшее увеличение твердости (13,1%) и предела прочности на растяжение (19,8%) наблюдается в чугуне, модифицированном карбидами вольфрама и титана с цирконием (комбинированный метод получения (СВС+МХ)) при концентрации модификатора 0,038% (образец 3).

При снижении концентрации модификатора в три раза (образец 4, концентрация 0,013%) твердость чугуна снизилась на 4,9%, а предел прочности на растяжение – на 8,5% относительно контрольного образца.

Остальные образцы с модификаторами, полученными ПХ, МХ методами, увеличили твердость в пределах 8...10 %, предел прочности на растяжение – в пределах 8,5...12 % (образцы 5...7) (Таблицы 6, 7).

Таблица 6 – Состав, количество модификаторов и твердость образцов чугуна СЧ-20

Образец чугуна	Модификатор					Свойства образцов чугуна	
	Состав модификатора	Метод получения	Состав активной фазы	S _{уд.} , М ² /Г	Количество активной фазы, %	Твердость по Бринеллю, HRB	Прирост твердости, %
1	Y ₂ O ₃ +Zr	МХ	Y ₂ O ₃	2,7	0,013	201,0	9,8
2	Y ₂ O ₃ +Cr	МХ	Y ₂ O ₃	3,0	0,025	201,0	9,8
3	(WC-TiC)+Zr	СВС+МХ	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-1, Fe=90%)	ПХ	TiC _x N _y , SiC	1,6	0,003	197,0	7,7
6	α-Fe, TiC _x N _y , SiC (ПХ-3, Fe=95%)			20,2	0,0015	201,0	9,8
7	α-Fe, TiC _x N _y , SiC (ПХ-4, Fe=95%)			5,0	0,0015	192,0	4,9
8	FeSi+SiC	МХ	FeSi+SiC	7,3	0,05	183,0	0
9	ККС, фр. 0...10 мм	Отходы	SiC	1,7	0,065	192	4,9
10 (К2)	Алюм. фольга		-		0	183	0

Таблица 7 – Предел прочности на растяжение образцов чугуна СЧ-20

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 (К2)
Свойства										
Предел прочности, МПа	260,4	261,6	280,5	254,0	254,6	262,0	257,4	244,3	242,4	234,2
Доверительный интервал	3,86	5,7	5,0	2,8	8,1	4,0	5,6	7,1	2,6	6,8
Прирост предела прочности, %	12,2	11,7	19,8	8,5	8,7	11,9	9,9	4,3	3,5	0

Структурные исследования. В структуре исследованных образцов модифицированного чугуна СЧ-20 присутствует графит пластинчатой формы. Матрица состоит из перлита (объемная доля – 70%) и феррита (30%). Изменение соотношения между перлитом и ферритом наблюдается только в образце 3, в котором объемная доля феррита составляет 8% (Рисунок 9). Феррит находится вокруг графитовых включений. Расстояние между пластинами цементита у всех образцов составляет от 0,8 до 1,3 мкм.

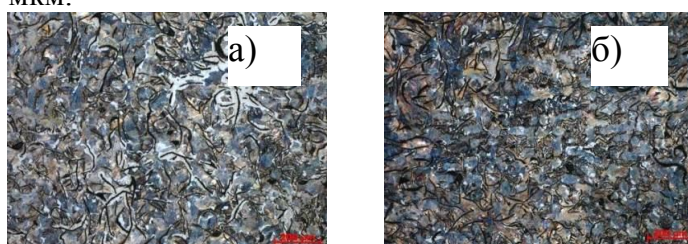


Рисунок 9 – Структура образцов (травление 5% HNO₃ в спирте): а – контрольный; б – 3 образец

2.5.4 Модифицирование чугуна СЧ-25. Определение эффективной концентрации модификаторов (Заливка 3)

В качестве исходного сырья был использован синтетический чугун, в состав которого дополнительно было введено 0,1% Cr и 0,1% Ni. Перед заливкой в литейную форму в расплав чугуна вводили модификаторы различного состава. Данные по составу модификаторов, их концентрации и твердости полученных отливок приведены в таблице 8. В качестве модификаторов были использованы отходы (смесь ККС и ПУД) (образец 2), ферросилиций с магнием (образец 3), модификатор из титаномагнетита (образец 4), барий стронциевый карбонат с отходом ПУД (образец 5), TiCN-Cu-Fe с металлом-протектором цирконием (образец 6), оксид иттрия и карбид кремния с цирконием (образцы 7, 9), карбиды вольфрама и титана с цирконием (образец 8), контрольный образец КЗ (1).

