

90 лет БНТУ

The mechanism of silumins structure formation on the basis of data of thermal, metallographic, microantigeno-spectral analysis is discussed.

The theoretical conclusion is that crucial role in structure formation of eutectic belongs to Si-phase.

А. М. ГАЛУШКО, И. В. РАФАЛЬСКИЙ, П. Е. ЛУЩИК, БНТУ,
С. П. КОРОЛЕВ, В. М. МИХАЙЛОВСКИЙ, А. Г. ШЕШКО, НПП ОДО «ЭВТЕКТИКА»

УДК 669.131.7

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭВТЕКТИКИ В СИЛУМИНАХ

Силумины широко применяются как конструкционный материал для фасонного литья. Улучшение структуры и механических свойств литейных промышленных сплавов производится путем модифицирования, определяющим благоприятное структурообразование силуминов. Самым распространенным модификатором доэвтектических и эвтектических силуминов является натрий, надежно обеспечивающий измельчение важнейшей структурной составляющей этих сплавов – алюминиево-кремниевой эвтектики. Аналогичное влияние на кристаллизацию оказывают стронций, другие щелочные и щелочноземельные элементы.

В последнее время силумины находят применение в качестве экономнолегированных поршневых сплавов, важнейшей характеристикой которых

является однородность структуры при максимальном измельчении всех ее составляющих. В связи с этим модифицирование структуры эвтектики одним из названных выше элементов практически утратило смысл, так как наряду с модифицированной эвтектикой в структуре обнаруживались дендритные включения α_{Al} -твердого раствора и первичные выделения β_{Si} -фазы. Возникло новое направление, в основе которого лежит суспензионное литье. Его сущность заключается в том, что в жидкий металл вводятся ультрадисперсные тугоплавкие соединения типа оксидов, карбидов, нитридов и др., позволяющие получать тонко измельченную, однородную структуру сплавов с достаточно высокими механическими свойствами. Используются также другие виды обработки расплава

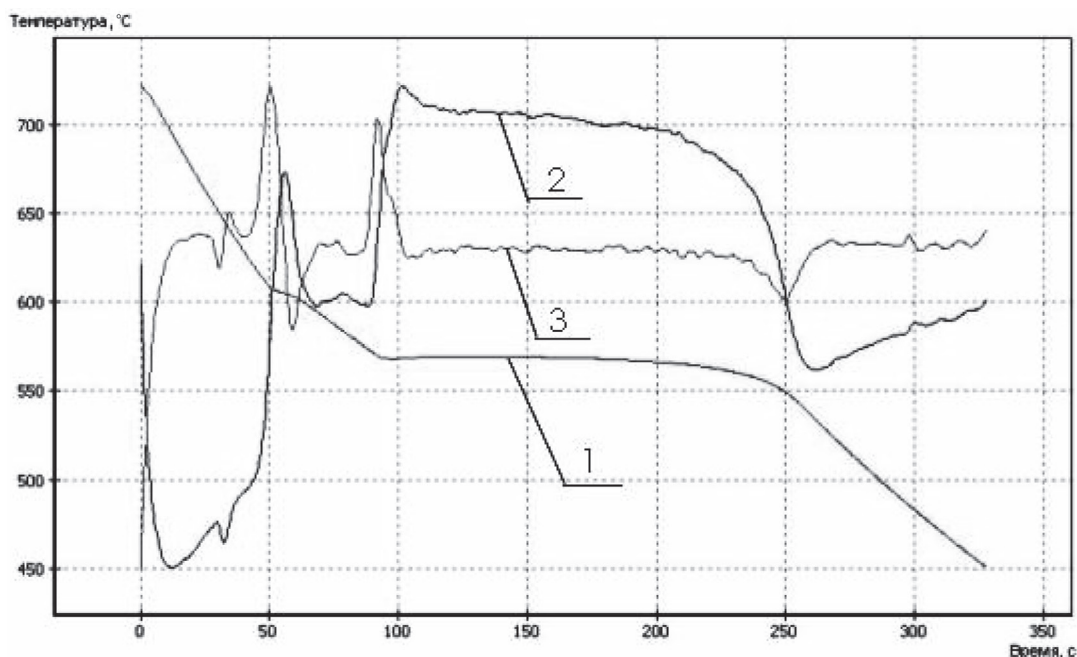


Рис. 1. Кривая охлаждения пробы расплава (1); производные температуры по времени первого (2) и второго порядков (3)

