

УДК 621.74:669.715

В. Ю. СТЕЦЕНКО, канд. техн. наук (ИТМ НАН Беларуси)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Наиболее сильным модифицирующим элементом первичных кристаллов кремния заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов является фосфор. Для измельчения зерен (дендритов) α -фазы (Al) и β -фазы (Si) доэвтектических и эвтектических силуминов в основном применяют Ti, Zr, B, Na, Sr, Sb [1–3]. При их взаимодействии с алюминиево-кремниевым расплавом образуются следующие возможные тугоплавкие соединения с известными параметрами кристаллических решеток, которые необходимо сравнить с аналогичными для Al и Si (табл. 1).

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток тугоплавких соединений [1, 2]

| Фаза | Элементарная ячейка | Тип структуры | Пространственная группа | Параметры ячейки, нм | | |
|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|----------|----------|
| | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Si | Кубическая | Алмаз | <i>Fd3m</i> | 0,543 | – | – |
| Al | Кубическая | Cu | <i>Fm3m</i> | 0,405 | – | – |
| TiAl ₃ | Тетрагональная | TiAl ₃ | <i>I4/mmm</i> | 0,384 | – | 0,858 |
| ZrAl ₃ | Тетрагональная | ZrAl ₃ | <i>I4/mmm</i> | 0,401 | – | 1,729 |
| AlB ₂ | Гексагональная | AlB ₂ | <i>P6/mmm</i> | 0,300 | – | 0,325 |
| TiB ₂ | Гексагональная | AlB ₂ | <i>P6/mmm</i> | 0,302 | – | 0,322 |
| ZrB ₂ | Гексагональная | – | – | 0,315 | – | 0,353 |
| AlSb | Кубическая | ZnS | <i>F43m</i> | 0,610 | – | – |
| TiSi ₂ | Ромбическая | TiSi ₂ | <i>Fddd</i> | 0,825 | 0,478 | 0,854 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------|----------------|-------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| ZrSi ₂ | Ромбическая | ZrSi ₂ | <i>Cmcm</i> | 0,372 | 1,476 | 0,362 |
| NaSi ₂ | Тетрагональная | — | — | 0,498 | — | 1,670 |
| NaAlSi ₄ | Кубическая | — | <i>P2₁3</i> | 0,738 | — | — |
| SrSi ₂ | Кубическая | SrSi ₂ | <i>P4₁32</i> | 0,654 | — | — |
| SrAl ₄ | Тетрагональная | BaAl ₄ | <i>I4/mmm</i> | 0,446 | — | 1,107 |
| B ₃ Si | Тетрагональная | — | — | 0,446 | — | 1,107 |
| AlP | Кубическая | ZnS | <i>F$\bar{4}3m$</i> | 0,542 | — | — |

Из анализа данных таблицы следует, что ни одно из тугоплавких соединений Ti, Zr, B, Na, Sr, Sb и P с алюминием и кремнием по параметрам кристаллических решеток не соответствует принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского по отношению к аналогичным параметрам α -фазы и β -фазы алюминиево-кремниевых сплавов. Поэтому данные модифицирующие элементы не могут быть зародышами при затвердевании доэвтектических, эвтектических и заэвтектических силуминов. Ti, Zr, B, Na, Sr образуют с кремнием тугоплавкие соединения, которые могут блокировать рост зародышей β -фазы. Тогда в соответствии с классической теорией модифицирования это должно приводить к измельчению кремния. Именно эти доводы приводят для объяснения измельчения эвтектики в силуминах. В свете общепринятых представлений о процессах модифицирования неясно, почему Ti, Zr, B, Na, Sr измельчают только эвтектический кремний, а на первичный оказывают слабое влияние. С позиции классической теории модифицирования неясны принципы действия таких активных модификаторов заэвтектического силумина, как сера, селен, мышьяк и бериллий, поскольку эти элементы не образуют с кремнием высокотемпературных соединений [3]. Поэтому механизмы действия модификаторов силуминов в настоящее время являются спорными.

Методом термодинамического анализа было установлено, что центрами гетерогенного зародышеобразования при затвердевании металлов являются их собственные нанокристаллы, состоящие из

более мелких нанокристаллов, которые относительно длительное время стабильно могут существовать в расплаве выше температуры ликвидуса [4]. Поэтому эффективность модифицирования заэвтектических силуминов следует рассматривать с точки зрения взаимодействия модификаторов с элементом, который наиболее активно адсорбируется на нанокристаллах кремния. Из всех присутствующих в жидком силумине элементов наиболее активным ПАЭ по отношению к межфазной границе «кристалл кремния – расплав» является кислород [5, 6]. К сожалению, в литературе не достаточно сведений о термодинамике его растворимости в алюминиевых расплавах. Отмечается, что реальное содержание кислорода в алюминиевых сплавах может составлять $(2,5-5) \cdot 10^{-3} \%$ [7]. Кислород и водород могут попадать в расплав силумина по следующей реакции:



Затем они диффундируют в жидкий металл. При достижении последним определенной (равновесной) концентрации $[\text{O}]_p$ происходит следующая реакция:



При $[\text{O}] < [\text{O}]_p$ кислород находится в растворе.

