

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОГО ЧУГУНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ СМЕСЬЮ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И ХРОМА*

Н.В. СТЕПАНОВА¹, аспирант

В.А. КУЗНЕЦОВ²

Ю.Н. МАЛЮТИНА¹, аспирант

Д.С. ТЕРЕНТЬЕВ¹

В.С. ЛОЖКИН¹, аспирант

А.А. РАЗУМАКОВ¹, аспирант

¹(НГТУ, г. Новосибирск)

²(ООО Центролит-С, г. Новосибирск)

Поступила 10 августа 2013 года

Рецензирование 26 августа 2013 года

Принята к печати 5 сентября 2013 года

Степанова Н.В. – 630073, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20
Новосибирский государственный технический университет,
e-mail: naty@ya.ru

Разработан модификатор, представляющий собой механоактивированную смесь порошков карбида вольфрама и хрома. Исходные порошки карбида вольфрама, хрома и их механоактивированная смесь исследованы методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Модификатор представляет собой механическую смесь частиц хрома, карбида вольфрама и карбида титана. Карбиды расположены на поверхности хрома, как более пластичного материала. Частицы модификатора имеют субмикронный размер и развитую поверхность. Показано, что использование данного модификатора при литье чугуна позволяет изменить структуру и увеличить его прочностные свойства. Разработанный модификатор способствует увеличению содержания перлита и уменьшению длины графитовых включений. При концентрации карбида вольфрама 0,0375 % предел прочности увеличился на 19,8 %, твердость – на 13 %.

Ключевые слова: чугун, модифицирование, микроструктура, механические свойства.

Введение

Модифицирование расплава имеет огромный потенциал, поскольку позволяет изменить механические свойства материала при незначительных материальных затратах. Это связано с тем, что в процессе модифицирования вводятся малые концентрации активного вещества. Архаров В.И. и Новохатский И.А. развили квазиполикристаллическую модель строения расплавов [1], согласно которой в структуре жидкого расплава присутствуют участки структуры, имеющие ближний порядок. Причины влияния модификаторов на структуру и свойства сплавов лежат в самом процессе кристаллизации, именно благодаря наличию в сплаве кластеров (участков структуры с ближним порядком) кристаллу энергетически более выгодно

достраивать уже имеющуюся структуру, чем создавать новый кластер из участка структуры с дальним порядком. Вероятно, именно по этой причине в процессе модифицирования нерастворимыми тугоплавкими частицами центрами кристаллизации являются частицы модификатора, и чем таких частиц больше – тем больше возникнет кристаллов, тем мельче будет структура расплава. Работы В.И. Данилова [2] подтвердили существенную роль нерастворимых примесей в иницировании процесса образования новой фазы: он показал, что величина поверхностного натяжения на поверхности подложка–зародыш может служить физической характеристикой активности твердой поверхности в отношении зародышеобразования. Удельная поверхность вносимой в расплав частицы оказывает значительное влияние на скорость

* Работа проведена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 гг., соглашение № 14.132.21.1660 от «01» октября 2012 г.

кристаллизации, так как тесно связана как с размером частицы, так и с ее формой. Влияние развитой поверхности косвенно можно подтвердить эффектом переконденсации [3]. Данное явление описывает переход из газообразной фазы в жидкую, при этом давление пара больше всего на вогнутой поверхности и меньше всего на выпуклой. Если провести аналогию, то становится очевидным, что для образования кристалла на вогнутой поверхности требуется энергии меньше, чем на выпуклой. Следовательно, чем более развитую поверхность будут иметь частицы модификатора, чем больше будет их удельная поверхность, тем большее влияние они смогут оказать на процесс кристаллизации и, как следствие, на структуру расплава.