(ультразвук, горячая прокатка изделий и т. п.). Тем не менее, эти технологии вызывают значительные трудности при их реализации в производственных условиях. Отказ от более простых и технологичных схем модифицирования обусловлен, скорее всего, недостаточной изученностью процессов, протекающих при модифицировании силуминов.

В данной работе для выяснения механизма формирования структуры и свойств силуминов использовали метод компьютерного термического анализа по кривой охлаждения пробы расплава с использованием разработанной в Белорусском национальном техническом университете микропроцессорной системы термического анализа [1].

Анализ процесса кристаллизации сплавов проводили путем определения температур фазовых превращений – температур ликвидус и эвтектического превращения. С этой целью по результатам ТА пробы расплава определяли производные температуры по времени первого и второго порядков и моменты времени, соответствующие их экстремальным значениям на участках выделения первичной и эвтектических фаз (рис. 1).

Содержание кремния в сплавах находилось в пределах 9,0, 12,5 и 20% соответственно. Обсуждение полученных результатов проводили с учетом фундаментальных исследований, изложенных в работах [1–4]. На рис.2 показаны характерные кривые охлаждения немодифицированных и модифицированных натрием силуминов с 9, 12,5 и 20% кремния.

На термограммах немодифицированных силуминов наблюдаются два минимума. Первый минимум возникает вследствие переохлаждения при первичной кристаллизации α -твердого раствора

кремния в алюминии, второй – при эвтектической кристаллизации с последующей рекалесценцией несколько ниже температуры плавления эвтектики. Иная картина наблюдается при модифицировании сплавов натрием. Вид кривых затвердевания модифицированной эвтектики отличается от кривых охлаждения немодифицированных сплавов. Во-первых, при наличии натрия отсутствует минимум, характерный для обычной эвтектики, а наблюдается округлый перегиб от участка кривой первичной кристаллизации к эвтектической остановке. Во-вторых, во всех модифицированных сплавах кристаллизация эвтектики протекает не при постоянной, а при понижающейся по времени температуре. Значительный перепад температуры начала и конца кристаллизации модифицированной эвтектики указывает на замедление скорости роста кристаллов кремния. На рис.3 показаны микроструктуры исследуемых сплавов.

Из рисунка видно, что у немодифицированного сплава эвтектические кристаллы кремния имеют форму пластин, которые в поле шлифа выглядят иглами. Форма кристаллов кремния во многом определяется его кристаллохимическим строением. Известно [5], что для кристаллов кремния, имеющих кристаллическую решетку типа алмаза, характерна ковалентная химическая связь между атомами, реализуемая в основном по плоскостям {111}. При росте из расплава даже в случае небольших переохлаждений эти плоскости получают преимущественное развитие, что приводит к образованию в структуре силуминов пластинчатых включений эвтектического кремния. Изучение пространственного расположения кристалла эвтектического кремния в немодифицированном си-

