



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-48-51>
УДК 621.745.35

Поступила 09.10.2023
Received 09.10.2023

МЕХАНИЗМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАГНИЕВО-МАРГАНЦОВИСТЫХ СПЛАВОВ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Показано, что основные модифицирующие фазы не могут служить центрами кристаллизации микрокристаллов α -фазы при затвердевании магниево-марганцевистых сплавов. Модифицирование перегревом этих сплавов является адсорбционно-наноструктурным процессом. Показано, что адсорбированный водород выполняет роль демодифицирующего элемента структуры отливок магниево-марганцевистых сплавов. Механизм их модифицирования перегревом заключается в значительном снижении концентрации адсорбированного водорода вследствие преобладания процессов его десорбции с элементарных нанокристаллов магния и марганца в жидких магниево-марганцевистых сплавах. Механизм модифицирования основных модифицирующих фаз этих сплавов заключается в значительном снижении в расплавах концентрации адсорбированного водорода через значительное уменьшение концентрации растворенного водорода.

Ключевые слова. Магниево-марганцевистые сплавы, расплавы, модифицирование, адсорбция, нанокристаллы, перегрев, кристаллизация, отливки.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Механизмы модифицирования магниево-марганцевистых / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2023. № 4. С. 48–51. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-48-51>.

MECHANISMS OF MODIFICATION OF MAGNESIUM-MANGANESE ALLOYS

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

It is shown that the main modifying phases cannot serve as centers of crystallization of α -phase microcrystals during solidification of magnesium-manganese alloys. The superheating modification of these alloys is an adsorption-nanostructural process. It is shown that adsorbed hydrogen acts as a modifying element of the structure of castings of magnesium-manganese alloys. The mechanism of their modification by overheating consists of a significant decrease in the concentration of adsorbed hydrogen due to the predominance of its desorption processes from elementary magnesium and manganese nanocrystals in liquid magnesium-manganese alloys. The mechanism of modification of the main modifying phases of these alloys consists of a significant decrease in the concentration of adsorbed hydrogen in the melts through a significant decrease in the concentration of dissolved hydrogen.

Keywords. Magnesium-manganese alloys, melts, modification, adsorption, nanocrystals, overheating, crystallization, castings.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Mechanisms of modification of magnesium-manganese alloys. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 4, pp. 48–51. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-48-51>.

Содержание марганца в магниево-марганцевистых сплавах в среднем не превышает 2% [1, 2]. Поэтому основной фазой, кристаллизующейся в этих сплавах, является α -фаза [3].

Для модифицирования магниево-марганцевистых сплавов применяют перегрев и модификаторы, в основном хлорное железо и кальций [1, 2]. Чтобы измельчить структуру отливок перегревом, эти сплавы плавят в стальном тигле, нагревают до температуры 850–925 °С, выдерживают 10–15 мин и быстро охлаждают до температуры заливки 680–720 °С [1]. Медленное охлаждение перегретого расплава приводит к демодифицированию структуры отливок [2]. Перегретые магниево-марганцевистые сплавы не подвержены переохлаждению при затвердевании, поэтому принято считать, что модифицирование этих сплавов происходит за счет зародышеобразующих модифицирующих фаз [2]. Основными из них являются микрокристаллы Fe и FeMn. Они имеют кубические элементарные кристаллические решетки с основными параметрами $a = 0,287$ нм и $a = 0,286$ нм соответственно [4].

Принято считать, что при обработке жидких магниевомарганцовистых сплавов хлоридом железа в количествах 0,5–1,0 % происходит реакция с образованием микрокристаллов железа, которые являются модифицирующей фазой при затвердевании отливок [1, 2]:

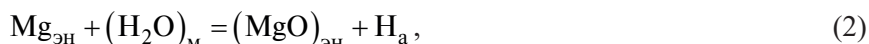


Принято считать, что модифицирование магниевомарганцовистых сплавов при обработке их расплавов кальцием в количестве 0,1–0,2 %, происходит также за счет зародышеобразующих модифицирующих фаз [1, 2]. Основными из них являются микрокристаллы CaH_2 и CaMg_2 . Они имеют ромбическую и гексагональную элементарные кристаллические решетки с основными параметрами $a = 0,594$ нм и $a = 0,622$ нм соответственно [4].

