

УДК 621.74:669.14

М.И. Влас, В.Т. Калинин, В.Е. Хрычиков,

В.А. Кривошеев, Е.В. Меняйло, А.А. Кондрат

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ЧУГУНОВ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Аннотация. Показаны особенности производства ультра- и нанодисперсных материалов методом плазмохимического синтеза для модифицирования чугунных расплавов, также способ защиты их от окисления путем плакирования. Установлены состав и необходимые размерно- кристаллографические параметры модифицирующих порошков для обработки чугунных расплавов. Показана эффективность модифицирующей обработки такими материалами при производстве прокатных валков и изложниц.

Постановка и анализ проблемы

Широкому распространению традиционного модифицирования в практике литейного производства препятствует нестабильность достигаемого эффекта, обусловленная чувствительностью к условиям плавки и заливки, а также к процессам коагуляции, растворения и распределения модификатора в объёме расплава. Решение этих вопросов является перспективным направлением для исследований, которые обеспечивают получение биметаллических заготовок с высокими физико-механическими свойствами в заданных участках и узлах машин или агрегатов.

Создание и применение комплексных ультра- и нанодисперсных модификаторов позволит избежать приведенных недостатков, что обеспечит снижение расхода модификатора при повышении эффективности его воздействия на строение жидких расплавов, процессы кристаллизации и перекристаллизации чугуна, приводящие к повышению свойств отливок.

Цель работы

Разработка теории и практики применения ультра- и нанодисперсных материалов в брикетированном или порошкообразном состоянии при производстве износостойких чугунов

© Влас М.И., Калинин В.Т., Хрычиков В.Е.,

Кривошеев В.А., Меняйло Е.В., Кондрат А.А., 2010

для металлургического и машиностроительного литья.

Изложение основного материала исследований

Материалом исследования служили белые, половинчатые и серые доэвтектические и эвтектические чугуны ваграночной, доменной, мартеновской и электропечной плавки, применяемые для отливки двухслойных прокатных валков, изложниц, мелющих шаров, деталей багерных насосов, из которых вырезали темплеты для определения структуры и механических свойств чугуна.

В работе исследовано влияние модификаторов на процессы структурообразования высокоуглеродистых сплавов железа, дана теоретическая оценка модифицирующей способности элементов на базе их термодинамических критериев и представлены механизмы влияния модификаторов на кристаллизационные процессы в чугунах. Рассматривая процесс модифицирования с позиции взаимодействия модифицирующих добавок с расплавом, все применяющиеся добавки (элементы и их соединения) разделены на три группы: растворимые, тугоплавкие и разлагаемые. К растворимым добавкам относятся известные модификаторы графитизирующего и сфероидизирующего действия, а также порошки и гранулы металлов и сплавов, оказывающие инокулирующее действие на расплав. К тугоплавким малорастворимым модификаторам относятся порошки тугоплавких соединений с высокой температурой плавления (TiC , TiN , $TiCN$, VC , ZrC , TaC и др.), оказывающих инокулирующее действие на расплав. К модификаторам, разлагаемым в расплаве, относятся: SiC , Ca_2C , Si_3N_4 , AlN графитизирующего действия и Mg_2Si , Mg_3N_2 , MgC_2 сфероидизирующего действия. Из этой группы модификаторов наиболее распространенным является карбид кремния SiC .

Графитизирующему и инокулирующему модифицированию в основном подвергают доэвтектические чугуны; в эвтектических и заэвтектических чугунах эффективность модифицирования снижается. Влияние модификаторов различно на разных стадиях кристаллизации чугуна: при зарождении и росте дендритов (зерен) первичного аустенита, при эвтектической кристаллизации и при формировании металлической матрицы в твердом состоянии. Прогнозирование модифицирующей эффективности выбранных элементов или соединений путем сравнения их критериальной оценки позволяет планировать получение необходимых свойств в

отливке.

Имеются различные подходы к оценке модифицирующей активности растворимых добавок: по величине коэффициента графитизации; с позиции донорно-акцепторного химического взаимодействия элементов; по обобщенному моменту и другие. Существующая оценка модифицирующей активности элемента в расплаве по одному какому-либо показателю не позволяет достаточно полно оценить эффективность модификатора на всех стадиях кристаллизации чугуна.