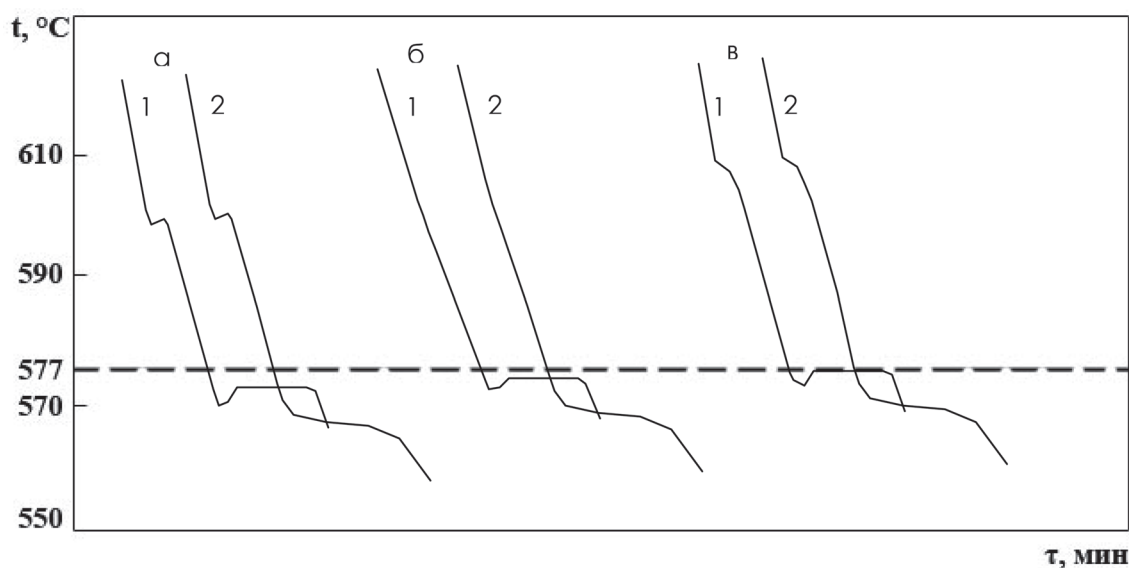


Рис. 2. Кривые охлаждения доэвтектического (а), эвтектического (б) и заэвтектического (в) силумина: 1 – немодифицированного; 2 – модифицированного 0,02% Na