Чтобы модифицирующие фазы в магниевомарганцовистых сплавах были центрами кристаллизации микрокристаллов α -фазы, их элементарные кристаллические решетки (ячейки) должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского. Согласно этому принципу, модифицирующие фазы и α -фаза должны иметь соответствующие однотипные элементарные кристаллические решетки с параметрами, которые отличаются друг от друга не более чем на 8 % [5].

Микрокристаллы α -фазы имеют гексагональную элементарную кристаллическую решетку с параметрами, очень близкими к магнию [2, 3], при этом $a = 0,321$ нм [4]. Сравнивая типы и основные параметры (a) элементарных кристаллических решеток модифицирующих фаз и α -фазы, легко заметить, что они не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского. Следовательно, модифицирующие фазы магниевомарганцовистых сплавов не могут быть центрами кристаллизации в отливках при их затвердевании.

Механизмы модифицирования магниевомарганцовистых сплавов можно объяснить с позиции наноструктурной кристаллизации литейных сплавов [6]. Кристаллы α -фазы представляют собой твердый раствор марганца в магнии с предельной растворимостью 2,1 % [3]. Согласно наноструктурной теории металлических расплавов, при плавлении магниевомарганцовистых сплавов микрокристаллы α -фазы распадаются на элементарные нанокристаллы магния ($\text{Mg}_{\text{ЭН}}$), свободные атомы магния (Mg_a), элементарные нанокристаллы марганца ($\text{Mn}_{\text{ЭН}}$), свободные атомы марганца (Mn_a) [7]. Основным оксидом, образующимся на поверхности жидких магниевомарганцовистых сплавов, является MgO . Поэтому при взаимодействии паров (молекул) воды атмосферного воздуха с элементарными нанокристаллами магния происходит следующая реакция:



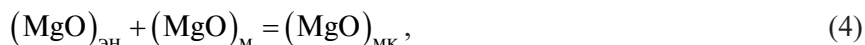
где $(\text{H}_2\text{O})_{\text{м}}$ – молекулы воды; $(\text{MgO})_{\text{ЭН}}$ – элементарные нанокристаллы оксида магния; H_a – атомы водорода.

Кроме (2), происходит следующая реакции:



где $(\text{MgO})_{\text{м}}$ – молекулы оксида магния.

Также происходит реакция:



где $(\text{MgO})_{\text{МК}}$ – микрокристаллы оксида магния.

Условие сплошности оксидных пленок на поверхности металлов определяется критерием Пиллинга и Бедворда ($K_{\text{пб}}$) [8]:

$$K_{\text{пб}} = \frac{M_{\text{ок}} \rho_{\text{м}}}{m A_{\text{м}} \rho_{\text{ок}}} , \quad (5)$$

где $M_{\text{ок}}$ и $\rho_{\text{ок}}$ – молярная масса и плотность оксида; $A_{\text{м}}$ и $\rho_{\text{м}}$ – атомная масса и плотность металла; m – число атомов металла в оксиде.

Если $K_{\text{пб}} < 1$, то оксидная пленка несплошная (рыхлая). При $K_{\text{пб}} > 1$ оксидная пленка сплошная. Для MgO $K_{\text{пб}} = 0,79$ [8]. Следовательно, оксидная пленка на поверхности жидких магниевомарганцовистых сплавов рыхлая. Поэтому атомарный водород легко проникает в расплавы, поверхности которых покрыты пленкой оксида магния.