Установлено, что при 700 °С увеличение в жидком алюминии концентрации кремния с 1 до 11 % приводит к возрастанию в расплаве содержания Al_2O_3 с 0,0012 до 0,023 %. При этом концентрация водорода повышается с 1,2 до 1,48 $\text{см}^3/100 \text{ г}$ [8]. Отсюда следует, что кремний в жидком силумине в основном увеличивает в нем содержание кислорода, особенно в сплавах эвтектического и заэвтектического состава. В них часть кремния находится в виде ультрадисперсных, коллоидных частиц (наночастиц) [9]. Они легко адсорбируют атомарный кислород, сдвигая равновесие реакции (2) вправо. Следует полагать, что основное поступление в расплав атомарного кислорода происходит по следующей реакции:



Уравнение (1) определяет в расплаве концентрацию водорода, уравнения (2) и (3) – содержания Al_2O_3 и кислорода. В жидком заэвтектическом алюминиево-кремниевом сплаве находится повышенное количество наночастиц кремния, поэтому концентрация адсорбированного кислорода относительно велика. Блокируя наночастицы кремния, при затвердевании расплава атомарный кислород препятствует их коагуляции и образованию зародышей кристаллов (дендритов) первичного кремния. Это уменьшает их количество и приводит к получению в отливке заэвтектического силумина крупной кристаллической структуры. Для ее измельчения необходимо разблокировать в расплаве от адсорбированного кислорода наночастицы кремния. Это повысит количество центров кристаллизации и диспергирует кристаллы первичного кремния. Чтобы этот механизм модифицирования работал, необходим модификатор, который позволил бы эффективно связывать и удалять с поверхности наночастиц кремния адсорбированный кислород по реакции



где $[O]_{\text{адс}}$ – адсорбированный кислород; M – модификатор, MO – оксид модификатора.

Константа равновесия K_p реакции (4) определяется следующим уравнением:

$$K_p = \frac{a_{MO}}{[O]_{\text{адс}} a_M}, \quad (5)$$

где a_M и a_{MO} – термодинамические активности модификатора и его оксида в расплаве силумина.

Исходя из вышеизложенного механизма модифицирования первичного кремния и уравнений реакции (4) и (5), можно сформулировать следующие требования к эффективному модификатору заэвтектического силумина.

1. Модификатор при температурах модифицирования и затвердевания расплава не должен образовывать соединений с кремнием.

2. Оксид модификатора должен легко удаляться от межфазной границы нанокристаллов кремния.

3. Модификатор должен иметь относительно высокое химическое сродство к кислороду.

4. Оксид модификатора должен иметь максимальную термодинамическую активность в расплаве.

5. Модификатор должен хорошо растворяться в жидком силумине.

6. Модификатор должен препятствовать насыщению кислородом жидкого металла до его полного затвердевания.

Фосфор с кремнием не образует никаких тугоплавких соединений [10]. Продуктами модифицирования силумина фосфорсодержащей лигатурой являются газообразные P_2O_5 и P_4O_{10} , которые легко удаляются от межфазной границы нанокристаллов кремния. Стандартные свободные энергии образования (ΔG°) P_2O_5 и P_4O_{10} при 1100 К составляют соответственно 1625 и 2017 кДж/моль [5, 6]. Оксиды фосфора не растворяются в расплаве силумина, поэтому имеют в нем максимальную термодинамическую активность. Поскольку из всех известных оксидов P_4O_{10} имеет минимальное значение ΔG° , то фосфор является самым активным раскислителем силуминов [5, 6]. Но он слабо растворим в жидком алюминии, поэтому имеет в нем относительно большую термодинамическую активность [11]. Для повышения растворимости фосфора его вводят в расплав в виде соединения Cu_3P . Фосфористая медь способствует более длительному сохранению фосфора в жидком металле, что препятствует его насыщению кислородом. Таким образом, Cu_3P наиболее полно удовлетворяет всем основным требованиям, предъявляемым к эффективному модификатору заэвтектического алюминиево-кремниевое сплава. Аналогично фосфору действует мышьяк, но он является менее эффективным раскислителем силумина, поскольку $\Delta G^\circ As_2O_3$ при 1100 К составляет 780 кДж/моль [5].

