



УДК 621.74.02: 669.71
DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-28-31

Поступила 15.03.2019
Received 15.03.2019

НАУЧНАЯ ПРОБЛЕМА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ α -ФАЗЫ ОТЛИВОК ИЗ СИЛУМИНА. ПУТИ РЕШЕНИЯ

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

Показано, что интерметаллиды модифицирующих лигатур не являются центрами кристаллизации первичных кристаллов α -фазы. Основным демодификатором служит водород, растворенный в жидком силумине. Для решения проблемы модифицирования первичных кристаллов α -фазы в отливках из силуминов необходимо принять, что центрами кристаллизации первичных кристаллов α -фазы являются кристаллические образования, состоящие из нанокристаллов α -фазы, а роль модифицирующих интерметаллидов модификаторов сводится к активному поглощению растворенного водорода.

Ключевые слова. Модифицирование, центры кристаллизации, первичные кристаллы, силумин, интерметаллиды, нанокристаллы, растворенный водород.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Научная проблема модифицирования первичных кристаллов α -фазы отливок из силумина. Пути решения / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2019. № 2. С. 28–31. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-28-31.

SCIENTIFIC PROBLEM OF MODIFYING OF PRIMARY CRYSTALS OF A α -PHASE OF SILUMIN CASTINGS. SOLUTIONS

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: lms@itm.by

It is shown that intermetallic metals of the modifying ligatures are not the crystallization centers of primary crystals of a α -phase. As the main demodifier serves hydrogen dissolved in liquid silumin. For a solution of the problem of modifying of primary crystals of a α -phase in castings from silumins it is necessary to accept a presumption that crystallization centers of primary crystals of a α -phase are the crystalline developments consisting of α -phase nanocrystals, and the role of the modifying intermetallic metals of modifiers comes down to the active absorption of the dissolved hydrogen.

Keywords. Modifying, crystallization centers, primary crystals, silumin, intermetallic metals, nanocrystals, the dissolved hydrogen.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Scientific problem of modifying of primary crystals a α -phase of silumin castings. Solutions. *Foundry production and metallurgy*, 2019, no. 2, pp. 28–31. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-28-31.

Для модифицирования первичных кристаллов α -фазы отливок из силумина в основном используют лигатуры на основе алюминия, содержащие титан, цирконий и бор. Принято считать, что они образуют интерметаллиды, которые являются центрами кристаллизации (ЦК) α -фазы. Взаимодействуя с атмосферными водяными парами, жидкий силумин активно их поглощает. В результате силуминовый расплав насыщается растворенным водородом. Принято считать, что он не влияет на процесс формирования первичных кристаллов α -фазы. Чтобы модифицирующие интерметаллиды были ЦК первичных кристаллов α -фазы, их кристаллические решетки должны соответствовать принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Для этого кристаллические решетки этих интерметаллидов и α -фазы должны быть однотипными, а периоды – отличаться не более чем на 8% [1]. Исходя из принципа структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского, определяем зародышеобразующие возможности интерметаллидов, которые могут существовать в силуминовом расплаве при его обработке модифицирующими лигатурами, содержащими титан, цирконий и бор. Параметры кристаллических решеток модифицирующих интерметаллидов приведены в таблице [2, 3].

Таблица

Фаза	Кристаллическая решетка	Периоды решетки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
α-фаза	Кубическая	0,405	–	–
TiAl ₃	Тетрагональная	0,384	–	0,858
ZrAl ₃	Тетрагональная	0,401	–	1,729
AlB ₂	Гексагональная	0,300	–	0,325
TiB ₂	Гексагональная	0,302	–	0,322
ZrB ₂	Гексагональная	0,315	–	0,353
TiSi ₂	Ромбическая	0,825	0,478	0,854
ZrSi ₂	Ромбическая	0,372	1,476	0,362
B ₃ Si	Тетрагональная	0,446	–	1,107

Из таблицы следует, что модифицирующие интерметаллиды по отношению к α-фазе не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Следовательно, эти интерметаллиды (см. таблицу) не могут быть ЦК первичных кристаллов α-фазы в отливках из силуминов. Кроме того, общепринятый зародышеобразующий механизм в отношении интерметаллидов не может объяснить явление перемодифицирования и повышение эффективности модифицирования первичных кристаллов α-фазы при увеличении дисперсности фаз модифицирующих лигатур [4].

Установлено, что обработка расплава доэвтектического силумина электрическим током приводит к дегазации по водороду и модифицированию структуры отливок [5]. Это говорит о том, что растворенный в силуминовом расплаве водород оказывает непосредственное влияние на процесс модифицирования α-фазы.

Все эти трудности создают научную проблему модифицирования первичных кристаллов α-фазы в отливках из силумина. Для ее решения необходимо считать [6]:

- расплав силумина состоит в основном из термодинамически стабильных нанокристаллов α- и β-фазы, имеющих межфазные поверхности;
- все элементы дендритных кристаллов, в том числе ЦК, состоят из нанокристаллов;
- растворенный водород оказывает непосредственное влияние на процесс кристаллизации силуминового расплава.