Разработана комплексная критериальная оценка эффективности известных модифицирующих элементов при обработке чугуна с учетом их активности на трех стадиях кристаллизации чугуна. Количественную оценку влияния модифицирующей активности элемента (коэффициент K_a) на дисперсность первичного аустенита осуществляли по отношению разности ионизационных потенциалов расплава ($U_{эфМс}$) и модификатора ($U_{эфмод}$) к растворимости модификатора в расплаве ($C_{мод}$):

$$K_a = (U_{эфМс} - U_{эфмод}) / C_{мод}.$$

Степень графитизации оценивали по величине коэффициента K_G . Оценку дисперсности и чистоту границ зёрен (колоний) металлической матрицы осуществляли по величине поверхностной активности элемента при внутрикристаллической конкурирующей адсорбции на границах зёрен (коэффициент K_3).

Построены гистограммы модифицирующей активности элементов при кристаллизации чугуна (рис.1). Наиболее сильными модификаторами по всем трем показателям являются Sr, Ba, Ca. Широко применяемые Si, Al, C обладают высокими графитизирующими свойствами, однако способствуют укрупнению первичного аустенита и слабо влияют на дисперсность и чистоту границ зёрен вторичных структур.

Критериальная оценка эффективности тугоплавких соединений при инокулирующем модифицировании имеет свои особенности. Введенные в жидкий расплав тугоплавкие частицы будут центрами кристаллизации, если на их поверхности происходит зарождение кристаллов первичной фазы, зависящее от размеров и свойств частицы, а также от ее взаимодействия с расплавом. Основными критериями оценки модифицирующей эффективности тугоплавких

соединений являются: температура плавления, молярная энтальпия образования, тип проводимости и растворимость в расплаве. Чем выше термодинамическая устойчивость соединения, больше разница температур плавления соединения и расплава, меньше растворимость и наличие электронного сродства модификатора и расплава, тем выше его эффективность.

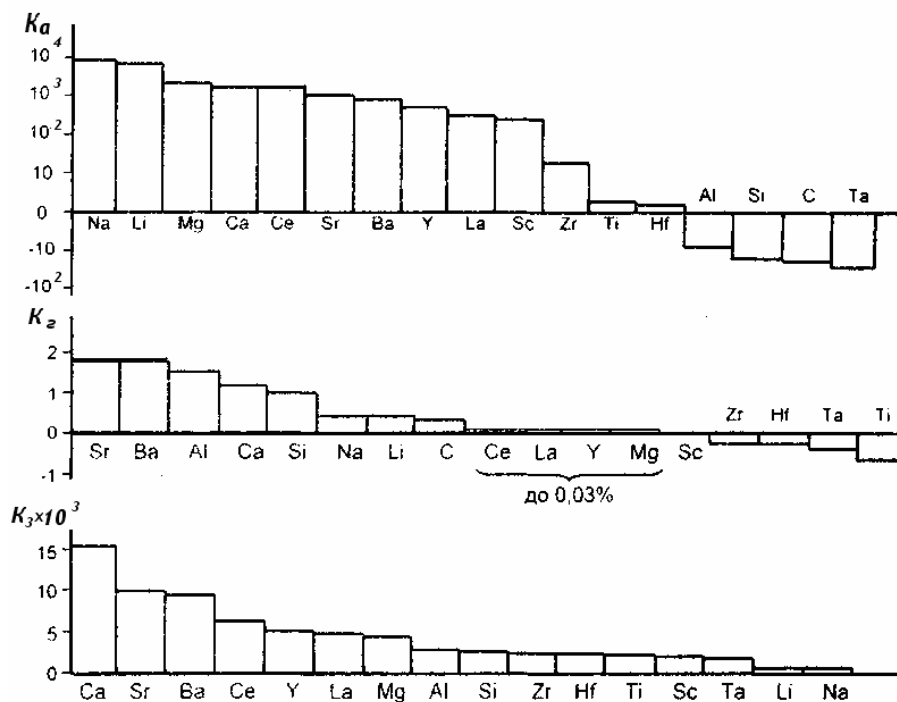
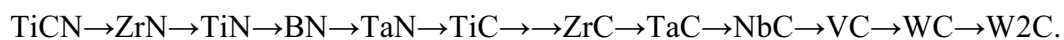


