

Рынок модификаторов – хаос или развитие?

Одна из главных задач материаловедения и литейного производства – создание определенных воздействий на жидкий кристаллизующийся сплав, которые обеспечат протекание объемной кристаллизации сплава с получением плотной и мелкозернистой структуры сплава в твердом состоянии, а также получение ряда специальных свойств. Универсальный, относительно дешевый, технологически гибкий и высокоэффективный метод управления структурой кристаллизующегося сплава – *модифицирование*.

Однако эта простая производственная технология до сих пор не имеет ясной, единой для всех способов модифицирования *теории модифицирования* Fe-C-расплавов. Причина – в отсутствии общих представлений о модели механизма образования центров кристаллизации (ЦК), построение которой определяется выбранной теорией структурного состояния Fe-C-расплавов. В зависимости от постулируемой структуры такого расплава (форм существования углерода) разрабатывается и механизм образования ЦК и соответствующая этому механизму теория модифицирования. Причем каждая теория требует практического подтверждения через разработку модификаторов определенного типа.

Сегодня существует >10 теорий модифицирования Fe-C-расплавов и >500 действующих типов различных модификаторов, содержащих от 2...3 до 15 компонентов. С учетом запатентованных составов их количество переваливает за 1000, причем есть *виртуальные* модификаторы, существующие только на бумаге (в виде патента), поскольку не все способны одолеть сложный и дорогостоящий путь разработки технических условий (ТУ), прежде чем изобретение будет запущено в производство. Разобраться в этом калейдоскопе модификаторов и их свойствах сложно, а порой невозможно, что, безусловно, можно охарактеризовать как хаос.

К настоящему времени традиционными присадками для обработки Fe-C-расплавов (сталей и чугунов) были графит, различные ферросплавы (феррохром, феррованадий, ферромарганец), а также модификаторы, основной компонент которых – кремний (ферросилиций, силикокальций, силикобарий) и другие виды. Такие материалы произво-

дят, как правило, известные ферросплавные заводы (Челябинский, Ключевский, Кузнецкий и др.) по ГОСТам и ТУ, разработанным еще до «перестройки». Существуют и традиционные модификаторы, например, ферросилиций с магнием (серии ФСМг), разработанные еще в советское время, но не прижившиеся на производствах больших ферросплавных заводах по ряду причин. Такие модификаторы различного качества на российском рынке предлагают предприятия «НПП «Технология», «НИИМ», иностранные компании.

В то же время, за последние 10...15 лет появились новые требования литейщиков и металлургов к качеству модификаторов, в связи с чем возникли молодые предприятия, которые в соответствии с этими требованиями уже выпускают модификаторы по ТУ, разработанным ими самостоятельно.

Прежде всего, это «НПП «Технология» (г. Челябинск), которое производит разнообразные модификаторы на Fe-Si-основе практически для всех чугуно- и сталелитейных производств, а также частично – для черной металлургии (SIBAR, Si-extra-Z, Z-GRAPH, Zircalloy, Vermiloy, Insteel, Сферомар и другие [1]). Причем, большая часть этих составов запатентована. Подавляющее большинство продуктов выпускается в виде мелкокристаллических пластин по способу и на установке, также защищенным патентами. Преимущества такого исполнения модификаторов трудно переоценить – снижение расхода модификатора для получения требуемых результатов, снижение пирозффекта при ковшовой обработке Mg- и ЩЗМ-содержащими модификаторами, увеличение «живучести» эффекта модифицирования.

Новый тип бескремниевых комплексных лигатур АКЦе и АКЦеЖ и их производного ряда на Al-Ni-основе разработан в ЗАО «НПО БКЛ» (С.-Петербург), которое производит их по своим ТУ. Несмотря на то, что эти модификаторы достаточно дороги, они бывают незаменимы при производстве отливок и слитков из высоколегированных и дорогих чугунов и, особенно, сталей, а также бескремниевых чугунов.

Новый подход к изготовлению традиционных модификаторов серии Fe-Ni-Mg, Ni-Mg кристаллизацией расплава модификатора под флюсом во вращающейся центробежной изложнице разработан в

ООО «НЭК» (г. Елабуга). Он позволяет получать очень чистый и плотный продукт, а в определенных условиях – с мелкокристаллической структурой. Способ также защищен патентом, а продукт изготавливается по самостоятельным ТУ.

