



УДК 621.745.55
DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-15-18

Поступила 31.10.2018
Received 31.10.2018

ПУТИ РЕШЕНИЯ НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

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

Для решения проблемы модифицирования микроструктуры литейных сплавов необходимо принять, что центрами кристаллизации кристаллов фаз являются кристаллические образования, состоящие из нанокристаллов фаз, а роль модификаторов сводится к снижению в металлическом расплаве концентрации растворенных поверхностно-активных элементов и газов и (или) образованию смачиваемых подложек, на которых будет наиболее предпочтителен процесс газообразования и удаления газовых пузырьков.

Ключевые слова. Модифицирование, кристаллизация, неметаллические включения, поверхностно-активные элементы, нанокристаллы, центры кристаллизации.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Пути решения научной проблемы модифицирования литейных сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2018. № 4. С. 15–18. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-15-18.

SOLUTIONS OF THE SCIENTIFIC PROBLEM OF MODIFYING OF FOUNDRY ALLOYS

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

For a solution of the problem of modification of a microstructure of cast alloys it is necessary to accept admission that crystallization centers of crystals of phases are the crystalline buildups consisting of nanocrystals of phases. The role of modifiers comes down to lower concentration in a metal melt of the dissolved surface-active elements and gases and (or) to formate of the moistened substrates on which process of gas generation and deleting gas bubbles will be most preferable.

Keywords. Modification, crystallization, nonmetallic inclusions, surface-active elements, nanocrystals, centers of crystallization.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Solutions of the scientific problem of modifying of foundry alloys. *Foundry production and metallurgy*, 2018, no. 4, pp. 15–18. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-15-18.

Существующая теория модифицирования микроструктуры литейных сплавов базируется на следующих основных положениях:

1. Центрами кристаллизации (ЦК) кристаллов являются неметаллические включения (НМВ), которые оказывают непосредственное влияние на процесс модифицирования микроструктуры литейных сплавов.
2. Поверхностно-активные элементы (ПАЭ), адсорбируясь на поверхностях ЦК, блокируют их рост. При этом увеличивается переохлаждение металлического расплава при его затвердевании, что повышает концентрацию ЦК и способствует получению отливок с модифицированной микроструктурой.
3. Растворенные в металлических расплавах газы, в частности водород, не влияют на процесс модифицирования микроструктуры литейных сплавов.

Для модифицирования микроструктуры литейных сплавов разработано большое количество модификаторов. По принципу действия их делят на две большие группы: зародышеобразующие и поверхностно-активные. Все эти модификаторы являются примесными. Чтобы НМВ были ЦК кристаллов, их кристаллические решетки должны соответствовать принципу структурного и размерного соответствия. К сожалению, этот принцип литейщиками-металловедами трактуется неточно и неконкретно, без каких-либо термодинамических и экспериментальных обоснований, что создает определенные трудности при выборе модификаторов и объяснении их действия. Для определения влияния НМВ на процесс кристаллизации металлических расплавов необходимо точное и конкретное определение принципа структурно-

го и размерного соответствия. С. Г. Конобеевский дал общую формулировку этого принципа: «Форма и ориентировка зародышей новой фазы, при кристаллизации в анизотропной среде, должны соответствовать минимуму поверхностной энергии при данном объеме, а минимум поверхностной энергии обеспечивается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях старой и новой фаз» [1]. Этот минимум межфазной поверхностной энергии, который обеспечивал максимальное сходство кристаллических решеток зародыша (ЦК) и новой фазы, опытным путем установил П. Д. Данков. Он исследовал кристаллизацию NaBr, NaCl, NaJ и NaF на кристаллах галенита PbS. Было установлено, что только кристаллы NaBr и NaCl непосредственно формировались на кристаллах PbS. Кристаллические решетки у всех кристаллов были одинаковые – кубические. Но их периоды были разные: PbS – 0,5935 нм; NaBr – 0,5937; NaCl – 0,5639; NaF – 0,4628; NaJ – 0,6475 нм [2]. Отклонения от периода решетки PbS составляли: для NaBr – 0,6%; NaCl – 5; NaF – 22; NaJ – 9%.

Исходя из многочисленных экспериментальных данных, было установлено, что при одинаковых кристаллических решетках максимальное отклонение периода кристаллической решетки зарождающегося и растущего кристалла от периода кристаллической решетки подложки не должно превышать 8% [1]. Только в этом случае обеспечивается минимум межфазной поверхностной энергии «зародыш-подложка». Исходя из этого, принцип структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского можно выразить следующим образом: подложка может стать ЦК, если они имеют одинаковые кристаллические решетки, а их периоды отличаются не более чем на 8%. Исходя из этого принципа, определим зародышеобразующие возможности НМВ, которые появляются в расплаве чугуна при его обработке такими модифицирующими элементами графита, как Al, Si, Ca, Ba, Mg, Cl. НМВ в данном случае являются оксиды и сульфиды. Параметры их кристаллических решеток приведены в табл. 1 [2–5].