Рисунок 1 - Критерии оценки эффективности модификаторов при обработке чугунов

Сравнительный анализ термодинамических показателей тугоплавких малорастворимых соединений позволил расположить их в следующий убывающий по модифицирующей эффективности ряд:



Полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к тугоплавким инокулирующим модификаторам, соединение титана с углеродом и азотом - карбонитрид титана (TiCN).

Анализ термодинамических процессов в гетерогенных расплавах, модифицированных тугоплавкими соединениями, позволил сделать следующие заключения:

- с уменьшением размера частиц менее 1000 нм (ультрадисперсное состояние) гравитационные силы слабо контролируют кинетику системы «металл-частица», частицы совершают броуновское движение и коэффициент их диффузионной подвижности увеличивается;

- коагуляция частиц при перемешивании расплава зависит от удельной поверхностной энергии на границе «металл-частица»;

- частицы с размером менее 100 нм соизмеримы с размерами центров кристаллизации (нанодисперсное состояние);

- с уменьшением размера частиц менее 200...300 нм (ультра- и нанодисперсное состояние) термодинамическая устойчивость их против растворения возрастает вследствие химического и физического взаимодействия между частицей и образующейся на ее поверхности адсорбционной металлической микрооболочкой, защищающей частицу от контакта с расплавом;

- для предотвращения агрегатирования частиц в расплаве и улучшения их смачиваемости необходимо изолировать частицы путем их плакирования;

- с точки зрения кинетических особенностей поведения частиц в расплаве, применение в качестве тугоплавких модификаторов нанопорошков, является наиболее перспективным вариантом для обработки жидких чугунов.

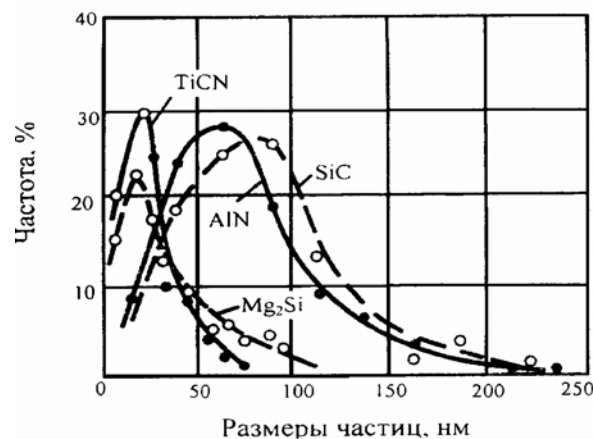


Рисунок 2 - Сводная гистограмма распределения фракционного состава ультра- и нанодисперсных материалов (TiCN, AlN, SiC, Mg₂Si)

Для получения ультра- и нанопорошков создана совместно с ОАО «Неомат» (Латвия) автоматизированная высокочастотная плазмохимическая установка и освоен выпуск ультра- и нанодисперсных модификаторов разработанных составов в промышленных масштабах [1]. Отличительной особенностью процесса плазмохимического синтеза является применение в качестве исходного сырья порошкообразных отходов ферросплавных, титано-

магниевого и кремнийполимерных производств.

Целевой продукт образуется при введении исходных материалов в плазмохимический реактор с температурой 5500...70000С, их взаимодействии и объемной конденсации газоплазменного потока. Размер частиц получаемых высокодисперсных порошков, может изменяться от 10 до 250 нм в зависимости от требований технических условий. Характер распределения размеров частиц асимметричен (рис. 2); полученные соединения относятся к ультра- и нанодисперсным порошкам.

