УДК 669.1.112

ВНУТРИФОРМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЧУГУНОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕРОГО ЧУГУНА. СООБЩЕНИЕ 1*

В.А. Полубояров[1], *д.х.н., профессор, вед. научный сотрудник*
З.А. Коротаева[1], *к.х.н., научный сотрудник*
А.А. Жданок[1], *инженер*
В.А. Кузнецов[2], *директор*
Н.В. Степанова[3], *аспирант*

[1] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)
[2] ООО «Центролит-С» (Новосибирск, Россия)
[3] Новосибирский государственный технический университет (Новосибирск, Россия)

Аннотация. Исследовали влияние модификаторов на основе карбида кремния и металлов-протекторов на процессы кристаллизации серого чугуна при внутриформенном модифицировании. Модификаторы в виде порошков получены совместной обработкой карбида кремния с металлами (хромом или цирконием) в планетарно-центробежных активаторах. С использованием органических связок или порошка меди из порошков были сформированы таблетки диам. 8 – 25 мм. Введение модификаторов в количестве 0,05 % (активной фазы) приводит к изменению соотношения между ферритом и перлитом вплоть до полного устранения ферритной составляющей, а также изменяет распределение графитовых включений. Применение компактированных модификаторов более предпочтительно.

Ключевые слова: графит, карбид кремния, кристаллизация, литейная форма, металл-протектор, перлит, планетарно-центробежный активатор, временное сопротивление на разрыв, серый чугун, твердость, феррит, хром, цирконий.

E-mail: sanych@solid.nsc.ru

Литейные процессы являются одними из наиболее важных в современном промышленном производстве. Качество получаемых отливок определяет эксплуатационные характеристики многих деталей машин и элементов конструкций. По этой причине улучшение структуры и комплекса механических свойств литого металла представляет собой актуальную научно-практическую задачу. Исследованию влияния соединение SiC в сочетании с металлом-протектором на свойства чугунов посвящено довольно много работ [1 – 3].

Цель настоящей работы – исследование влияния различных модификаторов на основе карбида кремния, используемых при внутриформенном модифицировании, на процессы кристаллизации и служебные характеристики серого чугуна.

С использованием механохимических методов были получены порошковые композиты – модификаторы на основе карбида кремния с металлами-протекторами (хромом или цирконием). Композиты получали совместной обработкой порошков в планетарных центробежных мельницах АГО-2 или АГО-3.

Для исследования процессов модифицирования были использованы модификаторы в виде порошков и таблеток. Масса одной таблетки примерно 10 г. Таблетки диам. 20 – 25 мм прочностью 0,3 – 5,0 МПа формовали при давлении до 200 МПа с использованием органических связок – метил- или карбоксиметилцеллюлозы (МЦ или КМЦ). Таблетки диам. 8 мм прочностью до 100 – 150 МПа получали методом статического прессования с использованием в качестве пластической связки порошка меди.

Для сравнения эффективности модификаторов дополнительно были использованы модификаторы российского производства («НПП-технологии») – ферросилиций с редкоземельными металлами (РЗМ) цериевой группы, ферросилиций с барием и модификатор TiCN в медно-стальной матрице, полученный углетермическим методом.

Для исследования процессов модифицирования производили выплавку синтетического серого чугуна марки СЧ10 в индукционной печи ОКБ-281 с кислой футеровкой (кварц и 3 % борной кислоты) емкостью тигля 750 кг. Заливку металла в литейные формы проводили при температуре 1350 – 1550 °С.

В ходе экспериментов литейная форма была модернизирована. Для того, чтобы модификатор не всплывал, в форму устанавливали два керамических фильтра, между которыми помещали модификатор. Схема литейной формы представлена на рис. 1. Состав материала для изготовления литейных форм – сухая песчано-глинистая смесь (ПГС), формы из которой являют-

* Работа выполнена в рамках Госконтракта № 16.513.11.3131, при участии д.т.н., профессора А.А. Батаева.