Известно, что водород хорошо растворяется в жидком магнии, а кислород и азот атмосферного воздуха не растворяются в его расплаве [1]. Поскольку основным металлом (более 98 %) в магниевомарганцовистых сплавах является магний, то в их расплавах будет в основном растворяться водород. Он

может влиять на структуру сплавов. Известно, что вакуумирование жидких магниевых сплавов модифицирует структуру отливок при их затвердевании [2]. Этот процесс является наноструктурным. Он происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы α -фазы ($\alpha_{\text{сн}}$):



Затем образуются центры кристаллизации микрокристаллов α -фазы ($\alpha_{\text{цк}}$):



Заканчивается процесс формированием микрокристаллов α -фазы ($\alpha_{\text{мк}}$):



Из уравнений (6)–(8) следует, что чем выше концентрация $\alpha_{\text{цк}}$, тем более дисперсной становится структура отливок.

Атомы водорода в жидких магнии и марганце не образуют гидридов [9], поэтому будут адсорбироваться элементарными нанокристаллами магния и марганца. Атомарный водород, адсорбированный $\text{Mg}_{\text{эн}}$ и $\text{Mn}_{\text{эн}}$ в расплавах магниевомарганцовистых сплавов, препятствуют объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов α -фазы в отливках при их затвердевании. В результате уменьшается концентрация $\alpha_{\text{цк}}$, что приводит к получению отливок с немодифицированной структурой. Поэтому адсорбированный водород является демодифицирующим элементом при кристаллизации магниевомарганцовистых сплавов.

Теплота адсорбции атомов водорода на магнии и марганце положительна [10]. Поэтому концентрация адсорбированного водорода в жидком магниевомарганцовистом сплаве с ростом температуры уменьшается согласно изобаре адсорбции [11]. Это происходит благодаря десорбции атомарного водорода с элементарных нанокристаллов магния и марганца.

С повышением температуры расплава магниевомарганцовистого сплава концентрация растворенного водорода возрастает [1]. Это способствует увеличению концентрации адсорбированного водорода согласно изотерме адсорбции Лангмюра [11]. Процесс происходит благодаря адсорбции атомарного водорода $\text{Mg}_{\text{эн}}$ и $\text{Mn}_{\text{эн}}$.

При повышении температуры расплава одновременно происходят два противоположных процесса: адсорбция и десорбция атомарного водорода. С одной стороны, перегрев жидкого магниевомарганцовистого сплава приводит к повышению концентрации растворенного, а значит, и адсорбированного водорода. С другой стороны, перегрев этого расплава способствует десорбции атомарного водорода.

Согласно изотерме адсорбции Лангмюра, интенсивное увеличение концентрации адсорбированного водорода в жидком магниевомарганцовистом сплаве происходит до определенной, критической концентрации растворенного водорода. Она соответствует определенной, критической температуре перегрева расплава. После нее скорость адсорбции атомов водорода существенно замедляется. Это способствует значительному усилению процесса десорбции адсорбированного водорода и снижению его концентрации в жидких магниевомарганцовистых сплавах. В них этот процесс происходит до 850–925 °С, что приводит к существенному уменьшению в расплавах концентрации адсорбированного водорода. При быстром охлаждении таких перегретых жидких магниевомарганцовистых сплавов низкая концентрация адсорбированного водорода сохраняется. Это способствует повышению концентрации $\alpha_{\text{цк}}$ и получению отливок с модифицированной структурой.

Медленное охлаждение перегретых жидких магниевомарганцовистых сплавов усиливает процесс адсорбции водорода элементарными нанокристаллами магния и марганца. Этому способствует рыхлая оксидная пленка на поверхности расплавов. В результате в них значительно повышается концентрация адсорбированного водорода. Это способствует уменьшению концентрации центров кристаллизации микрокристаллов α -фазы при затвердевании магниевомарганцовистых сплавов, и приводит к получению отливок с немодифицированной структурой. Чтобы модифицировать структуры отливок магниевомарганцовистых сплавов, необходимо существенно уменьшить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно изотерме Лангмюра, нужно значительно снизить в жидких магниевомарганцовистых сплавах концентрацию растворенного водорода [11]. Это достигается при использовании кальция. В расплавах он связывает водород в стабильный гидрид CaH_2 , значительно снижая концентрацию растворенного, а значит, и адсорбированного водорода.

