



*New principles and efficient methods for modification of alloys were developed. They enabled to invent new technological processes for casting of billets with finely-dispersed inverted microstructure.*

В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74:669

## НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ И ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЛАВОВ

Литейные сплавы обычно имеют грубую дендритную микроструктуру, которую необходимо модифицировать, чтобы повысить механические свойства заготовок. Идеальной модифицированной является высокодисперсная инвертированная микроструктура, в которой включения одной или нескольких основных мелкокристаллических фаз имеют глобулярную форму и равномерно распределены в металлической матрице сплава.

Общепринятые, классические принципы теории модифицирования вытекают из термодинамики процесса зародышеобразования кристаллов фаз при условии постоянства удельной межфазной поверхностной энергии на границе зародыш-расплав ( $\sigma$ ). В этом случае зависимость свободной энергии (энергии Гиббса) образования зародыша от его размера (среднего радиуса) носит экстремальный характер. Исходя из этого, вводится центральное понятие классической теории модифицирования – «критический радиус зародыша». Его величина прямо пропорциональна  $\sigma$  и обратно пропорциональна переохлаждению расплава при его затвердевании. Все, что уменьшает критический радиус зародыша, будет способствовать модифицированию структуры сплава. Здесь наиболее действенным фактором являются поверхностно-активные элементы (ПАЭ), которые уменьшают критический радиус зародыша посредством снижения величины  $\sigma$  или увеличения переохлаждения при блокировке роста кристаллов фаз. Основным положением классической теории модифицирования сплавов является гетерогенное зародышеобразование на неметаллических включениях, которые стабильно существуют в расплаве выше температуры ликвидуса. Оно вытекает из экспериментального факта, что затвердевание сплавов происходит при относительно низких значениях переохлаждений. Отсюда следует, что зародышами кристаллов фаз

могут служить только неметаллические включения с кристаллическими решетками, удовлетворяющими принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. В настоящее время ПАЭ и неметаллические включения являются основными классическими средствами модифицирования сплавов. Это, по сути, примесное модифицирование. Его основные принципы – повышение переохлаждения от действия ПАЭ и искусственное гетерогенное зародышеобразование посредством неметаллических включений. В последнем случае происходит уменьшение переохлаждения расплава при его затвердевании. Таким образом, основные принципы классической теории модифицирования сплавов относительно переохлаждения противоречивы. Кроме того, установлено, что ни одно из наиболее применяемых модифицирующих неметаллических включений не соответствует принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского применительно к соответствующим кристаллам фаз известных литейных сплавов [1]. Поэтому с точки зрения классической теории модифицирования механизм действия неметаллических включений на процесс зародышеобразования не ясен. Тем не менее, в настоящее время тратится немало средств на разработку и производство примесных (поверхностно-активных и зародышеобразующих) модификаторов. В их состав входят химически активные элементы. В результате примесные модификаторы обладают, как правило, относительно малыми временами действия (живучести), экологической небезопасностью, загрязняют сплавы неметаллическими включениями, способствуют газонасыщению расплава и эффекту перемодифицирования. Поэтому примесное модифицирование требует разработки и создания дорогостоящих фильтрационно-адсорбционных очистительных

систем и дегазационного оборудования. Существующие классические примесные модификаторы не универсальны и не позволяют получать сплавы с высокодисперсной инвертированной микроструктурой. Это значительно снижает эффективность существующих технологических процессов модифицирования. Поэтому возникла необходимость разработки новых принципов и эффективных способов модифицирования.

Главным недостатком классической теории модифицирования сплавов является положение о том, что при затвердевании  $\sigma$  кристалла (зародыша) не зависит от его размера. Ни термодинамически, ни экспериментальным путем это не обосновано. Процесс термодинамического равновесия между сферическим зародышем радиуса  $r$  и расплавом при температуре кристаллизации и постоянном давлении в жидкой фазе описывается следующим уравнением [2]:

$$\frac{L}{T_0} dT = \frac{4}{3} \pi r^3 dP, \quad (1)$$

где  $L$  – молярная теплота кристаллизации (плавления);  $T_0$  – температура плавления;  $P$  – давление в твердой фазе.

Равновесный процесс затвердевания отливок сплавов происходит в основном при постоянной температуре, отклонение не превышает 1 К [3, 4]. Поэтому в уравнении (1)  $dT = 0$ , а соответственно  $dP = 0$ . В случае, если  $\sigma = \text{const}$ , то давление в твердой фазе определяется известным уравнением [2]:

$$P = \frac{2\sigma}{r}. \quad (2)$$

Если  $dP = 0$ , то из уравнения (2)

$$\sigma = kr, \quad (3)$$

где  $k$  – постоянная.

