

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

КАВЕРИНСЬКИЙ ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 621.745.55

Вплив дисперсних модифікаторів на структуру і властивості алюмінієвих і залізовуглецевих сплавів

Спеціальність 05.02.01 – матеріалознавство

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Київ – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України

Науковий керівник:

Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки,
доктор технічних наук, професор, **Троцан Анатолій Іванович**,
Інститут проблем матеріалознавства НАН України,
зав. відділу матеріалознавства сталі

Офіційні опоненти:

– доктор технічних наук, **Беженар Микола Павлович**,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України

– доктор технічних наук, **Шипицин Сергій Якович**,
Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України

Захист відбудеться 07.09.2015 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 при Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою вул. Кржижанівського, 3, м. Київ 03680 у залі засідань вченої ради (корпус Б, к. 208)

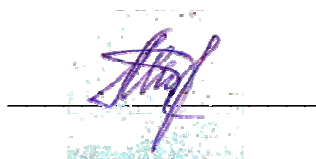
З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ІПМ НАНУ за адресою вул. Кржижанівського, 3, м. Київ 03680

Автореферат розісланий « 30 » липня 2015 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03

д. т. н.



Мінакова Р. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Ефективним способом управління структуроутворенням металів і сплавів є застосування дисперсних модифікаторів – твердих частинок, що вводяться в розплав перед початком твердіння. Як теоретичні, так і практичні аспекти даного питання вивчалися раніше, починаючи від класичних робіт А.Р. Уббелоде, Б. Чалмерса, Я. Є. Гольдштейна, отримали значний розвиток в роботах Ю.З. Бабаскіна, В.В. Луньова, В. І. Гавриліна, і продовжують активно розвиватися і досліджуватися В. П. Комшуковим, В. Ю. Стеценко, В. Є. Хричіковим, В.Т. Калініним, А.А. Казаковим та ін.

Як було доведено в роботах В. І. Гавриліна, В. П. Комшукова, В. Ю. Стеценко і ряду інших дослідників, більш значимий ефект від модифікування досягається при введенні нанорозмірних порошків. Отримання і зберігання нанорозмірних порошків і технологія введення їх в розплав складні і коштують дорого. Тому завданням наших досліджень стало підвищення ефективності застосування як модифікаторів дисперсних порошків більш великих фракцій, здатних до розчинення, з утворенням нанорозмірних підкладок до моменту початку кристалізації. У роботах попередніх дослідників в основному розглядалися або варіанти введення в розплав безпосередньо нанодисперсних частинок, або використання порошків, які виступають лише в ролі мікро- або макрохолодильників, або макропідкладок без ідеї їх розчинення до нанорозмірів. Розчинні модифікатори також досліджувалися, але лише в аспекті їх впливу на властивості розплаву при повному розчиненні до початку твердіння. Розчинення ж частинок, які вводяться в якості підкладок, такими вченими як В. І. Гаврилін або А. А. Казаков сприймалося швидше як негативний ефект, що робить процес модифікування ненадійним і малопередбачуваним. Тому для підвищення контрольованості і передбачуваності процесів модифікування інтерес представляло вивчення поведінки дисперсних частинок в металевих розплавах до початку і в період кристалізації.

Проведення масштабних експериментів для оптимізації технологічних параметрів модифікування пов'язане з певними витратами і труднощами. Використання методів комп'ютерного та математичного моделювання процесу дозволяє помітно скоротити необхідний обсяг натурних експериментів.

Таким чином, пошук методів підвищення ефективності застосування в якості модифікаторів крупних частинок, здатних за рахунок розчинення ставати нанопідкладками, є актуальним і науково обґрунтованим.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація пов'язана з науково-дослідною роботою відділу №46 Інституту проблем матеріалознавства НАН України (тема III-12-10 «Розробка наукових і технологічних основ управління структурою й властивостями залізобуглецевих сплавів ультрадисперсними порошками», державний реєстраційний номер 0110U000138), госпдоговірними роботами «З'ясування причин зниження відносного звуження в рейках і утворення поверхневих тріщин на листовому прокаті» №24/014Д, і «Вдосконалення технології виробництва вуглецевої катанки з метою усунення дефектів, пов'язаних з підвищеною крихкістю» № 13-000679.

Мета роботи і основні завдання дослідження. Розробка ефективних методів поліпшення структурних характеристик і механічних властивостей алюмінієвих і залізобуглецевих сплавів за рахунок впливу дисперсних порошкових модифікаторів на процеси структуроутворення.

Для досягнення зазначеної мети було потрібно вирішити наступні завдання:

1. Визначити фізико-математичний опис механізму процесу розчинення твердих тугоплавких частинок в металевих розплавах. Встановити основні фактори, що впливають на кінетику розчинення модифікаторів.

2. Дослідити термодинамічну рівновагу між розплавом на основі заліза частинками карбідів і нітридів Ti, Nb, Zr. Визначити ступінь стійкості їх в рідкому металі і граничні значення їх витрати, що не приводять до оствальдовського дозрівання суспензії.

3. З використанням комп'ютерного моделювання дослідити закономірності еволюції функції розподілу суспензії часток модифікатора за розмірами.

4. Провести аналіз утворення карбонітридних фаз в модифікованих комплексно мікролегованих сталях в процесі охолодження і ізотермічної витримки.

5. Теоретично і експериментально оцінити вплив введення гетерогенних частинок до розплаву на якісні та кількісні особливості структуроутворення алюмінієвих і залізобуглецевих сплавів.

6. Провести лабораторне та дослідно-промислове випробування розроблених на основі аналізу отриманих результатів рекомендацій з модифікування алюмінієвих і залізобуглецевих сплавів.

Об'єкт досліджень. Структуроутворення в результаті модифікування алюмінієвих і залізобуглецевих сплавів дисперсними тугоплавкими порошками.

Предмет досліджень. Вплив модифікування металу тугоплавкими дисперсними частками на структурні і механічні характеристики металу.

Методи досліджень.

Моделювання розчинення частинок модифікатора в розплавах різного складу з урахуванням фізико-хімічних характеристик середовища і частинок з побудовою скінченорізницевої моделі із застосуванням комп'ютерної техніки; оптична металографія з подальшим кількісним аналізом структурних характеристик; растрова електронна мікроскопія з мікрорентгеноспектральним аналізом; механічні випробування (на розтяг, вимірювання твердості і мікротвердості).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше визначені умови модифікування металевих розплавів дисперсними тугоплавкими модифікаторами, що полягають у встановленні певних термочасових параметрів обробки металу, гранулометричного складу і витрат порошку, при яких їх частинки здатні розчинятися, стаючи додатковими центрами примусової об'ємної кристалізації.

2. Вперше вивчено процеси еволюції функції розподілу за розмірами суспензії дисперсних частинок TiAl в розплаві алюмінію і карбідів і нітридів Ti, Nb і Zr в ході розчинення в розплавах низьковуглецевої сталі і чавуну. Створено математичні моделі, що описують ці процеси, на основі яких розроблено методи розрахунку оптимальних параметрів модифікування розплаву.

3. Вперше встановлено наявність і чисельні характеристики експоненційної залежності часу існування в розплаві алюмінію суспензії часток TiAl від значень параметрів μ і σ логнормального розподілу, що описує вихідний гранулометричний склад порошку, що вводиться.

4. Дістало подальший розвиток уявлення про вплив модифікування порошком TiAl на характер розподілу зерен за розмірами в мікроструктурі алюмінію і доєвтектичних силумінів. Встановлено, що параметри μ для відповідних випадків модифікованого і немодифікованого металу розрізняються мало (на 2 – 5 %), в той час як модифікування в першу чергу істотно впливає на зміну параметрів σ (у 1,4...2,3 рази).

5. Вперше встановлено перерозподіл заліза, міді та марганцю в технічному алюмінії та силуміні АК7 при частковому розчиненні частинок модифікатору TiAl, який сприяє формуванню алюмінідів заліза не в границях зерен, а у їх тілі, обумовлюючи підвищення механічних властивостей.

6. Вперше встановлено, що модифікування доєвтектичного силуміну дозволяє досягти ступеня гарячої пластичної деформації $> 30\%$, подрібнити кристали Si у складі Al-Si евтектики і надати їм рівноосної (близької до кубічної) форми.

Практична цінність отриманих результатів.

Встановлені закономірності поведінки модифікаторів в металевих розплавах, їх вплив на процеси формування структури дозволяють цілеспрямовано і науково обґрунтовано реалізувати методи керованої кристалізації, що підвищує якість виробів і напівфабрикатів. Збільшення міцності, що спостерігається, дає можливість переведення продукції у вищу категорію якості.

Визначено оптимальні технологічні параметри введення в розплав в якості модифікаторів відносно крупних частинок тугоплавких сполук, які забезпечують помітне поліпшення структурних і механічних характеристик металу, що дозволяє виключити витрати дорогих ультрадисперсних модифікаторів.

Результати роботи використано в навчально-науковому процесі на кафедрі теорії металургійних процесів та ливарного виробництва ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», а саме, в лекціях з спеціальностей «Нові матеріали» та «Властивості металів і сплавів у виливках». Комп'ютерні програми для моделювання поведінки частинок модифікаторів в рідкому металі використовувалися студентами спеціальності «Ливарне виробництво чорних і кольорових металів» при виконанні магістерських робіт.

Використання запропонованих рекомендацій в умовах ПАТ «МК«Азовсталь» дозволило підвищити дисперсність структури і комплекс механічних властивостей чавуну для виготовлення виливниць та їх експлуатаційні характеристики. Досягнуто зростання твердості за Бринелем на $\sim 30\%$, межі міцності на $\sim 15\%$ і збільшення кількості наливів на 25...30%.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертації базуються на дослідженнях, проведених самостійно автором у процесі науково-дослідної роботи. Ним розроблено математичні моделі і написано комп'ютерні програми для їх реалізації, здійснено теоретичні та експериментальні дослідження, складено рекомендації з модифікування алюмінієвих сплавів, сталей і чавунів.

Розраховано умови термодинамічної рівноваги для частинок карбідів і нітридів в залізовуглецевих розплавах [1, 5]. Розроблено математичні моделі розчинення дисперсних тугоплавких частинок в розплаві [1, 2, 4] і їх переміщення [1], комп'ютерну модель структуроутворення в умовах гомогенної і гетерогенної кристалізації [8]. Проведено теоретичну [3, 8] і експериментальну [1, 6, 7, 11, 18] оцінку впливу модифікаторів на структуру алюмінієвих [7, 8, 11, 18] і залізовуглецевих [1, 6] сплавів. Здійснено лабораторні експерименти з перевірки адекватності розроблених комп'ютерних моделей [17, 18]. З використанням оригінальних написаних автором комп'ютерних програм виконано термодинамічне моделювання утворення карбонітридних фаз в модифікованих комплексно мікролегованих сталях як для ізотермічних умов [15, 16], так і для умов охолодження [9, 10, 12, 14].

