



УДК 669.154

Поступила 02.05.2018

ПРОБЛЕМА МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВО–КРЕМНИЕВОЙ ЭВТЕКТИКИ СИЛУМИНОВ. ПУТИ РЕШЕНИЯ

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

Показано, что современные промышленные модификаторы эвтектики силуминов способствуют насыщению расплава водородом. Его микропузырьки блокируют разветвление эвтектических кристаллов и способствуют образованию в отливках газовой пористости.

Для повышения эффективности процесса модифицирования эвтектики и уменьшения газовой пористости предложен способ наследственного модифицирования. Разработана специальная технология, позволяющая решить проблему модифицирования эвтектики силуминов.

Ключевые слова. Силумин, эвтектика, литье, отливка, модификатор, наследственное модифицирование, водород, кристаллизатор.

Для цитирования. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Проблема модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики силуминов. Пути решения // *Литье и металлургия*. 2018. Т. 91. № 2. С. 12–15.

THE PROBLEM OF MODIFYING AN ALUMINUM–SILICON EUTECTIC ALLOY OF SILUMINS. WAY OF SOLUTIONS

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: info@itm.by

It is shown that modern industrial modifiers of silumin eutectic contribute to the saturation of the melt with hydrogen. Its micro bubbles block the branching of eutectic crystals and promote the formation of gas porosity in castings.

To improve the efficiency of the process of modifying the eutectic and reduce the gas porosity, a method of hereditary modification is proposed. A special technology has been developed to solve the problem of modification of silumin eutectic.

Keyword. Silumin, eutectic, casting, molding, modifier, hereditary modifying, hydrogen, crystallizer.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. The problem of modifying an aluminum-silicon eutectic alloy of silumins. Way of solutions. *Foundry production and metallurgy*, 2018, vol. 91, no. 2, pp. 12–15.

Механические и эксплуатационные свойства деталей из силуминов во многом зависят от модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики. Для этого в основном используются натрийсодержащие модификаторы. Это, как правило, хлорид, фторид, карбонат натрия. NaCl взаимодействует с жидким алюминием по реакции:



При этом образуется жидкий натрий и выделяется газообразный хлорид алюминия, который является экологически небезопасным веществом. NaF взаимодействует с жидким алюминием по реакции:



При этом образуются жидкий натрий и криолит. Карбонат натрия при температуре модифицирования диссоциирует на оксид натрия и углекислый газ. Na₂O взаимодействует с жидким алюминием по реакции:



При этом в расплаве образуются микрочастицы оксида алюминия. Их удельный вес больше, чем у жидкого силумина, поэтому при его обработке карбонатами натрия расплав загрязняется оксидом алю-

миния. Для его удаления необходимо проведение операций рафинирования и (или) фильтрования модифицированного жидкого силумина. Но после такой обработки исчезает эффект модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики [1].

В настоящее время не существует единого мнения по механизму действия натрия на процесс кристаллизации алюминиево-кремниевой эвтектики в отливках из силуминов. Большинство исследователей считают, что натрий, растворяясь в силуминовом расплаве, непосредственно влияет на процесс зародышеобразования алюминиево-кремниевой эвтектики и морфологию ее кристаллов. Но натрий не растворяется в силумине из-за относительно больших атомного и ионного радиусов. Атомный радиус натрия равен 0,190 нм, алюминия – 0,143, кремния – 0,117 нм. Ионный радиус натрия составляет 0,098 нм, алюминия – 0,057, кремния – 0,039 нм [2]. Не растворяясь в силумине, натрий не может непосредственно влиять на процесс зародышеобразования алюминиево-кремниевой эвтектики и морфологию ее кристаллов.

Натрий в расплаве силумина после его обработки натрийсодержащими модификаторами находится в виде эмульсии. Она образуется вследствие того, что жидкий натрий обладает значительно меньшим поверхностным натяжением, чем расплав силумина [2, 3]. Образование в нем натриевой эмульсии подтверждается тем, что после процесса модифицирования вязкость жидкого эвтектического силумина резко возрастает (примерно в 15 раз) [4]. Натриевая эмульсия обладает относительно низкой устойчивостью, что определяет малое время живучести модифицирующего эффекта. Оно не превышает 25–30 мин. Натриевая эмульсия относительно быстро коагулирует и всплывает на поверхность расплава, где взаимодействует с воздушной атмосферой, причем наиболее интенсивно – с парами воды. В результате происходит следующая реакция:



