



УДК 669.154

Поступила 04.03.2016

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЛАВОВ. ПУТИ РЕШЕНИЯ

MAIN PROBLEMS OF MODERN MODIFYING OF ALLOYS. SOLUTIONS

В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: lms@itm.by

V. YU. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Byalynitskaga-Biruli str. E-mail: lms@itm.by

Показано, что основные проблемы современного модифицирования сплавов связаны с воздушной атмосферой и использованием примесных модификаторов. Для решения этих проблем необходимо использовать ускоренное затвердевание, мелкокристаллическую шихту и защиту от атмосферных паров воды.

It is shown that the main problems of modern modifying of alloys are connected with the air atmosphere and use of impurity modifiers. For the solution of these problems it is necessary to use the accelerated hardening, fine-crystalline furnace charge and protection against atmospheric vapors of water.

Ключевые слова. Модифицирование, литье, примесные модификаторы, шихта, атмосфера, микроструктура, расплав, сплавы.

Keywords. Modifying, molding, impurity modifiers, furnace charge, atmosphere, microstructure, fusion, alloys.

В настоящее время наибольшее распространение для повышения механических свойств отливок получило примесное модифицирование. Для этого используют примесные модификаторы. Их продуктами взаимодействия с жидкими сплавами являются нерастворимые включения (НВ), которые ухудшают механические свойства отливок. Для борьбы с НВ используют сложные литниковые системы и фильтрацию расплава. Продуктами взаимодействия примесных модификаторов с жидкими сплавами могут быть вредные для человека вещества. Выделяясь из расплава в процессе модифицирования, они значительно ухудшают экологическую обстановку в литейном цехе, что требует применения дорогостоящих вентиляционных и очистных систем. Все эти мероприятия увеличивают стоимость отливок. Кроме того, примесные модификаторы обладают избирательным действием. Они измельчают, как правило, кристаллы одной фазы. Поэтому для модифицирования первичной и эвтектических фаз необходимо применение двух примесных модификаторов, которые часто нейтрализуют друг друга. Примером служит заэвтектический силумин. Для измельчения кристаллов первичного кремния наиболее эффективна фосфоросодержащая лигатура, а для модифицирования эвтектики – натрийсодержащий флюс. Эти примесные модификаторы нейтрализуют друг друга, что приводит к получению отливок из заэвтектического силумина с относительно низкими механическими свойствами. Такие заготовки имеют либо мелкокристаллическую первичную микроструктуру, либо модифицированную эвтектическую. Кроме того, примесные модификаторы имеют ограниченное, часто очень малое (15–20 мин) время действия. Их эффективность существенно зависит от продолжительности процесса литья. Это приводит к получению отливок с различной микроструктурой и нестабильными механическими свойствами. Для более полного растворения многие примесные модификаторы требуют относительно высокого перегрева расплава и его продолжительной выдержки при этой температуре, что приводит к дополнительному расходу тепловой энергии, разбеданию футеровок, увеличению в отливках неметаллических включений. Но самым главным недостатком примесного модифицирования является эффект перемодифицирования. Он заключается в том, что при последующих переплавах модифицированного возврата и применении примесных модификаторов микроструктура отливок ухудшается, а их механические свойства снижаются. Это создает серьез-

ную проблему для использования вторичных сплавов. Все перечисленные выше проблемы модифицирования заставляют исследователей изучить механизмы действия примесных модификаторов, чтобы найти пути решения этих проблем.

Установлено, что растворенные в расплаве кислород и водород оказывают негативное влияние на микроструктуру отливок [1,2]. Примесные модификаторы устраняют это влияние, что и объясняет их модифицирующее действие. Кислород и водород попадают в расплав не только с плохо подготовленной шихтой, но и при его перегреве и относительно длительной выдержке в результате следующей реакции:



Особенно большая концентрация паров воды над расплавом при плавке сплавов в пламенных печах. Концентрация влаги в атмосферном воздухе (абсолютная влажность) зависит от его относительной влажности и температуры (см. таблицу).

