



УДК 669.154

Поступила 25.01.2016

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ ДОЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА

## NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING AND MOULDING OF HYPOEUTECTIC SILUMIN

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

*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*

*Показано, что плавление и литье доэвтектического силумина являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами. В них главную роль играют центры кристаллизации первичных дендритов алюминия, нанокристаллы алюминия, растворенный и адсорбированный водород. Роль модифицирующих кристаллов интерметаллида  $TiAl_3$  сводится к поглощению растворенного водорода и интенсификации процесса коалесценции нанокристаллов алюминия в центры кристаллизации первичных дендритов алюминия.*

*It is shown that melting and molding of hypoeutectic silumin are difficult physical and chemical nanostructural processes. In them the major role is played by the centers of crystallization of primary dendrites of aluminum, aluminum nanocrystals, the dissolved and adsorbed hydrogen. The role of the modifying crystals of an intermetallid of  $TiAl_3$  is reduced to absorption of the dissolved hydrogen and an intensification of process of a koalestsention of nanocrystals of aluminum in the centers of crystallization of primary dendrites of aluminum.*

**Ключевые слова.** *Доэвтектический силумин, плавка, литье, модифицирование, интерметаллид, нанокристаллы, центры кристаллизации, дендриты, адсорбированный водород.*

**Keywords.** *Hypoeutectic silumin, melting, molding, modifying, intermetallic compound, nanocrystals, the centers of crystallization, dendrites, the adsorbed hydrogen.*

В настоящее время большую часть заготовок из алюминиевых сплавов получают из силуминов. Они имеют отличные литейные свойства и относительно низкую стоимость. Основными недостатками силуминов являются невысокие механические свойства. Чтобы их повысить, используют процессы модифицирования микроструктуры отливок при их затвердевании. Для повышения механических свойств доэвтектического силумина в основном применяют лигатуры на основе алюминия, содержащие кристаллы интерметаллида  $TiAl_3$ , которые увеличивают количество дендритов первичной алюминиевой фазы и делают структуру отливок мелкокристаллической. Известно, что в силуминах кристаллическая решетка алюминиевой фазы практически не отличается от аналогичной для алюминия. Поэтому будем считать, что в доэвтектическом силумине определяющей фазой служат первичные дендриты алюминия. От их дисперсности в основном зависят механические свойства отливок. Принято считать, что модифицирующие интерметаллиды  $TiAl_3$  в доэвтектическом силумине являются центрами кристаллизации (ЦК) первичных дендритов алюминия. Установлено, что кристаллические решетки модифицирующего интерметаллида  $TiAl_3$  и алюминия не соответствуют принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского [1]. Поэтому с точки зрения общепринятой (классической) теории модифицирования не ясен механизм воздействия кристаллов интерметаллида  $TiAl_3$  на структуру доэвтектического силумина.

Теория модифицирования микроструктуры сплавов при их затвердевании должна опираться на теорию жидкого состояния металлических систем. К сожалению, она слабо разработана и достаточно противоречива. Современные представления о металлической жидкости основаны на том, что расплав – однофазная система, состоящая из атомов. Кроме того, они по непонятному (случайному) механизму периодически и очень быстро образуют достаточно сложные упорядоченные области – кластеры.

Их строение очень близко к структурам кристаллических фаз сплава. Считают, что время жизни кластеров составляет  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  с [2]. Такие крайне нестабильные структурные образования не могут быть ЦК фаз. Поэтому классическая теория модифицирования в основном опирается на теорию гетерогенного зародышеобразования. В ней в качестве ЦК выступают стабильные в расплаве интерметаллидные или неметаллические частицы. Но такие представления не могут объяснить механизм модифицирования кристаллами интерметаллида  $TiAl_3$  микроструктуры доэвтектического силумина.

Чтобы понять процессы, происходящие при затвердевании сплавов, необходимо знать, что происходило до начала их кристаллизации. Для этого автор предлагает считать расплав состоящим в основном из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон. В пользу таких представлений (теории) о структуре расплавов предоставляются следующие аргументы.

1. Между жидким и твердым кристаллическими состояниями должна быть наследственная структурная связь. Это означает, что в расплаве должны стабильно существовать как минимум элементарные кристаллические ячейки фаз. Для кристаллов алюминия их размер составляет 0,4 нм [1].

2. Центрифугирование доэвтектического силумина, содержащего 7,7% кремния, свидетельствует о существовании стабильных нанокристаллов. Их размер при 700 °С в среднем составлял 4,5 нм, а при 850 °С уменьшался до 3,0 нм [3].

3. Установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем 3% ионов [4]. В результате уменьшается количество свободных электронов, что ослабляет металлическую связь. Это приводит к тому, что микрокристаллы распадаются на нанокристаллы и образуются бесструктурные атомизированные зоны. Они обеспечивают расплаву высокие реологические свойства.

4. Процессы адсорбции, связанные с газонасыщением расплава, его дегазацией и действием поверхностно-активных элементов, требуют стабильных межфазных границ раздела.

5. Для обеспечения принципа структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского необходимо, чтобы при кристаллизации существовали ЦК, состоящие из нанокристаллов фаз.

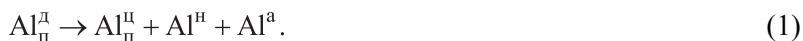
6. Правило фаз с учетом лапласовского давления доказывает, что расплав металла должен состоять из двух равновесных фаз: нанокристаллов и разупорядоченных зон [4].

