

Ю. А. Агеев, В. И. Шкуркин, С. В. Булдыгин*, В. Н. Власов*

ОАО Научно-исследовательский институт металлургии, Челябинск

*ГОУ ВПО Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

НОВЫЕ ЛИГАТУРЫ И МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОТЛИВОК ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ И ЧУГУНА

Представлены сведения о новых лигатурах и модификаторах для легирования и модифицирования алюминиевых литейных сплавов и чугуна. Получена информация, необходимая для прогнозирования и оптимизации медь- и никельсодержащих сфероидизирующих модификаторов чугуна.

Ключевые слова: лигатуры, модификаторы, литейные сплавы, чугун.

Подано відомості про нові лігатури та модифікатора для легування та модифікування алюмінієвих ливарних сплавів та чавуну. Отримана інформація, яка потрібна для прогнозування та оптимізації мідь- та нікелькількісних сфероїдизуючих модифікаторів чавуну.

Ключові слова: лігатура, модифікатори, ливарні сплави, чавун.

Data about new ligatures and modifiers for impurity doping process and modification of the aluminium cast alloys and cast iron was shown in present paper. Information, which necessary to forecast and optimization copper- and nickelcontaining spheroidizing modifiers of cast iron, was obtained.

Keywords: ligatures, modifiers, cast alloys, iron.

Основными требованиями, которые должны предъявляться к модификаторам и лигатурам, являются оптимальная скорость растворения, полнота усвоения литейным сплавом, технологичность введения в шихту или расплав. Эти требования могут быть выполнены, если лигатуры и модификаторы используются в дробленом и фракционированном видах. Желательно, чтобы вводимые лигатуры имели температуру плавления более низкую, чем температура литейного сплава. Это обстоятельство наиболее важно для алюминиевых литейных сплавов.

Для легирования алюминиевых сплавов медью и никелем в ОАО «НИИМ» разработаны специальные медь- и никелькремнистая лигатуры. Размер частиц обеих лигатур составляет 1-5 мм, они прошли успешные испытания на ОАО «Мотордеталь» (г. Кострома) и ОАО «Автодизель» (г. Ярославль). При этом установлено, что время растворения лигатуры в алюминиевом расплаве не превышает четверти часа.

В настоящее время никелькремнистая лигатура используется на ОАО «Автодизель» для легирования алюминиевых литейных сплавов никелем. Следует отметить, что при использовании лигатур вместо чистых металлов достигается еще и другая цель – предотвращение хищения дорогостоящих никеля и меди.

Разработана новая технология производства медькремнийфосфористой лигатуры с содержаниями 7-9 P и 1-10 %мас Si. Лигатура поставляется в дробленом и фракционированном видах. Первая опытно-промышленная партия лигатуры прошла успешные испытания на ОАО «Мотордеталь» (г. Кострома) при производстве отливок из алюминиевых литейных сплавов.

Для производства отливок из чугуна с перлитной структурой металлической основы в ОАО «НИИМ» организовано производство медькремнийхромомарганцевой

Получение и обработка расплавов

лигатуры. Ее состав разработан совместно с сотрудниками Белорусского национального технического университета. Лигатура поставляется по ТУ 14-5-306-2005 и содержит в своем составе (%мас.) 45-50 Cu; 14-20 Si; 7-12 Cr; 10-22 Mn, железо – остальное. Применяется она для повышения физико-механических свойств серого чугуна, перлитизации металлической матрицы, выравнивания микроструктуры в сечениях тонко- и толстостенных отливок. Впервые лигатура опробована на РУП «Минский автомобильный завод» при производстве тормозных барабанов. Для заливочного ковша емкостью 300 кг жидкого чугуна оптимальной оказалась фракция лигатуры 1-10 мм. Предварительными испытаниями было установлено, что применение лигатуры позволяет стабильно получать отливки из ваграночного чугуна с механическими свойствами, соответствующими марке СЧ-25. Лигатура подается единой порцией в количестве 0,3-0,5 % от массы металла на дно ковша перед заливкой чугуна в ковш. В настоящее время основными потребителями лигатуры являются РУП «Минский автомобильный завод», ОАО «Элдин» (г. Ярославль), СК «Металл» (г. Реж Свердловской области). Лигатура применяется при производстве тормозных барабанов, блоков и головок блоков цилиндров, корпусов электродвигателей и других отливок.

Для чугунов с низкими содержаниями хрома (менее 0,2 %мас.) разработана медьоловокремнистая лигатура, содержащая в своем составе (%мас.) 48-52 Cu; 15-20 Si; 5,5-6,5 Sn; железо – остальное. Состав лигатуры защищен патентом, поставляется по ТУ 14-5-313-2007, размер частиц лигатуры составляет 3,2-16,0 мм. Лигатура используется при производстве гильз, блоков и головок блоков цилиндров. Ее применение позволяет стабилизировать содержание меди и олова в чугуне и обеспечивать физико-механические свойства чугуна на заданном уровне: $HV = 221-225$ ед. и $\sigma_b = 240-260$ МПа. Основными потребителями медьоловокремнистой лигатуры являются ОАО «Автодизель», (г. Ярославль) и ОАО «Тутаевский моторный завод», (г. Тутаев Ярославской области).