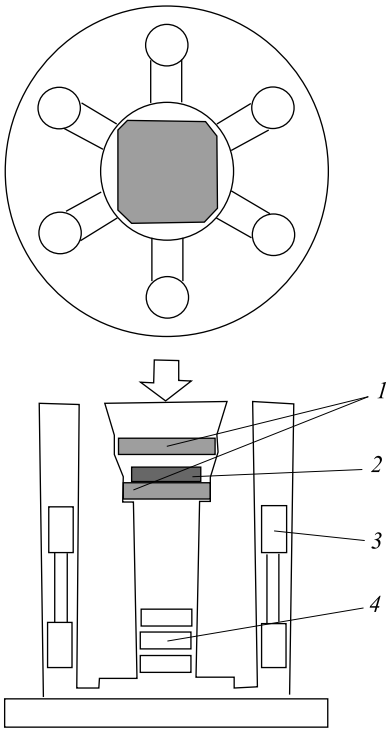

Рис. 1. Модель литейной формы:
1 – керамические фильтры; *2* – модификатор в алюминиевой фольге; *3* – образец для испытаний на растяжение; *4* – образец для предварительных микроструктурных и дюрометрических исследований и для проведения химического анализа

ся теплыми. Кристаллизация чугуна в них происходит медленнее, чем, например, в песчано-жидкостекольных формах.

В ходе экспериментов отливали десять образцов: девять – с различными модификаторами, завернутыми в алюминиевую фольгу, один – без модификатора. На нижний фильтр помещали пустую алюминиевую фольгу. Были подобраны технологические режимы, при реализации которых не происходило вытекания металла из форм, не было перелива и выплесков чугуна.

Литейная форма представляет собой систему, состоящую из центрального стояка и расположенных вокруг него шести цилиндров длиной 300 мм и диам. 40 мм. Заливка чугуна производится в центральную часть (стояк посредине заготовки), откуда металл сифонной заливкой (снизу вверх) поступает в цилиндрические заготовки. Предварительными экспериментами было показано, что модификатор не задерживается между фильтрами и равномерно распределяется по всему объему литейной формы.

Для экспресс-оценки влияния модификаторов проводили микроструктурные исследования шлифов. Кроме того, по методу Бринелля определяли твердость образцов, полученных из нижней части стояка (рис. 1). При выявлении существенных изменений модифицированных образцов по сравнению с немодифицированным проводили дальнейшие исследования с соответствующей обработкой материала.

Заготовка для одноосного статического растяжения и дальнейших микроструктурных исследований представлена на рис. 2.

Среднее значение временного сопротивления в условиях растяжения получали по данным шести измерений, что обеспечивало корректность получаемых результатов.

Твердость по Бринеллю оценивали на приборе типа ТШ-2 при нагрузке на стальной шарик 3000 кг. Шлифование и полирование образцов для микроструктурных исследований проводили на автоматическом полировальном станке LaboPol-5 производства «Struers A/S». Микроструктурные исследования выполняли на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m в соответствии с ГОСТ 3443 – 87.

Данные по составу модификаторов и их концентрации приведены в табл. 1. Предварительно были подобраны эффективные количества модификаторов.

Твердость образцов варьировалась от 95 до 146 НВ. Характер изменения твердости по Бринеллю модифицированных образцов (*1 – 9*) по сравнению с контрольным материалом (*10*) в процентах показан на рис. 3. Прирост в пределах 50 % обеспечивают компактированные модификаторы на основе карбида кремния с металлами-протекторами. При использовании модификаторов российского производства «НПП-технологии» твердость чугуна возрастает в пределах 20 %.

В табл. 2 отражены средние значения предела прочности исследуемых материалов. Образцы *7*, *8* российского производства «НПП-технологии» отличаются наиболее высоким уровнем прочности (прирост в пределах 7 – 10 %). Образцы *2*, *4* с плакирующим металлом хромом, полученные механохимическим способом, и образец *9*, полученный термическим способом, показали увеличение предела прочности от 5 до 7 %. Прочностные свойства остальных образцов сравнимы с контрольным материалом.

Во всех образцах наблюдается пластинчатая завихренная форма включений графита. Длина включений графита – от 70 до 200 мкм. Часть графитовых вклю-

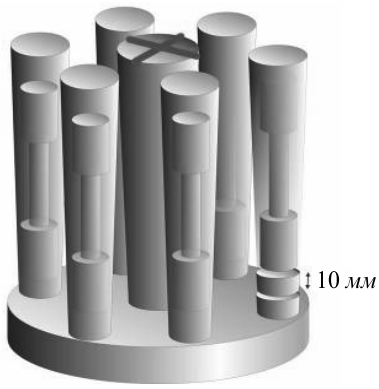

Рис. 2. Схема резки образцов в литейной форме на одноосное статическое растяжение, микроструктурные и другие виды исследований