Рассмотрена роль окислительных процессов в адсорбционной активности частиц и для защиты от окисления разработан способ их плакирования путем нанесения на поверхность микрослоя твердых углеводородов метанового ряда [2]. Содержание кислорода в плакированном порошке в 8...8.5 раз ниже, чем в неплакированном; частицы плакированного модификатора сохраняют чистую активную поверхность в течение 7...9 месяцев.

Изучено влияние теплофизических и размерно-кристаллографических параметров частиц наносоединений на их поведение в Fe-C-расплавах. Дисперсность частиц модификатора определяет свойства ультрадисперсной системы: модификатор-расплав и количественно характеризуется линейными размерами и удельной поверхностью частиц. Гиперболическая зависимость удельной поверхности и удельной поверхностной энергии от размера частиц (рис. 3) свидетельствует о значительной роли для ультра- и нанодисперсных систем адсорбции и поверхностных явлений, в то время как поведение макродисперсных систем определяется объемными свойствами.

Резкое увеличение поверхностной энергии при переходе частиц в ультрадисперсное состояние приводит к появлению аномальных физических явлений, смещению температур фазовых превращений и усилению окислительных процессов на поверхности частиц.

Аналитическим способом показано, что интенсивное снижение удельной поверхностной энергии начинается при размере частиц менее 10...15 нм. Поэтому в области ультра- нанодисперсного диапазона удельная поверхностная энергия максимальна, частицы обладают высокой адсорбционной способностью, и зарождение кристаллов первичной фазы (микрооболочки) на их поверхности

имеет высокую вероятность. Если же частица не обладает свойствами тугоплавкого модификатора, то оболочка твердой фазы отсутствует. Образование «частица-твердая фаза-расплав» будет устойчивым только в том случае, если свободная энергия системы уменьшается (рис.4).

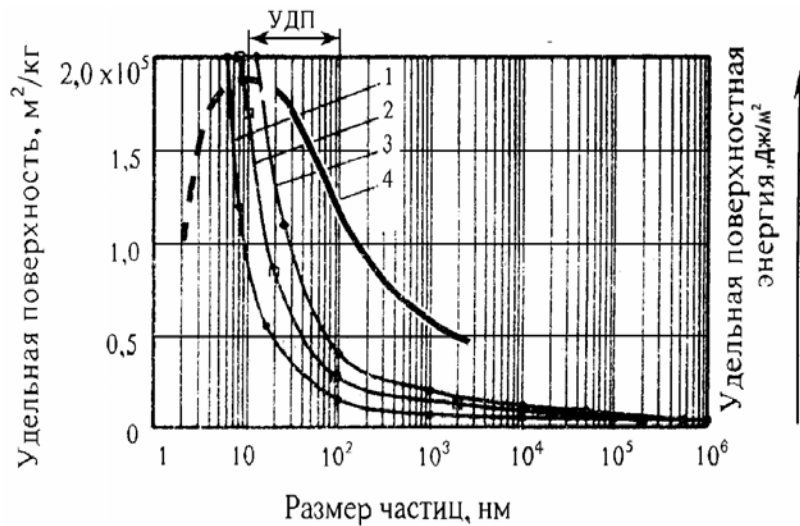


Рисунок 3 - Влияние размера частиц на удельную поверхность (1 - TiCN; 2 - SiC; 3 - Mg₂Si) и усредненную поверхностную энергию (4)

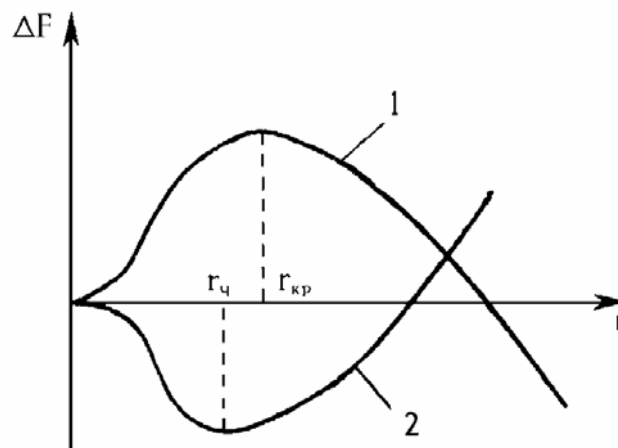


Рисунок 4 - Изменение ΔF в зависимости от радиуса зародыша (1) и образования твердой фазы на поверхности ультрадисперсных и наночастиц (2)