В работах [4–6] описано влияние модификаторов на механические и технологические свойства чугуна и стали. Авторы [5, 6] пишут об уменьшении степени отбела чугунов, увеличении предела прочности и относительного удлинения, увеличении износостойкости. В результате воздействия модификаторов авторами отмечено измельчение зерна [5, 6]. В работе [7] установлено, что введение модифицирующей смеси с восстановителем (Na_3AlF_6 , либо CaC_2) приводит к образованию однородной структуры, изменению фазового состава.

Анализ вышеуказанных работ, связанных с выбором труднорастворимых добавок (частиц) с наибольшей модифицирующей способностью, свидетельствует о необходимости создания следующих условий:

- использование тугоплавких нерастворимых частиц, которые могут образовать в расплаве самостоятельную фазу;
- использование дисперсных частиц с большой суммарной поверхностью раздела фаз и сопоставимые по размерам с кластерами в расплаве;
- использование частиц, обладающих металлическими свойствами;
- использование веществ, способных создавать эндогенные частицы, являющиеся впоследствии центрами кристаллизации расплава.

Работы по модифицированию тугоплавкими частицами [4–6] зачастую носят локальный характер, без серьезного обоснования, почему берется именно такой состав. По этой причине целью данной работы является разработка модификатора по названным выше условиям и исследование его влияния на структуру и механические свойства серого чугуна.

Методики и инструменты

Разработка состава модификатора, используемого в работе, проводилась совместно с ИХТТМ СО РАН. Для получения модификатора использовался порошок карбида вольфрама, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и порошок хрома, полученный механическим измельчением. В лаборатории ИХТТМ СО РАН проведена механоактивация порошков в мельнице АГО-2 в течение одной минуты. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) модификатора определяли методом БЕТ по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном. Перед проведением измерений механоактивированная смесь была прогрета в потоке газов Ar и He при температуре 120 °С в течение 0,5 ч.

Для определения влияния разработанного модификатора были получены три отливки: контрольная отливка серого чугуна – без модификатора и две отливки модифицированного чугуна. Данные по концентрации модификаторов приведены в табл. 1.

Металл плавил в индукционной печи ОКБ-281 с кислой футеровкой и емкостью тигля 750 кг. Разливка металла производилась из ковша емкостью 200 кг для обеспечения одинаковых температурных условий для всех отливок. Использовался синтетический чугун второго перепада. Применялась технология внутриформенного модифицирования, предполагавшая расположение модификатора между двумя керамическими фильтрами (рис. 1). Расчет концентрации модификатора производился на 20 кг расплава. Преимуществом литейной формы (рис. 1) является отсутствие возможности всплытия модификатора и равномерное распределение частиц в расплаве. Заливка производилась в формы из сухой песчано-глинистой смеси при температуре расплава 1350...1380 °С.

Химический анализ полученных образцов проводился на оптическом эмиссионном спектрометре ARL 3460.

Твердость оценивалась по методу Бринелля с нагрузкой 3000 кг стальным шариком диаметром 10 мм. Одноосное статическое растяжение проводилось на универсальной сервогидравлической системе типа Instron 300DX, образцы подготавливались по

Таблица 1

Концентрация модификаторов

Отливка	Состав	Масса модификатора, г	Состав активной фазы	Масса активной фазы, г (%)	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
1	Контрольный	–	–	–	–
2	(WC-TiC)+Cr	5	WC-TiC	2,5 (0,013)	5,48
3	(WC-TiC)+ Cr	15	WC-TiC	7,5 (0,0375)	

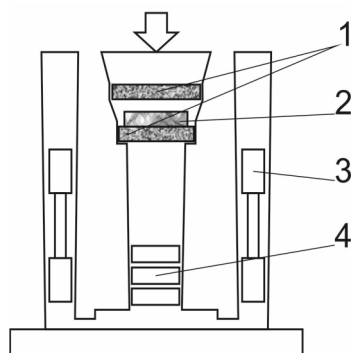


Рис. 1. Модель литевой формы:

1 – керамические фильтры; 2 – модификатор в алюминиевой фольге; 3 – участок отливки для изготовления образцов на растяжение; 4 – участок отливки для определения химического состава материала и проведения микроструктурных и дюрOMETрических исследований

ГОСТ 1497. Скорость подвижной траверсы машины растяжения составляла 5 мм/мин.

