



УДК 669.154

Поступила 12.01.2018

АЛЮМИНИЕВАЯ БРОНЗА. НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ

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

Показано, что плавление и литье алюминиевой бронзы являются сложными физико-химическими процессами. В них главную роль играют центры кристаллизации дендритов α -фазы, нанокристаллы α -фазы, растворенные и адсорбированные кислород и водород. Роль модифицирующих кристаллов интерметаллида $ZrAl_3$ сводится к уменьшению концентрации растворенных кислорода и водорода и интенсификации процесса коагуляции нанокристаллов α -фазы в центры кристаллизации дендритов α -фазы.

Ключевые слова. *Алюминиевая бронза, плавка, литье, модифицирование, интерметаллид, нанокристаллы, центры кристаллизации, дендриты, адсорбированный кислород, адсорбированный водород.*

ALUMINIUM BRONZE. NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING AND MOULDING

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

It is shown that melting and molding of aluminum bronze are difficult physical and chemical processes. In them the major role is played by the centers of crystallization of dendrites of a α -phase, the α -phase nanocrystals dissolved and the adsorbed oxygen and hydrogen. The role of the modifying crystals of an intermetallid of $ZrAl_3$ is reduced to reduction of concentration of the dissolved oxygen and hydrogen and an intensification of process of coagulation of nanocrystals of a α -phase in the centers of crystallization of dendrites of a α -phase.

Keywords. *Aluminum bronze, melting, molding, modifying, интерметаллид, nanocrystals, the centers of crystallization, dendrites, the adsorbed oxygen, the adsorbed hydrogen.*

Среди безоловянных бронз наибольшее распространение получила алюминиевая бронза с содержанием алюминия 9–10%. Она обладает хорошими литейными и эксплуатационными свойствами и применяется в основном в качестве тяжелонагруженных шестерен и зубчатых колес. Основной недостаток алюминиевой бронзы – относительно невысокие механические свойства. Чтобы их повысить, используют процессы модифицирования микроструктуры отливок при их затвердевании. Для повышения механических свойств алюминиевой бронзы используют модифицирующую лигатуру, содержащую кристаллы интерметаллида $ZrAl_3$, которые наиболее эффективно измельчают дендриты α -фазы. Принято считать, что модифицирующие интерметаллиды $ZrAl_3$ в алюминиевой бронзе являются центрами кристаллизации (ЦК) дендритов α -фазы. Для этого необходимо, чтобы их кристаллические решетки соответствовали принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского. По уточненным данным, кристаллические решетки $ZrAl_3$ и α -фазы должны быть идентичны по структуре и отличаться по параметрам не более чем на 8% [1]. Кристаллы $ZrAl_3$ имеют тетрагональную решетку с параметрами $a = 0,401$ нм и $c = 1,732$ нм [2]. Кристаллы α -фазы алюминиевой бронзы имеют гранецентрированную кубическую решетку с параметром $a = 0,366$ нм [3]. Таким образом, кристаллические решетки модифицирующего интерметаллида $ZrAl_3$ и α -фазы алюминиевой бронзы не соответствуют принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Поэтому с точки зрения общепринятой (классической) теории модифицирования не ясен механизм воздействия кристаллов интерметаллида $ZrAl_3$ на структуру алюминиевой бронзы при ее затвердевании.

Теория модифицирования сплавов должна исходить из теории жидкого состояния. В настоящее время она слабо разработана и достаточно противоречива. Современные представления о металлической

жидкости основаны на том, что расплав – однофазная жидкость, состоящая из атомов. Кроме того, они по непонятному (случайному) механизму периодически и с очень высокой частотой 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 [4]. Такие крайне нестабильные структурные образования не могут быть центрами кристаллизации (ЦК) фаз. Поэтому классическая теория модифицирования опирается на теорию гетерогенного зародышеобразования, в которой в качестве ЦК выступают стабильные в расплаве интерметаллидные или неметаллические частицы. Но такие представления не могут объяснить механизм модифицирования кристаллами интерметаллида $ZrAl_3$ структуры алюминиевой бронзы при ее затвердевании.

Чтобы понять процессы, происходящие при затвердевании сплавов, необходимо знать, что происходило до их кристаллизации. Для этого предлагается считать расплав, состоящим в основном из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон [5]. 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.

2. Из результатов по центрифугированию жидких бинарных сплавов следует, что в расплаве существуют упорядоченные зоны (нанокристаллы) фаз с радиусом 2–5 нм [6].

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

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

5. Правило фаз с учетом лапласовского давления доказывает, что расплав металла должен состоять из двух равновесных фаз: нанокристаллов и разупорядоченных зон [5].

6. Термодинамика и кинетика формирования дендритов фаз при высоких скоростях затвердевания сплавов требуют, чтобы основными строительными структурными элементами процесса кристаллизации были не атомы, а нанокристаллы фаз.

7. 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) [4].

8. Высокая устойчивость нанокристаллов фаз в расплаве кинетически обеспечивается за счет относительно низких значений удельной межфазной поверхностной энергии. Ее значение для нанокристаллов Cu дисперсностью 3,0 нм составляет $0,67$ мДж·м⁻² [5].

9. Установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем только 3% ионов [6]. 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.