Апробація результатів дисертації. Робота виконувалася в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Основні наукові положення дисертації доповідалися на наступних міжнародних науково-технічних конференціях «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (м. Київ, 2010 р.), Міжн. наук.-техн. конф. «Университетская наука» (м. Маріуполь, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 рр.), Міжн. наук.-техн. конф. «Стародубовские чтения» (м. Дніпропетровськ, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015 рр.), «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (м. Москва, 2011 р.), «Литво» (м. Запоріжжя, 2011, 2012, 2013 рр.), «Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика, экология» (м. Київ, 2011 р.), «Теоретичні та експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства і машинобудування» (м. Луцьк, 2013, 2015 рр.).

Публікації. За результатами роботи опубліковано 20 наукових праць, з них 1 монографія, 12 статей у фахових виданнях, 5 статей у виданнях, включених в міжнародні бази даних (Scopus і Web of Science), 1 стаття в іноземному журналі, також отримано 4 патенти України на корисну модель і 2 свідоцтва про реєстрацію авторських прав на комп'ютерну програму.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5-й розділів, загальних висновків, списку літератури з 178 найменувань і 3 додатків. Загальний обсяг роботи становить 164 сторінки, в тому числі 48 рисунків, 20 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі «Аналітичний огляд» виконано аналіз літературних джерел, присвячених питанням теорії структуроутворення металів і сплавів, теорії та технології модифікування і мікролегування, їх впливу на процеси, що мають місце в залізовуглецевих і кольорових сплавах, формування їх структури і властивостей. Особливу увагу приділено питанням модифікування з використанням тугоплавких ультрадисперсних модифікаторів – ефективного, але витратного і не завжди технологічного процесу. Показана доцільність розробки способів, що дозволяють використовувати для модифікування більші частки, що розчиняються до нанорозмірів до моменту початку твердіння і ставати центрами кристалізації. Обґрунтовано актуальність і мета проведених досліджень, сформульовано завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі «Матеріал і методика виконання роботи» описані методи розрахунків і дані короткі характеристики сутності математичних моделей, вико-

ристаних у роботі, а також приведена характеристика методів проведення експериментальних досліджень і матеріалів, що вивчалися.

Викладена формальна сутність застосованого в роботі математичного моделювання процесів структуроутворення металу (як за умови наявності гетерогенних підкладок, так і спонтанного зародження центрів кристалізації) [8]. Модель дозволяє визначати час твердіння і охолодження металу, розрахувати зміну температурних полів в процесі охолодження, передбачити розподіл характеристик структури по перетину, в тому числі оцінити частотний розподіл кристалітів за розмірами в локальних ділянках металу. Дано короткий опис методики математичного моделювання поведінки суспензії часток модифікатора в розплаві [1, 4, 16]. Наведено термодинамічний опис процесів виділення карбонітридів в модифікованій мікролегованій сталі, застосований при розрахунках утворення надлишкових фаз в модифікованих комплексно мікролегованих сталях в процесі охолодження [9, 10, 12] і в ізотермічних умовах [15, 16].

Експерименти з перевірки адекватності комп'ютерної моделі еволюції функції розподілу за розмірами дисперсних частинок в рідині здійснено на прикладі частинок NaCl у воді (імітаційне дослідження) [17] і алюмінідами титану TiAl в розплаві алюмінію [18]. Склад алюмінію наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад алюмінієвого розплаву
(в мас. %)

Al	Fe	Si	Cu
основа	0,13	0,09	0,002

У розплав алюмінію з температурою 700 °С був введений порошок TiAl. Фракційний склад порошку (у мкм), описується функцією логнормального розподілу з параметрами $\mu = 0,66$ и $\sigma = 1,97$.

Витрата порошку – $0,25 \pm 0,01$ г / кг. Через фіксовані проміжки часу з розплаву відбиралися проби, на яких визначалися розміри характерних включень TiAl. На підставі вимірів будувалися гістограми їх розподілу за розмірами, які зіставлялися з розрахунковими.

Таблиця 2

Хімічний склад матеріалів
(в мас. %), основа – алюміній

Матеріал	Si	Mn	Mg	Cu	Fe
Алюміній	<0,1	0,2	—	0,1	<0,1
Д16	0,2	0,4	1,5	4,1	0,4
АК7	7,0	0,1	—	0,7	0,75
АК9	8,5	0,4	0,2	0,2	0,5

Лабораторні експерименти з модифікування здійснювалися на алюмінії і його сплавах Д16, АК7 і АК9 (склад – у таблиці 2). Модифікатори – порошки Al_2O_3 , Cu та TiAl [7, 8, 11, 18].

В умовах ливарного цеху ПАТ «МК» Азовсталь » було виготовлено виливниці з чавуну [1] (хімічний склад – в таблиці 3)

Склад модифікатора: TiC 40% мас., SiC 60% мас. при розмірі частинок TiC 1 ... 3 мкм і SiC 2 ... 4 мкм; витрата – 0,5 кг / т. На контрольних пробах проводився металграфічний аналіз і вимірювання механічних властивостей. Для виявлення феритно-перлітною структури застосовувався 4% розчин азотної кислоти в спирті.

Для визначення структурних характеристик використано методи оптичної (мікроскоп МІМ-8) та електронної мікроскопії з мікрорентгеноспектральним аналізом (електронний мікроскоп РЕМ 106 И). Визначення середніх розмірів зерна здійсню-

валояся методом підрахунку зерен – ГОСТ 21073.2-75, методом підрахунку перетинань зерен – ГОСТ 21073.3-75, а також шляхом безпосереднього вимірювання площ і лінійних розмірів перетинів зерен в площині шліфа.

Таблиця 3

Хімічний склад чавуну для виготовлення виливниць (в мас.%)

C	Si	Mn	P	S
4,35– 4,65	0,44– 0,78	0,51– 0,61	0,032– 0,045	0,022– 0,034

Проводилися такі механічні випробування: вимірювання твердості за Бринелем – ДСТУ 6506-2:2008, за Вікерсом – ДСТУ 6507-1:2007, мікротвердості – ГОСТ 9450-76, випробування на розтяг – ДСТУ 10002-1:2006.

У третьому розділі «Дослідження поведінки дисперсних тугоплавких частинок в металевих розплавах» вивчено розчинення і переміщення в металевих розплавах тугоплавких частинок модифікаторів. Для опису зазначених процесів застосовувалися методи комп'ютерного моделювання.

Важлива характеристика модифікатора – стійкість його частинок у розплаві. У тонкому приповерхневому шарі частинки має місце рівновага реакцій дисоціації / випадання даної сполуки. Інтерфейсні концентрації елементів на межі розділу рідина / частинка визначають дифузійну кінетику процесів розчинення (або зростання) часток в розплаві [1, 2]. На рисунку 1 наведені, отримані на підставі термодинамічних розрахунків, графіки залежності рівноважного з відповідними нітридами і карбідами вмісту карбідо- і нітридоутворюючих елементів при температурі 1530 °C від вмісту вуглецю [5]. Вміст азоту в сталі приймався 0,006 %. Для протікання розчинення і попередження процесів Оствальдівського дозрівання, концентрації карбонітридоутворюючих елементів в розплаві повинні лежати в області нижче, обмежених відповідними ізотермами.

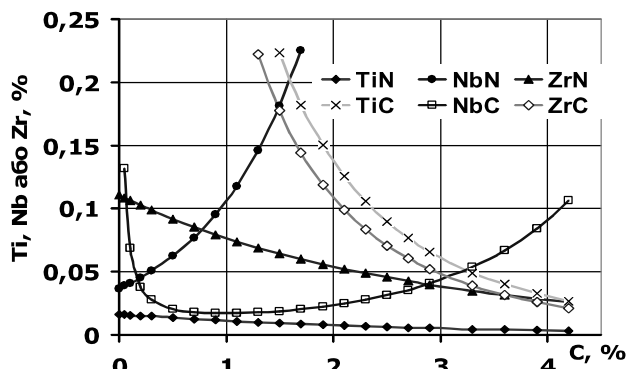


Рис. 1. Залежність рівноважного з нітридом або карбідом вмісту Ti, Nb, Zr від вмісту вуглецю

Більш раціональними модифікаторами будуть сполуки, для яких зазначена концентрація низька, але дозволяє ввести достатню кількість частинок. З аналізу отриманих результатів випливає, що TiN, NbN слід застосовувати в якості модифікаторів в залізовуглецевих розплавах з низьким вмістом вуглецю. Для середньовуглецевих сталей малорозчинними будуть TiN, NbC. TiN практично не розчинний у високовуглецевих сталях при розглянутій температурі. Розчинність ZrN і NbC в них помірно низька.

Для чавунів малорозчинними сполуками будуть TiN (вкрай малорозчинний), TiC, ZrN, ZrC.

Розчинення дисперсних частинок в розплаві нами описано за допомогою комп'ютерної моделі, заснованої на чисельному різницевому вирішенні рівняння дифузії для нестационарних умов [1, 4]. Розраховано процеси розчинення частинок, що мають розкид за розмірами із заданою функцією розподілу. Для цього моделюється вибірка від 200 до 1000 частинок в заданих фракційних межах. Для кожної з них виконується чисельне рішення дифузійної задачі розчинення. Модель дозволяє проводити розрахунок як для ізотермічних умов, так і для охолоджуваної системи. Для реалізації моделі нами написана програма на мові Delphi.

Було проведено ряд лабораторних експериментів для перевірки адекватності даної моделі: імітаційне фізичне моделювання розчинення NaCl у воді [17] і для більш достовірного доказу її придатності для вивчення розчинення модифікуючих добавок – вивчення розчинення порошку TiAl в розплаві алюмінію [18]. Приклади зіставлення експериментальних і теоретично розрахованих гістограм подано на рисунку 2. Отримані результати підтверджують адекватність моделі.