Зарождение первичной фазы на наночастицах облегчено и идет с уменьшением суммарной свободной энергии за счет изменения соотношения объемной и поверхностной составляющих свободной энергии, в то время как образование зародыша в немодифицированном расплаве требует затрат энергии, и только

после достижения критического размера (рис.4 кривая 1) рост твердой фазы становится энергетически выгодным. Наличие большой удельной поверхности частиц делает процесс зарождения твердой фазы термодинамически выгодным: он идет с выделением энергии (скрытой теплоты кристаллизации). График функции ΔF при этих условиях можно представить кривой 2 на рис. 4. Твердая фаза, образовавшаяся в расплаве на поверхности частицы, находится в энергетически выгодном состоянии, и условия к распаду у таких образований (микрооболочек) отсутствуют. Такие участки твердой фазы при дальнейшем охлаждении выигрывают в конкурентной борьбе у спонтанно возникших зародышей. Эти образования достаточно большие, чтобы поглощать друг друга, поэтому размер дендритов в отливке из модифицированного чугуна определяется количеством частиц: чем их больше, тем мельче дендриты первичного аустенита.

Для расчета количественных параметров кристаллизации использовали чугун следующего химического состава: 3,2 % С; 1,5 % Si; 0,8 % Mn; 0,05 % S; 0,15 % P; 0,10% Cr при эвтектичности $S_{\text{э}}=0,85$. Результаты расчетов (табл. 1) показали, что размер критических зародышей аустенита ($r_{\text{крА}}$) при переохлаждении расплава чугуна на 10...400С составляет 12...45 нм, а графита ($r_{\text{крС}}$) - 55.. .305 нм.

Таблица 1

Зависимость величины критических размеров зародышей аустенита и графита от степени переохлаждения расплава

$\Delta T, 0C$	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$r_{\text{крА}},$ нм	83	45	28	22	15	12	7,3	5,8	4,5	4,1	3,5	3,2
$r_{\text{крС}},$ нм	595	305	205	165	85	55	48	42	33	30	26	23

Роль ультра- и нанодисперсных добавок сводится к созданию в расплаве дополнительно искусственных центров кристаллизации при условии соразмерности их с критическими зародышами и обеспечения достаточного их количества при массовом вводе для получения в отливке тонкодисперсной структуры. Эксперименты подтвердили, что для измельчения первичного аустенита в промышленных отливках (инокулирующее модифицирование) размер

частиц должен быть 10...50 нм, а для устранения отбела и измельчения графитной фазы (графитизирующее модифицирование) - 50.. .200 нм.

Другим фактором при модифицировании УДМ является достижение кристаллографического соответствия частиц с кристаллизующейся модифицируемой фазой. Электронномикроскопические исследования и анализ микродифракционных картин показали, что ультра- и нанодисперсные частицы принадлежат к твердым кристаллическим веществам без присутствия аморфных фаз. Частицы SiC формируются в виде шестигранных или тригональных призм и относятся к гексагональной сингонии с параметрами: $a=0,308$ нм, $c=1,004$ нм. Частицы TiCN имеют кубическую решетку с параметрами $a=0,425$ нм и формируются в виде куба, тетрагона или близким к ним формам. Частицы Mg₂Si формируются в виде сфероидов и имеют решетку с параметром $a=0,634$ нм.

В зависимости от типа кристаллической решетки и внешней формы частиц модификатора необходимо применять следующие виды ковшевого или внутриформенного модифицирования:

1) SiC, AlN (гексагональная сингония и форма)-графитизирующее модифицирование для уменьшения отбела и измельчения графитной фазы, имеющей гексагональную решетку;

2) TiC, TiN, TiCN (кубическая сингония и форма) - инокулирующее модифицирование для измельчения структуры и повышения твердости. Кристаллизующейся фазой является аустенит, имеющий кубическую решетку;

3) Mg₂Si, Mg₃N₂ (сфероидальная кубическая сингония и форма) - сфероидизирующее модифицирование для получения в структуре шаровидного или вермикулярного графита.

