



On the basis of analysis of scientific publication it is shown that hydrogen can influence directly on the alloys structure forming at hardening of castings.

В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74:669.15

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ОТЛИВОК

При исследовании структуры чугунных отливок в процессе их затвердевания И. В. Богачев отмечал: «Также очевидно, что водород, несмотря на сравнительно малое его количество в чугуне, играет значительную роль в процессах, связанных с формированием структуры, что вызывает необходимость тщательного изучения механизма его воздействия» [1]. В этом отношении наиболее показательной является работа [2], где авторы исследовали влияние газов на процесс модифицирования заэвтектических силуминов. При вакуумировании наводороженных расплавов с последующим затвердеванием отливок их структура измельчалась. Было также установлено, что «выдержка хорошо модифицированного сплава в вакууме, равном 0,5 мм рт. ст. при 850–880 °С в течение 3–3,5 ч, не приводила к огрублению структуры» [2]. Поскольку основным газом при вакуумировании силуминов является водород, то его содержание в расплаве должно оказывать влияние на формирование структуры при затвердевании отливок. Далее исследование механизма дегазирующего модифицирования было приостановлено благодаря работам Б. Чалмерса. Он считал, что зарождение газовых пузырьков при кристаллизации фаз в затвердевающих отливках должно происходить на неметаллических включениях (НМВ), плохо смачиваемых расплавом [3]. Это априорное положение легло в основу классической теории затвердевания сплавов, где абсолютизируется роль НМВ в процессах формирования структуры отливок. При этом роль газов сводится к образованию твердых зародышеобразующих, неметаллических частиц. Это привело к известным трудностям в интерпретации многих экспериментальных данных исходя из принципа структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского [4–8].

На трудности классической теории затвердевания сплавов указывал Г. Ф. Баландин [9]. В част-

ности, он отмечал, что эта теория не может объяснить следующих двух экспериментальных фактов. Первый – при литье слитков диаметром 45 мм из алюминия А7 в графитовую изложницу было установлено, что их структура не зависела от температуры заливки с перегревом в пределах 40–90 °С. Но если расплав нагреть до 947 °С, а затем охладить до предыдущих температур заливки, то при равных условиях охлаждения структура отливок будет определяться величиной перегрева (40–90 °С). Второй – было установлено, что вибрация изложницы при затвердевании алюминия А7 приводила к увеличению скорости охлаждения слитка и измельчению его структуры. Однако для цинка Ц1 эти явления не наблюдались. Кристаллическое строение цинковой отливки не зависело от вибрации изложницы.

Несмотря на запрет со стороны классической теории затвердевания сплавов, появилось множество экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что водород оказывает существенное влияние на формирование структуры отливок при их затвердевании.

1. Перегрев сплава АК7 до 830 °С и последующее охлаждение расплава до 720 °С снижает содержание водорода на 28–39% и измельчает зерно в 2–3 раза [10].

2. При пропускании электрического тока через расплав силуминов с содержанием кремния 9–12% происходит дегазация жидкого металла от водорода и измельчение структуры отливок при их затвердевании [11–14].

3. При продувке расплава чугуна инертным газом происходит рафинирование жидкого металла от водорода, уменьшается отбел в слитке и увеличивается производительность процесса непрерывного литья [15].

4. Модификаторы дегазируют расплав. Это препятствует выделению на фронте кристаллиза-

ции фаз газовых пузырьков, которые тормозят процесс затвердевания слитка [16].

Все эти факты и выводы заставляют разрабатывать и исследовать механизмы влияния водорода на формирование структуры при затвердевании отливок. Он является основным газом, выделяющимся в процессе кристаллизации фаз сплавов, поскольку концентрация водорода в расплаве $S_{ж}$, как правило, превышает аналогичный параметр для твердого состояния $S_{т}$. Исключение составляет цинк. При затвердевании цинковых отливок водород не выделяется (см. таблицу).

Изменение растворимости водорода $S_{ж}/S_{т}$ при переходе металлов из жидкого в твердое состояние [5]

Металл	$S_{ж}/S_{т}$
Алюминий	19,2
Медь	2,6
Железо	1,8
Цинк	0,12
Магний	1,5
Никель	2,0

При перегреве расплава растворимость водорода в нем возрастает. Поэтому реальные значения $S_{ж}/S_{т}$ для металлов выше приведенных в таблице. Поступление водорода в расплав зависит в основном от чистоты шихты и влажности воздуха. Поэтому величина [H] всегда выше равновесной при заданной температуре [10].

