



УДК 621.745.551

Поступила 03.02.2017

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЧУГУНОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ MODIFYING OF CAST IRON WITH ULTRADISPERSE ADDITIVES

Ф. И. РУДНИЦКИЙ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: stl_minsk@tut.by,

С. А. КУЛИКОВ, ОАО «Минский тракторный завод», г. Минск, Беларусь, ул. Долгобродская, 29. E-mail: cyberlis@mail.ru

F. I. RUDNITSKY, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: stl_minsk@tut.by,

S. A. KULIKOV, OJSC Minsk Tractor Works, Minsk, Belarus, 29, Dolgobrodskaya str. E-mail: cyberlis@mail.ru

Рассмотрены состав, структура, способы получения ультрадисперсных материалов (УДМ) и перспективы их применения в технологических процессах литейного производства. Установлено положительное влияние УДМ при введении в расплав на структуру и свойства серого чугуна, предназначенного для изготовления отливок моторной группы.

The composition, structure, methods of receipt of ultradisperse materials (UDM) and the prospect of their application in engineering procedures of foundry production are considered. Positive influence of UDM when entering in fusion on structure and properties of the gray cast iron intended for production of castings of motor group is established.

Ключевые слова. Ультрадисперсные материалы, серый чугун, модифицирование, свойства, отливки моторной группы.

Keywords. Ultradisperse materials, gray cast iron, modifying, properties, castings of motor group.

В настоящее время в науке и технике расширяется применение нанотехнологий, разрабатываются и осваиваются новые способы получения и применения наноразмерных материалов. Литейное производство в этом направлении также не является исключением.

Понятие «ультрадисперсные модификаторы» (УДМ) включает в себя весь спектр добавок с размером частиц 10–100 нм. Стоит оговориться, что указанный размер достаточно условный, так как существуют определенные сложности в точном определении размеров частиц нанопорошков (табл. 1) ввиду их способности к самоорганизации, т. е. частицы порошка могут иметь наноразмерные величины, в то время как размеры их агломератов будут отличаться на порядок.

Таблица 1. Результаты определения размера частиц Fe, полученных различными методами [1]

Методы анализа	Размер частиц, нм
Сканирующая электронная микроскопия	50–80
Просвечивающая электронная микроскопия	300–1000
Рентгенография	20
Малогоугольное рассеяние нейтронов: нейтронография	24–64
Низкотемпературная адсорбция (БЭТ)	60
Статическое светорассеяние	500–8000
Динамическое светорассеяние	70

Морфология наночастиц различна – это гранулы, зерна, волокна и т. п. Именно размер частиц УДМ определяет их уникальные свойства, так как в пределах 1–100 нм резко изменяются температура плавления, электропроводность, теплоемкость, оптические свойства [2]. Строение частиц также разнообразно: простое – частица одного вещества, «ядро-оболочка» (причем оболочка может быть многослойной), частицы типа «Янус», состоящие из двух наночастиц и др. (рис. 1).



Рис. 1. Морфология биметаллических наночастиц [2]

Наноструктуры возникают в процессе кристаллизации, рекристаллизации, фазовых превращений, высоких механических нагрузок, интенсивной пластической деформации и др. Способы получения наноразмерных материалов делятся на физические, химические, биологические [1–3]. Способ получения частиц определяется конечной морфологией, размером и свойствами материала. К физическому методу относится распыление, измельчение объекта, причем этот метод можно совместить с химическим, холодное и горячее прессование, в том числе под сверхвысокими давлениями. Комбинирование методов позволяет ускорять процессы получения сложных по строению частиц. К химическим способам относят криохимический синтез, заключающийся в стабилизации активных атомов вещества при низких и сверхниз-

ких температурах; восстановление металлов из растворов их солей; получение наночастиц конденсацией из паров и газофазный синтез; плазмохимический синтез; пиролиз металлоорганических соединений и др.

Ультрадисперсные модификаторы (УДМ) уже опробованы в области приготовления противопригарных покрытий [4, 5], а также при модифицировании литья [6], в том числе высокопрочных чугунов.

