



УДК 621.745.55: 669.71
DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-36-38

Поступила 15.03.2019
Received 15.03.2019

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

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

Показано, что фосфор, содержащийся в расплаве силумина в количестве 0,01–0,04%, находится в растворенном виде. Для решения проблемы модифицирования первичных кристаллов β -фазы в отливках из силумина необходимо принять, что адсорбированный расплавом кислород способствует распаду и препятствует образованию центров кристаллизации первичных кристаллов β -фазы. Роль фосфора сводится к уменьшению концентрации адсорбированного кислорода, который действует как демодификатор первичной микроструктуры отливок.

Ключевые слова. Модифицирование, силумин, нанокристаллы, центры кристаллизации, адсорбированный кислород, первичные кристаллы.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Научная проблема модифицирования первичных кристаллов β -фазы отливок из силумина. Пути решения / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2019. № 2. С. 36–38. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-36-38.

SCIENTIFIC PROBLEM OF MODIFYING OF PRIMARY CRYSTALS OF A β -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 the phosphorus which is contained in a silumin melt in number of 0,01–0,04% exists in the dissolved form. For a solution of the problem of modifying of primary crystals of a β -phase in silumin castings it is necessary to accept a presumption that the oxygen adsorbed by a melt promotes decay and hinders the formation of crystallization centers of primary crystals of a β -phase. The role of phosphorus comes down to reduction of concentration of the adsorbed oxygen which works as the demodifier of primary microstructure of castings.

Keywords. Modifying, silumin, nanocrystals, crystallization centers, the adsorbed oxygen, primary crystals.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Scientific problem of modifying of primary crystals a β -phase of silumin castings. Solutions. *Foundry production and metallurgy*, 2019, no. 2, pp. 36–38. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-36-38.

При модифицировании первичных кристаллов β -фазы в отливках из заэвтектического силумина в основном используют лигатуру Al–Cu–P. При этом оптимальная концентрация фосфора составляет 0,01–0,04% [1]. Принято считать, что в жидком силумине фосфор образует фосфид алюминия AlP, который является центром кристаллизации (ЦК) первичных кристаллов β -фазы. Атмосферный кислород, адсорбируясь поверхностью силуминового расплава, распадается на атомарный кислород. Принято считать, что он не влияет на кристаллизацию первичных кристаллов β -фазы. Атомные радиусы алюминия, кремния и фосфора составляют соответственно 0,143, 0,117 и 0,110 нм, а их ионные радиусы – 0,057, 0,039 и 0,035 нм [2]. Поэтому фосфор будет растворяться в алюминии, а значит, и в расплаве силумина. При этом возможна следующая реакция:



Энергия Гиббса G_T реакции (1) в зависимости от температуры T и термодинамической активности растворенного фосфора a_P определяется по уравнению [3]:

$$G_T = G_T^0 + RT \ln \frac{1}{a_P}, \quad (2)$$

где G_T^0 – стандартная энергия Гиббса реакции (1), которая определяется известным уравнением:

$$G_T^0 = G_T^0(\text{AlP}) - G_T^0(\text{Al}) - G_T^0(\text{P}), \quad (3)$$

где $G_T^0(\text{AlP})$, $G_T^0(\text{Al})$ и $G_T^0(\text{P})$ – стандартные энергии Гиббса для AlP, Al и P. При 1000 К $G_T^0(\text{AlP})$, $G_T^0(\text{Al})$ и $G_T^0(\text{P})$ составляют соответственно -212 , -28 и -41 кДж/моль [4]. Тогда $G_T^0 = -143$ кДж/моль. Оптимальная концентрация фосфора x_P в силумине очень мала ($0,01-0,04\%$), поэтому можно считать раствор идеальным. Тогда $a_P = x_P$ и уравнение (2) с учетом значения G_T^0 при 1000 К будет иметь вид:

$$G_T = -143 + RT \ln \frac{1}{x_P}. \quad (4)$$

Принимая $x_P = 0,0004$ и $R = 8,314$ Дж/(моль·К), получаем $G_T = 2$ кДж/моль, т. е. $G_T > 0$. Поскольку оптимальное значение $x_P = 0,0001-0,0004$, то, согласно формуле (4), имеем $G_T > 0$. Это означает, что при модифицирующей обработке расплава заэвтектического силумина лигатурой Al–Cu–P не происходит образование AlP, а только его распад. Поэтому фосфор будет находиться только в растворе. Поскольку фосфор не растворим в β -фазе, то это дополнительно создает большие трудности в понимании механизма первичной кристаллизации заэвтектического силумина и научную проблему модифицирования первичных кристаллов β -фазы в отливках из силумина. Для ее решения необходимо считать [5]:

- расплав силумина состоит в основном из термодинамически стабильных нанокристаллов α - и β -фазы, имеющих межфазные поверхности;
- все элементы кристаллов, в том числе ЦК, состоят из нанокристаллов;
- атмосферный кислород, распадаясь на поверхности силуминового расплава на атомарный кислород, непосредственно влияет на процесс кристаллизации первичных кристаллов β -фазы при затвердевании силумина.

Исходя из этих положений, можно понять процессы кристаллизации и модифицирования первичных кристаллов β -фазы ($\text{Si}_{\text{II}}^{\text{K}}$). При плавлении заэвтектического силумина они распадаются на ЦК ($\text{Si}_{\text{II}}^{\text{II}}$) и нанокристаллы (Si^{H}) по реакции:



По аналогичной реакции распадаются кристаллы α -фазы.