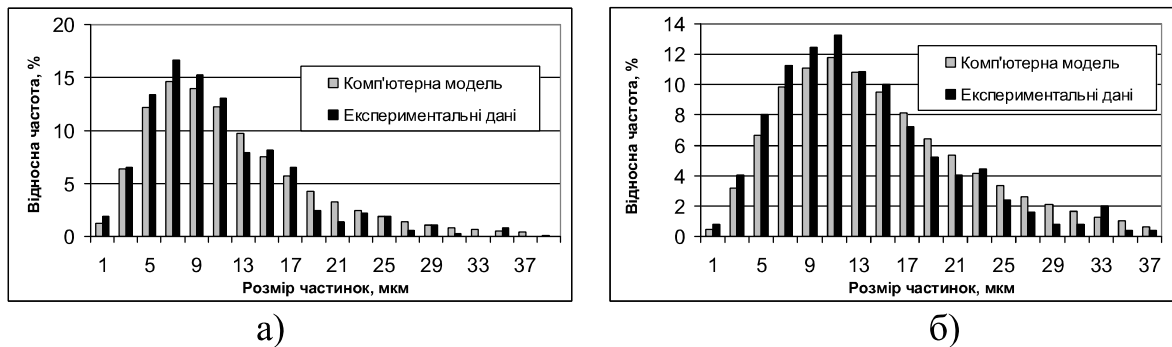


Рис. 2. Зіставлення розрахункових і експериментальних даних про еволюцію функції розподілу за розмірами суспензії часток TiAl в розплаві алюмінію при 700 °С з плином часу: а) через 50 с; б) через 170 с

Для визначення оптимального фракційного складу механічно подрібненого порошку TiAl була виконана серія розрахунків за комп'ютерною моделлю для порошків з різними значеннями параметрів логнормального розподілу μ і σ [18]. Результати наведені на рисунку 3. Витрата модифікатора приймалася 0,3 г / кг. Введено наступні умовні критерії: час життя частинок (τ_p) – період розчинення частинок з розглянутого інтервалу варіювання; час розчинення 90% часток ($\tau_{p,90\%}$).

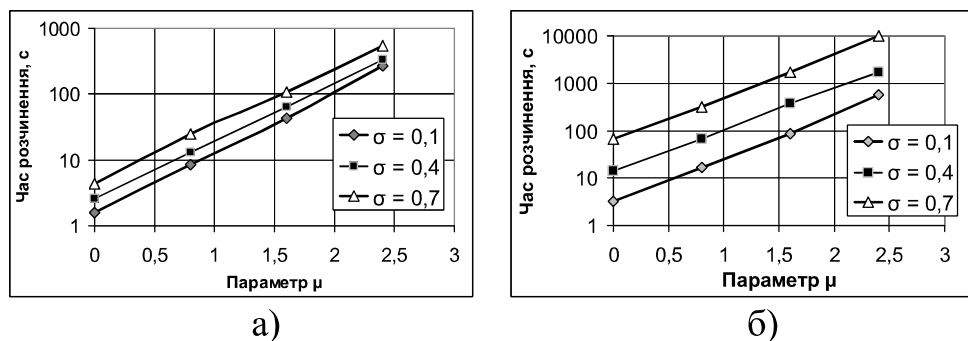


Рис. 3. Залежність часу розчинення частинок TiAl від параметрів логнормального розподілу частинок порошку за розмірами: а) час розчинення 90% часток; б) час повного розчинення фракції

З отриманих результатів випливає, що існує експоненціальна залежність часу розчинення порошку від характеристик μ і σ , яка може бути наближена формулою виду:

$$\tau = e^{a \cdot \mu + b \cdot \sigma + c} \quad (1)$$

де a і b коефіцієнти залежні від параметрів конкретної системи. У розглянутому вище випадку: для τ_p $a \approx 2,08$; $b \approx 4,91$, $c \approx 0,67$, для $\tau_{p,90\%}$ $a \approx 2,04$; $b \approx 1,54$, $c \approx 0,36$.

Інтерполяція результатів з використанням залежності (1) дозволяє зробити висновки, що нераціонально застосовувати модифікатори, для яких $\sigma > 0,5$ з причини відносно довгого збереження «хвостових» фракцій і з $\mu < 0,8$ – їх розчинення відбувається занадто швидко. Для малогабаритних виливків оптимальне використання порошоків з $\mu = 0,8 \dots 1,0$ і $\sigma = 0,3 \dots 0,5$ (середній розмір часток 2,3 ... 3,1 мкм, інтервал варіювання від 0,5 ... 1,0 до 5,0 ... 7,0 мкм), що забезпечує необхідний час життя частинок при відносно високій їх кількості [18].

На прикладі порошку TiN в розплаві низьковуглецевої сталі, розглянуто вплив форми гранулометричного складу вихідного порошку на процес розчинення суспензії його частинок в розплаві. Температура розплаву постійна і дорівнює 1520 °С. Витрата порошку – 0,13 г/кг. Параметри функцій розподілу: у разі нормального $\mu = 2,75$; $\sigma = 0,65$; у разі логнормального $\mu = 0,8$; $\sigma = 0,3$.

На рис. 4 наведено спрогнозовані на підставі комп'ютерної моделі еволюції функцій розподілу частинок за розмірами в залежності від форми гранулометричного складу порошку при рівних фракційних межах. На рис. 5 дано зіставлення динаміки зменшення кількості частинок з плином часу для зазначених видів вихідного розподілу.

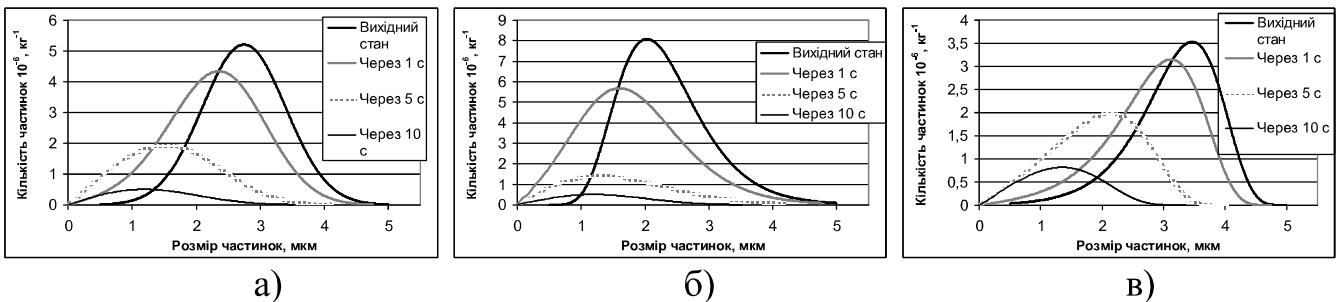


Рис. 4. Еволюція функції розподілу за розмірами суспензії часток TiN в розплаві низьковуглецевої сталі: а) нормальний розподіл; б) логнормальний розподіл; в) логнормальний розподіл із дзеркально поверненою асиметрією

Логнормальний розподіл дозволяє ввести більшу кількість частинок при такій самій витраті. Він ж забезпечує збереження найбільшої їх кількості на кінцевому етапі. Таке поведіння бачиться найбільш оптимальним для модифікатора, оскільки дозволяє зберегти найбільшу кількість частинок до необхідному моменту. Недоліком логнормального розподілу із дзеркально поверненою асиметрією є відносно плавне спадання кількості частинок в кінцевому періоді. Перевагою є досить «рівне» спадання в початковий період, а також те, що в ході розчинення фракційний склад виявляється більш «скупченим», без виражених «хвостових» складових. Нор-

мальний розподіл не настільки сильно поступається логнормальному в кінцевий період, а в початковий період навіть перевершує його. Вузька фракція дозволяє більш чітко приурочити момент розчинення основної маси частинок до необхідного часу і уникнути «застою» хвостових фракцій. При цьому у разі вихідного рівномірного розподілу кількість частинок, що зберігаються на кінцевих етапах розчинення, значно більша, ніж при нормальному [1, 4].

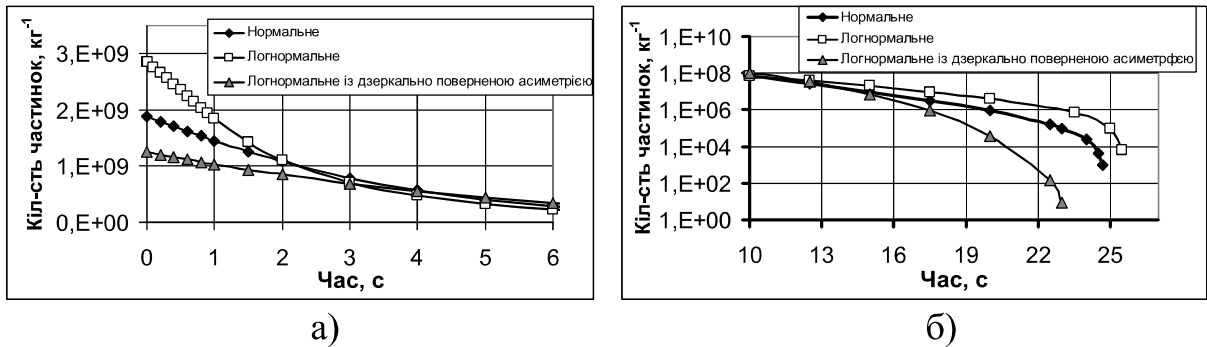


Рис. 5. Динаміка зменшення кількості частинок TiN в розплаві залежно від характеру вихідного розподілу за розмірами: а) перші 6 с; б) від 10 до 27 с

Встановлені закономірності якісно справедливі і для інших фракцій і типів порошкових модифікаторів. Був проведений значний обсяг досліджень впливу меж фракційного складу порошку, його витрати і температури розплаву при обробці на процеси розчинення частинок (особливо на динаміку убування їх кількості). Розрахунки виконувалися для карбідів і нітридів Ti, Nb, Zr, V і Si в розплавах низьковуглецевої сталі 09Г2ФБ з 0,1% С [1, 4], середньовуглецевої сталі 40 [13] і доевтектичного чавуну з 3,5% С [1]. На підставі аналізу отриманих результатів складено загальні рекомендації з модифікування залізобуглецевих сплавів дисперсними порошками. Для чавуну найбільш ефективними модифікаторами є ZrN і TiC, що вводяться в кількості 0,27 кг/т і 0,20 кг/т відповідно спільно з дисперсним порошком SiC при його витраті 0,3 кг/т. SiC є графітизатором і модифікатором графітних включень. Будучи нестійким в залізобуглецевих розплавах, карбід кремнію розкладається, утворюючи на місці частинок локальні мікронеоднорідності по вуглецю і кремнію, що сприяють виділенню в них центрів зародження графітних включень. ZrN або TiC є модифікаторами металевої матриці чавуну.

На підставі аналізу результатів математичних моделей визначено параметри модифікування Fe-C сплавів. В таблиці 4 наведено оптимальні параметри введення різних модифікаторів.