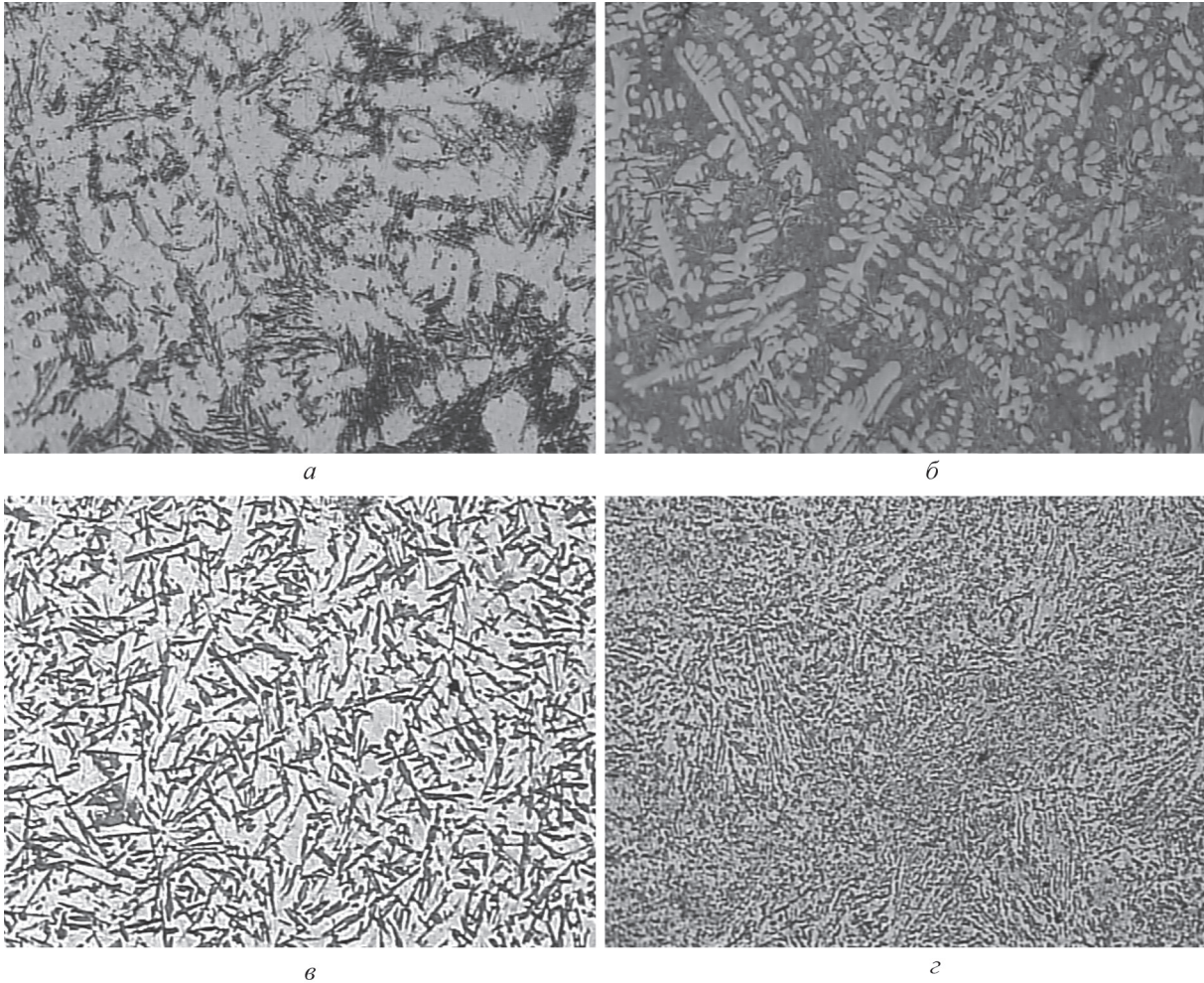


Рис. 3. Микроструктуры сплавов: *а* – Al–9%Si; *б* – Al–9%Si, модифицированный натрием; *в* – Al–12,5%Si; *г* – Al–12,5%Si, модифицированный натрием. *а–г* – $\times 100$

лумине, выполненное автором работы [6] путем его послойного сошлифования, показало, что он представляет собой разветвленный дендрит (рис. 4). При этом все ветви имеют четкую огранку. В структуре закристаллизовавшейся модифицированной эвтектики наблюдаются тонкодисперсные волокнистые включения кремния. Собственно эвтектика представляет собой композит, состоящий из α_{Al} - и β_{Si} -фаз.

Образование подобной структуры является определяющим фактором в улучшении механических свойств конструкционных сплавов типа АК9ч. Учитывая кооперативный рост фаз, естественно предположить, что на границах контакта кристаллизуемых включений образовались химические связи, обусловленные не только силами Ван-дер-Ваальса. В зависимости от взаимного расположения уровня Ферми, валентных зон, а также состояния, в котором находятся валентные электроны, могут образовываться металлические, ковалентные или ионные связи. Образование гибридных связей во многом определяет свойство эвтектики. Следует отметить, что в зависи-

мости от состава сплава, скорости охлаждения и других технологических параметров в структуре эвтектических силуминов наряду с модифицированной эвтектикой выпадают кристаллы α_{Al} и первичного кремния.

Для более глубокого понимания процесса формирования включений кремния при кристаллизации эвтектики проводили исследования на заэвтектическом силумине с 20% Si. Для исследований использовали термический, металлографический, микрорентгеноспектральный методы анализа.

Из термограмм видно, что первичная кристаллизация заэвтектических сплавов сопровождается малозаметным тепловым эффектом вследствие сравнительно небольшого количества избыточного кремния. Характер кривых охлаждения в области кристаллизации эвтектики аналогичен кривым охлаждения в ранее рассмотренных случаях. Эвтектическая кристаллизация немодифицированного сплава протекает с заметным переохлаждением и плавным перегибом до конца затвердевания эвтектики.

