



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-49-52>
УДК 621.745.35

Поступила 22.08.2023
Received 22.08.2023

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СТРУКТУР ОЛОВЯННЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ БРОНЗ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Показано, что водород является демодифицирующим элементом первичных структур оловянных и алюминиевых бронз при их кристаллизации. Механизм влияния водорода на формирование первичных структур оловянных и алюминиевых бронз можно объяснить с позиции наноструктурной кристаллизации литейных сплавов. Атомы водорода, адсорбированные на элементарных нанокристаллах в расплавах, препятствуют объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов α -фаз оловянных и алюминиевых бронз. В результате получают отливки с немодифицированными первичными структурами. Модификаторы уменьшают концентрацию адсорбированного водорода в расплавах оловянных и алюминиевых бронз. Это приводит к измельчению микрокристаллов первичных фаз в отливках при их затвердевании.

Ключевые слова. *Первичные структуры, оловянные и алюминиевые бронзы, расплавы, кристаллизация, адсорбция, нанокристаллы.*

Для цитирования. *Марукович, Е. И. Влияние водорода на формирование первичных структур оловянных и алюминиевых бронз / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2023. № 3. С. 49-52. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-49-52>.*

INFLUENCE OF HYDROGEN ON FORMATION OF PRIMARY STRUCTURES OF TIN AND ALUMINIUM BRONZE

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

It is shown that hydrogen is a demodifying element of primary structures of tin and aluminum bronzes during their crystallization. The mechanism of influence of hydrogen on the formation of primary structures of tin and aluminum bronzes can be explained from the position of nanostructured crystallization of casting alloys. Hydrogen atoms adsorbed on elementary nanocrystals in melts prevent the combination of nanocrystals into nuclei of crystallization of microcrystals α -phases of tin and aluminum bronzes. The result is castings with unmodified primary structures. The modifiers reduce the concentration of adsorbed hydrogen in the melts of tin and aluminum bronzes. This results in the milling of the primary phase microcrystals in the castings as they solidify.

Keywords. *Primary structures, tin and aluminum bronzes, melts, crystallization, adsorption, nanocrystals.*

For citation. *Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Influence of hydrogen on formation of primary structures of tin and aluminium bronze. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 3, pp. 49-52. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-49-52>.*

Основой оловянных и алюминиевых бронз является медь. В ней хорошо растворяется водород [1]. Он образуется при взаимодействии жидкой меди с парами (молекулами) воды атмосферного воздуха [2].

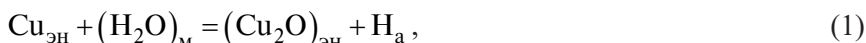
Принято считать, что водород не влияет на формирование первичных структур оловянных и алюминиевых бронз, но способствует образованию в отливках газовых раковин и пористости [1]. При этом не учитывается адсорбционная активность атомов водорода по отношению к меди и алюминию. Известно, что они растворяют водород, адсорбируют его атомы [1–3].

Известно, что металлические расплавы в основном состоят из нанокристаллов [4]. При кристаллизации из них формируется структура отливок. Водород в металлических расплавах растворяется в атомарном виде [1]. В жидких оловянных и алюминиевых бронзах атомы водорода будут адсорбироваться нанокристаллами меди, алюминия и влиять на формирование структур отливок при их затвердевании. Поэтому

целью настоящей работы является определение механизмов влияния водорода на формирование первичных структур оловянных и алюминиевых бронз. Поскольку эти процессы являются наноструктурными, то их необходимо исследовать с позиции наноструктурной кристаллизации литейных сплавов [5].

Первичной фазой при кристаллизации оловянных бронз является α_1 -фаза. Она представляет собой твердый раствор олова в меди с предельной концентрацией 12%, причем α_1 -фаза в системе Cu-Sn кристаллизуется из расплава при содержании в нем олова до 26% [6]. При плавлении оловянных бронз α_1 -фаза распадается на элементарные нанокристаллы меди ($\text{Cu}_{\text{ЭН}}$), свободные атомы меди ($\text{Cu}_{\text{а}}$), элементарные нанокристаллы олова ($\text{Sn}_{\text{ЭН}}$) и свободные атомы олова ($\text{Sn}_{\text{а}}$) [4].

Водород не растворяется в олове [1]. Поэтому при взаимодействии молекул воды атмосферного воздуха с расплавами оловянных бронз происходит реакция:



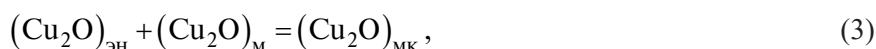
где $(\text{H}_2\text{O})_{\text{М}}$ – молекулы воды; $(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{ЭН}}$ – элементарные нанокристаллы Cu_2O ; $\text{H}_{\text{а}}$ – атомы водорода.

Также происходит следующая реакция:



где $(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{М}}$ – молекулы Cu_2O .

После реакций (1) и (2) происходит реакция:



где $(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{МК}}$ – микрокристаллы Cu_2O .