Водород в расплаве находится в основном в атомарном состоянии. При затвердевании сплавов он будет выделяться в молекулярном виде на границах кристаллизации фаз. Они представляют собой наиболее эффективные центры зарождения пузырьков газа, которые лучше смачиваются расплавом [17–21]. В этих работах на основе термодинамических расчетов условий образования пузырьков газа на различных подложках предложен механизм непосредственного влияния водорода на формирование структуры сплавов при затвердевании отливок. Выделяясь на границах раздела кристаллизующихся основных фаз, молекулярный водород замедляет процесс их кристаллизации и препятствует разветвлению дендритов. Это приводит к уменьшению скорости затвердевания отливки и укрупнению ее структуры. Рафинирование расплава от водорода, эффективное удаление его

молекул с границ раздела основных фаз позволяют ускорить процесс кристаллизации и модифицировать структуру слитков. Исходя из этого, можно объяснить те экспериментальные факты, которые не подчиняются классической теории затвердевания сплавов. Перегрев алюминия А7 на 40–90 °С выше температур ликвидуса не приводит к существенной разнице газонасыщения расплавов по водороду. Поэтому при их затвердевании структура отливок не изменялась. Нагрев алюминия А7 до температуры 947 °С привел к значительному газонасыщению расплава водородом. Его концентрация $S_{ж}$ уже будет зависеть от температуры заливки в результате процесса десорбции при охлаждении расплава. Поэтому при каждой температуре заливки концентрация водорода в жидком алюминии А7 будет различной. При равных условиях охлаждения это приведет к получению в отливках разной по дисперсности зеренной структуры. Вибрация изложницы при затвердевании сплавов эффективно удаляет молекулярный водород с границы раздела кристаллизующихся основных фаз. Это ускоряет процесс затвердевания сплавов и способствует получению отливок с модифицированной структурой. При равных условиях вибрации изложницы процесс измельчения структуры металла тем заметнее, чем больше параметр $S_{ж}/S_{т}$. Для алюминия его значение составляет как минимум 19,2 (см. таблицу). Поэтому вибрация изложницы с расплавом А7 приводит к заметному увеличению скорости охлаждения и измельчению структуры слитка. При затвердевании цинка Ц1 молекулярный водород не выделяется, поэтому он не оказывает влияния на структуру отливки даже при вибрации изложницы.

Модификаторы сплавов оказывают дегазирующее воздействие на их расплавы, что приводит к измельчению структуры отливок. Например, Ti образует термически стабильный гидрид. Неметаллические включения могут адсорбировать водород, что также будет способствовать измельчению структуры слитков.

Таким образом, следует полагать, что водород оказывает значительное и непосредственное влияние на формирование структуры сплавов при затвердевании отливок.

Литература

1. Богачев И. Н. Металлография чугуна. М.: Машгиз, 1952. С. 80–82.
2. Фомин Б. А., Спасский А. Г. Влияние газов на модифицирование заэвтектических силуминов // Литейное производство. 1961. № 4. С. 24–25.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. С. 184–185.
4. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. О зародышеобразовании графита в чугуне // Литье и металлургия. 2000. № 4. С. 55–56.

5. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. О механизме графитизирующего модифицирования чугунов // Литье и металлургия. 2001. № 2. С. 83–85.
6. Кульбовский И. К., Гурский С. А. О природе центров кристаллизации графита при модифицировании чугуна графитизирующими модификаторами и графитом // Металлургия машиностроения. 2004. № 4. С. 16–23.
7. Андреев В. В., Капустина Л. С. Роль активных элементов в повышении эффективности графитизирующих модификаторов // Литейное производство. 2006. № 4. С. 18–20.
8. Стеценко В. Ю., Марукович Е. И. Особенности процессов модифицирования чугуна и стали // Металлургия машиностроения. 2006. № 5. С. 10–13.
9. Баландин Г. Ф. Формирование кристаллического строения отливок. Кристаллизация в литейной форме. М.: Машиностроение, 1973. С. 66–67, 76.
10. Чернега Д. Ф., Бялик О. М., Иванчук Д. Ф., Ремизов Г. А. Газы в цветных металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1982. С. 140, 51, 59.
11. Килин А. Б. Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых расплавов // Литейное производство. 2002. № 8. С. 21–22.
12. Якимов В. И., Марвин В. Н., Зеленский В. В. и др. Воздействие электрического тока на жидкий алюминиевый сплав // Металлургия машиностроения. 2003. № 3. С. 36–39.
13. Рыбкин В. А., Тимченко С. Л. Кристаллизация алюминиевого сплава под действием электрического тока // Литейное производство. 2003. № 10. С. 17–19.
14. Тимченко С. Л., Задорожный Н. А. Влияние электрического тока на кристаллизацию алюминиевого сплава // Литейное производство. 2005. № 9. С. 12–13.
15. Марукович Е. И., Мельников А. П., Тэн Э. Б. Интенсификация непрерывного горизонтального литья чугуна продувкой инертным газом // Литейное производство. 1991. № 11. С. 14–15.
16. Неймарк В. Е. Модифицированный стальной слиток. М.: Металлургия, 1977. С. 154.
17. Стеценко В. Ю. О зарождении газовых пузырьков в процессе кристаллизации фаз металлов и сплавов // Металлургия машиностроения. 2008. № 3. С. 28–30.
18. Стеценко В. Ю. Влияние растворенного водорода на первичную кристаллизацию стали // Сталь. 2009. № 4. С. 20–23.
19. Стеценко В. Ю. Влияние водорода на процессы кристаллизации в чугуне // Литейщик России. 2009. № 2. С. 35–38.
20. Стеценко В. Ю. О механизме модифицирования структуры сплавов при их затвердевании // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 3. С. 42–45.
21. Стеценко В. Ю. Влияние образования пузырьков водорода при затвердевании силуминов на микроструктуру отливок // Литье и металлургия. 2009. № 4. С. 64–67.