Микролегирование чугуна чистым металлическим оловом, как показывает производственная практика, не обеспечивает его стабильное содержание в металле. Олово обладает достаточно высоким сродством к кислороду и может частично окисляться кислородом воздуха или шлаковыми включениями чугуна. Причинами неполного усвоения олова могут быть его низкая температура плавления, высокая капиллярная активность и уход в футеровку ковша, так как у олова более высокая плотность, чем у чугуна, и после присадки оно оседает на дно ковша.

На ОАО «Автоваз» испытаны два состава дробленых и фракционированных оловосодержащих лигатур с размером частиц 3,2-10 мм, изготовленных ОАО «НИИМ». Лигатура марки ФС20Сн55 содержит (%мас.) 55 Sn; 20 Si; железо – остальное, а вторая, марки ФС10Сн80 – 80 Sn; 10,5 Si; железо – остальное.

Лигатуру марки ФС20Сн55 вводили единой порцией под струю чугуна вместе с графитизирующим модификатором ФС65Ba1, лигатуру ФС10Сн80 – единой порцией вместе с графитизирующими модификаторами на днище ковша емкостью 1200 кг. Испытания обеих лигатур проводились при производстве отливок «Блок цилиндров» и «Вал распределительный», применение их обеспечивает (в пределах ошибки промышленных экспериментов) стопроцентное усвоение олова чугуном при обоих способах его введения в металл.

В ОАО «НИИМ» разработана новая технология производства лигатур со стронцием. Одну из лигатур, содержащую (%мас.) 15-20 Sr; 0,5-1,0 Ca; 4,0-6,0 Al; кремний – остальное, можно использовать для производства модификаторов, аналогов модификаторов Superseed и Superseed Extra, выпускаемых норвежской фирмой Elkem. Другая лигатура, содержащая (%мас.) 60-75 Si; 15-20 Sr; 12-15 Ca; 0,5-1,5 Al; железо – остальное, может быть использована для модифицирования сталей.

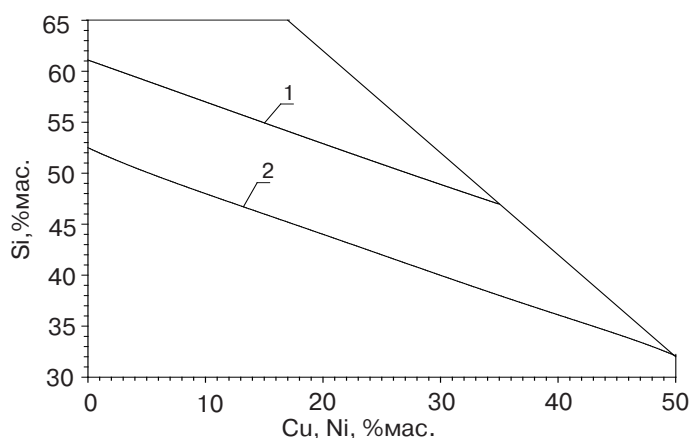
В настоящее время лигатуры с высоким содержанием бария (20-25 %мас.) ввозятся в Россию из КНР. В ОАО «НИИМ» лигатуры с вышеуказанным содержанием бария изготавливают путем металлотермического восстановления шлака, получаемого термической обработкой баритового концентрата.

Получение и обработка расплавов

В литейном производстве наряду с так называемыми «тяжелыми» медь, никель, медьникель и железоникельмагниевыми лигатурами применяют медь и никельсодержащие сфероидизаторы чугуна с кремнием. Немецкая фирма SKW Gisserei-Technic GmbH изготавливает две марки никельмагневых лигатур с кремнием, содержащих (%мас.) 47-51 Si; 15-17,5 Mg; 28-32 Si; железо – остальное и 48-52 Ni; 15-17,5 Mg; 18-20 Si; железо – остальное. ОАО «НИИМ» поставляет две марки ферросилиция с медью следующего состава (%мас.): 7-10 Cu; 50-55 Si; 14-16 Mg; железо – остальное и более 35 Cu; 35-45 Si; 9-11Mg; железо – остальное.

Опыт проведенных в условиях ОАО «АВТОВАЗ» промышленных испытаний никельмагнийцириевой и медьмагнийцириевой лигатур показывает, что степень усвоения магния при всех прочих равных условиях определяется давлением пара магния над лигатурой при температуре жидкого чугуна [1].