Сполучений скінченорізницевий розрахунок розчинення і вертикального переміщення (спливання / опускання) дисперсних частинок в розплаві показав, що для переміщення на відстані, порівняні з розміром виробу, за прийнятний час потрібні частинки розміром десятки мікрометрів, тоді як частки, що мають оптимальний розмір, згідно з нашими розрахунками, змінюють своє положення вкрай незначно [1]. Будучи примусово перемішаними в об'ємі розплаву, вони надалі мало змінять своє положення.

Оптимальні параметри модифікування залізвуглецевих розплавів модифікаторами різних типів

Тип модифікатору	Призначення	Розмір частинок, мкм	Витрата, кг/т	Температура розплаву, °C
TiN	Модифікатор для низьковуглецевої сталі	1,0...3,0	0,12±0,01	1533 ±3
TiC	Модифікуюча добавка для доєвтектичних чавунів	1,0...4,0	0,20±0,01	1300 ±5
ZrN	Модифікуюча добавка для доєвтектичних чавунів	1,0...3,0	0,27±0,01	1300 ±5
	Модифікатор для низьковуглецевої сталі	2,0...8,0	1,00±0,02	1535 ±4
NbC	Модифікатор для низьковуглецевої сталі	3,0...8,0	0,70±0,02	1530±4
	Модифікатор для середньовуглецевої сталі	1,0...3,0	0,15±0,01	1515±3
	Модифікуюча добавка для доєвтектичних чавунів	1,0...5,0	0,62±0,01	1300 ±5
NbN	Модифікатор для низьковуглецевої сталі	1,0...3,0	0,38±0,01	1535±3
SiC+ TiC	Комплексний модифікатор для евтектичного сірого чавуну	2,0...4,0 (SiC) + 1,0...3,0(TiC)	0,3±0,05 (SiC) + 0,20±0,01(TiC)	~1200
SiC+ ZrN	Комплексний модифікатор для евтектичного сірого чавуну	2,0...4,0 (SiC) + 1,0...3,0(ZrN)	0,3±0,05 (SiC) + 0,27±0,01(ZrN)	~1200

У четвертому розділі «Вплив обробки розплавів дисперсними порошками на структуру і властивості металу» проведено теоретичний і експериментальний аналіз впливу дисперсних частинок, що вводяться в розплав, на процеси структуроутворення алюмінієвих сплавів і чавуну.

Обчислення, виконані з використанням комп'ютерної моделі розрахунку структуроутворення, дозволили встановити, що, якщо кількість введених підкладок порівняти з кількістю гомогенних зародків, утворення останніх пригнічується [8]. Отже, необхідна кількість зародків, що вводяться, повинна помітно перевищувати число гомогенних. Кристалізація більшості сталей і сплавів і без введення модифікатора значною мірою є гетерогенною. Рівняння (2) наближено показує ступінь подрібнення структури в модифікованому металі залежно від числа додаткових центрів кристалізації [3].

$$d_m \sim \left(\frac{1}{d_{н.м.}^3} + \frac{\pi \cdot \rho \cdot n_d}{6 \cdot m} \right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

де d_m – середній діаметр зерна в модифікованому металі, м; $d_{н.м.}$ – середній діаметр зерна в немодифікованому металі, м; ρ – щільність металу, кг/м³; n_d – кількість додаткових центрів кристалізації в масі металу, що дорівнює m , кг.

Характер цієї залежності якісно підтверджений в ході експерименту по модифікації силуміну АК9 порошком Си фракцією 1 ... 10 мкм (рис. 6). Характерні мікроструктури зразків наведено на рис. 7 [11].

Співвідношення (2), будучи грубим наближенням, лише якісно описує реальне подрібнення зерна. Проте, теоретичне співвідношення – зворотна пропорційність кубічному кореню з суми двох величин (одна пов'язана з витратою модифікатора, а інша пропорційна розміру зерна в немодифікованому металі) простежується досить чітко.

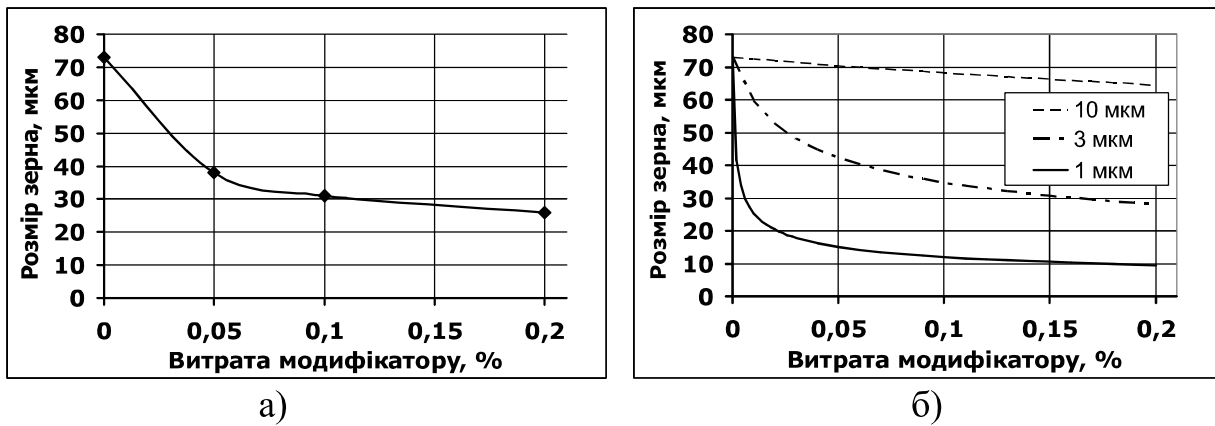


Рис. 6. Залежності розміру зерна від витрати модифікатора:
 а) експеримент;
 б) теоретична залежність для порошків різної дисперсності

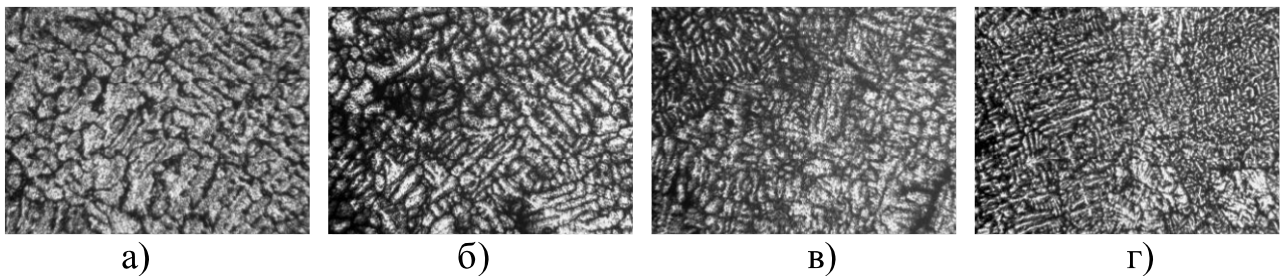


Рис. 7. Мікроструктури дослідних зразків, $\times 200$: а) немодифікований;
 б, в, г) модифікований порошком Cu з витратою 0,05%; 0,1%; 0,2%

Таблиця 5

Вплив модифікування порошком міді на твердість сплаву АК9

Метал	Розмір зерна, мкм	НВ
Без модифікування	73	55
Модифікований 0,05 % Cu	38	69
Модифікований 0,10 % Cu	31	74
Модифікований 0,20 % Cu	26	79

В іншому випадку, як показує розрахунок по комп'ютерній моделі [8], розмір зерна був би значно (в 2,0 - 2,5 рази) більшим.

Слід також зазначити помітне зростання твердості сплаву АК9, підданого модифікуванню (таблиця 5). Також було здійснено успішні експерименти по модифікуванню дуралюміна Д16 порошком Al_2O_3 [7].

Виконано ряд експериментів по модифікуванню алюмінію і силуміну АК7 порошком TiAl для підтвердження розроблених на підставі комп'ютерної моделі рекомендацій. Дослідження уявлялося як модельний лабораторний експеримент з введення в розплав дисперсних частинок, здатних розчинятися і ставати нанорозмірними.

Має місце подрібнення зерна при підвищенні витрати модифікатора до 0,05% і помітно менший додатковий ефект при подальшому збільшенні його витрати. Орієнтуючись на співвідношення (2), можна відзначити, що введені частинки практично не перешкоджали утворенню кристалітів, що мали би місце і без введення модифікатора. Отже, кристалізація немодифікованого металу не була спонтанною.

ми підкладками. TiAl в даному випадку виступав аналогом тугоплавких карбідів і нітридів в розплавах сталей і чавунів.

При обробці алюмінію витрата TiAl становила 0,4 г / кг. Фракційний склад порошку відповідав логнормальному розподілу з $\mu = 0,90$ і $\sigma = 0,47$, що близько до запропонованих нами оптимальних значень [18]. Для введення модифікатора було виготовлено капсули. Температура металу при обробці 750 – 760 °С. Склад наповнювача капсули (мас.%): TiAl – 57 %, порошок алюмінію – 29 %, MnCl₂ – 14 %. На рисунку 8 наведено порівняння типових макроструктур немодифікованого (а) і модифікованого (б) зразків в подовжньому розрізі. Кількісні характеристики макроструктури подано в таблиці 6. Середні площі перетинів зерна в модифікованих зразках зменшуються приблизно в 6 ... 8 разів. Це відповідає подрібненню середніх умовних лінійних розмірів в 2,5...2,8 разів.

На рисунку 9 наведено типові мікроструктури немодифікованого (а, б) і модифікованого порошком TiAl (в, г) металу. Чисельні характеристики мікроструктури наведено нижче в таблиці 7. Мікроструктура центральної зони в порівняльних і дослідних виливках якісно розрізняється мало (рис. 9 а, в). Середня площа зерна в центральній частині модифікованої виливки на 20 % менше, ніж у немодифікованої.