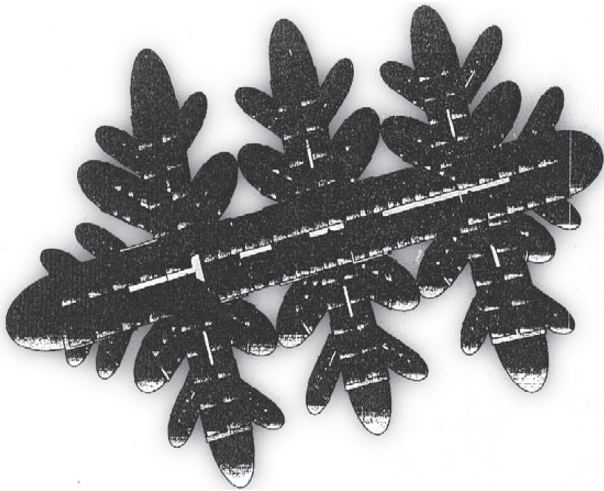


Рис. 4. Модель кристалла эвтектического кремния в немодифицированном силумине [6]

Изучение микроструктур исследуемых сплавов позволило выявить следующее. Микроструктура кремния в немодифицированном силумине в поле шлифа имеет грубокристаллическое дендритное строение (рис. 5, а). Под действием натрия первичные выделения кремния становятся компактными, приближаясь по форме к сферической (рис. 5, б).

Микрорентгеноспектральный анализ образцов силумина, модифицированного натрием, выполненный на установке JXA-5A, показал наличие примесных атомов натрия во включениях кремниевой β_{Si} -фазы (рис. 5, б). Максимальное содержание примеси наблюдается в центре включения с постепенным снижением к поверхности кристалла.

В работе [8] автор рассматривает пути влияния примеси на форму роста кристаллов. Это влияние происходит в результате вхождения примеси в со-

Влияние модифицирования на кристаллическую структуру первичного кремния [9]

Элемент	Добавка, %	Параметр решетки, нм	Пикнометрическая плотность, кг/м ³
Si	—	0,543035	2330
Si	Исходный	0,54329	2252
Na	0,05	0,53289	2629
	0,10	0,54292	2340
	0,20	0,54296	2368

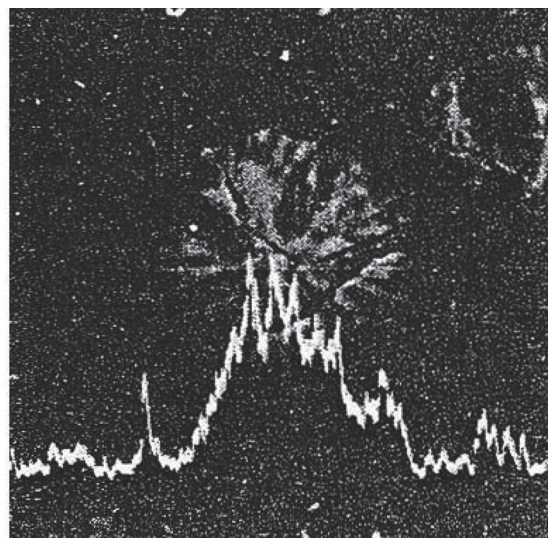
став растущего кристалла, избирательно адсорбируясь по его определенным граням, развитие которых они тормозят, изменяя поверхностную энергию кристаллических граней по отношению к «среде». Первый путь, по мнению автора, является основным, это подтверждается результатами микрорентгеноспектрального анализа, а также измерением пикнометрической плотности кремния и параметра его решетки с примесью натрия (см. таблицу).

Из данных таблицы следует, что натрий увеличивает плотность включений β_{Si} -фазы, по-видимому, способствуя росту металлической составляющей связи. Очевидным является факт активного взаимодействия вводимой добавки с первично кристаллизующей фазой.