Заметные (на 10 единиц по НВ) отличия в значениях твердости могут говорить об отличиях в фазовых составах образцов. Следует отметить, что наибольшая изотропность свойств по сечению отливки обнаружена у образца, модифицированного карбидами вольфрама и титана с цирконием (образец 8).

Таблица 8 – Состав, количество модификаторов и свойства образцов чугуна СЧ-25

Образец чугуна	Модификатор					Твердость по Бринеллю образцов чугуна в центре и на разных расстояниях от центра (точки 1 и 2), НВ			
	Состав модификатора	Метод получения	Состав активной фазы	S _{уд.} , м ² /Г	Количество активной фазы, %	1 (в центре)	2	3	среднее значение
1 (КЗ)	Алюм. фольга					201	197	197	198,3
2	(ККС+ПУД)	Отход	SiC	17,9	~ 0,1	192	201	197	196,7
3	ПФСМГ-7	П	FeSi+Mg	0,4	~ 0,1	192	197	197	195,3

4	(α -Fe, TiC_xN_y , SiC), Fe=90%	ПХ	TiC_xN_y , SiC	1,6	0,05	197	192	197	195,3
5	БСК-2-УС+ПУД	П	Ba, Sr, SiC	0,4	~ 0,1	187	183	187	185,7
6	((TiCN-Cu-Fe)+Zr)+Mц	T+MX	TiCN		0,1	179	187	192	186,0
7	(Y_2O_3 +Zr)+Mц	MX	Y_2O_3	2,7	0,1	187	197	197	193,7
8	((WC-TiC)+Zr)+Mц	СВС+MX	WC-TiC	5,5	0,1	197	197	197	197,0
9	(SiC+Zr)+Mц	MX	SiC	2,8	0,1	187	201	197	195,0

Прочностные характеристики отливок, полученных с использованием модификаторов различного типа, показаны на рисунке 10. Концентрации модификаторов в данном эксперименте варьировались в пределах 0,05...0,1%. Модифицирование ферросилицием с магнием оказывает положительное влияние на прочностные характеристики отливок (образец 3). Прочность остальных образцов или не изменяется, или даже уменьшается. Это говорит о том, что эффективная концентрация модификаторов находится в области ниже 0,05% для модификаторов, полученных ПХ методом, и ниже 0,1% для модификаторов, полученных остальными методами (Т, СВС, МХ).

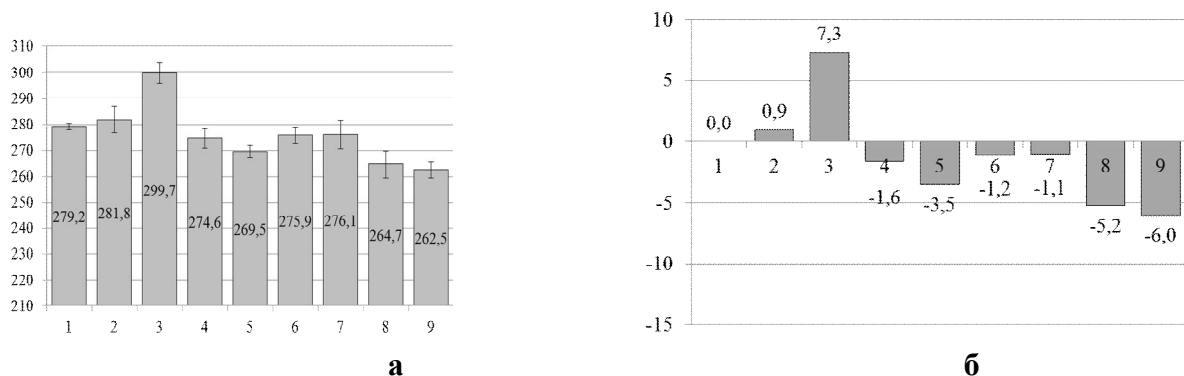


Рисунок 10 – Предел прочности на растяжение, МПа, (а) и

изменение предела прочности на растяжение, %, (б) относительно контрольного образца

Структурные исследования. Все образцы, кроме образца, модифицированного ферросилицием с магнием (образец 3), имеют ярко выраженное дендритное строение. Чугун, модифицированный ферросилицием с магнием, имеет структуру перлита (Рисунок 11, образец 3). В структуре всех остальных образцов присутствуют перлит и феррит. Соотношение перлита и феррита в структуре 2 и 4 образцов соответственно 96% и 4% (Рисунок 11, образец 2). В структуре других (1, 5...9) образцов 92% шлифа занимает перлит и 8% феррит. Феррит находится вокруг графитовых включений в отдельных областях, равномерно расположенных в плоскости шлифа. Расстояние между пластинами цементита у всех образцов составляет от 0,8 до 1,3 мкм, в структуре образца 5 присутствует фосфидная эвтектика (Рисунок 11, образец 5).