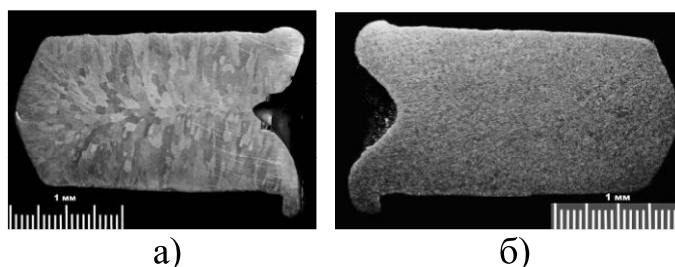


Рис. 8. Вплив модифікування порошком TiAl на макроструктуру алюмінієвого зразка: а) не модифікований; б) модифікований

Таблиця 6

Вплив модифікування алюмінію порошком TiAl на характеристики макроструктури зразків технічного алюмінію

Тип зразка	Розріз	Середня площа перетину зерна, мм ²		Інтервал варіювання площі перетину зёрен, мм ²
		Методом підрахунку зёрен	Методом безпосереднього вимірювання	
Без модифікування	поперечний	2,27	2,59	0,06...11,15
	подовжній	4,34	4,01	0,11...12,12
Модифікування TiAl	поперечний	0,37	0,36	0,02...1,60
	подовжній	0,54	0,58	0,02...3,87

Відмінності в структурі периферійних зон істотні (рис. 9 б, г). Розвинена стовпчастість зерен усувається. Середня площа зерна менша в 4 рази. Подовжній розмір зерен зменшився в 3,3 рази, поперечний практично не змінився. Отже, при модифікуванні відбувається дроблення стовпчастих кристалів на більш короткі, приблизно тієї ж товщини. Розподіл зерен за розмірами описується логнормальним законом. Параметри μ при цьому розрізняються мало, в той час як розходження в параметрах σ суттєве. Це говорить про меншу варіативність розмірів зерен в модифікованому металі. Середнє значення твердості немодифікованого алюмінію склало 27,6 HV. У модифікованому воно зросло до 34,2 HV (на 23,5%).

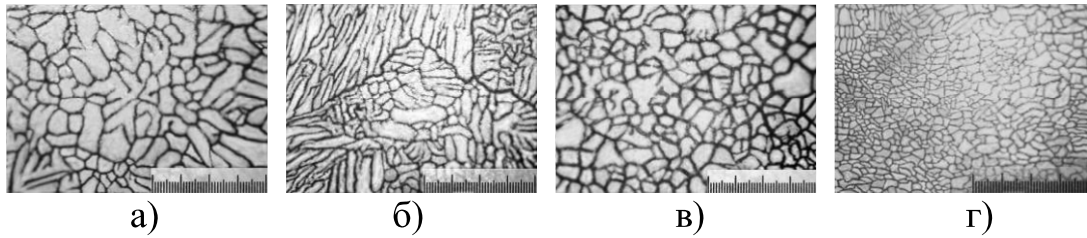


Рис. 9. Вплив модифікування TiAl на мікроструктуру алюмінію ($\times 50$): а) немодифікований (середина); б) немодифікований (половина радіуса); в) модифікований (середина); г) модифікований (половина радіуса)

Таблиця 7

Вплив модифікування TiAl на характеристики мікроструктури алюмінію

Тип зразку	Місце вимірювання	Середня площа зерна, мкм ²	Лінійні розміри зерна, мкм					
			В подовжньому напрямку			В поперечному напрямку		
			Середнє значення	Інтервал варіювання	Стандартне відхилення	Середнє значення	Інтервал варіювання	Стандартне відхилення
Без добавок	Середина	4022	98,9	27...203	44,4	41,2	13...121	21,5
	Полурадіус	3176	138,4	29...418	86,2	27,5	6...81	13,7
Мод. TiAl	Середина	3351,4	84,3	22...186	31,2	50,2	11...117	24,5
	Полурадіус	787,5	41,5	17...89	15,6	28,1	7...50	9,6

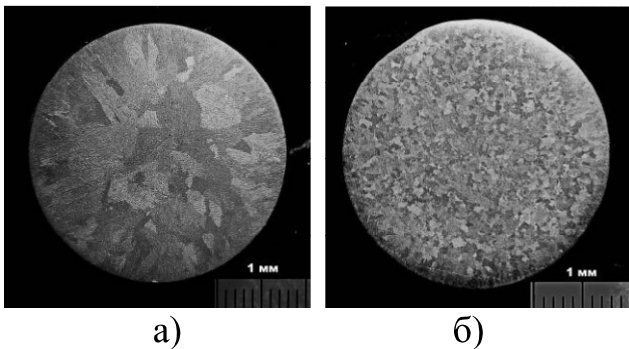


Рис. 10. Макроструктури зразків силуміну АК7 а) немодифікований; б) модифікований

На рисунку 10 наведено характерні фотографії макроструктур зразків з силуміну АК7. Структура немодифікованого металу крупна, але вираженої стовпчасті не спостерігається, за винятком окремих ділянок, що примикають до краю (рис. 10 а). Структура зразків, розплав для яких оброблявся порошком TiAl, значно дрібніша (рис. 10 б). Результати кількісної металографії наведено в таблиці 8.

Таблиця 8

Вплив модифікування силуміну АК7 порошком TiAl на характеристики макроструктури зразків

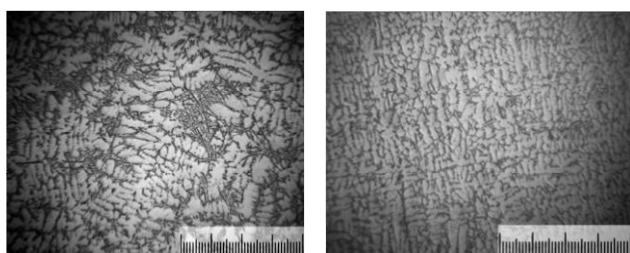
Тип зразка	Середня площа перетину зерна, мм ²	Інтервал варіювання, мм ²
Без модифікування	6,05	0,02 – 43,35
Введення 0,3 г/кг TiAl	1,17	0,01 – 7,76

Середня площа перетину макрозерна зменшується в 4,8 ... 5,2 рази. Це відповідає подрібненню середніх умовних лінійних розмірів зерна в 2,2 ... 2,3 рази.

На рисунку 11 наведено фотографії мікроструктур модифікованого і немодифікованого зразків силуміну при збільшенні $\times 50$. Структура має дендритний характер. У немодифікованих зразках середній розмір зерна складає 37,9 мкм при інтервалі варіювання від 28,1 до 46,9 мкм і середньому квадратичному відхиленні $\pm 5,7$ мкм. Для модифікованого металу він дорівнює 29,8 мкм при інтервалі варіювання від 21,8 до 40,3 мкм і середньому квадратичному відхиленні $\pm 4,7$ мкм. Отже

модифікування силуміну АК7 порошком TiAl дозволяє домогтися подрібнення мікроструктури на 21,4%.

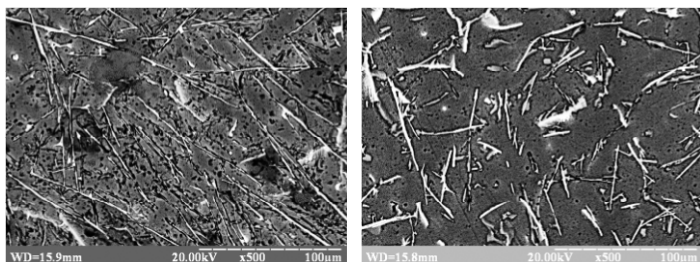
Растрова електронна мікроскопія дозволяє виявити більш суттєві якісні відмінності в характері мікроструктури модифікованих і немодифікованих зразків (рис. 12). У немодифікованих перетини кристалів кремнію в площині шліфа мають форму довгих (~ 50 – 100 мкм) і тонких (~ 1 - 2 мкм) голок. У модифікованому металі включення Si стали помітно коротшими (~ 10 – 50 мкм) і де-що товщими.



а) б)

Рис. 11. Мікроструктура силуміну АК7 (оптична мікроскопія, збільшення $\times 50$):

- а) без модифікування;
б) введення 0,3 г / кг TiAl



а) б)

Рис. 12. Мікроструктура силуміну АК7 в зоні половини радіуса (растрова електронна мікроскопія, збільшення $\times 500$):

- а) без модифікування;
б) введення 0,3 г/кг TiAl

Середнє значення твердості немодифікованого силуміну складо 66,7 HV, при середньому квадратичному відхиленні $\pm 9,4$ і інтервалі варіювання від 48,4 до 86,4 HV. Середнє значення твердості модифікованого силуміну складо 80,5 HV, при середньому квадратичному відхиленні $\pm 10,0$ і інтервалі варіювання від 65,4 до 99,3 HV. Розподіл значень твердості в кожному з випробувань є нормальним.

Отже, подрібнення структури силуміну за рахунок введення 0,3 г/кг TiAl також підвищує і його твердість на 20,5%.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразків технічного алюмінію показали істотне збагачення залізом границь зерен в немодифікованому металі, що напевно є результатом ліквідації. Залізо зв'язано в інтерметаліди, склад яких близький до $FeAl_3$. Середній вміст Fe в межах зерен модифікованих виливків менше \sim в 4,5 рази.

Виходячи з отриманих результатів, можна припустити, що мікродомішки титану, привнесені при розчиненні частинок модифікатору, сприяли частковому перерозподілу місць виділення алюмінідів заліза, зменшивши їх кількість в границях зерен, підвищивши при цьому вміст рівноосних фаз в тілі зерна, що сприяє додатковому зміцненню металу.

У немодифікованих зразках домішки міді розташовуються в основному в межах зерен, в модифікованих такого ефекту не спостерігається – в них різниця у вмісті міді в тілі і у границі зерна незначна, але при цьому відзначаються помітні кількості міді в складі рівноосних включень. Марганець міститься головним чином у включеннях (разом із залізом).

Склад матричної фази немодифікованих силумінових зразків у цілому стабільний. Відзначається присутність 0,98% Si, 0,33% Fe і 0,19% Cu. Вміст заліза перевищує рівноважний. Марганець в матричній фазі невиявлений. Включення, що містяться у структурі можна розділити на три групи: кристали Si, фази на системи Al-Si-Fe (FeSiAl_5 і Fe_2SiAl_5 + домішки Mn), фази на основі Cu-Al (CuAl_2 , Cu_4NiAl_7 і Cu_3ZnAl_3).

В модифікованих зразках відзначається наявність локальних ділянок матриці, які містять Ti в кількості 0,23 ... 0,33%. Їх можна інтерпретувати як неоднорідності, що виникли на місцях розчинених частинок TiAl. У модифікованому металі є два основних типи включень: кристали Si і складні інтерметаліди системи Al-Fe-Si-Cu (типу $(\text{CuFeMn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$). Включення другого типу також містять домішки Ti. Відомо, що при затвердінні алюмінієвих сплавів, легованих титаном, при наявності в розплаві Fe і/або Cu відбувається витіснення Ti з інтерметалідів в твердий розчин і формування на їх місці алюмінідів заліза і міді. Таким чином, домішки титану в зазначених включених можуть говорити про те, що вони формувалися на місці введених частинок модифікатора, які не встигли розчинитися.