Из второго закона термодинамики вытекает, что вводимые в расплав ультрадисперсные частицы аккумулируют тепло, которое расходуется на их нагрев и плавление. Это приводит к тому, что ультрадисперсные частицы в расплаве становятся так называемыми «тепlostоками» [7], позволяя убрать перегрев металла и изменять кинетику его кристаллизации. Однако применение УДМ непосредственно для модифицирования расплава сопряжено с рядом трудностей, обусловленных размером частиц. Время существования стальной дроби диаметром 1 мм в расплаве стали при $T = 1560\text{ }^\circ\text{C}$ составляет около 1 с, диаметром 3–5 мм – 10 с [7]. Из этого вытекает, что продолжительность жизни ультрадисперсных частиц в расплаве крайне мала – менее 1 с. Таким образом, по отношению к УДМ для литейного производства целесообразно проводить наноконструирование частиц для увеличения живучести.

Общее время плавления частицы можно представить выражением:

$$t_{\text{общ}} = t_{\text{н}} + t_{\text{плс}} + t_{\text{пл}}, \quad (1)$$

где $t_{\text{общ}}$ – время намерзания расплава на частице; $t_{\text{плс}}$ – время плавления намерзшего слоя; $t_{\text{пл}}$ – время плавления нагретой частицы.

Если расплав и УДМ имеют схожие теплофизические характеристики, то второй и третий периоды можно рассматривать как один процесс. Если же расплав и УДМ имеют различные химические составы, то при расчете времени плавления частицы необходимо учитывать не только теплообмен, но и массообмен. В результате чего (1) принимает вид:

$$t_{\text{общ}} = t_{\text{н}} + t_{\text{плс}} + t_{\text{пл}} + t_{\text{диф}}, \quad (2)$$

где $t_{\text{диф}}$ – время диффузионного растворения частицы.

Регулирование продолжительности каждого периода позволяет достичь необходимого строения отливки. Причем само регулирование можно проводить различными способами: изменяя количество вводимого УДМ, его химический состав, морфологию частиц и т. п. (рис. 2).

Так, количество вводимого УДМ влияет на величину переохлаждения, из чего следует, что при определенном количестве УДМ кристаллизация отливки закончится до полного растворения частиц. Это, в свою очередь, позволяет получать композиты, а также смешанные формы структурных областей. Если же наличие таких областей в конечной структуре нежелательно, изменение морфологии частицы (наличие тугоплавкой оболочки), ее химического состава (тугоплавкие соединения) позволяют увеличить общее время существования частицы в расплаве, не увеличивая количества УДМ. Следует отметить, что химический состав частицы, а также наличие градиента температур на границе раздела частица-расплав могут провоцировать образование на поверхности частицы пленок различного состава. Они



Рис. 2. Морфология наночастиц оксидов металлов [2]

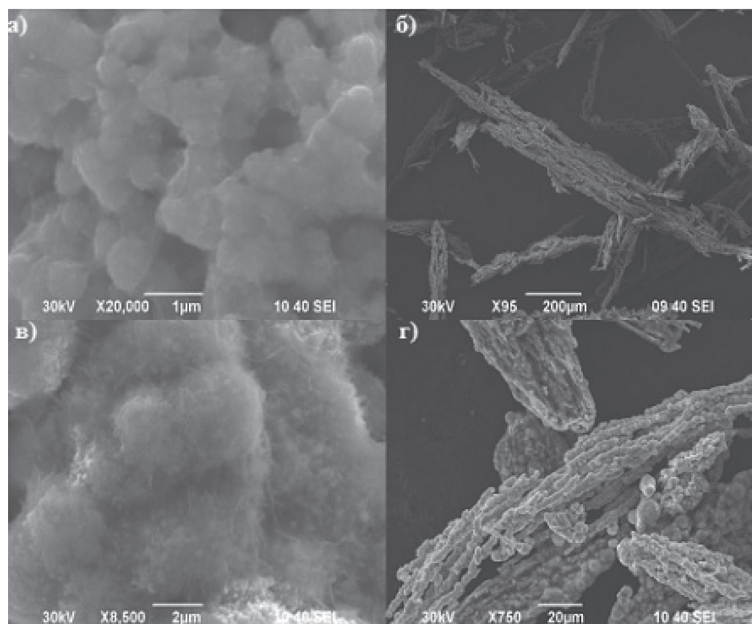


Рис. 3. Пример физического воздействия на процесс образования наночастиц никеля [8]: а – 95 °С; б – 95 °С, в магнитном поле; в – 95 °С, ультразвуковая обработка; г – 95 °С, ультразвуковая обработка, в магнитном поле

служат дополнительной оболочкой, позволяя увеличить время существования частицы до ее полного растворения.