Образцы для проведения микроструктурных исследований изготавливались по стандартной технологии, заключающейся в шлифовании и полировании. Для проведения микроструктурных исследований был использован микроскоп Carl Zeiss AxioObserver Alm. Травление шлифов производилось в 4 %-м спиртовом растворе HNO_3 . Микроструктура чугуна определялась по ГОСТ 3443. Структура порошков в исходном состоянии и готового модификатора анализировалась на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP с микроанализатором EDS X-Act и на просвечивающем электронном микроскопе Technai G2 FEI.

Результаты и обсуждения

В ходе выполнения исследования был разработан модификатор и проведено внутриформенное модифицирование серого чугуна.

Выбор метода получения модифицирующих порошков обусловлен особенностями взаимодействия модификатора с расплавом серого чугуна в процессе кристаллизации. Активной фазой в данном случае является карбид вольфрама. Хром выполняет роль связующего материала, объединяющего частицы активного вещества в агломераты. Хром, в свою очередь, в расплаве может образовывать карбиды хрома, которые тоже могут быть центрами кристаллизации. Но влияние хрома, находящегося в составе модификатора, нивелируется наличием хрома в составе самого чугуна (табл. 2), по этой причине в дальнейшем рассматривается концентрация активного вещества, т. е. карбида вольфрама, полученного методом самораспро-

страняющегося высокотемпературного синтеза. Механоактивация использована для повышения удельной поверхности полученных агломератов.

На рис. 2 представлены исходные порошки и механоактивированная смесь. По данным микрорентгено-спектрального анализа в порошке карбида вольфрама, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (рис. 2, а) присутствует углерод, вольфрам и титан. Наличие титана в химическом составе обусловлено использованием карбида титана в качестве катализатора при производстве карбида вольфрама в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Порошок хрома (рис. 2, б) получен в результате механического измельчения. На поверхности частиц наблюдаются сколы, что характерно для данного вида получения порошка. При использовании порошка в качестве модификатора сколы могут способствовать

Таблица 2

Химический состав образцов

Отливка	Химические элементы									
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	As	Fe
1	3,83	0,53	3,88	0,03	0,05	0,11	0,16	0,6	0,0039	ост.
2	3,79	0,54	3,8	0,04	0,03	0,12	0,17	0,64	0,0038	
3	3,81	0,52	3,67	0,04	0,05	0,12	0,17	0,64	0,0041	