Чавун для виготовлення виливниць типу K13 і C8 був оброблений порошковим модифікатором з витратою 0,5 кг/т, що представляє собою суміш 40% TiC і 60% SiC при розмірі частинок TiC 1...3 мкм і SiC 2...4 мкм; для запобігання «відбілу» в змішувальну камеру завантажувався порошок феросиліцію марки ФС65 [1]. Зміни у мікроструктурі чавуну за рахунок модифікування показано на рис. 13.

У чавуні порівняльної виплавки спостерігаються виділення карбідів і карбідних евтектик (рисунок 13а), відсутні в модифікованому чавуні (рис. 13 в). Модифікування призводить до значного подрібнення графітних включень і збільшення частки перлітної складової (рисунок 13б і 13в), що забезпечує істотне підвищення механічних та експлуатаційних властивостей (таблиця 9).

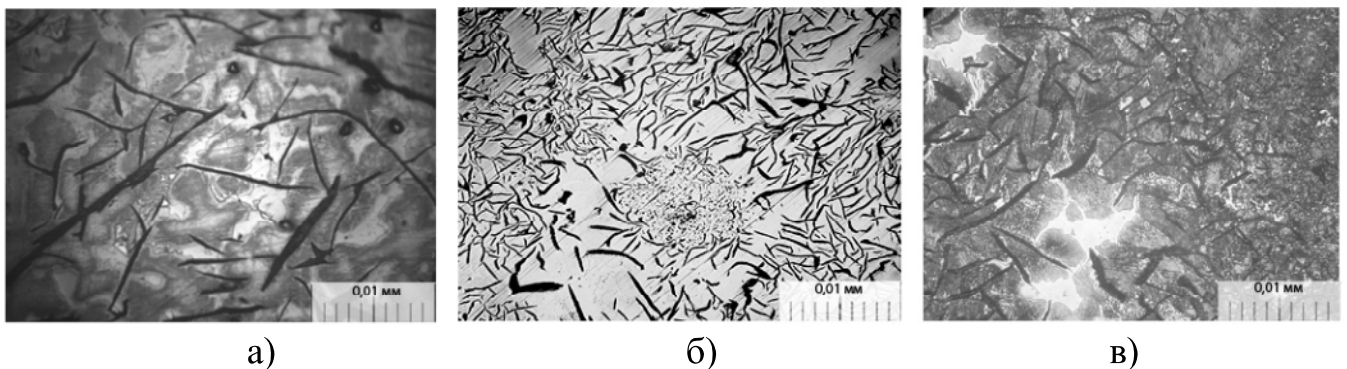


Рис. 13. Мікроструктура порівняльного і дослідного чавуну:
 а) немодифікований чавун, травлений шліф;
 б) модифікований, нетравлений шліф;
 в) модифікований, травлений шліф

Вплив модифікування на механічні властивості чавуну
і експлуатаційну стійкість виливниць *

Тип обробки	σ_b , Н/мм ²	Твердість, НВ	Кількість наливів
Без обробки	$\frac{150...160}{154}$	$\frac{95...110}{102}$	$\frac{56 - 82}{71}$
TiC + SiC	$\frac{170...180}{176}$	$\frac{130...135}{132}$	$\frac{85 - 108}{97}$
TiC + SiC + ФС65	$\frac{175...190}{180}$	$\frac{135...145}{139}$	$\frac{115 - 144}{127}$

* - усереднені дані по 18-ти розливних ковшах;
чисельник – мінімальні і максимальні значення, знаменник – середні.

У роботах [1, 6] представлено результати експериментів, що підтверджують ефективність запропонованих нами рекомендацій з модифікування на прикладі обробки злитків із сталі 20 дисперсним модифікатором на основі порошку TiN.

У п'ятому розділі «Вплив модифікування на твердофазні процеси» проведено термодинамічний аналіз утворення надлишкових карбонітридних фаз з твердого розчину в комплексно мікролегованих модифікованих сталях.

При модифікуванні сталей дисперсними порошками карбідів і нітридів, крім впливу на структуроутворення в процесі кристалізації, має місце мікролегування титаном, ніобієм, цирконієм, а також азотом, обумовлене переходом значної частини матеріалу модифікатора в рідкий, а потім у твердий розчин. Даний ефект може бути використаний для підвищення ефективності термомеханічної обробки сталей при протіканні процесів карбонітридного зміцнення.

У таблиці 10, як приклад наведено результати розрахунку температурних інтервалів утворення і складу карбонітридів Ti, Nb, Zr і V, що виділяються з твердого розчину у сталі 08Г2МФБ (C – 0,07%, Mn – 1,47%, Si – 0,20%, Ti – 0,013%, Al – 0,034%, Nb – 0,064%, V – 0,065%, Mo – 0,19%, N – 0,006%, Zr – 0,001%) в процесі охолодження [9]. Ряд подібних досліджень виконаний нами в роботах [10, 11, 12].

Таблиця 10

Склади, температурні інтервали виділення і маса карбонітридів і карбідів,
що виділяються у сталі 08Г2МФБ

Склад	Температури виділення, °С	Маса, г/кг	
		Окремої сполуки	Карбідів і нітридів даного елементу
NbC _{0,38} N _{0,61} ... NbC _{0,99} N _{0,01}	1386 – 1124	0,687	0,719
NbC	< 976	0,032	
TiC _{0,0013} N _{0,9986} ... TiC _{0,019} N _{0,988}	1222 – 910	0,067	0,164
TiC	< 700	0,097	
ZrC _{0,005} N _{0,994} ... ZrC _{0,077} N _{0,922}	909 – 748	0,005	0,016
ZrC	< 653	0,011	
VC	< 514	0,670	0,670
		Разом:	1,569

Проведені розрахунки показали, що можливе утворення двох типів сполук одних і тих же елементів: високотемпературних карбонітриду ніобію складу $NbC_{0,38}N_{0,61} \dots NbC_{0,99}N_{0,01}$, карбонітриду титану складу $TiC_{0,0013}N_{0,9986} \dots TiC_{0,019}N_{0,988}$ і більш низькотемпературних їх сполук з переважанням карбідної складової. Сполуки Zr і V у сталі 08Г2МФБ являють собою, головним чином, карбіди. В роботі [14] нами встановлено, що зміна вмісту Ті істотно впливає на склад карбонітридів Nb і V, а також температурні інтервали виділення карбонітридів і карбідів V, але майже не впливає на температури виділення карбонітридів Nb в мікролегованих низьковуглецевих сталях.

Процеси карбонітридоутворення також вивчено в роботах [15, 16]. На рис. 14 показаний вплив зміни вмісту титану у сталі на склад карбонітридної фази. Склад сталі: C – 0,1%, Mn – 0,45%, Si – 0,25%, Al – 0,03%, Ti – 0,015%, Nb – 0,03%, V – 0,05%, N – 0,005%, Cr – 0,05%, Ni – 0,05%, Cu – 0,03%. Як впливає з наведених даних, ступінь і характер цього впливу залежать від температури ізотермічної витримки. Подібні як для Ti дослідження проводилися також для Nb і Al.

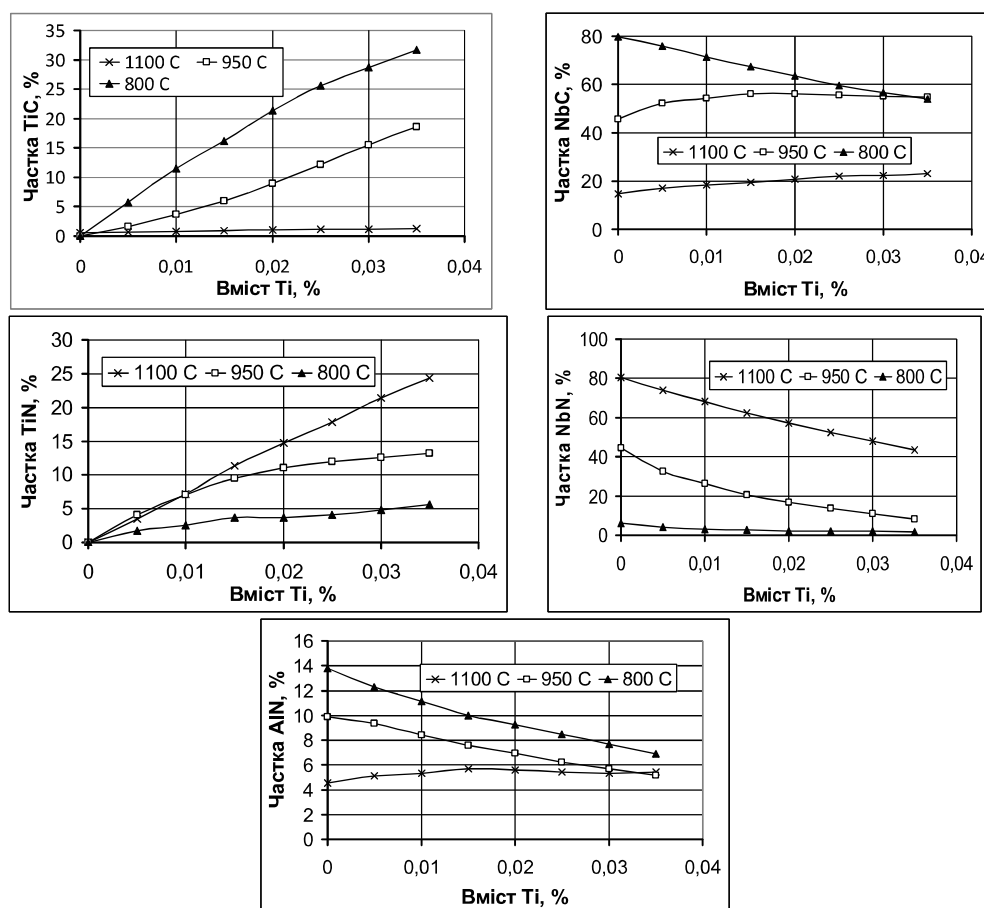


Рис. 14. Вплив титану на склад карбонітридної фази при різних температурах ізотермічної витримки

У низьколегованих сталях з карбонітридним зміцненням може спостерігатися знижена пластичність при наявності значної частки низькоенергоємного міжзеренного руйнування, обумовленого міжкристалітною внутрішньою адсорбцією. Карбонітридоутворювальні елементи (титан і меншою мірою ванадій), вуглець і азот, присутні в сталі, адсорбуються межами зерен з наступним розпадом пересиченого **твер-**

дого розчину і утворенням великих гострокутних виділень $Ti(CN)$, $V(CN)$, $Ti, V(CN)$ «плівкового» типу, послаблюючи тим самим міжзеренний зв'язок і провокуючи окрихчення металу. Збагачення границь зерен ніобієм і, відповідно, утворення в них виділень відповідних карбідів і нітридів практично не спостерігається, що вказує на перевагу використання ніобію для карбонітридного зміцнення низьковуглецевих сталей у порівнянні з титаном або ванадієм [1].