Выбор материала частицы зависит от эффекта при модифицировании и требует дополнительного изучения. В работе [7] автор расположил соединения в ряд по величине уменьшения инокулирующей способности в расплаве: порошок, изоморфный сплаву (например, сталь–железный порошок)–интерметаллиды–карбиды–нитриды–бориды–сульфиды–оксиды. Примечательно, что оксиды расположены последними, в связи с чем автор отметил, что, например, чистый алюминий эффективно влияет на переохлаждение стали, но, будучи связанный в оксид, утрачивает эту способность. Также отмечено различное влияние порошка марганца на переохлаждение железа в зависимости от температуры, при которой в расплав вводится инокулятор.

При производстве самих наноразмерных материалов их свойства задают параметрами технологического процесса – температура, давление и т. п. Однако для достижения максимальной эффективности ультрадисперсных частиц в процессе изготовления модификатора на их основе также целесообразно применять различные воздействия (рис. 3). В этом плане вызывает большой интерес явление самоорганизации наночастиц, позволяющее при физическом воздействии на частицы добиться управляемой самоорганизации нанообъектов в кластеры [1, 8, 9]. При этом, учитывая то, что на поверхности нанокластеров наибольшей реакционной способностью обладают атомы, расположенные в вершинах объекта [2], можно ожидать той или иной направленности реакции в металлических расплавах.

Физические воздействия для получения УДМ также накладывают определенные ограничения. Компактирование нанопорошков, к примеру, не позволяет получить образцы с высокой плотностью ввиду значительной пористости. В случае применения высокотемпературной обработки нанопорошки могут выйти из наноструктурного состояния.

Само поведение частицы в расплаве требует уточнения. В работе [7] отмечено, что моделирование движения частиц в водной среде показывает погружение частиц в области дна формы с последующим конвективным подъемом в остальные части расплава. При этом были подобраны материалы с соответствующей плотностью. В то время как математическое моделирование [10] показывает, что без учета плотности объектов погружения частиц в глубину не происходит, для чего требуется дополнительная энергия – вдув порошка газом-агентом и т. п. Таким образом, определение параметров производства УДМ в настоящее время является весьма важной проблемой, требующей дополнительных исследований.

УДМ целесообразно применять комплексно, совмещая инокулирующую способность модификатора с процессом микролегирования металлической матрицы. При таком подходе применение УДМ открывает широкие перспективы для разработки новых технологических процессов получения отливок, а также позволяет повысить качество выпускаемого литья.

Учитывая перспективность применения ультрадисперсных частиц в литейных технологических процессах, в работе проведено их опробование в условиях литейного производства ОАО «Минский тракторный завод». На первом этапе, на плавильном участке ЦТСП проведены лабораторные эксперименты по модифицированию серого чугуна марки СЧ20 ультрадисперсным модификатором на основе отходов производства быстрорежущих сталей. Для удаления СОЖ применяли щадящую термическую обработку. Эксперименты проводили следующим образом: в ковш емкостью 100 кг перед заливкой металла подавали предварительно взвешенный модификатор в количестве 1; 2,5 и 5% от массы расплава. От каждого ковша в песчаные формы отливали стандартные образцы для определения механических свойств, по два в каждой форме. Получившиеся образцы были пронумерованы: 1А и 1Б – контрольные образцы без добавок УДМ, 2А и 2Б с добавкой 1% УДМ, 3А и 3Б – с добавкой 2,5% УДМ, 4А и 4Б – с добавкой 5% УДМ. После выдержки в форме в течение 10 мин образцы извлекали и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Далее от образцов были отделены фрагменты длиной 30 мм, на которых определяли твердость по литой поверхности и в центре среза. Затем образцы меньших размеров использовали для определения химического состава. Из оставшейся части отливок изготавливали образцы для разрывных испытаний. Химический состав образцов приведен в табл. 2. По результатам испытаний зафиксировано увеличение твердости образцов пропорционально количеству введенного УДМ: с 207 и 197 НВ (литая поверхность и сердцевина) у контрольных образцов, до 241 и 241 НВ соответственно у образцов № 4. При этом предел прочности на разрыв опытных образцов также возрастает с увеличением количества вводимого УДМ с 197 МПа у образцов № 1 до 235 МПа у образцов № 4.