Молекулы водорода, адсорбируясь поверхностью расплава, расщепляются на атомы, которые проникают в жидкий силумин. В результате происходит его насыщение водородом. Этот процесс ускоряется интенсивной воздушной конвекцией, происходящей над поверхностью расплава. Здесь сильно нагретый и осушенный воздух ускоренно поднимается вверх, а на его место интенсивно поступает более влажный атмосферный воздух, который взаимодействует со всплывающей натриевой эмульсией в соответствии с реакцией (4). В результате процесс насыщения модифицированного расплава силумина происходит непрерывно. Кроме того, образующийся по реакции (4) оксид натрия будет вступать в реакцию с алюминием в соответствии с реакцией (3). При этом образуются оксид алюминия и жидкий натрий. Частицы Al_2O_3 будут тонуть в силуминовом расплаве, а жидкий натрий – взаимодействовать с парами воды по реакции (4). В результате этих процессов расплав силумина после его модифицирующей обработки относительно быстро насыщается неметаллическими включениями Al_2O_3 и водородом. Он, как известно, не растворяется в твердом силумине, поэтому полностью выделяется при эвтектической реакции. На самом деле происходит газозвтектическая реакция:



При этом микропузырьки водорода, выделяясь на фронте кристаллизации, непосредственно влияют на процесс образования алюминиево-кремниевой эвтектики, препятствуя ее разветвлению. Кроме того, происходит слияние микропузырьков водорода в более крупные пузыри, что способствует образованию газовой и газоусадочной пористости. Этот процесс зависит от скорости затвердевания расплава. Чем она ниже, тем соответственно в отливке меньше газовой и газоусадочной пористости, и наоборот.

Установлено, что натриевая эмульсия имеет непосредственное отношение к процессу выделения микропузырьков водорода при газозвтектической реакции [5]. Они термодинамически предпочитают выделяться не на кристаллах алюминиево-кремниевой эвтектики, а на натриевой эмульсии. В результате интенсивность выделения водорода на кристаллах алюминиево-кремниевой эвтектики существенно снижается, что способствует процессу ее разветвления, т. е. модифицированию. Если производить рафинирование и (или) фильтрование силуминового расплава после его обработки натрийсодержащими модификаторами, то устраняется натриевая эмульсия и исчезает эффект модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики. Вибрация ускоряет коагуляцию натриевой эмульсии и способствует ее всплыванию, что также снижает эффективность процесса модифицирования силумина.

В настоящее время проблему модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики натрийсодержащими модификаторами пытаются решить с помощью специальных покровных флюсов. Но они лишь замедляют насыщение расплава неметаллическими включениями Al_2O_3 и водородом, но не устраняют

этого процесса. При заливке в литейные формы расплава силумина, обработанного натрийсодержащими модификаторами, покровные флюсы его не защищают. В результате интенсифицируются процессы насыщения формирующихся отливок частицами оксида алюминия и водородом.

Решить проблему модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики натрийсодержащими модификаторами можно лишь отказавшись от них. Для этого используют стронцийсодержащие модификаторы. В основном это лигатура Al – Sr (10% Sr). Стронций, как и натрий, не растворим в силумине из-за относительно больших атомного и ионного радиусов. У стронция атомный радиус составляет 0,216 нм, а его ионный радиус – 0,127 нм. Температура плавления стронция равна 770 °С. Поэтому в расплаве силумина он находится в виде микроскопических коллоидных частиц. Они образуются вследствие того, что жидкий стронций обладает значительно меньшим поверхностным натяжением, чем силуминовый расплав [2, 3]. В отличие от натриевой эмульсии стронциевый коллоид более устойчив в жидком силумине, так как их плотности примерно одинаковы [2, 3]. Поэтому время живучести процесса модифицирования с применением стронция значительно выше, чем при использовании натрия. Но длительные выдержки расплава, обработанного стронцийсодержащей лигатурой, приводят к газонасыщению жидкого силумина по следующей реакции:



Здесь работает тот же механизм, что и в случае с натрийсодержащим модификатором. Оптимальное содержание стронция для получения максимального модифицирующего эффекта составляет 0,05% [6]. Но при этом в силуминовом слитке резко возрастает количество пор [1]. В отличие от натрия, который полностью выгорает при переплаве модифицированного возврата, стронций накапливается в отливке, что приводит к демодифицированию алюминиево-кремниевой эвтектики. Содержание стронция в силумине не должно превышать 0,1% [6]. Механизм модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики стронциевым коллоидом такой же, как натриевой эмульсией. Эффект перемодифицирования при содержании в расплаве натрия и стронция выше 0,1% можно объяснить тем, что в этом случае ускоряются процессы коагуляции и дисперсность систем снижается. Это приводит к сокращению поверхностей, на которых выделяются микропузырьки водорода при газоевтектической реакции. Они в большей степени начинают образовываться на кристаллах алюминиево-кремниевой эвтектики, снижая ее разветвленность и соответственно эффект модифицирования. Если рафинировать и (или) фильтровать жидкий силумин после его обработки стронцийсодержащим модификатором, то исчезнет стронциевый коллоид и исчезнет эффект модифицирования. Вибрация будет ускорять коагуляцию стронциевого коллоида, что снизит эффективность процесса модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики.