Водород не образует с медью гидридов [1, 3]. Поэтому часть растворенного водорода адсорбируется элементарными нанокристаллами меди и будет оказывать влияние на формирование α_1 -фазы.

Концентрация растворенного водорода в жидкой меди мала [1]. Поэтому справедливо следующее уравнение согласно закону Генри [7]:

$$\{\text{H}\}\text{Cu}_{\text{ЭН}} = k_{\text{Г}}[\text{H}], \quad (4)$$

где $\{\text{H}\}\text{Cu}_{\text{ЭН}}$ – концентрация адсорбированного водорода; $[\text{H}]$ – концентрация растворенного (свободного) водорода; $k_{\text{Г}}$ – константа Генри.

Из уравнения (4) следует, что в расплавах оловянных бронз концентрация адсорбированного водорода пропорциональна концентрации растворенного водорода.

Формирование первичной структуры оловянных бронз является наноструктурным процессом, который происходит следующим образом [5]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы α_1 -фазы ($\alpha_{1\text{СН}}$) по реакции:



Затем образуются центры кристаллизации α_1 -фазы ($\alpha_{1\text{МК}}$):



Заканчивается процесс формированием микрокристаллов α_1 -фазы ($\alpha_{1\text{МК}}$) по реакции:



Из уравнений (5) – (7) следует, что первичная структура отливок оловянных бронз зависит от концентрации центров кристаллизации микрокристаллов α_1 -фазы при затвердевании расплавов. Чем выше концентрация $\alpha_{1\text{МК}}$, тем более дисперсной становится структура отливок.

При взаимодействии расплава оловянной бронзы с молекулами кислорода атмосферного воздуха они могут диссоциировать на атомы. Для этого необходимо затратить стандартную теплоту, равную 500 кДж/моль на молекулярный кислород, или 250 кДж/моль на атомарный кислород [8]. При его адсорбции медью выделяется стандартная теплота, равная 462 кДж/моль [3]. Поэтому атомы кислорода преимущественно адсорбируются $\text{Cu}_{\text{ЭН}}$. При этом элементарные нанокристаллы меди не будут взаимодействовать с адсорбированным кислородом, так как стандартная теплота образования оксида меди меньше стандартной теплоты адсорбции атомов кислорода медью [3, 9]. В отличие от кислорода и водорода атмосферный азот не растворяется в жидкой меди и не образует с ней нитридов [1, 3]. Стандартная теплота адсорбции атомарного водорода медью составляет 117 кДж/моль, а атомарного кислорода медью – 462 кДж/моль [3]. Поэтому атомы кислорода в жидких оловянных бронзах преимущественно будут адсорбироваться элементарными нанокристаллами меди.

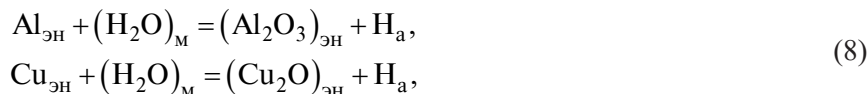
Жидкие оловянные бронзы раскисляют, что значительно снижает концентрацию адсорбированного кислорода. Его место сразу же занимает адсорбированный водород. Он препятствует объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов α_1 -фазы при затвердевании оловянных бронз. В результате концентрация $\alpha_{1\text{цк}}$ уменьшается, что приводит к получению немодифицированной первичной структуры в отливках при их затвердевании. Поэтому адсорбированный водород является демодифицирующим элементом первичной структуры оловянных бронз при их кристаллизации.

Для измельчения микрокристаллов α_1 -фазы в отливках оловянных бронз необходимо значительно уменьшить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно уравнению (4), нужно существенно снизить в жидких оловянных бронзах концентрацию растворенного водорода. На практике это достигается использованием модификаторов, содержащих титан, цирконий, бор [1]. Они являются активными гидридообразующими элементами, но в расплавах оловянных бронз не образуют гидридов [3]. Соединения титана, циркония, бора способны активно и относительно длительное время в жидких оловянных бронзах адсорбировать, поглощать растворенный водород, уменьшая концентрацию адсорбированного водорода. В результате увеличивается концентрация центров кристаллизации микрокристаллов α_1 -фазы, что приводит к модифицированию первичной структуры в отливках оловянных бронз при их затвердевании.

Первичной фазой при кристаллизации алюминиевых бронз является α_2 -фаза. Она представляет собой твердый раствор алюминия в меди с предельной концентрацией 7,4%, причем α_2 -фаза в системе Cu-Al формируется из расплава при содержании в нем 8,5% алюминия [6].

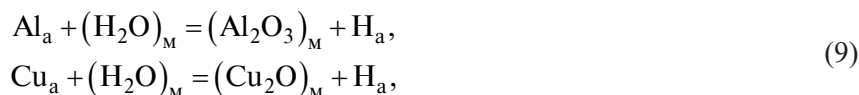
При плавлении алюминиевой бронзы α_2 -фаза распадается на элементарные нанокристаллы и свободные атомы меди, элементарные нанокристаллы алюминия ($\text{Al}_{\text{ЭН}}$) и свободные атомы алюминия ($\text{Al}_{\text{а}}$) [4].