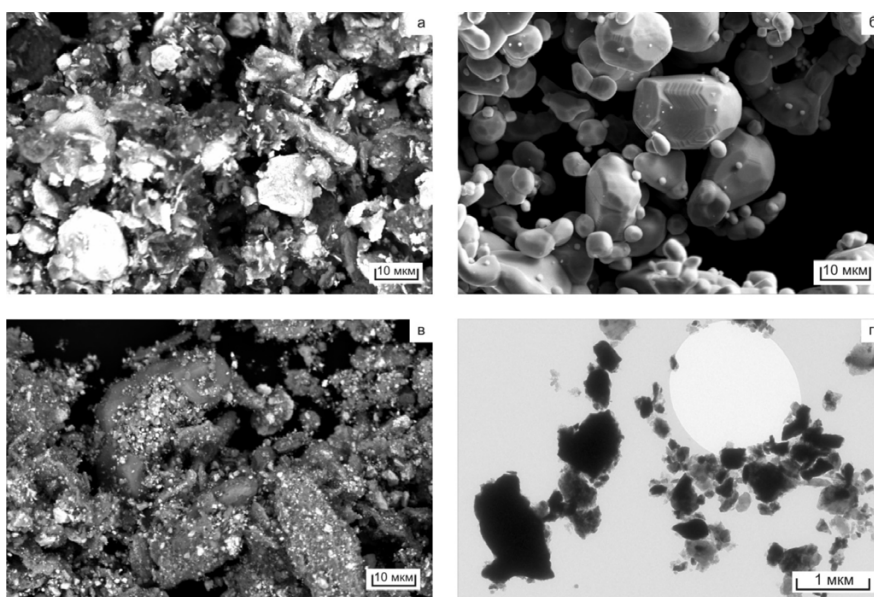


Рис. 2. Исходные составляющие модификатора:

а – исходный порошок WC, полученный методом СВС; б – исходный порошок Cr и механоактивированный порошок WC и Cr (в – РЭМ, г – ПЭМ)

образованию на их поверхности кристаллов расплава. Чем более развитую поверхность имеют частицы, тем больше их удельная поверхность и тем выше вероятность образования кристаллов на поверхности частицы.

После механоактивации частицы карбида вольфрама и титана находятся на поверхности агломератов хрома (рис. 2, в). Механизм образования такой смеси можно представить следующим образом: при смешивании высокопрочного материала с пластичным в течение недолгого времени пластичный материал образует агломераты, а высокопрочный разместится на поверхности вязкого материала. Так и в данном случае, наблюдаются агломераты более пластичного хрома, на поверхности которого находятся частицы более твердых (по отношению к хрому) карбидов вольфрама и титана.

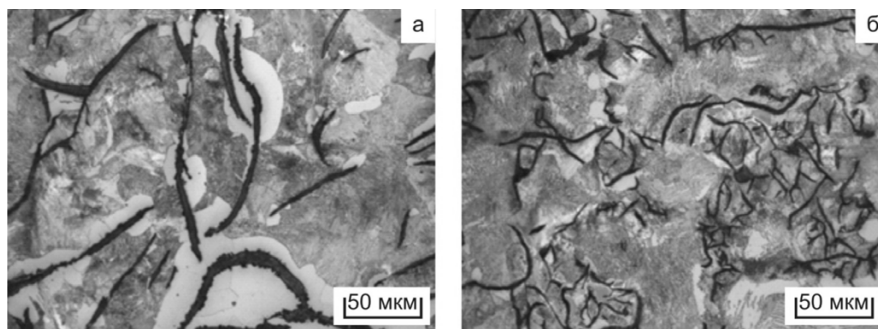


Рис. 3. Структура образцов (а – контрольный; б – 3-й образец)

0,0375 % (рис. 3, б). Влияние модифицирующих добавок на структуру графитовых включений показано в табл. 3. Для 1-й и 2-й отливок характерно соотношение перлита и феррита 70 и 30 % соответственно, в то время как для 3-й отливки содержание феррита составило 8 %. Феррит находится вокруг графитовых включений в отдельных областях, равномерно расположенных в плоскости шлифа. Среднее расстояние между пластинами цементита для всех образцов составляет 0,8...1,3 мкм. Частицы модификатора в структуре чугуна не выявляются.

Таблица 3

Влияние модифицирующих добавок на структуру графитовых включений

Отливка	Графитовые включения			
	Форма	Длина, мкм	Распределение	Количество
1-й контрольный	Пластинчатая прямолинейная	120...250	Неравномерное	3–5 %
2-й	Пластинчатая прямолинейная и завихренная	Области с длиной 30...60 и 60...120	Неравномерное и сетчатое	5–8 %
3-й	Пластинчатая прямолинейная	60...120	Неравномерное	8–10 %

Исследование модификатора с применением методов просвечивающей электронной микроскопии показало, что его частицы имеют субмикронный размер. При этом они имеют неправильную форму, что может способствовать созданию благоприятных условий для образования зародышей кристаллов на поверхности по сравнению, например, с круглыми частицами.