Температура кипения хлорида железа составляет 316 °С, а при 500 °С он разлагается с выделением газообразного хлора [12]. Поэтому при обработке жидких магниевомарганцовистых сплавов хлоридом

железа выделяется достаточное количество пузырьков газов. Они хорошо рафинируют расплавы, существенно уменьшая в них концентрацию растворенного, а значит, и адсорбированного водорода.

В результате модифицирующих обработок жидких магниевых-марганцовистых сплавов кальцием, хлоридом железа в кристаллизующихся расплавах значительно снижается концентрация адсорбированного водорода, повышается концентрация $\alpha_{\text{нк}}$, что приводит к получению отливок с модифицированной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А. В. Курдюмов [и др.]. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 615 с.
2. Чухров, М. В. Модифицирование магниевых сплавов / М. В. Чухров. – М.: Металлургия, 1972. – 176 с.
3. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справ.; под ред. М. Е. Дрица. – М.: Наука, 1977. – 228 с.
4. Справочник химика. Т. 1. – Л.: Химия, 1971. – 1072 с.
5. Стеценко, В. Ю. Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из силуминов с высокодисперсной инвертированной структурой: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / В. Ю. Стеценко; Белорусский национальный технический университет. – Минск, 2021. – 60 с.
6. Марукович, Е. И. Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2022. – № 3. – С. 13–19.
7. Марукович, Е. И. Наноструктурная теория металлических расплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 7–9.
8. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 474 с.
9. Антонова, М. М. Свойства гидридов металлов: справ. / М. М. Антонова. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.
10. Константы взаимодействия металлов с газами: справ.; под ред. Б. А. Колачева, Ю. В. Левинского. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
11. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 2001. – 688 с.
12. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

REFERENCES

1. Kurdyumov A. V., Belov V. D., Pikunov M. V. *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnyh metallov: uchebnik* [Production of castings from non-ferrous metal alloys]. Moscow, Izd. Dom MISiS Publ., 2011. 615 p.
2. Chuhrov M. V. *Modifitsirovanie magnievykh splavov* [Modification of magnesium alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 176 p.
3. Dric M. E. *Diagrammy sostoyaniya sistem na osnove alyuminiya i magniya: spravochnik* [Aluminum and Magnesium System Health Diagrams]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 228 p.
4. *Spravochnik himika* [Chemist's Handbook]. Leningrad, Himiya Publ., 1971, vol. 1. 1072 p.
5. Stetsenko V. Yu. *Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy polucheniya zagotovok povyshennoj iznosostojkosti iz siluminov s vysokodispersnoy invertirovannoy strukturoj: avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk* [Theoretical and technological bases for production of blanks of increased wear resistance from silumins with highly dispersed inverted structure: autorefit. dis. Doc. technical sciences]. Minsk, 2021. 60 p.
6. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. *Nanostrukturnaya kristallizatsiya litejnykh splavov* [Nanostructured crystallization of casting alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 13–19.
7. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov* [Nanostructured metal melt theory]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
8. Zhuk N. P. *Kurs teorii korrozii i zashchity metallov* [Corrosion Theory and Metal Protection course]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 474 p.
9. Antonova M. M. *Svojstva gidridov metallov* [Properties of metal hydrides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975. 128 p.
10. Kolachev B. A., Levinskij Yu. V. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami: spravochnik* [Metal-Gas Interaction Constants: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 368 p.
11. Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A. *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 688 p.
12. Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L. *Himicheskie svojstva neorganicheskikh veshchestv* [Chemical properties of inorganic substances]. Moscow, Himiya Publ., 2000. 480 p.