Изменение формы роста кристаллов, очевидно, приводит к замедлению процесса кристаллизации. Однако в результате длительного прохождения межкритического интервала температур это замедление протекает незаметно. Можно допустить, что к моменту достижения эвтектической температуры жидкая фаза в определенной мере за счет действия натрия пересыщается кремнием. Подтверждением этому служит хорошо известный



а



б

Рис. 5. Микроструктура сплава Al-20%Si (а) и распределение примесных атомов натрия по сечению β_{Si} -фазы (б). $\times 400$ [7]

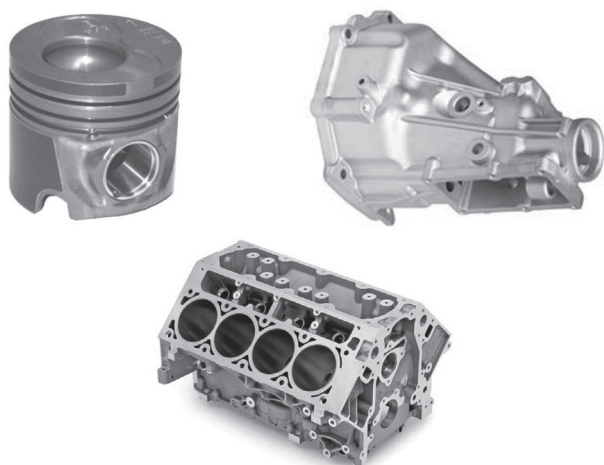


Рис. 6. Отливки различного функционального назначения из алюминий-кремниевых сплавов

факт смещения эвтектической концентрации сплава под влиянием присадок натрия к большему содержанию кремния. Эвтектическое превращение в силумине протекает при строго определенном соотношении фаз. Поэтому замедление скорости роста одной из кристаллизующихся фаз в эвтектике неизбежно приводит к заметному переохлаждению.

Теоретический вывод заключается в том, что решающая роль в структурообразовании эвтектики принадлежит β_{Si} -фазе. Эвтектика в системе Al-Si кристаллизуется при строго определенном соотношении ее составляющих. Нарушение этого равновесия приводит к вытеснению в окружающую жидкую фазу избытка ее составляющих. По-видимому, не совсем корректно также предположение о том, что при модифицировании образуется псевдоэвтектика.

Практическое значение полученных результатов заключается в том, что создается возможность влияния на структурообразование силуминов с помощью микродобавок, вводимых на определенных этапах формирования фазовых составляющих сплавов. Важно при этом учитывать функциональное назначение изготовленных из них деталей. Некоторые отливки из силуминов приведены на рис. 6.

Понимание происходящих явлений при кристаллизации силуминов позволило ОДО «Эвтектика» разработать набор препаратов для получения требуемой микроструктуры и свойств силуминов для отливок различного функционального назначения.

Литература

1. Arabey A., Lushchik P., Rafalski I. The automated system for the foundry process control // International Doctoral Seminar, Proceedings. Trnava: AlumniPress, 2007. P. 7–13.
2. Элиот. Управление эвтектическим затвердеванием. М.: Metallurgy, 1987.
3. Таран Ю. Н., Мазур В. И. Структура эвтектических сплавов. М.: Metallurgy, 1978.
4. Строганов Г. В., Ротенберг В. А., Гершман Г. Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Metallurgy, 1977.
5. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Metallurgy, 1988.
6. Немененок Б. М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Мн.: Технопринт, 1999.
7. Галущко А. М., Королев С. П. Возможный механизм сфероидизации графита в чугунах и кремния в силуминах // Литье и металлургия. 2009. № 3. С. 154–158.
8. Шейфаль Н. Н. К вопросу о реальном кристаллообразовании // Рост кристаллов. М.: Наука, 1957.
9. Galushko A. B., Nemenenok B. M. The theoretical and experimental study of modification of crystalline silicon in Al-Si alloys // 63RD World Foundry Congress. 1998. TS8. P. 1–6.