Результаты химического анализа отливок, полученных для проведения исследований приведены в табл. 2. По данным химического анализа видно, что модификатор не изменяет химический состав серого чугуна, хотя структура и механические свойства изменились.

На рис. 3 показано влияние модификатора на структуру серого чугуна. Наибольшее изменение оказалось при концентрации активной фазы

Зависимость твердости и предела прочности при растяжении чугуна от концентрации активного вещества в модификаторе представлена на рис. 4. Все модифицированные образцы имеют твердость выше контрольного образца. Максимальный прирост твердости составил 13 %, при этом наибольший прирост предела прочности составил 19,8 %. Изменение механических свойств связано со сле-

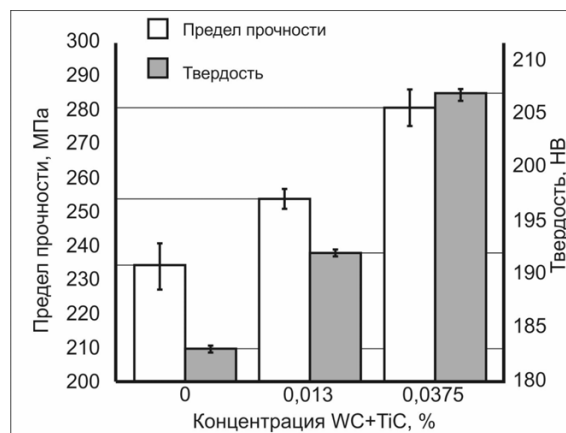


Рис. 4. Зависимость механических свойств серого чугуна от концентрации активной фазы модификатора



дующими изменениями в структуре чугуна. При введении модификатора удельная доля перлита увеличилась, это вызвало увеличение твердости и предела прочности материала. Вместе с тем изменился и размер графитовых включений, длина включений стала меньше, что, в свою очередь, тоже привело к увеличению предела прочности.

Выводы

Модификатор из механоактивированной смеси карбида вольфрама и хрома представляет собой механическую смесь частиц хрома, карбида вольфрама и карбида титана. Карбиды расположены на поверхности хрома. Частицы, входящие в состав модификатора имеют субмикронный размер и развитую поверхность.

Использование модификатора из механоактивированной смеси карбида вольфрама, полученного самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, и хрома при литье чугуна способствует увеличению содержания перлита и уменьшению длины графитовых включений, что приводит к увеличению предела прочности на 19,8 % и твердости на 13 % при концентрации карбида вольфрама в расплаве 0,0375 %.

Список литературы

1. *Архаров В.И.* О квазиполикристаллической модели расплавов / В.И. Архаров, И.А. Новохатский // *Строение и свойства метал. и шлаковых расплавов: науч. сообщ. Все-*

союз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов. – Свердловск, 1974. – С. 52–53.

2. *Данилов В.И.* Строение и кристаллизация жидкости: Избранные статьи / В.И. Данилов ; под ред. Г.В. Курдюмова; АН УССР. – Киев: Изд-во АН УССР, 1956. – 568 с.

3. *Крюков А.П.* Переконденсация в газопылевой смеси / А.П. Крюков, В.Ю. Левашов, И.Н. Шишкова // *Теплофизика высоких температур.* – 2004. – Т. 42. – № 4. – С. 601–607.

4. *Сабуров В.П.* Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / С.П. Сабуров, А.Н. Черепанов, М.Ф. Жуков. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 344 с.

5. *Крушенко Г.Г.* Результаты опытно-промышленных исследований повышения свойств черных и цветных металлов с помощью тугоплавких нанопорошковых материалов / Г.Г. Крушенко, А.Н. Черепанов, В.А. Полубояров, В.А. Кузнецов // *Известия вузов. Черная металлургия.* – 2003. – № 4. – С. 23–29.

6. *Крушенко Г.Г.* Повышение качества чугуновых отливок с помощью нанопорошков / Г.Г. Крушенко, И.С. Ямских, А.А. Бонченков, А.С. Мишин // *Металлургия машиностроения.* – 2002. – № 2 (9). – С.20–21.