Таблица 1

Состав и количество модификаторов

Образец	Состав модификатора	Состав активной фазы	Количество активной фазы, %
1	(SiC + Zr) + $Cu_{связка}$	SiC	0,05
2	(SiC + Cr) + $Cu_{связка}$	SiC	0,05
3	(SiC + Zr) + Cu + органическая связка	SiC	0,05
4	(SiC + Cr) + Cu + органическая связка	SiC	0,05
5	(SiC + Zr)активированный порошок	SiC	0,05
6	(SiC + Cr)активированный порошок	SiC	0,05
7	FeSi + Ba	FeSi – Ba	0,20
8	FeSi + РЗМ	FeSi – РЗМ	0,20
9	TiCN – Cu – Fe	TiCN	0,08
10	Пустая алюминиевая фольга	–	0

чений распределена в колониях пластинчатого графита, а часть имеет розеточное распределение. Количество включений графита оценивается средним процентом площади, занятой на микрошлифе, и составляет от 8 до 12 %. В структуре чугуна присутствуют перлит и феррит в различном соотношении.

Распределение феррита и перлита в поперечном сечении нижней части стояков показано на рис. 4. Следует обратить внимание на то, что у первых шести образцов феррит присутствует только у наружной стенки.

Панорамные снимки поперечных шлифов показаны на рис. 5. Начиная с образца *7*, в центральной зоне отливки вместо перлита появляется феррит. Диаметр этой зоны у образцов отличается. Наибольший диаметр зоны характерен для контрольного образца. Также у образцов *9* и *10* зона с ферритом у поверхности шире, чем у остальных образцов, и составляет более 1000 мкм.

Микроструктурные особенности первого образца представлены на рис. 6. Такой характер распределения фаз типичен для первых шести образцов.

Микроструктурные особенности образца *10* (контрольного) отражены на рис. 7. Дисперсность пластинчатого перлита определяется средним расстоянием между пластинами цементита. Минимальное расстояние характерно для колоний, в которых цементитные пластины расположены перпендикулярно к плоскости шлифа. По данным структурных исследований дисперсность перлита всех образцов примерно одинакова. Расстояние между пластинами цементита в исследуе-

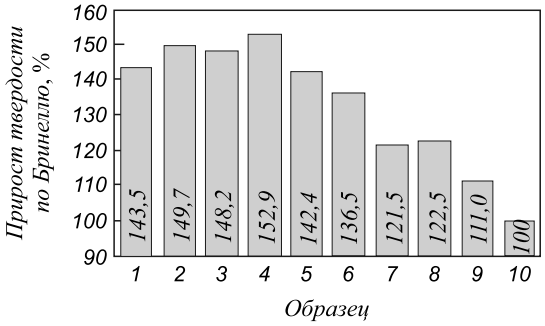

Рис. 3. Прирост твердости по Бринеллю (твердость контрольного образца взята за 100 %)

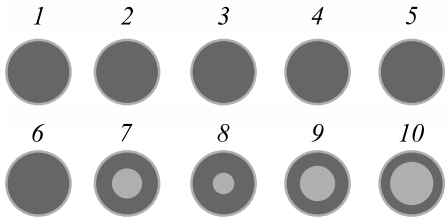

Рис. 4. Распределение структурных составляющих в поперечном сечении нижней части стояка (темное поле – пластинчатый перлит, светлое поле – феррит)

Таблица 2

Временное сопротивление при испытаниях на растяжение

Показатель	Значение показателя для образцов									
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
$\sigma_в$, МПа	120,5	127,9	122,4	128,8	120,6	123,3	128,2	135,4	129,9	122,1
Доверительный интервал	2,96	2,39	1,99	1,16	4,16	2,74	2,01	3,44	2,51	2,85