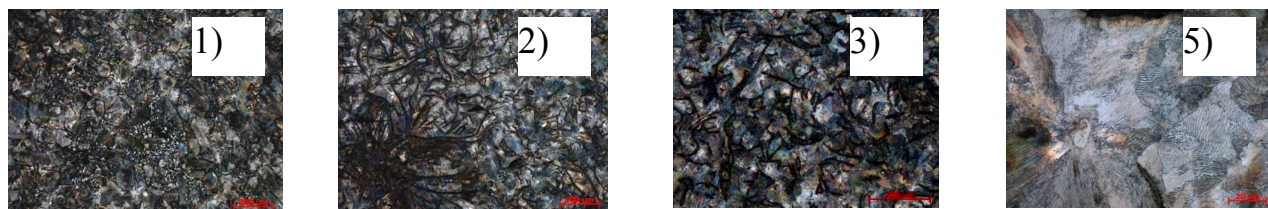


Рисунок 11 – Структура 1, 2, 3 и 5 образцов (травление 5% HNO_3 в спирте)

2.5.5 Исследование износостойкости и коррозионной стойкости

Важнейшей характеристикой чугунов является их износостойкость. У чугунов, имеющих высокие прочностные характеристики и твердость, была определена относительная износостойкость (ϵ). Испытания проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 17367-71 в условиях абразивного изнашивания при трении о закрепленные абразивные частицы. В качестве эталонного об-

разца применяли немодифицированный (контрольный К2) образец чугуна, износостойкость которого была принята равной единице. Были испытаны образцы чугуна *СЧ-20*, изготовленного с применением модификаторов, полученных плазмохимическим и комбинированным (СВС плюс МХ) методами (Заливка 2, образцы 3 и 6), и показавшими лучшие результаты по твердости и пределу прочности. Относительная износостойкость образца 3 (модификатор (WC-TiC)+Zr, концентрация 0,0375%, получен комбинированным методом) на 69% больше, а относительная износостойкость образца 6 (модификатор α -Fe, TiCxNy, SiC, концентрация 0,0015, получен ПХ методом) на 21% больше, чем у контрольного образца (Рисунок 12).

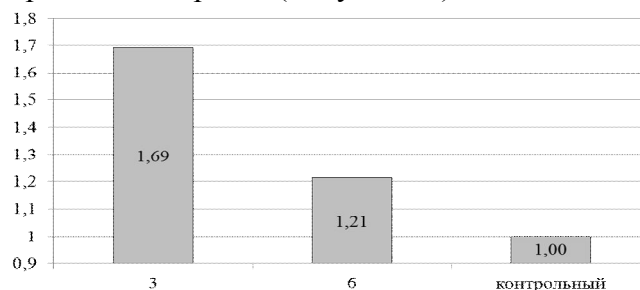


Рисунок 12 – Износостойкость модифицированных образцов (3 и 6) относительно контрольного образца К2 (Заливка 2)

Коррозионную стойкость модифицированных чугунов определяли на образцах того же состава, что были использованы для определения износостойкости. Коррозионная стойкость была исследована по ГОСТ 9.908-85. Испытания проводили в 25% соляной кислоте и в 25% серной кислоте. Коррозионная стойкость выбранных модифицированных образцов чугуна в серной кислоте оказалась сравнимой с коррозионной стойкостью контрольного образца. Небольшое увеличение коррозионной стойкости (до 4,5%) показал образец чугуна с модификатором, полученным ПХ методом. Коррозионная стойкость в соляной кислоте у образцов, выплавленных с применением модификатора, полученного ПХ методом при концентрации тугоплавких частиц 0,0015%, увеличилась примерно на 12,3%. Коррозионная стойкость образцов, выплавленных с применением модификатора, полученного комбинированным (СВС плюс МХ) методом при концентрации тугоплавких частиц 0,0375%, превышает на 28% коррозионную стойкость немодифицированного чугуна.