В пользу таких представлений о структуре жидкого силумина и его кристаллизации свидетельствуют следующие аргументы:

- процессы адсорбции, связанные с газонасыщением расплава, его дегазацией и действием поверхностно-активных элементов (ПАЭ), требуют стабильных межфазных границ раздела;
- для обеспечения принципа структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского необходимо, чтобы при кристаллизации расплава в нем существовали ЦК, состоящие из нанокристаллов фаз;
- термодинамика и кинетика формирования дендритов α-фазы при высоких скоростях затвердевания доэвтектического силумина требуют, чтобы основными строительными элементами процесса кристаллизации были не атомы, а нанокристаллы α-фазы.

Исходя из этого, можно понять и объяснить процессы кристаллизации и модифицирования первичных кристаллов α-фазы доэвтектического силумина. При его плавлении происходит распад первичных дендритов α-фазы (Al_п^д) на их центры кристаллизации (Al_п^ц) и нанокристаллы α-фазы (Al^н) по реакции:



При перегреве расплава и его взаимодействии с парами воды атмосферы воздуха происходит следующая реакция:



Молекулы водорода, адсорбируясь на поверхности расплава, расщепляются на атомы, которые диффундируют в расплав. Алюминий образует гидриды с водородом, поэтому атомарный водород будет в первую очередь адсорбироваться на Al_п^ц. При достижении определенной концентрации адсорбированного водорода Al_п^ц распадается на нанокристаллы α-фазы. С повышением перегрева силуминового расплава количество растворенного водорода будет увеличиваться, а концентрация Al_п^ц – уменьшаться. В результате структура затвердевшего доэвтектического силумина становится крупнокристаллической, немодифицированной.

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



Соответственно будет уменьшаться концентрация адсорбированного водорода, который препятствует коагуляции нанокристаллов α -фазы в ЦК. В результате активизируется процесс образования Al_n^{II} и структура отливок доэвтектического силумина становится мелкокристаллической. При этом реакции дегазации и адсорбции водорода протекают достаточно медленно. Наибольший эффект достигается при длительном выстаивании расплава силумина вблизи температуры ликвидус. В реальных условиях литья охлаждение силуминового расплава происходит достаточно быстро. Поэтому существенно уменьшить 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 α -фазы доэвтектического силумина. Поэтому для модифицирования его первичной структуры в перегретый до определенной температуры расплав добавляют лигатуры Al–Ti, Al–Zr, Al–Ti–B, в которых содержатся интерметаллиды: TiAl_3 , ZrAl_3 , TiB_2 . Их модифицирующее действие объясняется большей способностью поглощать растворенный водород. Известно, что Ti, Zr и B являются эффективными гидридообразующими элементами.

Газопоглощающая эффективность модифицирующих интерметаллидов будет пропорциональна их дисперсности, т. е. модифицированности. Интерметаллиды TiB_2 более дисперсны, чем TiAl_3 , поэтому модифицирующая лигатура Al–Ti–B более эффективна, чем Al–Ti [4]. Таким образом, модифицирующее действие интерметаллидов TiAl_3 , ZrAl_3 , TiB_2 сводится к наиболее сильному поглощению растворенного водорода и снижению его концентрации в расплаве силумина. В результате усиливаются процессы коагуляции нанокристаллов α -фазы в Al_n^{II} и их концентрация возрастает.

Известно, что кристаллы модифицирующих интерметаллидов имеют определенное время живучести. При его превышении они дезактивируются (насыщаются) водородом и эффективность процесса модифицирования первичных кристаллов α -фазы существенно снижается. При затвердевании расплава доэвтектического силумина, обработанного интерметаллидами TiAl_3 , ZrAl_3 , TiB_2 в течение времени их живучести, первичная структура отливок становится мелкокристаллической. После модифицирующей обработки жидкого силумина доэвтектического состава его первичная кристаллизация происходит по реакции:



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

Выводы

- При затвердевании модифицированных расплавов из силумина центрами кристаллизации первичных кристаллов α -фазы являются не интерметаллиды, а кристаллические образования, состоящие из нанокристаллов α -фазы.
- Водород, растворенный в жидком силумине, способствует распаду и препятствует образованию центров кристаллизации первичных кристаллов α -фазы.
- Роль модификаторов α -фазы (интерметаллидов) сводится к активному поглощению растворенного в расплаве водорода, который действует как демодификатор первичных кристаллов α -фазы в отливках из силумина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уманский Я. С., Финкельштейн М. Е., Блантер М. Е. и др. Физическое металловедение. М.: Металлургиздат, 1955. 721 с.
2. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1985. 928 с.
3. Самсонов В. Г., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
4. Никитин В. И., Никитин К. В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005. 476 с.

5. **Килин А. Б.** Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2002. № 8. С. 21–22.
6. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.

REFERENCES

1. **Umanskij Ya. S., Finkel'shtejn M. E., Blanter M. E.** i dr. *Fizicheskoe metallovedenie* [Physical metallurgical science]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1955. 721 p.
2. *Spravochnik himika* [Reference book by the chemist]. Vol. 1. Leningrad, Himiya Publ., 1985, 928 p.
3. **Samsonov V. G., Vinnickij I. M.** *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory connections]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 560 p.
4. **Nikitin V. I., Nikitin K. V.** *Nasledstvennost' v lityh splavah* [Heredity in cast alloys]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2005. 476 p.
5. **Kilin A. B.** Vliyanie ehlektricheskogo toka na degazaciyu i modifitsirovanie alyuminiyevykh splavov [Influence of electric current on decontamination and modifying of aluminum alloys]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2002, no. 8, pp. 21–22.
6. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** *Modifitsirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 192 p.