Опытно-промышленная проверка и внедрение технологии модифицирования чугунных расплавов комплексными наноматериалами в брикетированном или порошкообразном состоянии (SiC, TiCN) были осуществлены при отливке прокатных валков и изложниц, деталей багерных насосов. Расход наномодификаторов составляет 0,05...0,25 кг на тонну жидкого чугуна, затраты на обработку не превышают 10-12 % от стоимости расплава.

Расчетные и экспериментальные данные показали, что наномодификаторы обладают достаточно высокой кинематической устойчивостью, равномерно распределяясь по объему расплава. При расходе TiCN 0,20...0,25% масс, отклонение в содержании тита на по высоте модифицированного расплава в 10-тонном разливочном ковше не превышает 0,02%. Распределение в объеме ковша при выдержке модифицированного расплава определяется результатом действия двух противоположно направленных процессов: седиментации и диффузии частиц под действием броуновского движения, проявляющийся тем сильнее, чем меньше их размер. Наличие микрооболочки вокруг частицы уменьшает коагуляцию и повышает агрегативную устойчивость системы.

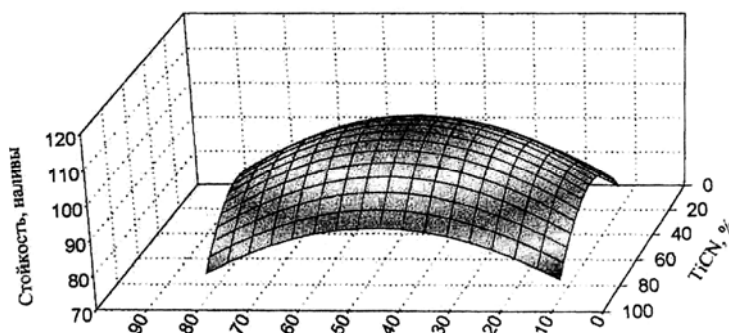


Рисунок 5 - Влияние соотношения SiC и TiCN на стойкость изложниц из модифицированного чугуна

Эксплуатационные испытания валков разработанных составов (ЛПХНДМФд-74, ЛПХНМВд-74, ЛПХНДМд-73, ЛПХНДГд-71) на Мариупольском им. Ильича (стан 1700), Магнитогорском (стан 1450), Карагандинском (стан 1700) и Череповецком (стан 2000) металлургических комбинатах показали, что их стойкость на 14,7...38,7% выше стойкости валков серийного исполнения (ЛПХНд-71).

Эксплуатационные испытания опытных и промышленных партий изложниц из модифицированного чугуна в мартеновском цехе Нижнеднепровского трубопрокатного завода и конвертерном цехе Днепровского металлургического комбината им. Дзержинского показали, что их стойкость превышала стойкость обычных изложниц в 1,22... 1,45 раза.

Зависимость эксплуатационной стойкости изложниц из модифицированного чугуна от соотношения компонентов

ультрадисперсных и наноматериалов, полученная с применением компьютерной программы показала (рис. 5), что максимальная стойкость изложниц достигается при обработке чугуна (50...60% SiC и 40...50% TiCN).

Модифицирование УДМ уменьшает влияние степени эвтектичности чугуна на стойкость изложниц (рис.6).

Технологические процессы модифицирования чугуна расплава ультра- и нанодисперсными материалами внедрены на предприятиях Украины и России, что позволило повысить технико-экономические показатели производства отливок для металлургического оборудования.