Рассмотрим термодинамику процесса адсорбции атмосферного молекулярного кислорода нанокристаллами α - и β -фазы. За термодинамический критерий возьмем энтальпию, поскольку она мало зависит от температуры и в основном определяет энергию Гиббса [4]. Адсорбция молекулярного кислорода на нанокристаллах α -фазы будет осуществляться по следующей реакции:



где $\{\text{O}\}_A$ – адсорбированный кислород на нанокристаллах α -фазы. Для определения энтальпии ΔH_6 реакции (6) представим ее в виде суммы реакций:



Энтальпия реакции (7) $\Delta H_7 = 495$ кДж/моль [2]. Энтальпия реакции (8) $\Delta H_8 = -1676$ кДж/моль [6]. Тогда $\Delta H_6 = \Delta H_7 + \Delta H_8 = -1181$ кДж/моль. Адсорбция молекулярного кислорода на нанокристаллах β -фазы будет осуществляться по следующей реакции:



где $\{\text{O}\}_K$ – адсорбированный кислород на нанокристаллах β -фазы. Для определения энтальпии ΔH_9 реакции (9) представим ее в виде суммы реакции (7) и реакции:



Энтальпия реакции (10) $\Delta H_{10} = -1760$ кДж/моль [6]. Тогда $\Delta H_9 = \Delta H_7 + \Delta H_{10} = -1265$ кДж/моль. Поскольку $\Delta H_9 < \Delta H_6$, то адсорбция атомарного кислорода будет преимущественно осуществляться на нанокристаллах β -фазы. Энтальпия адсорбции атомарного кислорода на Si^{H} меньше, чем энтальпия образования SiO_2 [7]. Поэтому на нанокристаллах β -фазы стабильно будет существовать только адсорбированный кислород.

При определенной концентрации адсорбированного кислорода $\text{Si}_{\text{II}}^{\text{II}}$ распадаются на Si^{H} по эффекту Ребиндера. В результате концентрация $\text{Si}_{\text{II}}^{\text{II}}$ в расплаве уменьшается и первичная микроструктура отли-

вок заэвтектического силумина становится крупнокристаллической. Адсорбированный на Si^{H} атомарный кислород препятствует их коагуляции в $\text{Si}_{\text{II}}^{\text{II}}$, что снижает их концентрацию в расплаве и приводит к формированию немодифицированных первичных кристаллов β -фазы. Фосфор с кислородом при температуре 1000 К образует газообразный оксид P_4O_{10} . Его энергия Гиббса ниже, чем Al_2O_3 [7]. Кроме того, газообразный P_4O_{10} легко отводится от зоны реакции. Поэтому термодинамически и кинетически растворенный фосфор будет наиболее эффективно снижать в расплаве силумина содержание адсорбированного кислорода. Это способствует процессу коагуляции нанокристаллов β -фазы в ЦК. В результате концентрация $\text{Si}_{\text{II}}^{\text{II}}$ увеличивается и при затвердевании первичная микроструктура заэвтектического силумина становится модифицированной. Кристаллизация первичных кристаллов β -фазы происходит согласно реакции:



При добавлении в жидкий заэвтектический силумин относительно большого количества модифицирующей лигатуры процесс снижения концентрации адсорбированного кислорода значительно ускоряется. В результате существенно возрастает интенсивность коагуляции нанокристаллов кремния. Это приводит к укрупнению $\text{Si}_{\text{II}}^{\text{II}}$ и снижению их концентрации в силуминовом расплаве. При его затвердевании первичная микроструктура отливок становится немодифицированной. Происходит так называемый процесс перемодифицирования.

Выводы

- Атмосферный кислород распадается на поверхности силуминового расплава на атомарный кислород, который преимущественно адсорбируется нанокристаллами β -фазы.
- Адсорбированный кислород способствует распаду и препятствует образованию центров кристаллизации первичных кристаллов β -фазы.
- Роль фосфора, растворенного в жидком силумине, сводится к уменьшению концентрации адсорбированного кислорода, который действует как демодификатор первичных кристаллов β -фазы в отливках из заэвтектического силумина.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фоченков Б. А., Рябов В. И.** Заэвтектические силумины для поршней ДВС // Автомобильная промышленность. 2002. № 10. С. 29–31.
2. **Свойства элементов.** Ч. 1. Физические свойства: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
3. **Морачевский А. Г., Сладков И. Б.** Термодинамические расчеты в металлургии: справ. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
4. **Кубашевский О., Олкок К. Б.** Металлургическая термохимия / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
5. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.
6. **Константы взаимодействия металлов с газами:** справ. / Под ред. Б. А. Колачева, Ю. В. Левинского. М.: Металлургия, 1987. 368 с.
7. **Физико-химические свойства окислов:** справ. / Под. ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 472 с.

REFERENCES

1. **Fochenkov B. A., Ryabov V. I.** Zaevtekticheskie siluminy dlya porshnej DVS [Zaevtektichesky alpaxes for DVS pistons]. *Avtomobil'naya promyshlennost' = Automotive Industry*, 2002, no. 10, pp. 29–31.
2. **Svoystva ehlementov. Fizicheskie svoystva: spravochnik** [Properties of elements. Physical properties: reference]. P. 1. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 600 p.
3. **Morachevskij A. G., Sladkov I. B.** *Termodinamicheskie raschety v metallurgii: spravochnik* [Thermodynamic calculations in metallurgy: reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 136 p.
4. **Kubashevskij O., Olkokk K. B.** *Metallurgicheskaya termohimiya* [Metallurgical thermochemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 392 p.
5. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 192 p.
6. **Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami: spravochnik** [Constants of interaction of metals with gases: reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 368 p.
7. **Fiziko-himicheskie svoystva okislov: spravochnik** [Physical and chemical properties of oxides: reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 472 p.