Таблица 1

Фаза	Кристаллическая решетка	Периоды решетки, нм	
		<i>a</i>	<i>c</i>
C	Гексагональная	0,246	0,671
β -Al ₂ O ₃	То же	0,564	2,265
SiO ₂	»	0,346	0,438
CaO	Кубическая	0,480	–
BaO	То же	0,554	–
MgO	»	0,421	–
Ce ₂ O ₃	»	1,117	–
CaS	»	0,568	–
BaS	»	0,637	–
MgS	»	0,519	–
CeS	»	0,579	–

Из таблицы следует, что ни оксиды, ни сульфиды основных модифицирующих элементов чугуна по отношению к графиту не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

Основными модифицирующими элементами первичной микроструктуры стали служат Al, Ti, B, Ca, Ce. НМВ в данном случае являются оксиды и нитриды. Параметры их кристаллических решеток приведены в табл. 2 [2–5].

Таблица 2

Фаза	Кристаллическая решетка	Периоды решетки, нм	
		<i>a</i>	<i>c</i>
1	2	3	4
δ -Fe	Кубическая	0,293	–
γ -Fe	То же	0,365	–
γ -Al ₂ O ₃	»	0,790	–
AlN	Гексагональная	0,311	0,498
TiO ₂	Тетрагональная	0,458	0,295
TiN	Кубическая	0,425	–

Окончание табл. 2

1	2	3	4
B ₂ O ₃	Гексагональная	0,433	0,839
BN	То же	0,251	0,669
CaO	Кубическая	0,480	–
Ca ₃ N ₂	То же	1,142	–
Ce ₂ O ₃	»	1,117	–
CeN	»	0,502	

Из таблицы следует, что ни оксиды, ни нитриды основных модифицирующих элементов стали по отношению к ее первичной микроструктуре не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Следовательно, основные НМВ, образующиеся при обработке расплавов чугуна и стали модифицирующими элементами, не могут быть ЦК графита и первичной микроструктуры чугунов и стальных отливок.

Процесс кристаллизации металлических расплавов – равновесный процесс. Переохлаждение – это отклонение от равновесия, которое кратковременно наблюдается только в начальный период ускоренного затвердевания литейных сплавов. Поэтому переохлаждение не определяет процесс модифицирования микроструктуры отливок.

Установлено, что обработка расплавов алюминиевых сплавов АЛ32, ВАЛ5, АЛ2, АЛ9 электрическим током способствует их дегазации по водороду и модифицирует микроструктуру отливок [6]. Вакуумирование хромоникелевой стали устраняет столбчатую кристаллизацию (транскристаллизацию) и приводит к образованию в слитке мелких равноосных зерен [7]. Это говорит о том, что растворенные в металлических расплавах газы, в частности водород, оказывают влияние на процесс модифицирования микроструктуры литейных сплавов.

Все эти трудности создают серьезную научную проблему модифицирования микроструктуры литейных сплавов. Для ее решения необходимо считать [8]:

- металлический расплав не неравновесной, очень нестабильной кластерной системой без межфазных границ, а равновесной, состоящей в основном из термодинамически стабильных нанокристаллов, имеющих межфазные поверхности;
- кристаллизацию – равновесным процессом, в котором элементы кристаллов формируются из нанокристаллов;
- растворенные газы, в частности водород, оказывают непосредственное влияние на процесс кристаллизации металлических расплавов.

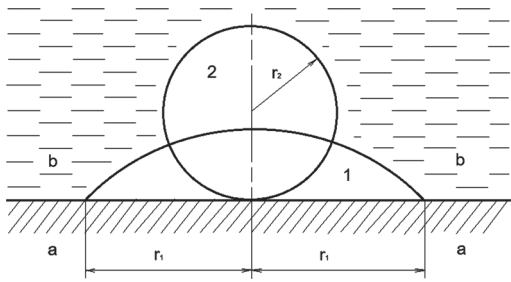
Наличие у нанокристаллов межфазной поверхности позволяет понять механизм действия ПАЭ. Они препятствуют коагуляции нанокристаллов в ЦК, снижая их концентрацию в металлическом расплаве. Действие модифицирующих элементов сводится к связыванию ПАЭ, что усиливает коагуляцию нанокристаллов и повышает концентрацию ЦК. Перемодифицирование объясняется высокой степенью коагуляции нанокристаллов, что приводит к снижению концентрации ЦК. Примером ПАЭ является атомарный кислород, а модифицирующими элементами – раскислители, имеющие высокое химическое сродство к кислороду. ПАЭ могут разрушать ЦК по эффекту Ребиндера, снижая их концентрацию в металлическом расплаве. ПАЭ, адсорбируясь на структурных элементах дендритного кристалла, уменьшают степень его разветвленности. Таким образом, ПАЭ являются основными демодифицирующими элементами, а модифицирующие элементы – те, которые активно снижают концентрацию ПАЭ в металлическом расплаве.

Известно, что при кристаллизации металлического расплава из него выделяется газ, в основном водород. Рассмотрим процесс формирования газового пузырька на подложке (рисунок).