Абсолютная влажность воздуха, г/м³ [3]

| Температура воздуха, °С | Относительная влажность, % | | | | | | |
|-------------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| 40 | 15,3 | 20,5 | 25,6 | 30,7 | 35,8 | 40,9 | 46 |
| 35 | 11,9 | 15,8 | 19,8 | 23,8 | 27,7 | 31,7 | 35,6 |
| 30 | 9,1 | 12,1 | 15,2 | 18,2 | 21,3 | 24,3 | 27,3 |
| 25 | 6,9 | 9,2 | 11,5 | 13,8 | 16,1 | 18,4 | 20,7 |
| 20 | 5,2 | 6,9 | 8,7 | 10,4 | 12,1 | 13,8 | 15,6 |
| 15 | 3,9 | 5,1 | 6,4 | 7,7 | 9 | 10,3 | 11,5 |
| 10 | 2,8 | 3,8 | 4,7 | 5,6 | 6,6 | 7,5 | 8,5 |

Из таблицы видно, что с повышением температуры и относительной влажности воздуха содержание в нем паров воды существенно возрастает. Над расплавом воздух сильно нагревается и интенсивно поднимается вверх. На его место к поверхности жидкого сплава с повышенной скоростью устремляется свежий влажный атмосферный воздух, который взаимодействует с расплавом, и цикл его насыщения кислородом и водородом будет происходить в соответствии с законами конвекции. Отсюда следует, что жидкие сплавы интенсивно притягивают к своей поверхности пары воды из воздушной атмосферы и самонасыщаются кислородом и водородом. Для защиты жидких сплавов их поверхности покрывают либо сухими термостойкими веществами (древесный уголь, песок и др.), либо жидкими флюсами (стекло, криолит и др.). Но использование раскислителей, дегазирующей обработки и примесных модификаторов свидетельствует о том, что защитные покровные вещества не эффективны против насыщения расплавов кислородом и водородом из атмосферных паров воды. Флюсы и древесный уголь очень гигроскопичны, обладают свойством интенсивно адсорбировать пары воды. При плавке медных сплавов под покровом древесного угля в пламенных печах содержание водорода в расплаве увеличивается в 3 раза [4]. Флюсы в основном обеспечивают тепловую и угарную защиту расплава, а также изолируют его от атмосферных кислорода и азота. Последние хуже адсорбируются, чем пары воды.

Константа равновесия реакции (1) определяется следующим уравнением:

$$K_p = \frac{[\text{H}]^2 [\text{O}]}{p(\text{H}_2\text{O})}, \quad (2)$$

где $p(\text{H}_2\text{O})$ – парциальное давление паров воды в воздушной атмосфере. При ее постоянной температуре и влажности из уравнения (2) следует:

$$[\text{H}]^2 [\text{O}] = \text{const}. \quad (3)$$

Поэтому если в расплаве уменьшается концентрация кислорода (раскисление), то в нем будет существенно (в квадрате) возрастать содержание растворенного водорода. И, наоборот, если снижается концентрация водорода (дегазация), то будет увеличиваться концентрация кислорода. В первом случае возрастает брак отливок по газовой пористости, а во втором – по НВ (оксидам). Поэтому если примесное

модифицирование сводится к процессу более глубокого раскисления, то для уменьшения содержания растворенного водорода в расплаве необходимо провести его дегазацию либо наоборот. Но даже при таком подходе к рафинированию жидкого сплава проблема стабильного получения отливок с модифицированной структурой не решается. Со временем в процессе литья расплав относительно быстро начинает притягивать в своей поверхности пары воды из воздушной атмосферы и самонасыщаться кислородом и водородом. В результате микроструктура отливок демодифицируется, а их механические свойства снижаются. Чтобы предотвратить такое газонасыщение жидкого сплава, необходимо осушить воздух либо изолировать его от расплава. Технически здесь можно предложить множество решений: от использования вакуума до применения защитной инертной атмосферы. Примером является обработка жидкой стали вакуумом, в результате которой происходит раскисление и дегазация расплава. Для литья медных сплавов необходимы раскисление, дегазация и защитная инертная атмосфера. Для литья алюминиевых сплавов лучшим решением служит глубокая дегазация и защитная инертная атмосфера.