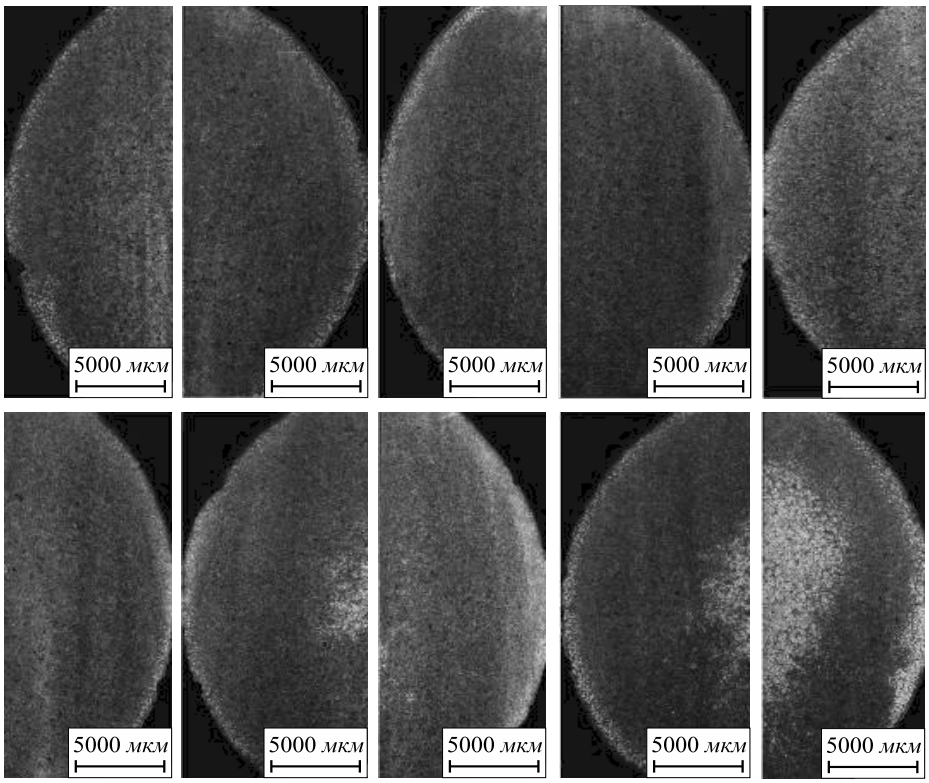

Рис. 5. Панорамные снимки поперечных шлифов: верхний ряд (слева направо) – образцы с *1* по *5*; нижний ряд (слева направо) – образцы с *6* по *10*

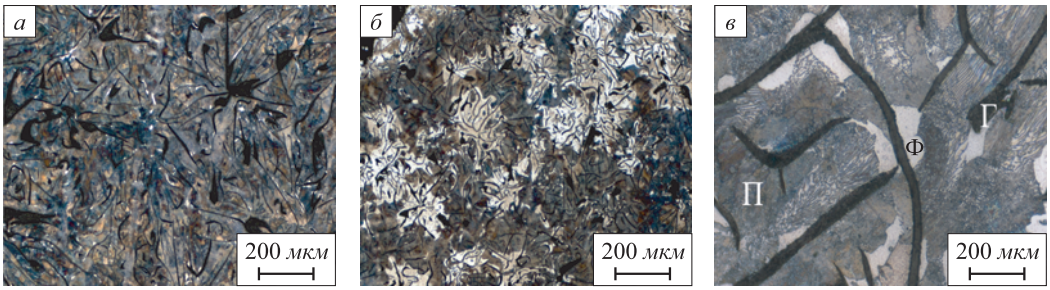

Рис. 6. Микроструктура образца *1* (травление 5 % HNO_3):
а, *в* – центральная часть отливки; *б* – область вблизи поверхности
(Ф – зерна феррита, П – перлит пластинчатой морфологии, Г – пластинчатый графит)

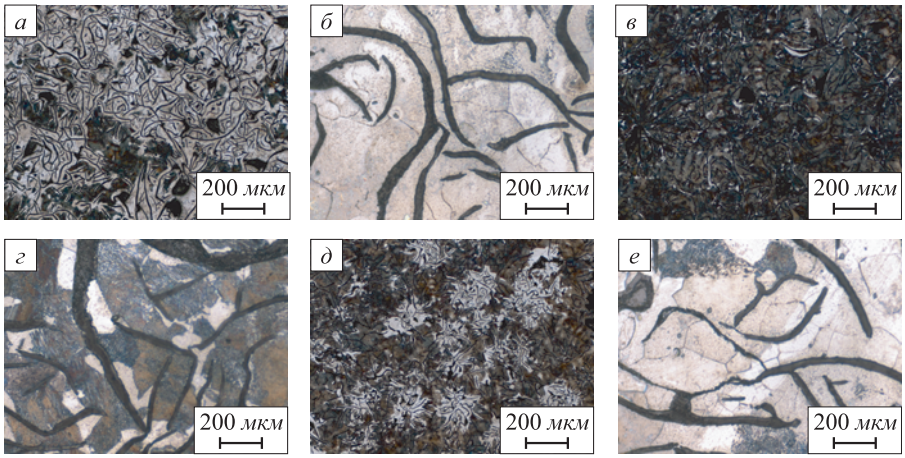

Рис. 7. Микроструктура образца *10* (контрольного) (травление 5 % HNO_3):
а, *б* – центральная часть отливки; *в*, *г* – зона перлита между центральной частью отливки и поверхностным слоем; *д*, *е* – область вблизи поверхности отливки

мых материалах составляет 0,8 – 1,3 мкм. Отличия заключаются в соотношении объемных долей перлита и феррита.