Сначала образуется пузырек 1. Когда его объем достигнет критического, то формируется пузырек 2, который отрывается от подложки и всплывает на поверхность металлического расплава. Интенсивность такого процесса будет определяться изменением энергии Гиббса (ΔG_{II}) при переходе газового пузырька постоянного объема из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta G_{II} = \pi r_1^2 (\sigma_{II} - \sigma_{III}) + (S_1 - S_2) \sigma_{III},$$

где r_1 – радиус контактной поверхности пузырька 1 с подложкой; σ_{II} и σ_{III} – удельные межфазные поверхностные энергии на границах «подложка–расплав» и «подложка–газ»; S_1 и S_2 – площади межфазных поверхностей пузырьков 1 и 2 с расплавом; σ_{III} – удельная межфазная поверхностная энергия на



Формирование газового пузырька на подложке:
a – подложка; b – расплав; 1 и 2 – пузырьки газа

границе «расплав–газ». Чем меньше $\Delta G_{\text{п}}$, тем выше вероятность и интенсивность процесса газовой выделения. Это означает, что данный процесс термодинамически наиболее предпочтителен на подложках, которые формируют газовые пузырьки с меньшим $\Delta G_{\text{п}}$. При прочих равных (неизменных) значениях S_1 , S_2 , $\sigma_{\text{рп}}$, $\sigma_{\text{пк}}$ $\Delta G_{\text{п}}$ ниже на подложках с меньшим значением $\sigma_{\text{пр}}$, т. е. на более смачиваемых расплавом. Это означает, что при затвердевании металлического расплава пузырьки предпочтительно будут образовываться на кристаллах фаз, а не на НМВ, которые хуже смачиваются расплавом. Газовые пузырьки, выделяясь на формирующихся дендритных кристаллах, снижают степень их разветвленности, т. е. действуют как демодифицирующий фактор. В этом случае модификаторы – это те вещества, которые снижают концентрацию газа в металлическом расплаве и (или) образуют смачиваемые подложки, на которых будет наиболее предпочтителен процесс газообразования и удаления газовых пузырьков. Примерами модификаторов-газопоглотителей являются титан и цирконий. Они являются наиболее эффективными элементами для модифицирования микроструктуры литейных цветных сплавов. Модификаторами, которые образуют подложки для формирования и удаления пузырьков водорода, являются натрий и стронций. Они наиболее предпочтительны для модифицирования эвтектики силуминов.

Выводы

- При затвердевании металлических расплавов центрами кристаллизации являются не неметаллические включения, а кристаллические образования, состоящие из нанокристаллов фаз.
 - Поверхностно-активные элементы оказывают демодифицирующее действие на процесс кристаллизации металлических расплавов, препятствуя образованию центров кристаллизации и разветвлению дендритных кристаллов. Роль модификаторов сводится к снижению концентрации поверхностно-активных элементов в расплаве.
 - При затвердевании металлических расплавов растворенные газы выделяются на формирующихся дендритных кристаллах и препятствуют их разветвлению, действуя как демодифицирующий фактор.
- Роль модификаторов сводится к уменьшению концентрации газов в расплаве и (или) образованию смачиваемых подложек, на которых будет наиболее предпочтителен процесс газообразования и удаления газовых пузырьков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уманский Я. С., Финкельштейн М. Е., Блантер М. Е. и др. Физическое металловедение. М.: Metallurgizdat, 1955. 721 с.
2. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1985. 928 с.
3. Самсонов В. Г., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Metallurgija, 1976. 560 с.
4. Физико-химические свойств окислов: справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgija, 1978. 472 с.
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Metallurgija, 1985. 928 с.
6. Килин А. Б. Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2002. № 8. С. 21–22.
7. Явойский В. И., Левин С. Л., Баптизмanskiй В. И. и др. Metallurgija стали. М.: Metallurgija, 1973. 816 с.
8. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.

REFERENCES

1. Umanskiy Ja. S., Finkel'shtejn M. E., Blanter M. E. i dr. *Fizicheskoe metallovedenie* [Physical metallurgical science]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1955. 721 p.
2. *Spravochnik himika* [Reference book by the chemist]. Vol. 1. Leningrad, Himija Publ., 1985. 928 p.
3. Samsonov V. G., Vinnickij I. M. *Tugoplavkie soedinenija* [Refractory connections]. Moscow, Metallurgija Publ., 1976. 560 p.
4. *Fiziko-himicheskie svoystv okislov: spravochnik* [Physical and chemical properties of oxides: reference book]. Moscow, Metallurgija Publ., 1978. 472 p.
5. *Svoystva, poluchenie i primenenie tugoplavkih soedinenij: spravochnik* [Properties, receiving and application of refractory connections: reference book]. Moscow, Metallurgija Publ., 1985. 928 p.
6. Kilin A. B. Vlijanie jelektricheskogo toka na degazaciju i modifirovanie aljuminievych spлавov [Influence of electric current on decontamination and modifying of aluminum alloys]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2002, no. 8, pp. 21–22.
7. Javojskij V. I., Levin S. L., Baptizmsanskiy V. I. i dr. *Metallurgija stali* [Steel metallurgy]. Moscow, Metallurgija Publ., 1973. 816 p.
8. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modifirovanie spлавov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 192 p.