С целью прогнозирования и оптимизации составов медь- и никельсодержащих сфероидизаторов чугуна с кремнием выполнен расчет активности и давления пара магния над расплавами Ni-Mg-Si-Fe и Cu-Mg-Si-Fe металлических систем. Расчет активности магния при различных температурах и составах исследуемых расплавов производили на основе модельного уравнения, включающего энтальпийные и энтропийные параметры модели. Давление пара магния оценивали по литературным данным о давлении пара чистого жидкого магния и полученным данным о его активности в расплавах рассматриваемых систем. Выявлены составы лигатур, характеризующиеся одинаковыми значениями равновесного давления пара магния. На рисунке представлены изобары пара магния в зависимости от содержания кремния, никеля и меди в расплавах при концентрации магния 18 %мас. и постоянной температуре 1450 °С, близкой к температуре модифицирования чугунов в ковше. Концентрация железа определяется путем вычитания суммы концентраций прочих компонентов лигатуры из 100 %.



Изобары пара магния над расплавами Ni- и Cu-Mg-Si-Fe металлических систем при температуре 1450 °С: 1 – $P_{Mg} = 0,101$ МПа; 2 – $P_{Mg} = 0,169$ МПа

Если давление пара магния над растворяющейся на дне ковша лигатурой выше внешнего, ее растворение сопровождается кипением и пироэффектом. При высоте столба жидкого чугуна в ковше, равной одному метру, внешнее давление над лигатурой, как показывают расчеты [1], составляет 0,169 МПа.

Модифицирование «тяжелыми» лигатурами в открытом ковше производится путем подачи лигатуры единой порцией на дно ковша перед заливкой чугуна в ковш. Давление пара магния над лигатурой Ni – 18 %мас. Mg при температуре 1450 °С составляет 0,165 МПа. Поэтому никельмагневые лигатуры с содержанием магния 18 %мас. и менее используются для модифицирования чугунов в ковшах глубиной 1 м и более мелких. Над лигатурами Cu – 18 %мас. Mg давление пара магния при

1450 °С равно 0,25 МПа. Поскольку равновесное давление пара магния значительно выше внешнего, для модифицирования следует применять медьмагниевого лигатуры с содержанием 10-12 %мас. Mg или производить модифицирование при более низкой температуре чугуна.

При использовании никельмедьмагниевого лигатур в указанных выше условиях (при температуре чугуна 1450 °С, содержании магния 18 %мас. и глубине ковша 1 м) содержание меди в них, согласно расчетам [2], не должно превышать 50 %мас.

Давление пара магния над лигатурами, изготовленными на основе сплавов Ni- и Cu-Mg-Si-Fe систем, растворяющимися на дне ковша, также не должно превышать внешнее давление. Плотности расплавов этих систем, как показывают расчеты методом аддитивного сложения мольных объемов компонентов расплава [3], значительно ниже плотности жидкого чугуна. Поэтому при модифицировании чугунов лигатурами исследуемого состава необходимо принимать меры против их всплывания в жидком чугуне. В этих случаях модифицирование можно производить, например, «сэндвич»-процессом.

Для ковшового модифицирования чугунов в ковшах глубиной 1 м могут использоваться все лигатуры, составы которых на рисунке представлены кривой 2 или расположены выше нее.

Никель- и медьжелезوماгниевого лигатуры с кремнием могут быть использованы и для внутриформенного модифицирования чугунов. Модификаторы, изготавливаемые на основе ферросилиция, обычно содержат в своем составе 44-48 %мас. Si. Наиболее широко в настоящее время применяют модификаторы с ~6 %мас. Mg. Над модификаторами с указанным содержанием кремния и магния давление пара магния при температуре 1450 °С составляет 0,101-0,135 МПа. Температура заливаемого в литейные формы чугуна на российских машиностроительных и литейных заводах составляет 1400-1465 °С. Видимо, и при внутриформенном модифицировании чугунов никель- и медьсодержащими лигатурами с кремнием нужно использовать такие их составы, над которыми давление пара магния также будет составлять 0,101-0,135 МПа. Оптимальный состав лигатуры должен разрабатываться путем ее опробования в конкретных условиях литейного производства, в то же время использование результатов термодинамических расчетов позволит сократить количество производственных экспериментов.

Новые лигатуры и модификаторы могут применять для совершенствования технологических процессов легирования и модифицирования алюминиевых литейных сплавов и чугунов. Их использование позволяет существенно повысить качество продукции литейного производства. Полученные в работе результаты термодинамических расчетов могут быть востребованы при разработке новых составов сфероидизирующих модификаторов чугуна на основе сплавов Ni-Mg-Si-Fe и Cu-Mg-Si-Fe металлических систем.



Список литературы

1. Термодинамические характеристики компонентов и давление пара магния в его сплавах с Ni, Cu, Sn и Si / Ю. А. Агеев, В. И. Шкуркин, Власов В. Н. и др. – Уфа, 2009. – 384 с.
2. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Metallurgy, 1985. – 344 с.
3. Диаграмма состояния и физико химические свойства сплавов Ni-Cu-Mg / Ю. А. Агеев, В. И. Шкуркин, Власов В. Н. и др. // Литье и металлургия. – 2009. – № 3. – С. 227-229.

Поступила 31.08.2010