Таблица 2. Химический состав исследуемого чугуна в зависимости от модифицирования УДМ

Номер образца	Массовая доля элемента, %											
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	Mo	V	P	Cu	W	S
1А	3,3	0,8	2,0	0,07	0,04	0,02	–	–	0,03	0,15	–	0,05
1Б	3,3	0,8	2,0	0,07	0,04	0,02	–	–	0,03	0,15	–	0,05
2А	3,3	0,8	1,9	0,10	0,04	0,02	0,07	0,02	0,03	0,15	0,03	0,04
2Б	3,3	0,8	1,9	0,10	0,04	0,02	0,07	0,02	0,04	0,14	0,03	0,03
3А	3,2	0,8	1,9	0,15	0,04	0,02	0,09	0,04	0,03	0,15	0,10	0,03
3Б	3,2	0,8	1,9	0,15	0,04	0,02	0,09	0,04	0,03	0,14	0,10	0,02
4А	3,3	0,8	1,8	0,17	0,04	0,02	0,11	0,05	0,03	0,15	0,13	0,02
4Б	3,3	0,8	1,8	0,17	0,04	0,02	0,11	0,05	0,03	0,15	0,14	0,03

По результатам предварительных лабораторных испытаний целью второго этапа работы явилось проведение промышленных испытаний по модифицированию УДМ чугуна СЧ20 при его выплавке для изготовления отливок моторной группы на плавильном участке ЛЦ-1. Эксперимент проводили следующим образом: в ковш емкостью 1000 кг перед заливкой металла подавали предварительно взвешенный модификатор в количестве 2,8% от массы расплава. Модифицированным расплавом были залиты формы отливки 50-1005141 «Крышка коренного подшипника». При заливке металла зафиксировано падение температуры расплава с 1420 °С на желобе печи до 1380 °С при заливке в форму, жидкотекучесть расплава при этом не изменилась. От образовавшейся партии отливок были отобраны образцы: «К» – контрольный, без добавки УДМ, «О» – опытный, с добавкой 2,8% УДМ. Далее отобранные отливки были направлены в ЦЗЛ для определения механических свойств. Полученные данные свидетельствуют

о том, что при добавке УДМ твердость отливок «К» и «О» по литой поверхности одинакова – 202 НВ, однако на глубине припуска на механическую обработку твердость отливок, модифицированных УДМ, выше – 197 и 187 НВ соответственно. При этом предел прочности на разрыв возрос от 197 до 218 МПа.

В результате проведенных лабораторных и промышленных испытаний установлено, что ультрадисперсные частицы могут быть перспективными материалами в различных технологических процессах литейного производства. Для их повсеместного внедрения необходима детальная проработка технологических аспектов их применения: изыскание наиболее благоприятной морфологии, состава и способов ввода.

Литература

1. Крушенко Г. Г., Решетникова С. Н. Проблемы определения размеров наночастиц // Вестн. СибГАУ им. М. Ф. Решетнева. 2012. № 2. С. 167–170.
2. Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. М., Будко И. И. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления // Изв. ВолгГТУ. 2014. Т. 12. № 7. С. 5–44.
3. Оленев П. С., Ткачев Н. В. Получение наноструктурных материалов // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VI ставеровские чтения. Красноярск: СФУ, 2012. С. 116–118.
4. Кукуй Д. М., Николайчик Ю. А. Применение наноматериалов для синтеза высокотемпературной фазы в противопригарных покрытиях // Литье и металлургия. 2014. № 2. С. 5–8.
5. Комаров О. С., Волосатиков В. И., Проворова И. Б., Комарова Т. Д., Барановский К. Э. Наноразмерные и ультрадисперсные частицы в литейных технологиях // Литье и металлургия. 2014. № 2. С. 42–46.
6. Калинин В. Т., Сусло Н. В. Исследования по использованию наномодификаторов при производстве чугунных мелющих шаров // Сучасные проблемы металлургії. 2009. Т. 12. С. 59–65.
7. Затоловский С. С. Суспензионная разливка. Киев: Наукова думка, 1981. 260 с.
8. Лапсина П. В., Кагакин Е. И. Влияние внешних воздействий на образование никеля из кристаллической соли // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VI ставеровские чтения. Красноярск: СФУ, 2012. С. 95–98.
9. Ципотан А. С., Лямкина Н. Э., Шамшури А. В. Контролируемое лазерным излучением формирование наноструктур с заданной топологией // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VI ставеровские чтения. Красноярск: СФУ, 2012. С. 81–84.
10. Лихошва В. П., Рейнталь Е. А., Бондарь Л. А., Тимошенко А. Н. Моделирование динамики движения частицы на границе газ-жидкость и в жидких средах // Процессы литья. 2012. № 6. С. 65–71.