Решить проблему модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики натрийсодержащими и стронцийсодержащими модификаторами (примесное модифицирование) можно лишь отказавшись от них. Для этого в Институте технологии металлов НАН Беларуси разработан метод наследственного модифицирования. Он основан на явлении структурной наследственности, при которой микроструктура шихтовых силуминов после их переплава наследуется получаемыми отливками. В настоящее время при литье доэвтектических и эвтектических силуминов в основном используется плохая структурная наследственность. Используемые шихтовые материалы (чушковые слитки и возврат) имеют, как правило, крупнокристаллическую микроструктуру, которая при их переплаве наследуется получаемыми отливками. Поэтому и применяется примесное модифицирование – использование натрий- и стронцийсодержащих модификаторов. Чтобы его избежать, необходимо в качестве шихтовых материалов использовать мелкокристаллический возврат. Установлено, что при его добавлении в шихту или расплав в количестве более 20% получают отливки из силуминов с модифицированной эвтектикой [5]. Время живучести процесса наследственного модифицирования зависит от дисперсности и морфологии кристаллов эвтектического кремния. Чем они мельче и глобулярны, тем более устойчивы в расплаве. Установлено, что если в качестве шихтовых материалов использовать отливки из силумина с глобулярным эвтектическим кремнием дисперсностью 1–4 мкм, то время живучести процесса наследственного модифицирования составляет 2–3 ч. Это позволило разработать новую перспективную технологию, которая дает возможность решить проблему модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики при литье силуминов. Технология основана на способе литья в кристаллизатор с затопленно-струйной системой охлаждения [5]. Этот способ, при прочих равных гидравлических параметрах, позволяет увеличить коэффициент теплоотдачи от охлаждаемой поверхности к охладителю более чем в 2 раза, что происходит благодаря уменьшению толщины гидродинамического и теплового пограничных слоев. Линейная скорость затвер-

девания отливок диаметром 100 мм из эвтектического силумина в кристаллизаторе с затопленно-струйной системой охлаждения в среднем в 3 раза выше, чем таких же отливок, но в обычном (щелевом) кристаллизаторе. Это обеспечивает получение алюминиево-кремниевой эвтектики с глобулярными кристаллами кремния дисперсностью 2–3 мкм без применения примесных модификаторов. Такой процесс литья позволяет использовать вибрацию глуходонного кристаллизатора для дегазации силуминового расплава в процессе его затвердевания.

Производительность процесса циклического литья в глуходонный кристаллизатор с затопленно-струйной системой охлаждения, рабочей втулкой с внутренним диаметром 100 мм и высотой 300 мм составляет в среднем 1,4 т/ч. При попеременном литье в два таких кристаллизатора производительность литья будет составлять 3 т/ч, что позволит обеспечить необходимыми шихтовыми отливками любой заводской цех литья и решить проблему модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики силуминов. Эта проблема впервые была решена на опытном литейном участке Института технологии металлов НАН Беларуси. Имея соответствующий опыт, институт может помочь литейным цехам и участкам предприятий решить проблему модифицирования алюминиево-кремниевой эвтектики силуминов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Задруцкий С. П., Немененок Б. М., Королев С. П. и др.** Рафинирование и модифицирование алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2004. № 3. С. 17–20.
2. **Свойства элементов: справ.** Ч. 1 / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976.
3. **Строганов Г. Б., Ротенберг В. А., Гершман Г. Б.** Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977.
4. **Боом Е. А.** Природа модифицирования сплавов типа силумин. М.: Металлургия, 1972.
5. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
6. **Вахобов А. В., Ганиев И. Н.** Стронций – эффективный модификатор силуминов // Литейное производство. 2000. № 5. С. 28–29.

REFERENCES

1. **Zadruckij S. P., Nemenenok B. M., Korolev S. P. i dr.** Rafinirovanie i modifitsirovanie aljuminievyh splavov [Refinement and modifying of aluminum alloys]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2004, no. 3, pp. 17–20.
2. **Svojsstva jelementov: spravochnik** [Properties of elements: reference]. p. 1 / Pod redakciej G. V. Samsonova. Moscow, Metallurgija Publ., 1976.
3. **Stroganov G. B., Rotenberg V. A., Gershman G. B.** *Splavy aljuminija s kremniem* [Aluminum alloys with silicon]. Moscow, Metallurgija Publ., 1977.
4. **Boom E. A.** *Priroda modifitsirovaniya splavov tipa silumin* [The nature of modifying of alloys like silumin]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972.
5. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** *Modifitsirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
6. **Vahobov A. V., Ganiev I. N.** Stroncij – jeffektivnyj modifikator siluminov [Strontium – the effective modifier of silumin]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2000, no. 5, pp. 28–29.