7. Термодинамика и кинетика формирования дендритов алюминия при высоких скоростях затвердевания доэвтектического силумина требует, чтобы основными строительными структурными элементами процесса кристаллизации были не атомы, а нанокристаллы алюминия.

8. Прямые дифракционные исследования и эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов доказывают, что в расплавах довольно долго (стабильно) существуют кристаллические наноструктурные образования фаз (нанокристаллы). Например, в жидком алюминии радиус нанокристаллов алюминия составлял 1,9–2,2 нм [2].

9. Высокая устойчивость нанокристаллов фаз в расплаве кинетически обеспечивается за счет относительно низких значений удельной межфазной поверхностной энергии. Ее значение для нанокристаллов алюминия дисперсностью 4 нм составляет  $0,79 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$  [4].

Исходя из того, что расплавы состоят из нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон, можно исследовать и понять процессы плавки и литья доэвтектического силумина. Его плавка включает расплавление сплава и перегрев расплава, а литье – процессы охлаждения, модифицирования и кристаллизации фаз. При плавлении доэвтектического силумина происходит распад первичных дендритов алюминия ( $Al_{II}^D$ ) на их центры кристаллизации ( $Al_{II}^C$ ), нанокристаллы ( $Al^H$ ) и атомы алюминия ( $Al^a$ ) по реакции:



При перегреве расплава и его взаимодействии с атмосферой воздуха происходит следующая реакция [1]:



В результате образуются нанокристаллы оксида алюминия ( $Al_2O_3^H$ ) и растворенный водород ( $[H]$ ). Последний диффундирует в бесструктурные зоны расплава, а затем адсорбируется на центрах кристаллизации алюминиевых дендритов. При достижении определенной концентрации адсорбированного водорода  $Al_{II}^C$  распадаются по эффекту Ребиндера на  $m$  более мелких нанокристаллов по реакции:



Известно, что с повышением перегрева силуминового расплава концентрация растворенного водорода увеличивается. Между ним и адсорбированным водородом существует термодинамическое равно-

весие. Поэтому с возрастанием перегрева количество адсорбированного водорода будет увеличиваться, а концентрация  $Al_n^H$  – уменьшаться. В результате структура затвердевшего доэвтектического силумина становится крупнокристаллической.

При охлаждении расплава силумина концентрация растворенного водорода снижается вследствие протекания следующей реакции:



Соответственно будет снижаться концентрация адсорбированного водорода, который препятствует коалесценции нанокристаллов алюминия в ЦК. В результате активизируется процесс образования  $Al_n^H$  по реакции:



В результате структура отливок доэвтектического силумина становится мелкокристаллической. Реакции дегазации и десорбции водорода протекают достаточно медленно. Наибольший эффект достигается при длительном выстаивании расплава силумина вблизи температуры ликвидус. В реальных условиях литья охлаждение расплава происходит достаточно быстро. Существенно понизить концентрацию растворенного водорода до начала затвердевания не удастся. В результате в процессе первичной кристаллизации участвует сравнительно небольшое количество ЦК. Это приводит к укрупнению первичных дендритов алюминия в отливке доэвтектического силумина.

Для модифицирования микроструктуры отливок из доэвтектического силумина в перегретый до определенной температуры расплав добавляют в относительно небольших количествах лигатуру, содержащую кристаллы интерметаллида  $TiAl_3$ . Их действие сводится к поглощению растворенного водорода и снижению его концентрации в расплаве [1]. В результате усиливаются процессы коалесценции нанокристаллов алюминия в  $Al_n^H$  и их количество возрастает. Известно, что кристаллы интерметаллида  $TiAl_3$  имеют определенное время живучести. При его превышении они дезактивируются (насыщаются) водородом и эффективность процесса модифицирования существенно снижается. При затвердевании расплава доэвтектического силумина, обработанного кристаллами интерметаллида  $TiAl_3$  в течение времени их живучести, структура отливок становится мелкозернистой. После модифицирующей обработки расплава его первичная кристаллизация происходит по следующей реакции:



При добавлении в жидкий доэвтектический силумин относительно большого количества модифицирующей лигатуры процесс снижения концентрации адсорбированного водорода значительно ускоряется. В результате существенно возрастает интенсивность коалесценции нанокристаллов алюминия. Это приводит к укрупнению  $Al_n^H$  и снижению их количества в расплаве. При его затвердевании структура отливок становится крупнокристаллической. Происходит так называемый процесс перемодифицирования.

Таким образом, плавка и литье доэвтектического силумина являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами, в которых определяющую роль играют центры кристаллизации первичных дендритов алюминия, нанокристаллы алюминия, растворенный и адсорбированный водород.

### Литература

1. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
2. Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
3. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы из вторичного сырья. М.: Metallurgiya, 1979.
4. Стеценко В. Ю. Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // Литье и металлургия. 2015. № 2. С. 33–35.

### References

1. Marukovich E. I., Stecencko V. Yu. *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
2. Brodova I. G., Popel P. S., Barbin N. M., Vatin N. A. *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv alyuminievykh splavov* [Initial fusions as basis of formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005.
3. Ershov G. S., Bychkov Yu. B. *Vysokoprochnye alyuminievye splavy iz vtorichnogo syrja* [High-strength aluminum alloys from secondary raw materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979.
4. Stecencko V. Yu. *Klasteri v zhidkih metallah – stabilnye nanokristally* [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 2, pp. 33–35.