References

1. Krushenko G. G., Reshetnikova S. N. Problemy opredeleniya razmerov nanochastic [Problems of definition of the size of nanoparticles]. *Vestnik SibGAU im. M. F. Reshetneva = Bulletin SibSAU them. M. F. Reshetnev*, 2012, no. 2, pp. 167–170.
2. Popov Ju. V., Mohov V. M., Nebykov D. M., Budko I. I. Nanorazmernye chasticy v katalize: poluchenie i ispol'zovanie v reakcijah gidrirovaniya i vosstanovleniya [Nanoscale particles in catalysis: preparation and use in hydrogenation reactions, and recovery]. *Izvestija VolgGTU = News VSTU*, 2014, no. 7, pp. 5–44.
3. Olenev P. S., Tkachev N. V. *Poluchenie nanostrukturnykh materialov. Ul'tradispersnye poroshki, nanostrukturnye, materialy. VI staverovskie chtenija* [Preparation of nanostructured materials. Soot, nanostructure materials. VI staverovskie reading]. Krasnojarsk, SFU Publ., 2012, pp. 116–118.
4. Kukuj D. M., Nikolajchik Ju. A. *Primenenie nanomaterialov dlja sinteza vysokotemperaturnoj fazy v protivoprigarnykh pokrytyyah* [Application of nanomaterials for synthesis of high-temperature phase in nonstick coverings]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 2, pp. 5–8.
5. Komarov O. S., Volosatikov V. I., Provorova I. B., Komarova T. D., Baranovski K. E. *Nanorazmernye i ul'tradispersnye chasticy v litejnykh tehnologijah* [Nanodimensional and superdispersed particles on foundry technologies]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 2, pp. 42–46.
6. Kalinin V. T., Suslo N. V. *Issledovaniya po ispol'zovaniju nanomodifikatorov pri proizvodstve chugunnykh meljushhih sharov* [Research on the use nanomodifiers in the manufacture of cast-iron grinding balls]. *Suchasnye problemy metallurgii = Modern problems of metallurgy*, 2009, pp. 59–65.
7. Zatulovskij S. S. *Suspenzionnaja razlivka* [Suspension casting]. Kiev, Navukova dumka Publ., 1981, 260 p.
8. Lapsina P. V., Kagakin E. I. *Vlijanie vneshnih vozdeystvij na obrazovanie nikelja iz kristallicheskoj soli. Ul'tradispersnye poroshki, nanostrukturnye, materialy. VI staverovskie chtenija* [The impact of external influences on the formation of the nickel crystalline salt. Soot, nanostructure materials. VI staverovskie reading]. Krasnojarsk, SFU Publ., 2012, pp. 95–98.
9. Cipotan A. S., Ljamkina N. E., Shamshurin A. V. *Kontroliruemoe lazernym izlucheniem formirovanie nanostruktur s zadannoj topologiej. Ul'tradispersnye poroshki, nanostrukturnye, materialy. VI staverovskie chtenija* [Controlled formation of nanostructures by laser radiation with a given topology. Soot, nanostructure materials. VI staverovskie reading]. Krasnojarsk, SFU Publ., 2012, pp. 65–71.
10. Lihoshva V. P., Rejntal' E. A., Bondar' L. A., Timoshenko A. N. *Modelirovanie dinamiki dvizheniya chasticy na granice gaz-zhidkost' i v zhidkikh sredah* [Modeling the dynamics of particle motion at the gas-liquid and liquid media]. *Processy lit'ja = Casting Processes*, 2012, no. 6, pp. 65–71.