При взаимодействии молекул воды атмосферного воздуха с расплавами алюминиевых бронз происходят следующие реакции:



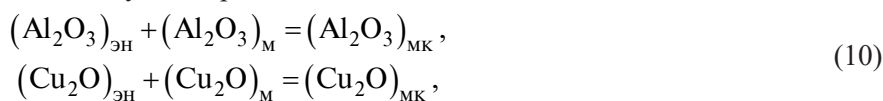
где $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ЭН}}$ – элементарные нанокристаллы оксида алюминия.

Также происходят следующие реакции:



где $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{М}}$ – молекулы оксида алюминия.

После реакций (8) и (9) происходят следующие реакции:



где $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{МК}}$ – микрокристалл оксида алюминия.

Водород растворяется в жидких алюминии и меди, но не образует с ними гидридов [1, 3]. Поэтому часть растворенного водорода адсорбируется элементарными нанокристаллами меди и алюминия в расплавах алюминиевых бронз и будет оказывать влияние на формирование α_2 -фазы. Этот процесс является наноструктурным [5]. Его можно представить следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы α_2 -фазы ($\alpha_{2\text{сн}}$) по реакции:



Затем образуются центры кристаллизации α_2 -фазы ($\alpha_{2\text{цк}}$):



Заканчивается процесс формированием микрокристаллов α_2 -фазы ($\alpha_{2\text{МК}}$) по реакции:



Из уравнений (11) – (13) следует, что первичная структура отливок алюминиевых бронз зависит от концентрации центров кристаллизации микрокристаллов α_2 -фазы при затвердевании расплавов. Чем выше концентрация $\alpha_{2\text{цк}}$, тем более дисперсной становится структура отливок.

В отличие от оловянных жидкие алюминиевые бронзы не раскисляют. В них содержится достаточное количество алюминия для поддержания концентрации растворенного, а следовательно, и адсорбированного кислорода на очень низком уровне. Поэтому основное демодифицирующее влияние на первичную структуру алюминиевых бронз будет оказывать водород. Его атомы, адсорбированные $\text{Cu}_{\text{ЭН}}$ и $\text{Al}_{\text{ЭН}}$, препятствуют объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов α_2 -фазы. В результате концентрация $\alpha_{2\text{НК}}$ уменьшается, что приводит к получению немодифицированной первичной структуры в отливках при их затвердевании. Поэтому адсорбированный водород является демодифицирующим элементом первичной структуры алюминиевых бронз при их кристаллизации.

Для модифицирования микрокристаллов α_2 -фазы в отливках алюминиевых бронз необходимо значительно уменьшить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно уравнению (4), нужно существенно снизить в жидких алюминиевых бронзах концентрацию растворенного водорода. На практике это достигается использованием модификаторов, содержащих титан, цирконий, бор [1]. Их соединения в расплавах алюминиевых бронз активно адсорбируют и растворяют водород и относительно длительное время поддерживают концентрацию адсорбированного водорода на низком уровне. Это приводит к повышению концентрации центров кристаллизации микрокристаллов α_2 -фазы и способствует модифицированию первичной структуры в отливках алюминиевых бронз при их затвердевании.

Таким образом, водород оказывает демодифицирующее влияние на формирование первичных структур оловянных и алюминиевых бронз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов А. В., Белов В. Д., Пикун М. В. и др. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 615 с.
2. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Растворение водорода в металлах и сплавах // Литейное производство. 2022. № 3. С. 53–57.
3. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. М.: Metallurgiya, 1987. 368 с.
4. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
5. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов // Литье и металлургия. 2022. № 3. С. 13–19.
6. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справ. М.: Наука, 1979. 248 с.
7. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Metallurgiya, 2001. 688 с.
8. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1976. 660 с.
9. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1978. 472 с.

REFERENCES

1. Kurdyumov A. V., Belov V. D., Pikunov M. V. *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnykh metallov: uchebnik* [Production of castings from non-ferrous metal alloys: Textbook]. Moscow, Izd. Dom MISiS Publ., 2011, 615 p.
2. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. *Rastvorenije vodoroda v metallah i splavah* [Dissolution of hydrogen in metals and alloys]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2022, no. 3, pp. 53–57.
3. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami: spravochnik* [Metal-Gas Interaction Constants: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
4. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov* [Nanostructural theory of metal melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
5. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. *Nanostrukturnaya kristallizaciya litejnykh splavov* [Nanostructured crystallization of casting alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 13–19.
6. *Dvojnye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi: spravochnik* [Copper-based dual and multi-component systems]. Moscow, Nauka Publ., 1979, 248 p.
7. Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A. *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 2001, 688 p.
8. *Svoystva elementov. Ch. 1. Fizicheskie svoystva: spravochnik* [Item Properties. Part 1. Physical Properties: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 660 p.
9. *Samsonov G. V. Fiziko-himicheskie svoystva okislov: spravochnik* [Physicochemical properties of oxides: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.