Действие примесных модификаторов в основном сводится к увеличению центров кристаллизации. От них существенно зависит дисперсность микроструктуры отливок сплавов. Увеличить концентрацию центров кристаллизации можно путем применения способов и кристаллизаторов с высоким охлаждением отливок. В настоящее время самым эффективным способом является метод литья закалочным затвердеванием [1]. Он позволяет получать отливки диаметром 50–150 мм из силуминов с наноструктурным эвтектическим кремнием [5]. При этом примесные модификаторы не применяются. Наиболее перспективным является кристаллизатор с затопленно-струйной системой охлаждения (струйный кристаллизатор) [1], который позволяет получать слитки диаметром 70 мм из силуминов с дисперсностью кристаллов эвтектического кремния менее 1,5 мкм, а первичного – 30–40 мкм с производительностью в 10 раз выше, чем у лучших мировых аналогов (фирма «Sung Hoon Engineering» (Корея)) [5]. При этом примесные модификаторы не применялись. Модифицирование сплавов ускоренным затвердеванием позволяет эффективно измельчать все фазы в отливках, в том числе и при литье вторичных сплавов [6]. Увеличить концентрацию центров кристаллизации можно путем использования мелкокристаллических шихтовых материалов. Наиболее эффективными способами получения таких сплавов является литье закалочным затвердеванием и в струйные кристаллизаторы. При добавлении в завалку не менее 20% шихтовых отливок из силуминов, полученных этими способами, структура обычного (серийного) литья получалась полностью модифицированной [7]. При этом примесные модификаторы не применялись, и время живучести процесса составляло не менее 2 ч. Наследственное модифицирование и модифицирование ускоренным затвердеванием – экологически безопасные процессы. Мелкокристаллическая шихта позволяет решить многие проблемы примесного модифицирования. Чтобы получить отливки с мелкокристаллической структурой, достаточно такую шихту расплавить и с минимальным перегревом залить в литейную форму. При этом уменьшается степень газонасыщения расплава, повышаются ресурс футеровки печи и чистота расплава по неметаллическим включениям, экономится тепловая энергия.

Таким образом, основные проблемы современного модифицирования сплавов связаны с воздушной атмосферой и использованием примесных модификаторов. Пути решения этих проблем – использование ускоренного затвердевания, применение мелкокристаллической шихты и защита расплава от атмосферных паров воды.

Литература

1. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
2. **Стеценко В. Ю.** Влияние сорбции и десорбции водорода и кислорода на процессы модифицирования и кристаллизации сплавов // *Литье и металлургия*. 2010. № 3. С. 91–96.
3. <http://tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/Humidity/ClimateHumidity/>.
4. **Чурсин В. М.** Плавка медных сплавов. М.: Металлургия, 1982.
5. **Стеценко В. Ю.** Модифицирование сплавов ускоренным затвердеванием // Сб. статей. Технологии литья и металлургии. Минск: Беларуская навука, 2010.
6. **Стеценко В. Ю.** Модифицирование вторичных сплавов // *Литье и металлургия*. 2015. № 3. С. 54–56.

References

1. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
2. **Stetsenko V. Yu.** Vliyanie sorbcii i desorbcii vodoroda i kisloroda na processy modifirovaniya i kristallizacii splavov [Influence of sorption and desorption of hydrogen and oxygen on processes of modifying and crystallization of alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2010, no 3, pp. 91–96.

3. <http://tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/Humidity/ClimateHumidity/>.
4. **Chursin V. M.** *Plavka mednyh splavov* [Melting of copper alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982.
5. **Stetsenko V. Yu.** *Modificirovanie splavov uskorennyim zatverdevaniem. Sbornik statej. Tekhnologii lit'ya i metallurgii* [Modifying of alloys the accelerated hardening. Collection of articles. Technologies of molding and metallurgy]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2010.
6. **Stetsenko V. Yu.** *Modificirovanie vtorichnyh splavov* [Modifying of secondary alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no 3, pp. 54–56.