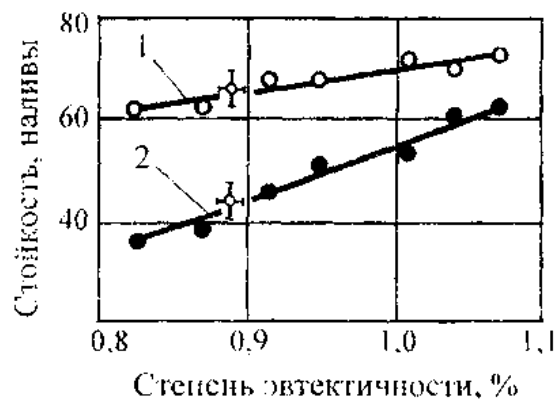


Рисунок 6 - Влияние степени эвтектичности чугуна на стойкость изложниц из модифицированного (1) и обычного (2) чугунов

Выводы

1. Разработаны высокоэффективные ультра- и нанодисперсные модификаторы и технологические процессы литья деталей металлургического и машиностроительного оборудования с повышенными эксплуатационными характеристиками при работе в условиях высокого износа, термоциклических и механических нагрузок.

2. Разработана комплексная критериальная оценка эффективности известных растворимых в расплаве модификаторов (Sr, Al, Si и др.) с учетом их активности на всех стадиях кристаллизации чугуна: при зарождении и росте первичного аустенита, при эвтектической кристаллизации, при формировании матрицы в твердом состоянии. Показано, что модифицирующая активность тугоплавких соединений (TiCN, ZrN, BN и др.) зависит от температуры плавления, энтальпии образования, растворимости и электронного сродства модификатора и расплава.

3. Разработан способ защиты частиц от окисления путем их плакирования, что обеспечило частицам размером 10...250 нм высокую адсорбционную активность к созданию искусственных центров кристаллизации в расплаве. Содержание кислорода в плакированном порошке в 8,0...8,5 раз ниже, чем в неплакированном.

4. Показано, что размеры частиц модификатора должны быть соизмеримы с размерами центров кристаллизации: для измельчения дендритов первичного аустенита в промышленных отливках (инокулирующее модифицирование) размер частиц TiCN должен быть 10...50нм, а для устранения отбела и измельчения графитной фазы (графитизирующее модифицирование SiC) - 50...200 нм.

5. Эксплуатационные испытания валков разработанных исполнений ЛПХНДМФд-74, ЛПХНМВд-74, ЛПХНДМд-73, ЛПХНДГд-71 на листопрокатных станах 1450, 1700 и 2000 металлургических комбинатов Украины и России показали, что их стойкость на 14,7...38,7% выше стойкости валков серийного исполнения. Эксплуатационные испытания сталеразливочных изложниц из чугуна, модифицированного ультрадисперсными и наноматериалами, показали, что их стойкость на 22...45% выше стойкости серийных изложниц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оборудование и технология получения ультрадисперсных модификаторов для обработки литейных расплавов /Калинин В.Т., Хрычиков В.Е, Кривошеев В.А. / Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2004. №3.-С.48-51.
2. Патент РФ 2094472, МКИ С21С 1/00. Способ обработки ультрадисперсного модификатора для чугуна /Шатов В.В., Комляков В.И., Калинин В.Т.-«95102 830/02; Заявл. 27.02.95; Оpubл. 27.10.97. Бюл. №30.-4с.
3. Разработка и внедрение высокоэффективных модификаторов для повышения качества литых деталей металлургического оборудования / В.Т. Калинин, В.Е. Хрычиков, В.А. Кривошеев, В.Г. Баначенков // Теория и практика металлургии. - 2004. - №6. - С.74-77.

4. Технологические особенности модифицирования литейных расплавов ультрадисперсными реагентами и перспективы их применения при производстве отливок /Калинин В.Т., Хрычиков В.Е., Кривошеев В.А. // Metallургическая и горнорудная промышленность. - 2004. - №6. - С.38-42.
5. Перспективы применения ультрадисперсных модификаторов для повышения качества чугуна / В.Т. Калинин, В.Е. Хрычиков, В.А. Кривошеев, Ю.В. Доценко // Процессы литья. - 2005. - №1. - С.29-33.
6. Модифицирование тонкодисперсными присадками чугуна рабочего слоя двухслойных валков в процессе их отливки / Хрычиков В.Е., Калинин В.Т., Гладких В.А., Кривошеев В.А., Селиверстов В.Ю., Доценко Ю.В.// Теория и практика металлургии. - 2008. - №1. - С.20-23.

Получено 30.01.2010г.