Сера с кремнием не образует никаких тугоплавких соединений [10]. Продуктом модифицирования силумина серой является газообразный SO_2 , который легко удаляется от межфазной границы нанокристаллов кремния. $\Delta G^\circ SO_2$ при 1100 К составляет 567 кДж/моль [5]. Сернистый газ не растворяется в алюминиево-кремниевом сплаве, поэтому его термодинамическая активность максимальна. Сера хорошо растворима в жидком алюминии, поэто-

му ее термодинамическая активность в нем минимальна [11]. По этой же причине сера дольше сохраняется в расплаве силумина и препятствует его насыщению кислородом. Селен действует аналогично сере, но его раскисляющая способность немного меньше. Поэтому сера и селен, также как фосфор и мышьяк, являются эффективными модификаторами заэвтектического силумина. Это подтверждается экспериментально.

Бериллий с кремнием не образует никаких тугоплавких соединений [10]. Но продуктами модифицирования алюминий-кремниевых сплавов бериллием является тугоплавкий оксид BeO (ΔG° при 1100 К составляет 625 кДж/моль [5]). BeO нерастворим в расплаве силумина, поэтому его термодинамическая активность в нем максимальна. Бериллий хорошо растворим в жидком алюминии, поэтому его термодинамическая активность в нем минимальна. Вместе с тем бериллий единственный из элементов, который обладает уникальной способностью надежно защищать жидкий силумин от проникновения в него кислорода [7, 12], поэтому он является эффективным модификатором заэвтектического силумина.

Известно, что иттрий и церий оказывают модифицирующее воздействие на микроструктуру заэвтектических алюминий-кремниевых сплавов, но до значений концентраций 0,2 % Y и 0,1 % Ce. [13]. Иттрий и церий образуют с кремнием тугоплавкие соединения [10]. Все они имеют гексагональные, ромбические либо тетрагональные кристаллические решетки, которые по отношению к решетке кремния не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия [10]. С алюминием иттрий и церий также образуют тугоплавкие соединения. Все они, за исключением YAl_2 , CeAl , CeAl_2 , имеют гексагональные, ромбические либо тетрагональные кристаллические решетки [1]. У YAl_2 решетка типа Cu_2Mg с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и параметром $a = 0,784$ нм, CeAl имеет кристаллическую решетку типа CsCl с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и параметром $a = 0,386$ нм, у CeAl_2 решетка типа Cu_2Mg с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и параметром $a = 0,806$ нм [1]. Кремний, как известно, имеет кристаллическую решетку алмаза с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и параметром $a = 0,357$ нм (табл. 1). Из анализа этих данных следует, что ни силициды, ни алюминиды церия и иттрия не могут быть гетерогенны-

ми зародышами кристаллов (дендритов) первичного кремния при затвердевании заэвтектического силумина. Но поскольку Y и Ce взаимодействуют с кремнием, то в соответствии с классической теорией модифицирования они должны быть поверхностно-активными модификаторами, т. е. блокировать рост зародышей и повышать переохлаждение при кристаллизации первичного кремния. В действительности происходит все наоборот: до 0,2 % Y и 0,1 % Ce они уменьшают это переохлаждение на 5–12 % [13]. Данный процесс можно объяснить тем, что иттрий и церий действуют как раскислители, разблокируя наночастицы кремния от адсорбированного кислорода и облегчая их коагуляцию в центры кристаллизации (зародыши). В результате их количество повышается, что облегчает кристаллизацию кристаллов первичного кремния и снижает переохлаждение. Иттрий и церий обладают высоким сродством к кислороду. ΔG° Y_2O_3 и Ce_2O_3 составляют соответственно 2016 и 1995 кДж/моль [5]. Иттрий и церий растворяются в жидком алюминии, что повышает эффективность раскислителя заэвтектического силумина. Но Y и Ce являются модификаторами заэвтектического силумина до концентрации 0,2 и 0,1 %. Это означает, что именно до них обеспечивается раскисление расплава. При $[Y] > 0,2$ % и $[Ce] > 0,1$ % они проявляют себя, как ПАЭ: диспергируют по эффекту Ребиндера скоагулированные центры кристаллизации и блокируют по адсорбционному механизму наночастицы кремния. В результате происходит перемодифицирование заэвтектического алюминиево-кремниевого сплава. Способность взаимодействовать с кремнием снижает эффективность модифицирования иттрием и церием. Аналогично им ведут себя более слабые модификаторы, такие как Mo, Nb, Co, Ni, поскольку ΔG° их оксидов больше, чем у РМЗ.