Выводы. Кратковременная механохимическая обработка позволяет получать композиционные модификаторы, которые смачиваются расплавом чугуна, равномерно в нем перемешиваются и эффективно влияют на процессы кристаллизации. Модификаторы на основе карбида кремния с металлами-протекторами (хромом или цирконием) в количестве 0,05 % (активной фазы) изменяют соотношение между ферритом и перлитом, вплоть до полного устранения ферритной составляющей, а также меняют распределение графитовых включений. Для процессов модифицирования более предпочтительно применение компактированных образцов модификаторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Фомин В.М. и др. – В кн.: Сборник трудов IV Всероссийской конференции. Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине. – Новосибирск: Изд-во «Нонпарель», 2011. С. 341 – 345.
2. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Черепанов А.Н. и др. – В кн.: Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты. – Новокузнецк: изд. КемГУ, 2012. С. 141 – 159.
3. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Черепанов А.Н. и др. – В кн.: IV международный конгресс «цветные металлы» 2012 / Отв. ред. Г.Л. Пашков, П.В. Поляков. – Красноярск: Изд-во «Версо», 2012. С. 719 – 729.

© 2014 г. *В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов, Н.В. Степанова*

Поступила 28 мая 2013 г.

INTRAFORM CAST-IRON MODIFICATION. IMPACT STUDIES OF SILICON CARBIDE MODIFIERS ON CRYTALLIZATION OF GREY IRON. REPORT 1

***V.A. Poluboyarov*[1]**, *Dr. of chemistry, professor, leading researcher*
***Z.A. Korotaeva*[1]**, *Cand. of chemical Sciences, researcher*
***A.A. Zhdanok*[1]**, *Engineer*
***V.A. Kuznetzov*[2]**, *Director*
***N.V. Stepanova*[3]**, *Graduate student*

[1] Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, (Novosibirsk, Novosibirsk Region, Russia)
[2] OOO "Tsentrolit-S", (Novosibirsk, Novosibirsk Region, Russia)
[3] Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Novosibirsk Region, Russia)

E-mail: sanych@solid.nsc.ru

Abstract. The paper presents the impact studies of silicon carbide and protector metal modifiers on crystallization of grey iron by intraform modification. The modifiers in the form of powder have been obtained in overlapped processing of carbide with metals (chromium and zirconium) in planet-centrifugal activators. Using organic bands or copper powder, 8 – 25 mm in diameter tablets have been formed. The introduction of modifiers numbering 0.05 % (active phase) leads to the ratio changes between ferrite and pearlite up to the full removal of ferrite components, as well as it changes the distribution of graphite inclusions. The application of compacted modifiers is much more preferable.

Keywords: graphite, silicon carbide, crystallization, casting mold, protector metal, pearlite, planet-centrifugal activator, ultimate fracture strength, grey iron, solidity, ferrite, chromium, zirconium.

REFERENCES

1. Cherepanov A.N., Poluboyarov V.A., Fomin V.M. ect. *Sbornik trudov IV Vserossiyskoy konferentsii. Vzaimodeystvie vysokokontsentrirovannih potokov energii s materialami v perspektivnih tehnologiyah i meditsine* (Proceedings of the IV All-Russian conference. Interaction of highly energy flows with materials in promising technologies and medicine). Novosibirsk: Izd-vo «Nonparel'», 2011. Pp. 341 – 345.
2. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Cherepanov A.N. etc. *Perspektivy razvitiya tehnologiy pererabotki vtorichnyh resursov v Kuzbasse. Ekologicheskie, ekonomicheskie i social'nye aspekty* (Prospects of development of technologies for processing of secondary resources in Kuzbass. Environmental, economic and social aspects). Novokuzneck: izd. KemGU, 2012. Pp. 141 – 159.
3. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Cherepanov A.N. etc. *IV mezhdunarodniy kongress «tsvetnie metally»* (IV International Congress "nonferrous metals") 2012. Otvetstvennie redaktory: G.L. Pashkov, P.V. Poljakov. Krasnoyarsk: izd. Verso, 2012. Pp. 719 – 729.

Received 28 May, 2013