



УДК 669.154

Поступила 05.10.2017

НАНОСТРУКТУРИЗАЦИЯ В ЛИТЕЙНЫХ ПРОЦЕССАХ NANOSTRUCTURIZATION IN FOUNDRY PROCESSES

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

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

Показано, что при кристаллизации сплавов происходят сложные наноструктурные процессы. В этих процессах в основном участвуют нанокристаллы фаз, их атомы, центры кристаллизации дендритов, поверхностно-активные элементы, газы, модифицирующие элементы, слабо растворимые примесные элементы. Их активность и интенсивность отвода теплоты кристаллизации определяют структуру отливок.

It is shown that at crystallization of alloys the sophisticated nanostructural processes have place. The nanocrystals of phases, their atoms, the centers of crystallization of dendrites, surface-active elements, gases, modifying elements, poorly soluble impurity elements generally participate in these processes. Their activity and intensity of abstraction of heat during crystallization define the structure of castings.

Ключевые слова. Расплав, нанокристалл, центр кристаллизации, дендрит, поверхностно-активные элементы, газы, модифицирующие элементы, силумин, кристаллизация.

Keywords. Melting, nanocrystal, center of crystallization, dendrite, surface-active elements, gases, modifying elements, silumin, crystallization.

Рассмотрим структурные процессы, происходящие при плавлении, обработке расплава модификаторами и кристаллизации. Литейные процессы происходят в сложных термодинамических системах, которые характеризуются числом фаз (Φ), числом компонентов (K), числом степеней свободы (C). При изобарном равновесии справедливо правило фаз [1]:

$$\Phi = K + 1 - C. \quad (1)$$

При постоянном давлении расплав является одной фазой. Принято считать, что она не имеет равновесной структуры, что отображается на диаграммах состояния белым полем. Согласно современным представлениям о расплавах, они состоят из атомов, которые периодически, по законам статистики (случайно) образуют очень нестабильные образования (кластеры). Считается, что продолжительность жизни кластеров составляет 10^{-7} – 10^{-8} с, а размер – 2–5 нм [2]. Данные рентгеноструктурного анализа расплавов свидетельствует о том, что их структура мало отличается от кристаллической. По измерению плотности и других свойств расплавов было установлено до 3–4 перестроек структуры металлических жидкостей в интервале температура ликвидуса – 0,9 температуры кипения [3]. Удельная теплота плавления металлов в среднем составляет 3% от их удельной теплоты атомизации [4]. Поэтому основным структурным элементом расплава является не атом, а нанокристалл. В отличие от кластера нанокристалл – равновесное структурное образование, поскольку расплав – равновесная термодинамическая система. Нанокристалл имеет удельную межфазную поверхностную энергию (σ). В термодинамической системе, состоящей в основном из нанокристаллов, давление не будет постоянным, так как определяется по уравнению Лапласа:

$$P_{\text{л}} = \frac{4\sigma}{d}, \quad (2)$$

где d – диаметр нанокристалла.

Уравнение (1) применимо только для макросистем, в которых лапласовским давлением можно пренебречь, поскольку у макрокристаллов величина d относительно велика. Для высокодисперсных систем, состоящих в основном из нанокристаллов, лапласовским давлением пренебречь нельзя. Поэтому правило фаз будет иметь вид:

$$\Phi = K + 2 - C. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что в расплаве, состоящем из нанокристаллов, кроме них, должна существовать еще одна фаза. Это бесструктурная зона, которая состоит в основном из атомов.

При плавлении атомизируется в среднем 3% ионов. При этом уменьшается концентрация свободных электронов. В результате макрокристаллы распадаются на нанокристаллы. Поэтому плавление можно представить как процесс распада макрокристаллов на нанокристаллы с частичной атомизацией ионов. Атомы ослабляют связь между нанокристаллами, снижают удельную межфазную поверхностную энергию между нанокристаллами и бесструктурной атомизированной зоной (атомным газом). Показано, что в жидких металлах удельная межфазная поверхностная энергия нанокристаллов в сотни раз меньше, чем аналогичная величина для макрокристаллов [5]. Поэтому лапласовское давление, действующее на нанокристаллы, относительно невелико, что делает их термодинамически устойчивыми в расплаве.