2.6 Опытнo-промышленное исследование влияния ультрадисперсных порошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов

Кроме экспериментов по модифицированию чугуна в литейных формах были проведены эксперименты по модифицированию в ковше. Эксперименты проводились на площадках «ООО Центролит-С» и различных предприятиях. Футеровка для цветных металлов – графитовый тигель, для черных металлов – кислая. Последовательно с одной плавки разливается несколько ковшей (4...7, причем, обязательно один – контрольный, без модификатора), емкости ковшей 20...1000 кг. Формы – жидкостекольные из кварцевого песка (по СО₂-процессу). В ковше оставляли часть металла, который сливали в чугунную изложницу. Излишек металла в ковше был необходим для того, чтобы не изменялся температурный режим.

Модификаторы вводили под струю металла, посредством колокольчика при сливании расплава в ковш, а также в виде ленты при непрерывной разливке. В промышленных условиях проводили исследования по модифицированию различных марок чугунов, сталей, алюминия и сплавов, меди и сплавов ультрадисперсными порошками, полученными различными методами: плазмохимическим, СВС, механохимическим и другими. Были также исследованы возможности применения тугоплавких ультрадисперсных частиц в других областях (модифицирование сварного шва, легированного слоя, электроискровое легирование поверхности деталей, модифицирование противопожарных покрытий). Получены результаты, свидетельствующие о значительном улучшении служебных характеристик металлов и сплавов. Полученные результаты по модифицированию отражены в выводах.

Выводы

Исследования процессов модифицирования на модельной системе (внутриформенное модифицирование чугуна)

1. Установлено, что оптимальный способ введения модификаторов в формы основан на использовании двух керамических фильтров, между которыми в алюминиевой фольге помещается модификатор. Модификаторы можно вводить в форму в виде порошков или таблеток, компактированных без связок или с применением органических связок, что предпочтительно. Прочность компактированных модификаторов должна быть не более 10 МПа; время разливки металла из ковша в формы не должно превышать 15 минут; количество металла в ковше – не менее 350 кг для поддержания необходимой температуры; Для экспресс-оценки влияния модификатора целесообразно использовать образцы, изготовленные из стояка формы.

2. Исследованы различные способы компактирования порошковых композиций модификаторов. С использованием метода статического прессования были отработаны и предложены для использования три варианта компактирования модификаторов (с порошком меди, органическими связками (метил- или карбоксиметилцеллюлозой) и без вяжущего материала. Разработаны процессы получения таблеток диаметром 0,8...25 мм прочностью на сжатие 0,3...500 МПа. Экспериментально установлено, что для внутриформенного модифицирования предпочтительны таблетки прочностью до 10 МПа.

3. Установлено, что разработанные модификаторы эффективно воздействуют на процессы кристаллизации расплавов: меняют соотношение фаз (феррит+перлит), вплоть до полной замены ферритной составляющей на перлитную; изменяют форму, длину и распределение графитовых включений. Обнаружено, что максимальная эффективность модификаторов проявляется при концентрации тугоплавких частиц в диапазоне 0,0015...0,0500%. Применение модификаторов, полученных плазмохимическим методом, более эффективно в области низких концентраций. Большинство полученных модификаторов прекращает свое действие при концентрации более 0,1%.

4. Экспериментально установлено, что в зависимости от состава чугуна, добавок, состава исследованных модификаторов и их концентрации **твердость** материала увеличивается на 10...53 %, **предел прочности на растяжение** возрастает на 12...20 %. Прирост **относительной износостойкости** образца с модификатором (WC-TiC) концентрацией ~ 0,04%, полученным комбинированным методом, достигает 69%, а образца с модификатором (α -Fe, TiC_xN_y, SiC) концентрацией ~ 0,002%, полученным плазмохимическим методом, – 21%. При введении модификатора, полученного плазмохимическим методом, **коррозионная стойкость** чугуна в соляной кислоте увеличивается на ~ 12%, а при использовании модификатора, полученного комбинированным (СВС плюс МХ) методом, – на 28%. Коррозионная стойкость исследованных материалов в серной кислоте не изменилась.