Таким образом, при затвердевании сплавов  $\sigma$  прямо пропорциональна радиусу сферических зародышей (кристаллов). В данном случае зависимость свободной энергии (энергии Гиббса) образования зародыша, его роста и разрушения (плавления) не будет носить экстремальный характер [5]. Этим устраняется понятие «критический радиус зародыша» и термодинамически обосновывается новое положение об устойчивости нанокристаллов в расплаве [1, 2, 5–8]. Экспериментально это подтверждено тем, что центры кристаллизации (ЦК) состоят из сросшихся по коагуляционному механизму глобулярных нанокристаллов [9, 10].

При плавлении сплавов размеры кристаллов фаз значительно уменьшаются, что ведет к суще-

ственному снижению  $\sigma$ . Это обеспечивает стабилизацию расплава как коллоидной системы с нанокристаллами фаз. При перегреве они могут растворяться до определенного размера, а далее его уменьшение термодинамически не выгодно, поскольку затраты на растворение не компенсируются уменьшением  $\sigma$ . Стабилизацию расплава как коллоидную систему с нанокристаллами фаз подтверждают эффект структурной наследственности и модифицирование ПАЭ. Исходя из этого, были разработаны следующие новые принципы модифицирования сплавов [1, 7, 16]:

- коагуляционный принцип образования ЦК (зародышей);
- адсорбционный принцип влияния ПАЭ на образование, рост ЦК и кристаллов фаз;
- блокировочный принцип влияния выделяющихся газов на процесс кристаллизации фаз.

Учитывая эти принципы, были разработаны механизмы модифицирования сплавов и методы управления процессами структурообразования отливок [1, 11–15]. Основными управляющими методами модифицирования являются повышение скорости затвердевания и улучшение структурной наследственности сплавов. Исходя из этого, были разработаны следующие эффективные способы модифицирования сплавов [1, 18]:

- модифицирование закалочным затвердеванием;
- модифицирование интенсивным затвердеванием с помощью затопленно-струйных систем первичного и вторичного охлаждения;
- наследственное модифицирование.

Первый способ при литье алюминиево-кремниевых сплавов обеспечивает получение сплошных наноструктурных заготовок диаметром до 100 мм. Второй способ позволяет лить сплошные слитки диаметром до 200 мм из силуминов с высокодисперсной инвертированной микроструктурой. Третий способ дает возможность получать полые и сплошные заготовки диаметром до 400 мм из силуминов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой. Все три способа модифицирования являются универсальными, экологически безопасными, не загрязняют сплавы неметаллическими включениями, обладают большим временем живучести модифицирующего эффекта, позволяют более чем в 2 раза повысить производительность процесса литья и получать заготовки с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами [1, 16–18].

Разработанные способы модифицирования позволили создать безопасные, высокопроизводительные и эффективные технологические процессы литья, которые значительно повысили механи-

ческие и эксплуатационные свойства деталей из сплавов [1, 18, 19–28]:

- циклическое и непрерывное горизонтальное литье в струйный кристаллизатор;
- циклическое и непрерывное горизонтальное литье в струйный кристаллизатор с затопленно-струйной системой вторичного охлаждения;
- центробежное литье полых заготовок с высокодисперсной инвертированной микроструктурой;
- циклическое литье направленным затвердением от дорна заготовок с высокодисперсной инвертированной микроструктурой;
- циклическое литье в струйный кристаллизатор со стержнем полых и биметаллических заготовок.

Силумины с высокодисперсной инвертированной микроструктурой (антифрикционные силумины) по фрикционной износостойкости превосхо-

дят серийные антифрикционные бронзы, но дешевле их в 3 раза. Получены универсальные структурно-высокодисперсные силуминовые модификаторы, которые эффективно модифицируют микроструктуры сталей, чугунов, силуминов и медных сплавов [29, 30].

Разработанные технологические процессы литья и модифицирования заготовок с высокодисперсной инвертированной микроструктурой опробованы, испытаны и внедрены в Республике Беларусь и Республике Корея. Это позволило наладить их выпуск и поставлять на предприятия Республики Беларусь. В настоящее время заготовки из антифрикционного силумина поставляются на такие предприятия, как ОАО «Белшина» (г. Бобруйск), ОАО «Завод Оптик» (г. Лида), ОАО «БелЯмзСервис» (г. Могилев), ЧТТУП «ВС-Техника» (г. Полоцк).