Чтобы понять сущность модифицирования эвтектических и доэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов, необходимо найти главный фактор, определяющий этот процесс. Известно, что при кристаллизации α -фазы происходит газозэвтектическая реакция, связанная со значительным выделением водорода. Например, если в расплаве алюминия обычно содержится $0,690 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ водорода, то после затвердевания в растворе остается $0,036 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ водорода [14]. Это означает, что при кристаллизации α -фазы на ее межфазной границе будут непрерывно зарождаться, расти и удаляться пузырь-

ки водорода. Этот процесс тормозит и блокирует рост зародышей α -фазы. Поэтому при затвердевании немодифицированного силумина их количество будет относительно невелико, а получаемая структура – крупнокристаллическая. Уменьшение концентрации растворенного водорода должно увеличить количество зародышей α -фазы, что приведет к измельчению структуры алюминиево-кремниевое сплава. Установлено, что при обработке расплава АК9 электрическим током содержание водорода в жидком силумине уменьшается с 1,5 до 0,2 см³/100 г, что приводит к модифицированию структуры сплава [15]. Поэтому дегазация водорода в силумине оказывает существенную роль на процессы его кристаллизации. Известно, что Ti, Zr, Sr, B, Sb, Na при повышенных температурах являются наиболее сильными гидридообразующими элементами, имеющими самые низкие значения стандартных свободных энергий образования гидридов [5]. Из них наиболее стойкими при высоких температурах являются гидриды натрия и стронция, которые плавятся без разложения [16]. Соединения Ti, Zr, Sr, B, Sb и Na с алюминием, кремнием и кислородом также будут активными поглотителями или адсорбентами водорода. Среди интерметаллидов наибольшее его количество растворяют TiAl₃ и ZrAl₃ [14]. Активные гидрообразующие элементы и их соединения связывают растворенный и выделяющийся водород, уменьшают его концентрацию в расплаве силумина. В результате при его затвердевании увеличивается число центров кристаллизации α -фазы, что приводит к модифицированию структуры сплава. Модификаторы первичного кремния в заэвтектических силуминах (P, As, Se, Be) являются слабыми гидрообразующими элементами [5]. Они мало влияют на содержание растворенного водорода в расплаве, а значит, почти не оказывают воздействия на процесс модифицирования α -фазы и эвтектики. Исключение составляет сера, которая при взаимодействии с молекулярным водородом образует сероводород. Среди гидридов это термодинамически достаточно прочное и термически стабильное соединение [5]. Сульфиды также способны активно адсорбировать и растворять водород. Поэтому сера является модификатором как первичных кристаллов кремния, так и алюминиево-кремниевой эвтектики [17].

Таким образом, следует полагать, что модифицирование заэвтектического алюминиево-кремниевое сплава в основном опреде-

ляется раскисляющей способностью модификатора, а модифицирование доэвтектического и эвтектического силуминов непосредственно связано с процессами рафинирования расплавов от растворенного атомарного и молекулярного водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения: справочник / Г. В. Самсонов, И. М. Винницкий. – М.: Металлургия, 1976.
2. Справочник химика. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1.
3. Немененок, Б. М. Разработка теоретических основ и технологии комплексного модифицирования промышленных силуминов: дис. ... докт. техн. наук / Б. М. Немененок; БГПА. – Минск, 1999.
4. Стеценко, В. Ю. О зародышеобразовании при затвердевании металлов / В. Ю. Стеценко, Е. И. Марукович // Металлургия машиностроения. – 2007. – № 1. – С. 32–37.
5. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, К. Б. Олчокк. – М.: Металлургия, 1982.
6. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978.
7. Альтман, М. Б. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов / М. Б. Альтман, Н. П. Стромская. – М.: Металлургия, 1984.
8. Макаров, Г. С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами / Г. С. Макаров. – М.: Металлургия, 1983.
9. Никитин, В. И. Наследственные в литых сплавах / В. И. Никитин; Самар. гос. техн. ун-т. – Самара, 1995.
10. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986.
11. Алюминий: свойства и физическое металловедение: справочник / под ред. Дж. Е. Хэтча и И. Ф. Фридляндера. – М.: Металлургия, 1989.
12. Колобнев, И. Ф. Справочник литейщика. Цветное литье из легких сплавов / И. Ф. Колобнев, В. В. Крымов, А. В. Мельников. – М.: Машиностроение, 1974.
13. Белов, В. Г. Теоретические и технологические основы ресурсосберегающих технологий производства высококачественных отливок из алюминиевых сплавов: автореф. дис. ... докт. техн. наук / В. Г. Белов; МГИСиС. – М., 1999.
14. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В. И. Добаткин [и др.]. – М.: Металлургия, 1976.
15. Килин, А. Б. Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых сплавов / А. Б. Килин // Литейное производство. – 2002. – № 8. – С. 21–22.
16. Кудюмов, А. В. Литейное производство цветных и редких металлов / А. В. Кудюмов, М. В. Пикунов, В. М. Чурсин. – М.: Металлургия, 1982.
17. Фоченков, Б. А. Завэвтектические силумины для поршней ДВС / Б. А. Фоченков, В. И. Рябов // Автомобильная промышленность. – 2002. – № 10. – С. 29–31.