10. При плавлении металлов их коэффициенты диффузии (самодиффузии) скачкообразно увеличиваются в 1000–10 000 раз [6]. Соответственно во столько же раз возрастают потоки веществ. Это свидетельствует о том, что в расплавах происходит кооперативный, нанокристаллический перенос веществ, а основными структурными единицами являются не атомы, а нанокристаллы.

Исходя из того, что расплавы в основном состоят из нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон, можно исследовать и понять процессы плавки и литья алюминиевой бронзы. Ее плавка включает расплавление сплава и перегрев расплава, а литье – процессы модифицирования и кристаллизации дендритов α -фазы. При плавлении алюминиевой бронзы происходит распад дендритов α -фазы (α^L) на их центры кристаллизации (α^H), нанокристаллы (α^H), атомы меди (Cu^a) и алюминия (Al^a) по следующей реакции:



При перегреве расплава и его взаимодействии с парами воды ($H_2O(g)$) воздушной атмосферы происходит следующая реакция:



Растворенные водород и кислород диффундируют в бесструктурные зоны расплава, где адсорбируются в первую очередь на ЦК дендритов α -фазы. Это, по эффекту Ребиндера, способствует распаду α^H на m более мелких нанокристаллов по следующей реакции:



В результате концентрация α^H в расплаве уменьшается и структура отливок становится крупнокристаллической. Между растворенными и адсорбированными кислородом и водородом существует термодинамическое равновесие. При снижении концентраций растворенных кислорода и водорода уменьшаются их адсорбированные концентрации. Этому способствует обработка расплава алюминиевой бронзы лигатурой, содержащей интерметаллиды $ZrAl_3$. Их действие сводится к поглощению растворенного водорода и уменьшению его концентрации в расплаве. Соответственно снижается концентрация адсорбированного водорода. Но основная роль кристаллов $ZrAl_3$ – активно взаимодействовать с растворенным кислородом по реакции:



В результате в расплаве значительно снижается концентрация растворенного кислорода, что приводит к существенному уменьшению концентрации адсорбированного кислорода. Способность кристаллов $ZrAl_3$ активно поглощать растворенный водород и раскислять расплав алюминиевой бронзы активизирует процесс коагуляции α^H в α^H по следующей реакции:



В результате концентрация α^H возрастает и структура отливок становится мелкокристаллической. После модифицирующей обработки расплава алюминиевой бронзы кристаллизация дендритов α -фазы происходит по следующей реакции:



Снижение концентрации водорода также способствует разветвлению дендритов α -фазы и уменьшению расстояния между осями второго порядка [1].

При добавлении в расплав алюминиевой бронзы относительно большого количества модификатора процесс снижения концентрации адсорбированных водорода и кислорода значительно ускоряется. В результате существенно возрастает интенсивность коагуляции нанокристаллов α -фазы. Это приводит к укрупнению ЦК α -фазы и снижению их концентрации в расплаве. При его затвердевании структура отливок становится крупнокристаллической. Происходит так называемый процесс перемодифицирования.

Таким образом, плавка и литье алюминиевой бронзы являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами, в которых определяющую роль играют центры кристаллизации дендритов α -фазы, ее нанокристаллы, растворенные и адсорбированные кислород и водород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стеценко В. Ю. Определение механизмов литья алюминий-кремниевых сплавов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой // Литье и металлургия. 2013. № 2. С. 22–29.
2. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979.
3. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справ. М.: Наука, 1979.
4. Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ваголин Н. А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
5. Стеценко В. Ю. Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // Литье и металлургия. 2015. № 2. С. 33–35.
6. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978.

REFERENCES

1. Stetsenko V. Yu. Opredelenie mekhanizmov litya alyuminievo-kremnievyh splavov s vysokodispersnoj i invertirovannoj mikrostrukturoj [Definition of mechanisms of molding of aluminum-silicon alloys with the high-disperse and inverted microstructure]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2013, no. 2, pp. 22–29.
2. Mondolfo L. F. *Struktura i svojstva alyuminievyh splavov* [Structure and properties of aluminum alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979.
3. Dvojnye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi. *Spravochnik* [Double and multicomponent systems on the basis of copper. Reference book]. Moscow, Nauka Publ., 1979.

4. Brodova I. G., Popel P. S., Barbin N. M., Vatolin N. A. *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv alyuminiyevykh splavov* [Initial fusions as basis of formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005.

5. Stetsenko V. Yu. *Klasteri v zhidkikh metallah – stabilnye nanokristally* [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 2, pp. 33–35.

6. Ershov G. S., Chernyakov V. A. *Stroenie i svoystva zhidkikh i tverdykh metallov* [Structure and properties of liquid and solid metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978.

14 международная специализированная
ВЫСТАВКА 22-24
мая
ЛИТЬЕ 2018



КЛЮЧЕВОЕ СОБЫТИЕ ВЫСТАВКИ

○ XIV Международная конференция «Литье. Metallurgiya 2018»

Организаторы:



Запорожская торгово-промышленная палата



Ассоциация литейщиков Украины



Национальная металлургическая академия Украины



Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины



Национальный университет «Харьковский политехнический институт»

КОСАК
ПАЛАЦ



www.expo.zp.ua

Запорожье

УКРАИНА



Контакты Запорожская торгово-промышленная палата | тел.: +38 (061) 213-50-26 | expo2@cci.zp.ua