Опытно-промышленные исследования процессов модифицирования

5. В результате модифицирования **различных марок чугуна** могут наблюдаться и экспериментально зафиксированы следующие изменения:

а) **серый чугун СЧ15**, модификаторы (TiN, TiCN + SiC) – измельчение зерен металлической матрицы, увеличение прочности на разрыв σ_b до 20%, относительного удлинения δ до 3,7%, вермикулитовая или близкая к ней морфология графита; **модификатор** нитрид бора – измельчение эвтектического зерна в 1,6 раза, увеличение прочности на разрыв σ_b до 19,5%, уменьшение глубины отбела с 18 до 1 мм;

б) **серый чугун СЧ-18**, модификатор нитрид бора – компактная (хлопьевидная) форма графита, увеличение прочности на разрыв σ_b на 32%, относительного удлинения на 40%;

в) **серые чугуны НТ150, НТ250**, модификатор SiC – более тонкие и короткие включения графита хлопьевидной формы, увеличение содержания перлита, прочности на разрыв σ_b до 22,7%, износостойкости до 80%;

г) **чугун с шаровидным графитом QT500-7**, модификатор SiC – меньший радиус шаровидного графита, лучшая однородность, увеличение содержания феррита и уменьшение перлита, увеличение ударной энергии (вязкости) до 194%, износостойкости;

д) пластины из *высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2*, модификаторы TiCN, TiN, Y₂O₃ – снижение износа на 17,3%;

е) лопатки дробеметного аппарата из *высокохромистого чугуна ИЧХ-12М*, модификатор SiC – увеличение эксплуатационного ресурса на 15...20%;

ж) специальный *износостойкий чугун СЧЦ-1С*, модификатор Al₂O₃ – увеличение σ_b на 13.5%;

з) износостойкий *высокохромистый чугун ИСЦ*, модификаторы (TiO₂+ZrO₂+Nb₂O₅) – снижение износа на 31,6%.

В результате модифицирования *различных марок стали* получены следующие результаты:

а) *средне- и низколегированные стали*, отливка в кокиль, керамическую форму, сухую разовую форму, модификатор TiCN – глобулярная форма НМВ, равномерное распределение, уменьшение размера НМВ на 25...30%, увеличение доли мелких включений, прочности, предела текучести, пластичности;

б) литые заготовки, *сталь 08ЮЛ*, модификатор TiCN – выделение перлита в виде тонкой сетки по границам зерен, уменьшение размеров зерен феррита в 4...6 раз, после проката литых заготовок увеличение деформируемости по Эриксону на 20...25%;

в) непрерывнолитая заготовка из *углеродистой стали Ст.3*, модификатор SiC – формирование более шарообразных по форме перлитных структур, последующаяковка приводит к более мелкозернистой структуре перлита, увеличение прочности на разрыв σ_b на 10...15%, предела текучести (~ 15%) и относительного сужения (~ 70%);

г) турбинные лопатки из *жаропрочного никелевого сплава ЖС-6У*, модификатор TiCN – увеличение пластичности в 2,5 раза, длительной прочности на 90%, угла изгиба в 2,5 раза, предела циклической выносливости.

При модифицировании *алюминия* и сплавов получены следующие результаты:

а) *деформируемые алюминиевые сплавы, полунепрерывное литье слитков*, модификаторы – различные тугоплавкие соединения – рост механических свойств отпрессованных профилей различного сечения: временного сопротивления σ_b – на 2,5...8,8%; предела текучести $\sigma_{0,2}$ – на 2,0...16,1%; относительного удлинения δ – на 11,8...31,0%;

б) *фасонные отливки из алюминиевых литейных сплавов*, модификаторы – различные тугоплавкие соединения, – σ_b отливок увеличивается на 2,5...19,3%, δ – в 1,5...7,3 раза.

В результате модифицирования *меди* модификаторами на основе SiC

а) наблюдается уменьшение зерна в 2...8 раз;

б) *наконечники для фурм кислородных конвертеров* из модифицированной меди характеризуются более мелкой кристаллической структурой, более однородной твердостью по сечению отливки, лучшей герметичностью, большим сроком службы.

6. С использованием модификатора TiCN-Fe-Cu, полученного термическим методом, были проведены промышленные плавки чугуна и получены готовые изделия. Применение модификатора в условиях промышленного производства на Новосибирском электровозремонтном заводе (НЭРЗ) и на Томском заводе «Сибэлектромотор» позволило практически полностью убрать отбел. С использованием модификатора TiCN-Fe-Cu (в количестве 0,05%) были изготовлены изделия (маслоты, вкладыши для дробильного оборудования, втулки к опорным каткам к трактору Т-35, втулки к роликам угольного конвейера, опорные втулки редуктора, опорные втулки к экскаватору ЭЖГ-8) и проведены испытания у потенциальных Заказчиков. Стоимость втулок к опорным каткам из модифицированного чугуна полностью окупилась через месяц работы. Снижена стоимость готовых изделий примерно в три раза.