Макрокристаллы, как правило, являются дендритными образованиями (дендритами). Каждый дендрит состоит из центра кристаллизации (ЦК) и отростков (ветвей). ЦК имеет глобулярную форму и нанометровые размеры (десятки или сотни нанометров). Эффект металлургической наследственности свидетельствует о том, что после расплавления, до определенной температуры выше ликвидуса, ЦК не распадаются. Следовательно, ЦК состоят из скоагулированных, более мелких нанокристаллов. Установлено, что такой процесс может происходить без затрат энергии Гиббса, как и обратный процесс [6]. Присутствие поверхностей раздела в расплавах позволяет поверхностно-активным элементам (ПАЭ) влиять на процессы структурообразования, что подтверждается литейной практикой модифицирования. Адсорбция ПАЭ на ЦК в достаточных количествах приводит к распаду ЦК на нанокристаллы по эффекту Ребиндера. Процесс плавления можно представить следующей реакцией:



где $Q_{\text{п}}$ – теплота плавления.

Процесс распада ЦК посредством ПАЭ происходит по реакции:



Примером одного из наиболее активных ПАЭ является кислород. С повышением температуры расплава концентрация в нем растворенного кислорода увеличивается. Это, в свою очередь, приводит к повышению количества адсорбированного кислорода и последующему распаду ЦК на нанокристаллы. Растворенный кислород адсорбируется на этих нанокристаллах, препятствуя их коагуляции в ЦК. Поэтому при повышении температуры расплава количество в нем ЦК уменьшается. При снижении температуры расплава концентрация в нем кислорода уменьшается. Происходит его десорбция с поверхностей нанокристаллов, которые, сталкиваясь, начинают коагулировать в ЦК. Их количество будет определяться концентрацией ПАЭ в расплаве. Для ее существенного и быстрого снижения используют модифицирующие элементы (МЭ). Они связывают ПАЭ, чем существенно снижают их количество в адсорбированном состоянии. В результате интенсифицируется процесс коагуляции нанокристаллов в ЦК. Их концентрация значительно повышается, что приводит при затвердевании расплава к существенному увеличению числа макрокристаллов и измельчению структуры отливки. Примерами наиболее сильных МЭ служат активные раскислители, которые имеют высокое химическое сродство к кислороду. При добавлении МЭ к расплаву происходит следующая реакция:

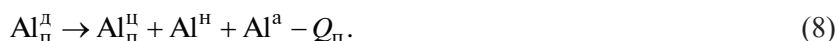


При отводе от расплава теплоты кристаллизации $Q_{\text{к}}$ происходит конденсация атомарного газа (атомов) с последующей металлизацией (ионизацией). В результате усиливается связь между нанокристаллами, которые начинают сначала присоединяться к ЦК, а затем к этим нанокристаллам присоединяются другие по дендритному механизму. В результате образуется дендрит. Его морфология (разветвленность) зависит от множества факторов. Основными из них являются скорость отвода $Q_{\text{к}}$, выделяющиеся газы и слабо растворимые в твердых фазах примесные элементы (СПЭ). Одним из наиболее влиятельных газов служит водород. Процесс кристаллизации расплава можно представить реакцией:



СПЭ и газы снижают степень разветвленности дендритов фаз. Для повышения модифицированности структуры отливки, кроме использования МЭ, необходимо производить дегазацию расплава, подвергать затвердевающий расплав вибрации или ультразвуковой обработке. Из (7) также следует, чтобы увеличить количество ЦК и степень разветвленности дендритов фаз, необходимо повысить интенсивность отвода теплоты кристаллизации расплава. Повышенная скорость затвердевания – универсальный и самый эффективный фактор модифицирования структуры отливки. В Институте технологии металлов НАН Беларуси разработан способ литья закалочным затвердеванием. Линейная скорость затвердевания этого метода на порядок выше, чем при литье в металлический кристаллизатор. Способ литья закалочным затвердеванием позволяет получать отливки диаметром 50 мм из эвтектического силумина с дисперсностью кремния 0,2–0,3 мкм [6].

Исходя из того что расплавы состоят из нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон, можно исследовать и понять процессы литья металлов и сплавов, например, доэвтектического силумина. Процессы его литья включают расплавление сплава, перегрев расплава, его охлаждение, модифицирование лигатурой, содержащей кристаллы интерметаллида TiAl_3 , кристаллизацию фаз. При плавлении доэвтектического силумина происходит распад первичных дендритов α -фазы (алюминия) $\text{Al}_{\text{п}}^{\text{д}}$ на их центры кристаллизации $\text{Al}_{\text{п}}^{\text{ц}}$, нанокристаллы $\text{Al}^{\text{н}}$ и атомы алюминия $\text{Al}^{\text{а}}$ по следующей реакции:



При перегреве расплава и его взаимодействии с воздушной атмосферой происходит следующая реакция [6]:



В результате образуются нанокристаллы оксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{н}}$ и растворенный водород $[\text{H}]$. Последний диффундирует в бесструктурные зоны расплава, а затем адсорбируется на центрах кристаллизации алюминиевых дендритов. Нанокристаллы $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{н}}$ коагулируют в более крупные образования, на которых также адсорбируется растворенный водород. При достижении определенной его концентрации $\text{Al}_{\text{п}}^{\text{ц}}$ распадаются по эффекту Ребиндера на m более мелких нанокристаллов по следующей реакции:



Известно, что с ростом перегрева силуминового расплава концентрация растворенного в нем водорода увеличивается. Между ним и адсорбированным водородом существует термодинамическое равновесие. Поэтому с возрастанием перегрева количество адсорбированного водорода будет увеличиваться, а концентрация $\text{Al}_{\text{п}}^{\text{ц}}$ – уменьшаться. В результате структура отливки доэвтектического силумина становится крупнокристаллической.