В перечисленные комплексные присадки и лигатуры, прежде всего, Mg-содержащие, входит значительное количество функционально различных элементов, которые обычное модифицирование дополняют легированием, микролегированием, десульфурацией, раскислением за счет присадок, содержащих ЩЗМ (Mg, Ca, Ba, Sr), РЗМ (Y и лантоноиды – La, Ce и др.), карбидо- и нитридообразующие (Ti, Zr, V, Nb, B), легирующие (Cr, Ni, Mn, Cu, Mo) элементы. При этом комплексные присадки фактически не столько модификаторы, сколько самостоятельные сложнoleгированные сплавы.

Установлено, что структурным элементом, формирующим строение Fe-C-расплавов, является фуллерен – новая аллотропная форма углерода, который формируется из кластеров размерами 2...10 нм, состоящих из $10^2...10^5$ и более атомов. Пример такой структуры – различные типы фуллереновых наночастиц углерода, которые выделены из Fe-C-расплавов и исследованы. Одно из свойств фуллеренов, которое кардинально изменяет взгляды на структуру Fe-C-расплавов – наличие физической поверхности раздела системы «фуллерен – расплав», что является фактором, способным кардинально изменить существующие подходы к технологии модифицирования.

Следовательно, открывается возможность целенаправленного воздействия на эту поверхность раздела с последующим формированием в структуре расплава при его модифицировании требуемых ЦК за счет обработки расплава элементами Va и VIa подгрупп таблицы Менделеева, являющихся поверхностно-активными элементами (ПАЭ) в Fe-C-расплавах, а также порошками, имеющими размеры порядка нанометров. Уже получены так называемые «наномодификаторы» как I, так и II типа, которые прошли промышленные испытания и показали отличные результаты, особенно при модифицировании ваграночных и доменных чугунов.

Разработана технология наномодифицирования Fe-C-расплавов модификатором Glitter, который избирательно воздействует на наноструктуры расплава чугуна – фуллереновые комплексы и углеродные наночастицы. Модификатор представляет собой комплекс химических соединений ПАЭ и их твердых растворов с другими элементами. В состав модификатора входят ПАЭ Va и VIa подгрупп таблицы Менделеева, а также алюминий, сурьма, медь, олово и другие элементы. Поскольку температура расплава не лимитирует воздействие ПАЭ, их эффективность проявляется во всем диапазоне температур – от начала плавления сплава до тем-

пературы перегрева расплава.

Среди перспективных технологий особое место занимает обработка чугуна брикетированными легковесными псевдолигатурами и нанопорошками. Использование нанопорошков (≤ 100 нм) Al_2O_3 , SiC, BN, полученных плазмохимическим взрывом, позволяет резко измельчать зерно в чугуне и повысить его механические свойства. На широкой номенклатуре чугунов при их модифицировании в ковше под струей расплава и внутриформенном модифицировании исследованием влияния порошковых псевдолигатур Al-Ti-Mg установлена их высокая модифицирующая способность. Технология наномодифицирования – это «чистое» модифицирование, поскольку управляет только процессами зарождения, роста и развития ЦК. Она не несет в себе функции легирования, раскисления, дегазации, десульфурации, характерные для многих типов применяемых комплексных присадок на основе магния и многокомпонентных лигатур.

На рынке представлены и другие производители модификаторов способами брикетирования, которые, как правило, используют различные отходы, в том числе, от производства традиционных модификаторов. Известны предложения модификаторов-брикетов из нетрадиционных материалов, в том числе органического происхождения.

Таким образом, существующую ситуацию на рынке модификаторов можно охарактеризовать как неустойчивую, или находящуюся в «точке бифуркации» согласно теории бифуркаций. Наличие новых компаний и продуктов, а также старых продуктов с новыми свойствами на рынке в таком случае – определенные флуктуации, и мы присутствуем при выборе путей развития технологий модифицирования с участием тех продуктов и компаний, которые быстрее приобретут устойчивость.

Определенную роль в этом выборе может сыграть успешно стартовавший в 2005 г. в г. Челябинске форум «Литейный консилиум», целью проведения которого было объединение усилий специалистов в различных областях знаний для решения проблем литейного производства, первой из которых была выбрана *проблема модифицирования черных сплавов*. Форум был организован при генеральной финансовой поддержке компании «НПП «Технология» с участием фирмы «Проджелта» (Италия). Главными итогами форума стали организация рабочей группы и выбор направлений исследований в области модифицирования черных сплавов.

**С.В. Давыдов (БГТУ, г. Минск),
А.Г. Панов (ИЦМ, Москва),
Анна Э. Корниенко
(НПП «Технология»)**