При стоимости модификаторов примерно от 1200 до 3000 рублей за килограмм и расходе модификатора от 0,06 до 0,1% на одну тонну чугуна потребуется 0,6...1 кг модификатора стоимостью от 720...1200 до 1800...3000 рублей, что приведет к удорожанию модифицированного чугуна от 0,48...0,8 до 1,2...2% (при стоимости одной тонны чугуна 150 тысяч рублей) и от 0,4...0,7 до 1...1,7% (при стоимости одной тонны чугуна 180 тысяч рублей).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Крушенко Г.Г. Влияние нанопорошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов / Крушенко Г.Г., Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Кузнецов В.А. // Наука производству, 2003, № 4, с. 29-36.
2. Крушенко Г.Г. Повышение качества металлов и сплавов с помощью нанопорошков тугоплавких химических соединений / Крушенко Г.Г., Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Кузнецов В.А. // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 2003, № 4, с. 36-41.
3. Крушенко Г.Г. Влияние нанопорошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов / Крушенко Г.Г., Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Кузнецов В.А. // Машиностроитель, 2004, № 12, с. 32-38.
4. Степанова Н.В. Структура и механические свойства серого чугуна, модифицированного механоактивированной смесью карбида вольфрама и хрома / Н.В.Степанова, В.А.Кузнецов, Ю.Н.Малютина, Д.С.Терентьев, В.С.Ложкин, А.А.Разумаков // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2013. – № 3, с. 121-126.

Публикации в других изданиях

5. Черепанов В.Н. Результаты опытно-промышленных исследований по применению нанопорошковых материалов для повышения качества литого металла / Черепанов А.Н., Крушенко Г.Г., Полубояров В.А., Кузнецов В.А. // Сб. статей «Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности России». — М.: РАН. — 2002. С. 228-240.
6. Полубояров В.А. 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 пятого международного конгресса цветные металлы, 2013. Edited by Gennadiy L. Pashkov, Peter V. Polyakov, September 4–6, 2013, Krasnoyarsk, Russia, с. 490-495.
7. Полубояров В.А. Внутриформенное модифицирование серого чугуна. Влияние наноразмерных модификаторов, полученных плазмохимическим и СВЧ 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. Edited by Gennadiy L. Pashkov, Peter V. Polyakov, September 4–6, 2013, Krasnoyarsk, Russia, с. 486-490.
8. Полубояров В.А. Возможности механохимии. Исследование процесса СВЧ 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 пятого международного конгресса цветные металлы, 2013. Edited by Gennadiy L. Pashkov, Peter V. Polyakov, September 4–6, 2013, Krasnoyarsk, Russia, с. 357-361.
9. Полубояров В.А. 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 пятого международного конгресса цветные металлы, 2013. Edited by Gennadiy L. Pashkov, Peter V. Polyakov, September 4–6, 2013, Krasnoyarsk, Russia, с. 481-486.
10. Cherepanov A.N. USING OF FINE REFRACTORY POWDERS IN A CASTING TECHNOLOGY OF COPPER TIPS FOR OXYGEN CONVERTER TUYERES/ A.N. Cherepanov, V.A. Kuznetsov, E.X. Sokolov, V.A. Poluboyarov, and A.V. Kuznetsov // INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE METHODS OF AEROPHYSICAL RESEARCH, 28 June- 3 July, 2004, Novosibirsk, Russia. Proceedings Part III, pp. 28-31. Novosibirsk Publishing House «Nonparel», 2004.
11. Черепанов А.Н. Влияние ультрадисперсных тугоплавких соединений на структуру и свойства литой меди / Черепанов А.Н., Кузнецов А.В., Кузнецов В.А. // Тез. Докл. III Всерос.

Конф. Молодых ученых «Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии». 19-21 ноября 2003 г. ИТПМ СО РАН, Новосибирск, 2003. С. 67-68.

12. Черепанов А.Н. Опытное-промышленное исследование влияния нанопорошковых инокуляторов на механические свойства чугунов / А.Н. Черепанов, В.А. Полубояров, В.М. Фомин, **В.А. Кузнецов**, Г.Ф. Мочкин, Ю.С. Михайлов, С.П. Антипин, Ю.В. Жуковский // Сб. тр. IV Всероссийской конференции «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине». Новосибирск: 22-25 марта 2011 г. Изд-во «Нонпарель», 2011. С. 341-345.

13. Полубояров В.А. 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.

14. Полубояров В.А. 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.

15. Полубояров В.А. 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.