При охлаждении расплава силумина концентрация растворенного водорода снижается. Соответственно уменьшается концентрация адсорбированного водорода, который препятствует коагуляции нанокристаллов алюминия в ЦК. В результате активизируется процесс образования $\text{Al}_{\text{п}}^{\text{ц}}$ по следующей реакции:



При охлаждении расплава реакции дегазации и десорбции водорода протекают достаточно медленно. Наибольший эффект достигается при длительном выстаивании расплава силумина вблизи температуры ликвидуса. В реальных условиях литья охлаждение расплава происходит достаточно быстро. Поэтому существенно понизить концентрацию растворенного водорода до начала процесса затвердевания не удается. Не решает проблему применение рафинирующих флюсов и газов. Для модифицирования первичной микроструктуры отливок из доэвтектического силумина в расплаве в относительно небольших количествах добавляют лигатуру, содержащую кристаллы интерметаллида TiAl_3 . Его кристаллическая решетка и кристаллическая решетка алюминия не соответствуют принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского [6]. Поэтому кристаллы TiAl_3 не могут быть ЦК первичных дендритов алюминия. Действие интерметаллида сводится к активному поглощению растворенного водорода и заметному снижению его концентрации в расплаве [1]. Этот эффект усиливается в сочетании с рафинированием расплава флюсами и газами. В результате существенного снижения концентрации рас-

творенного водорода значительно усиливаются процессы коагуляции нанокристаллов алюминия в Al_{II}^n и их количество заметно возрастает. Известно, что кристаллы интерметаллида $TiAl_3$ имеют определенное время живучести. При его превышении они дезактивируются (насыщаются) водородом и эффективность процесса модифицирования снижается. При затвердевании расплава доэвтектического силумина, обработанного кристаллами интерметаллида $TiAl_3$, в течение времени их живучести первичная структура отливок становится модифицированной, мелкокристаллической. После рафинирующей и модифицирующей обработки расплава его первичная кристаллизация происходит по следующей реакции:



При добавлении в расплав доэвтектического силумина относительно большого количества модифицирующей лигатуры процесс снижения концентрации адсорбированного водорода значительно ускоряется. В результате существенно возрастает интенсивность коагуляции нанокристаллов алюминия. Это приводит к укрупнению Al_{II}^n и снижению их количества в расплаве. При его затвердевании структура отливок становится крупнокристаллической. Происходит так называемый процесс перемодифицирования.

Таким образом, при кристаллизации сплавов происходят сложные наноструктурные процессы, в которых участвуют нанокристаллы фаз, их атомы, ЦК, ПАЭ, газы, СПЭ и МЭ. Их активность и интенсивность отвода теплоты кристаллизации определяют структуру отливок.

Литература

1. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1968. 520 с.
2. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. М.: Металлургия, 1979. 192 с.
3. Филиппов Е. С. Строение, физика и химия металлургических расплавов. М.: Металлургия, 1995. 304 с.
4. Стеценко В. Ю. Металлические расплавы – наноструктурные системы // Литье и металлургия. 2014. № 1. С. 48–49.
5. Стеценко В. Ю. Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // Литье и металлургия. 2015. № 2. С. 33–35.
6. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.

References

1. Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A. *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 520 p.
2. Ershov G. S., Bychkov Yu. B. *Vysokoprochnye alyuminiyevye splavy na osnove vtorichnogo syr'ya* [High-strength aluminum alloys on the basis of secondary raw materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979. 192 p.
3. Filippov E. S. *Stroenie, fizika i himiya metallurgicheskikh rasplavov* [Structure, physics and chemistry of metallurgical fusions]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1995. 304 p.
4. Stetsenko V. Yu. Metallicheskie rasplavy – nanostrukturnye sistemy [Metal melts – nanostructured systems]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2014. no. 1, pp. 48–49.
5. Stetsenko V. Yu. Klasteri v zhidkih metallah – stabil'nye nanokristally [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015. no. 2, pp. 33–35.
6. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 192 p.