Виконано дослідження впливу пластичної деформації на структуру і властивості доєвтектичного модифікованого і немодифікованого силуміну. Зразки були піддані деформації ковкою. Попередньо був проведений відпал при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв. Нагрівання під ковку здійснювався до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Після деформації у двох напрямках зразки поміщалися в піч з температурою $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ для підігріву і відпалу на 15 – 20 хв. Деформація кожного із зразків проводилася в 3 стадії. Схема режиму кування наведена на рис. 15. Необхідність проміжних підігрівів обумовлена швидким охолодженням зразків, вони також виконують роль проміжних відпалів.

У немодифікованих зразках після $> 25\%$ деформації виявлено тріщини. В модифікованих зразках тріщин не спостерігалось навіть при деформації більше 30% .

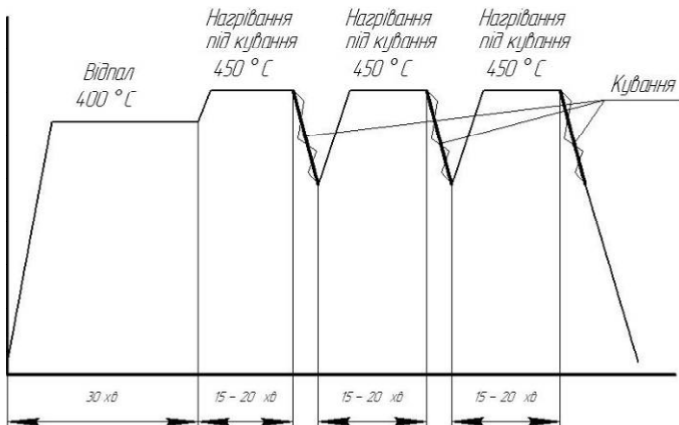
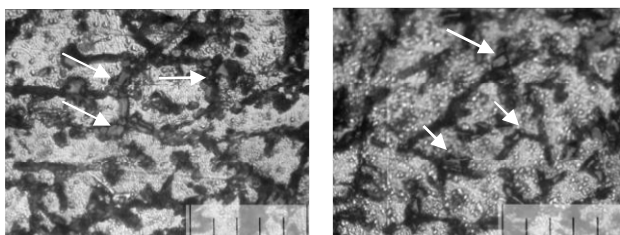


Рис. 15. Схема режиму нагрівань і деформацій



а) б)

Рис. 16. Структура модифікованих зразків силуміну АК7 після деформації $< 15\%$ (а) і $> 25\%$ (б) ($\times 500$)

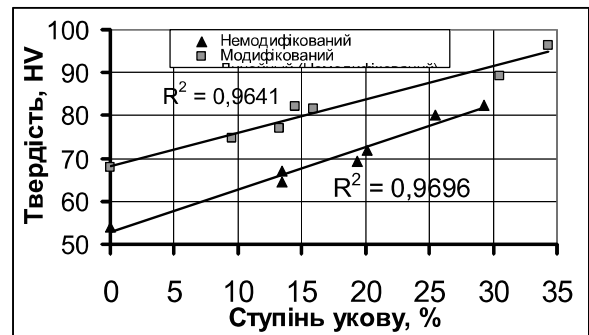


Рис. 17. Вплив деформації на твердість силуміну

На рис. 16 наведено вплив деформації на мікроструктуру. Запропонований режим кування призводить до істотної зміни морфології кремнієвих пластин з утворенням рівноосних включень форми, близької до кубічної (деякі з них показано стрілками). Встановлено кореляцію між ступенем деформації і твердістю, що видно з рис. 17.

Модифіковані зразки, що мають спочатку більш високу твердість, мають вищі її показники також і у відпаленому (нульове значення, рис. 17) і деформованому стані. Перспективною деформаційна обробка бачиться для модифікованого силуміну, що має спочатку кращу морфологію кремнієвих включень, що знижує імовірність утворення тріщин і дозволяє досягти необхідних ступенів деформації (30 – 35%) без

руйнування. Запропонований метод надає перспективне поле для подальших досліджень впливу типів і режимів деформації на морфологію включень кремнію і властивості силумінів.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано принципи модифікування металевих розплавів із застосуванням дисперсних порошкових модифікаторів, що полягають у встановленні таких термочасових параметрів обробки металу, гранулометричного складу і витрат порошку, при яких їх частинки здатні розчинятися, стаючи при цьому додатковими центрами примусової об'ємної кристалізації на момент її початку.

2. З використанням комп'ютерного моделювання встановлені закономірності еволюції функції розподілу суспензії часток модифікатора за розмірами, які полягають у залежності від вихідного фракційного складу порошку, що вводиться, положення максимуму функції розподілу частинок суспензії за розмірами в часі, ступеня її асиметричності та відносної кількості частинок модифікатора у розплаві на різних етапах його розчинення, а також ефекти гальмування швидкості розчинення більших фракційних складових за рахунок зміни концентрації при розчиненні менших.

3. Встановлена експоненціальна залежність часу існування в розплаві суспензії часток модифікатора від значень параметрів μ і σ логнормального розподілу, що описує вихідний гранулометричний склад порошку, що вводиться. Визначено чисельні значення емпіричних коефіцієнтів даної залежності для випадку розчинення TiAl в алюмінії.

4. Ефективними модифікаторами другого роду для алюмінію і його сплавів є порошки міді та інтерметалічної сполуки TiAl; для низковуглецевих сталей – це порошки TiN або NbN; для чавуну – порошок SiC, а також SiC з добавкою TiC чи ZrN. Визначено оптимальні характеристики гранулометричного складу і витрат модифікаторів для кожного з розглянутих випадків.

5. Експериментально встановлено подрібнення середньої площі перетинів макрозерна алюмінію і силуміну АК7 у $\sim 5 \dots 8$ разів за рахунок модифікування дисперсним порошком TiAl, що супроводжується зменшенням розміру зерна в мікроструктурі на 21,4% і зростанням твердості на $\sim 20,5 \dots 23,5$ %, обумовленими додатковими центрами кристалізації.

6. Встановлено, що параметри μ , що характеризують розподіл зерен мікроструктури за розмірами, для відповідних випадків модифікованого і немодифікованого металу розрізняються не настільки сильно (на 2 – 5 %), в той час як модифікування в першу чергу робить істотний вплив на зміну параметрів σ (у 1,4...2,3 рази).

7. Показано в умовах дослідно-промислового випробування, що модифікування чавуну для виливниць сумішшю дисперсних порошків (TiC + SiC) по запропонованих рекомендаціях подрібнює графітні включення і виключає виділення грубих карбідних евтектик, що приводить у модифікованому чавуні до підвищення на 15 – 20% межі міцності, на 25 – 35% твердості за Бринелем і у 1,4 – 2,0 рази стійкості виготовлених з нього виливниць.

8. В результаті дослідження процесів карбонітридоутворення у модифікованих комплексномікролегірованих сталях в процесі охолодження і ізотермічної витрим-

ки встановлено закономірності зміни складу карбонітридних фаз від коливання вмісту в сталі сильних карбонітридоутворювачів (Ti, Zr, Nb) в межах їх вмісту на рівні сотих часток відсотка. Показаний нелінійний характер залежностей і зміна їх вираженості та напрямку в залежності від температури.

9. Вперше встановлено перерозподіл заліза, міді та марганцю в технічному алюмінії та силуміні АК7 при частковому розчиненні часток модифікатора TiAl, який сприяє формуванню алюмінідів заліза не в границях зерен, а у їх тілі, обумовлюючи підвищення механічних властивостей.

10. Вперше встановлено, що модифікування доевтектичного силуміну дозволяє досягти ступеня гарячої пластичної деформації > 30 %, подрібнити кристали Si у складі Al-Si евтектики і надати їм рівноосної (близької до кубічної) форми.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Троцан А. И. Модифицирование железоуглеродистых расплавов дисперсными порошками / А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, **В. В. Каверинский**. – Саарбрюккен: Международный издательский дом «LAP Lambert Academic Publishing. GmbH & Co. KG», 2012. – 182 с.
2. Исаев О. Б. Определение оптимальных размеров тугоплавких частиц, вводимых в расплав для модифицирования / О.Б. Исаев, А.И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий // *Металлургическая и горнорудная промышленность*.–2010.– №7.–С.87 – 89.
3. Троцан А.И. Оценка числа дополнительных центров кристаллизации для получения заданной степени дисперсности структуры / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий // *Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов.* – Днепропетровск. – ПГАСА, 2011. – Вып. 62. – С. 690 – 693.
4. Троцан А. И. Влияние распределения и размеров частиц модификатора на эффективность его действия в расплаве / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий, Я. П. Карликова // *Вісник приазовського державного технічного університету.* – Маріуполь, 2011. – вип. 2(23). – С. 131 – 138.
5. Троцан А. И. Разработка оптимальных параметров модифицирования сталей и чугунов дисперсными тугоплавкими частицами / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий // *Бюллетень научно-технической и экономической информации «Чёрная металлургия»* – 2012. – №2. – С. 49 – 53.
6. Троцан А. И. Применение дисперсных порошков тугоплавких карбидов и нитридов для модифицирования железоуглеродистых расплавов/А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий // *Порошковая металлургия* – 2013. – № 9-10 – С. 143 – 150.
7. Троцан А. И. Модифицирование алюминиевого сплава дисперсным порошком Al₂O₃ / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий, В. А. Воронич // *Вісник приазовського державного технічного університету.* – Маріуполь, 2013. – вип. 2(23). – С. 116 – 120.
8. Троцан А. И. Прогнозирование структуры литого металла при гомогенной и гетерогенной кристаллизации / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий, В. Д. Александров // *Металлургическая и горнорудная промышленность* – 2013. – №3. – С. 67 – 71.