7. *Зыкова А.П.* Структурно-фазовое состояние Fe-содержащих сплавов, модифицированных ультра- и нанодисперсными порошками оксидов d-металлов / А.П. Зыкова, И.А. Курзина, М.Ю. Новомейский, А.С. Князев, А.А. Никулина // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты.* – Новосибирск. – 2012. – № 4. – С. 72–78.

Obrabotka metallo

N 3 (60), July–September 2013, Pages 121-126

Structure and mechanical properties of cast iron, inoculated by mechanically activated mixture of tungsten carbide and chromium carbide

¹N.V. Stepanova, ²V.A. Kuznetsov, ¹Y.N. Malutina, ¹D.S. Terent'ev, ¹V.S. Lozhkin, ¹A.A. Razumakov

¹Novosibirsk State Technical University, Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia

²Ltd. Centrolit-S, Petuhova st., 51, Novosibirsk, 630088, Russia

E-mail: naty@ya.ru

Abstract

Nucleation catalyst, consisting of mechanically activated mixture of tungsten carbide and chromium carbide is developed. Original tungsten carbide and chromium carbide powders and its mechanically activated mixture are investigated by the scanning and transmission electronic microscopy. The modifier is a mechanical mixture of particles of chromium carbide, tungsten carbide and titanium. Carbides are located on the surface of chromium, so it is more ductile material. The particles are sub-micron size of the modifier and the developed surface. It is showed, that the usage of developed nucleation catalyst

during cast iron casting leads to the strength properties increasing. The developed modifier promotes increase pearlite content and decrease in the length of graphite inclusions. The tensile strength increased by 19.8%, the hardness increased by 13% when the concentration of tungsten carbide 0.0375%.

Keywords: cast iron, inoculation, microstructure, mechanical properties

References

1. Arharov V.I., Novohatskij I.A. *O kvazipolikristallicheskoj modeli rasplavov* [About quasi-polycrystalline model melts]. *Stroenie i svojstva metal. i shlakovyh rasplavov: Nauch. soobshh. Vsesojuz. konf. po stroeniju i svojstvam metal. i shlakovyh rasplavov* [Scientific Reports All-Union Conference "Structure and properties of metal and slag melts"]. Sverdlovsk, 1974, pp. 52-53.
2. Danilov V.I. *Stroenie i kristallizacija zhidkosti: Izbrannye stat'i* (The structure and crystallization of the liquid. Featured Articles). Kiev, AN UkrSSR, 1956. 568 p.
3. Kryukov A.P., Levashov V.Yu., Shishkova I.N. *Perekondensacija v gazopylevoj smesi* [Evaporation condensation in a gas-dust mixture]. *Teplofizika vysokih temperatur - High Temperature*, 2004, Vol. 42, no. 4, pp. 601-607.
4. Saburov S.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F. *Plazmohimicheskij sintez ul'tradispersnyh poroshkov i ih primenenie dlja modifizirovanija metallov i splavov* (Plasma chemical synthesis of ultrafine powders and their application for the modification of metals and alloys). Novosibirsk, Sibirskaja izdatel'skaja firma RAN "Nauka", 1995. 344 p.
5. Krushenko G.G., Cherepanov A.N., Polubojarov V.A., Kuznecov V.A. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Chernaja metallurgija*, 2003, no. 4, pp. 23-29.
6. Krushenko G.G., Yamskih I.S., Bonchenkov A.A., Mishin A.S. *Metallurgija mashinostroenija*, 2002, no. 2 (9), pp. 20-21.
7. Zyкова A.P., Kurzina I.A., Novomejskij M.Yu., Knjazeв A.S., Nikulina A.A. *Obrabotka metallov (tehnologija, oborudovanie, instrumenty)*, 2012, no. 4, pp. 72-78