### Литература

1. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Белорус. наука, 2009.
2. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Термодинамика нанокристаллов в расплавах // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2007. № 4. С. 5–12.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
4. Гуляев Б. Б. Теория литейных процессов. Учеб. пособ. для вузов. Л.: Машиностроение, 1976.
5. Стеценко В. Ю. Кристаллизация и плавление нанокристаллов в жидких металлах // Металлургия машиностроения. 2007. № 6. С. 18–21.
6. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Устойчивость нанокристаллов в расплавах // Литье и металлургия. 2007. № 2. С. 146–149.
7. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Состояние, проблемы // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2008. № 4. С. 56–61.
8. Стеценко В. Ю. Элементы структурной наследственности при затвердевании металлов и сплавов // Металлургия машиностроения. 2008. № 6. С. 19–21.
9. Захарченко Э. В., Левченко Ю. Н. Горенко В. Г. и др. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом. Киев: Наукова думка, 1986.
10. Шебастинов М. П., Абраменко Ю. Е., Бех Н. И. Высокопрочный чугун в автомобилестроении. М.: Машиностроение, 1988.
11. Стеценко В. Ю. О механизме модифицирования структуры сплавов при их затвердевании // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 3. С. 42–46.
12. Стеценко В. Ю. Влияние растворенного водорода на первичную кристаллизацию стали // Сталь. 2009. № 4. С. 20–23.
13. Стеценко В. Ю. Влияние водорода на процессы кристаллизации в чугуне // Литейщик России. 2009. № 2. С. 35–38.
14. Стеценко В. Ю. Влияние образования пузырьков водорода при затвердевании силуминов на микроструктуру отливок // Литье и металлургия. 2009. № 4. С. 64–67.
15. Стеценко В. Ю. Механизмы воздействия атмосферных газов на модифицирование и кристаллизацию сплавов. Металлургия: Республ. межвед. сб. науч. тр. Вып. 33. Ч. 1. Минск: БНТУ, 2011. С. 158–171.
16. Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов ускоренным затвердением // Технологии литья и металлургии. Минск: Беларус. навука, 2010. С. 161–168.
17. Стеценко В. Ю., Марукович Е. И. Измельчение микроструктуры отливок из силуминов структурно-высокодисперсным силуминовым модификатором // Тр. девятого съезда литейщиков России. РАЛ. Уфа. 20–24 апреля 2009. С. 112–114.
18. Толочко Н. К., Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. и др. Современные литейные технологии. Минск: БГАТУ, 2009.
19. Стеценко В. Ю. Технология наследственного модифицирования силуминов // Технологии литья и металлургии. Минск: Беларус. навука, 2010. С. 145–150.
20. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Улучшение структурной наследственности – резерв повышения свойств силуминов // Литье и металлургия. 2010. № 3 (57). С. 16–18.
21. Стеценко В. Ю., Ривкин А. И., Гутев А. П. Центробежное литье антифрикционного силумина // Литейное производство. 2011. № 2. С. 24–25.
22. Стеценко В. Ю., Певнев А. М., Коновалов Р. В. Непрерывное горизонтальное литье без модификаторов мелкокристаллических слитков из алюминиево-кремниевых сплавов // Вест. Гомельск. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. 2011. № 1. С. 46–50.

23. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Свойства и получение антифрикционного силумина // Технологии литья и металлургии. Минск: Беларус. навука, 2010. С. 67–72.
24. Стеценко В. Ю. Антифрикционные силумины для промышленности // Техника, экономика, организация. 2009. № 3. С. 21–23.
25. Стеценко В. Ю. Структурно-высокодисперсные слитки из вторичных силуминов // Вторичные металлы. 2009. № 2/9. С. 50–54.
26. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Новиков В. В. Определение возможности литья в струйный кристаллизатор биметаллической отливки «сталь – антифрикционный силумин» // Литье и металлургия. 2011. № 3. С. 22–23.
27. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Баранов К. Н. Исследование литья полых заготовок из силумина АК18 методом намораживания на водоохлаждаемом стержне // Литье и металлургия. 2011. № 3 (62). С. 65–67.
28. Устройство для производства полых заготовок: Пат. ВУ 8437 У: МПК В22D 27/04. / В. Ю. Стеценко, А. И. Ривкин, К. Н. Баранов. Опубл. 2012.08.30. Бюл. № 4. С. 188.
29. Стеценко В. Ю. Использование структурно-высокодисперсных модификаторов для обработки сплавов черных и цветных металлов // Литье и металлургия. 2010. № 3. С. 31–35.
30. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов структурно-высокодисперсными силуминами // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. Вып. 32. Минск: БНТУ, 2009. С. 75–83.