9. Троцан А. И. Прогнозирование выделения карбонитридов и карбидов в микролегированной стали с применением термодинамических расчётов / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий // Металлофизика и новейшие технологии – 2013. – № 7. – С. 919 – 931.
10. Троцан А. И. Влияние примесей циркония на карбонитридообразование в микролегированных низкоуглеродистых сталях / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий // Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов. – Днепропетровск. – ПГАСА, 2013. – Вып. 67. – С 28 - 32.
11. **Каверинский В. В.** Модифицирование алюминиевого сплава АК9 дисперсным порошком меди / **В. В. Каверинский**, В. А. Воронич, Г. А. Иванов // Вісник ДонНАБА – Збір. наук. праць.– вип. 2013-4(102). Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства. – Макіївка. – ДонНАБА.– С. 125 – 130.
12. Каверинский В. В. Расчёт состава и температурных интервалов выделения карбонитридов в модифицированных сталях / **В. В. Каверинский** // Процессы литья. – 2013. – № 1. – С. 66 – 67.
13. Троцан А. И. Применение компьютерного моделирования для расчёта рациональных параметров модифицирования сталей дисперсными порошками / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий, А.И. Иценко // Сборник трудов конференции «Теоретичні та експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства і машинобудування». – Луцк, 2013. – вып. 41. – С. 198 – 205.
14. Троцан А. И. Влияние содержания Ti на состав и температуры выделения карбонитридов Nb и V в отливках модифицированных сталей / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий // Материалы IX Международной научно-технической конференции «Литьё – 2013», Запорожье, 2013 – С. 205 – 206.
15. Троцан А. И. Моделирование карбонитридообразования в микролегированных сталях. Сообщение 1: сущность математической модели; влияние температуры изотермической выдержки на усреднённый состав и количество избыточной фазы / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий // Металл и литьё Украины. – 2014. – №2. – С. 9 – 13.
16. Троцан А. И. Моделирование карбонитридообразования в микролегированных сталях. Сообщение 2: прогнозирование влияния варьирования содержания Al, Ti и Nb на выделение карбидов и нитридов в стали / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий // Металл и литьё Украины. – 2014. – №3. – С. 3 – 8.
17. **Каверинский В. В.** Физическое моделирование процесса растворения частиц модификатора в расплаве / **В. В. Каверинский** // Материалы XI Российской ежегодной конференции "Физико-химия и технология неорганических материалов", Москва, 2014 – С. 130 – 132.
18. Троцан А. И. Влияние фракционного состава порошка TiAl на его эффективность в качестве модификатора для алюминиевого литья / А. И. Троцан, **В.В. Каверинский**, И.Л. Бродецкий, З. П. Сухенко // Металл и литьё Украины. – 2015. – №1. – С. 12 – 16.
19. Троцан А. И. Влияние модифицирования порошком алюминид титана на структуру алюминиевых отливок / А. И. Троцан, **В. В. Каверинский**, И. Л. Бродецкий // Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов. – Днепропетровск. – ПГАСА, 2015. – Вып. 80. – С 314 – 319.

20. Троцан А. И. Влияние модифицирования порошком алюминидом титана на структуру доэвтектического силумина / А. И. Троцан, **В. В. Каверинский**, И. Л. Бродецкий, А. И. Иценко // Міжвузівський збірник за галузями «Технічні науки» «Наукові нотатки». – Луцк, 2015. – Вип. 49. – С. 150 – 154.
21. Пат. 54047 Україна, МПК (2006) G01N 15/00. 3. Спосіб визначення оптимального розміру ультра дисперсних часток, що вводять у розплав для регулювання процесу кристалізації / Фірстов С.О., Троцан А.І., Каверинський В.В. та ін.; заявник і патентовласник ІПМ НАНУ. – № u201004891; від 23.04.2010; опубл. 25.10.2010, Бюл. № 20.
22. Пат. 60111 Україна МПК C21C 7/076 (2006.01) Спосіб модифікування розплаву / Фірстов С.О., Троцан А.І., Каверинський В.В. та ін.; заявник і патентовласник ІПМ НАНУ. - № u201013984; від 23.11.2010; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 11.
23. Пат. Україна, МПК. (2009) C21C 7/00 Спосіб модифікування розплаву / Фірстов С.О., Троцан А.І., Каверинський В.В. та ін.; заявник і патентовласник ІПМ НАНУ. – u 201013984 від 13.12.2010; опубл. 10.12.2010, Бюл. № 23.
24. Пат. Україна, МПК (2012.01) C21C 7/00 Спосіб модифікування залізовуглецевого розплаву / Фірстов С.О., Троцан А.І., Каверинський В.В., Бродецкий І. Л.; заявник і патентовласник ІПМ НАНУ. - № г201114383; від 05.12.2011; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15.

АНОТАЦІЯ

Каверинський В. В. Вплив дисперсних модифікаторів на структуру і властивості алюмінієвих і залізовуглецевих сплавів. – Рукопис.

Теоретично встановлено та експериментально підтверджено ефект від модифікування порошками тугоплавких сполук, здатних при введенні в розплав, розчинятися і ставати додатковими центрами примусової об'ємної кристалізації основного металу на момент її початку, що забезпечує підвищення дисперсності структури металу, його механічних та функціональних властивостей.

Розроблено математичні моделі та комп'ютерні програми для їх реалізації, які описують поведінку дисперсних тугоплавких частинок карбідів, нітридів і інтерметалідів у розплавах на основі заліза і алюмінію. З їх допомогою, а також в ході лабораторних експериментів досліджено закономірності змінення з плином часу форми функції розподілу за розмірами суспензії дисперсних частинок в розплавах на основі заліза і алюмінію. Виходячи з аналізу отриманих результатів складено рекомендації щодо підвищення ефективності впливу гетерогенних підкладок, які вводяться до розплаву, на структуроутворення алюмінієвих сплавів, низьковуглецевих низьколегованих сталей, а також чавунів. Рекомендації включають оптимальні для кожного конкретного випадку характеристики гранулометричного складу порошку, температуру обробки металу, склад і витрату модифікатору. Показано, що ефективними дисперсними модифікаторами для сплавів на основі алюмінію є порошки міді та $TiAl$; для низьковуглецевих сталей – це TiN або NbN ; для чавуну – порошок SiC з добавкою TiC або ZrN .

Написано комп'ютерні програми для реалізації термодинамічних розрахунків, за допомогою яких проведено аналіз утворення карбонітридних фаз в модифікованих мікролегованих сталях в умовах як охолодження, так і ізотермічної

витримки. Вивчено вплив коливань хімічного складу сталі на склад і температурні інтервали утворення карбідів і карбонитридов. Досліджено вплив модифікування порошком TiAl на перерозподілення заліза, міді та марганцю в матеріалах на основі алюмінію. Встановлено, що часткове розчинення його частинок який сприяє формуванню алюмінідів заліза не в границях зерен, а у їх тілі, обумовлюючи підвищення механічних властивостей.

Застосування запропонованих рекомендацій з модифікації в умовах лабораторного експерименту дозволило подрібнити середню площу макрозерна дослідних зразків технічного алюмінію в 6...8 і силуміну АК7 в 4,8 ... 5,2 рази. Середній лінійний розмір зерна в мікроструктурі при цьому зменшується на 21,4%. Тим самим досягнуто збільшення твердості ~ на 20 – 23 %. У промислових умовах експеримент по модифікуванню чавуну по запропонованих рекомендаціях показав подрібнення графітних включень і практичну відсутність грубих карбідних евтектик в структурі. Досягнуто підвищення міцності на 15 – 20 % і твердості по Бринелю на 25 – 35 %, а також продовження терміну експлуатації виробів (вилівниць) у 1,4 – 2,0 рази.

Ключові слова: модифікування, кристалізація, структуроутворення, макроструктура, мікроструктура, карбіди, нітриди, дисперсні порошки, розчинення твердих частинок, комп'ютерне моделювання, термодинамічні розрахунки.

АННОТАЦИЯ

Каверинский В. В. Влияние дисперсных модификаторов на структуру и свойства алюминиевых и железоуглеродистых сплавов. – Рукопись.

Теоретически установлено и экспериментально подтверждено влияние модифицирования дисперсными частицами, способными растворяться и становиться дополнительными центрами кристаллизации, и измельчать структуру металла.

Разработаны компьютерные модели для описания поведения карбидов, нитридов и интерметаллидов в расплавах на основе железа и алюминия. С их использованием, а также в ходе лабораторных экспериментов, была исследована эволюция функции распределения взвеси дисперсных частиц в расплавах. На основе анализа результатов проведенных исследований влияния дисперсных модификаторов на формирование структуры металла, предложены рекомендации по эффективной обработке расплава порошками микронных фракций, способных растворяться и становиться зародышами кристаллов.

В условиях лабораторных экспериментов по модифицированию алюминия достигнуто измельчение средней площади литого макрозерна в 6...8 раз и силумина АК7 в 4,8...5,2 раза. Средний размер зерна в микроструктуре уменьшился на 21,4%. При этом достигнуто увеличение твердости на 20...23%. В ходе опытно-промышленного опробования по модифицированию чугуна для изложниц показано измельчение включений графита и устранение грубых карбидных эвтектик. Достигнуто повышение прочности на 15...20% и твердости по Бринеллю до 25...35%, продления срока службы изложниц в 1,4...2,0 раза.

Ключевые слова: модифицирование, кристаллизация, структурообразование, макроструктура, микроструктура, карбиды, нитриды, дисперсные порошки, растворение твёрдых частиц, компьютерное моделирование, термодинамические расчёты.

SUMMARY

Kaverinsky V. V. Effect of disperse modifiers on the structure and properties of aluminium and iron-carbon alloys. - Manuscript.

The effect of modification using refractory compounds powders capable to dissolve in a liquid metal and become additional centres of forced bulk crystallization at the time of its beginning, which increases the dispersion of the metal structure was theoretically and experimentally confirmed.

Mathematical models and computer programs for their realisation for describing of carbides, nitrides and intermetallic compounds behaviour in melts based on iron and aluminium were made. Using the models, as well as in laboratory experiments the features of the dispersed particles size distribution function evolution in the melts based on iron and aluminium were investigated. From the analysis of the results recommendations to improve the effect of disperse modifiers on the structure formation of aluminium alloys low alloyed steels and cast irons have been made. In laboratory modifying experiment average areas of cast macro-grain of aluminium was declined by 6 ... 8 times and by 4.8 ... 5.2 times in Al-Si alloy AK7. The average linear grain size in the microstructure decreased up to 21.4 %. An increase in hardness up to 20 – 23 % was achieved. In industrial experiment showed refinement of graphite inclusions and elimination of rough carbide eutectics. Increase of strength to 15 – 20 % and Brinell hardness to 25 – 35%, as well as extending the life of products (molds) by 1.4 - 2.0 times were achieved.

Key words: modification, crystallisation, structure formation, macrostructure, microstructure, carbides, nitrides, disperse powders, dissolving solids, computer simulations, thermodynamic calculations.

Підписано до друку 29.07.2015 р. Формат 60×90/16
Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 1.1
Тираж 100 прим. Зам. № 370

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3