

УДК 669.154

Поступила 20.06.2016

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА

NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING AND MOULDING OF THE EUTECTIC SILUMIN

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

*V. YU. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus,
11, Bialynitskogo-Biruli str., Mogilev, Belarus. E-mail: lms@itm.by*

Показано, что плавление и литье эвтектического силумина являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами. В них главную роль играют центры кристаллизации эвтектических дендритов алюминия, нанокристаллы алюминия, растворенный и адсорбированный водород. Роль модифицирующего флюса сводится к образованию натриевой эмульсии. На ней происходит выделение пузырьков водорода при эвтектической кристаллизации. Это способствует разветвлению дендритов и получению модифицированной микроструктуры силумина.

It is shown that melting and molding of the eutectic silumin are difficult physical and chemical nanostructural processes. In them the major role is played by the centers of crystallization of the eutectic dendrites of aluminum, aluminum nanocrystals, the dissolved and adsorbed hydrogen. The role of the modifying gumboil is reduced to formation of a sodium emulsion. On it there is an allocation of vials of hydrogen at the eutectic crystallization. It promotes a branching of dendrites and receiving the modified silumin microstructure.

Ключевые слова. Эвтектический силумин, плавка, литье, модифицирование, нанокристаллы, центры кристаллизации, дендриты, адсорбированный водород, натриевая эмульсия.

Keywords. The eutectic silumin, melting, molding, modifying, nanocrystals, the centers of crystallization, dendrites, the adsorbed hydrogen, a sodium emulsion.

Основную часть заготовок из алюминиево-кремниевых сплавов получают из эвтектического силумина. Он обладает высокими литейными свойствами и имеет сравнительно невысокую стоимость. Основными недостатками силуминов являются низкие механические свойства, для повышения которых используют процессы модифицирования микроструктуры отливок при их затвердевании. Для повышения механических свойств эвтектического силумина в основном применяют флюсы, содержащие NaCl. Они существенно разветвляют эвтектические дендриты и делают структуру отливок модифицированной. Известно, что в алюминиево-кремниевых сплавах кристаллические решетки алюминиевой и кремниевой фаз практически не отличаются от аналогичных для алюминия и кремния. Поэтому будем считать, что эвтектический силумин в основном состоит из переплетенных между собой дендритов алюминия и кремния. Причем первая фаза является ведущей, поскольку количественно ее больше, чем второй. От их разветвленности в основном зависят механические свойства отливок.

Принято считать, что модифицирующее действие NaCl определяется поверхностно-активными свойствами атомов натрия по отношению к центрам кристаллизации (ЦК) кремния. Но в этом случае они должны разрушаться по эффекту Ребиндера. Кроме того, известно, что натрий не растворим в жидком алюминии и не образует с ним никаких соединений. Поверхностное натяжение жидкого натрия значительно меньше, чем жидкого алюминия. Поэтому в расплаве силумина натрий будет находиться в виде эмульсии. В этом случае с точки зрения общепринятой (классической) теории модифицирования не ясен механизм воздействия NaCl на структуру эвтектического силумина.

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 система, 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 [1]. Такие крайне нестабильные структурные образования не могут иметь межфазной границы раздела «кластер-расплав». Поэтому классическая теория модифицирования не в состоянии объяснить адсорбционное действие атомов натрия при обработке расплава NaCl.

Чтобы понять процессы, происходящие при затвердевании сплавов, необходимо знать, что происходило до начала их кристаллизации. Для этого автор предлагает считать расплав, состоящим из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон. В пользу этой теории 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. Для кристаллов алюминия их размер составляет 0,4 нм [2].

2. Центрифугирование доэвтектического силумина, содержащего 7,7% кремния, свидетельствует о существовании стабильных нанокристаллов. Их размер при 700 °С в среднем составлял 4,5 нм, а при 850 °С уменьшался до 3,0 нм [3].

3. Установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем 3% ионов [4]. В результате уменьшается количество свободных электронов, что ослабляет металлическую связь. Это приводит к тому, что микрокристаллы распадаются на нанокристаллы и образуют бесструктурные атомизированные зоны. Они обеспечивают расплаву высокие реологические свойства.

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

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

6. Правило фаз с учетом лапласовского давления доказывает, что расплав металла должен состоять из двух равновесных фаз: нанокристаллов и разупорядоченных зон [4].

7. Термодинамика и кинетика формирования дендритов алюминия при высоких скоростях затвердевания доэвтектического силумина требуют, чтобы основными строительными структурными элементами процесса кристаллизации были не атомы, а нанокристаллы алюминия.

8. 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). Например, в жидком алюминии радиус нанокристаллов алюминия составлял 1,9–2,2 нм [2].

9. Высокая устойчивость нанокристаллов фаз в расплаве кинетически обеспечивается за счет относительно низких значений удельной межфазной поверхностной энергии. Ее значение для нанокристаллов алюминия дисперсностью 4 нм составляет $0,79 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [4].

10. При плавлении металлов их коэффициенты диффузии (самодиффузии) скачкообразно увеличиваются в 1000–10 000 раз [3]. 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 состоят из нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон, можно исследовать и понять процессы плавки и литья эвтектического силумина. Его плавка включает расплавление сплава и перегрев расплава, а литье – процессы охлаждения, модифицирования и кристаллизации фаз. При рентгеноструктурном исследовании жидкого эвтектического силумина и его сверхбыстрой закалке силициды кремния не обнаружены, в расплаве фиксировались области чистого кремния [5]. Поэтому будем считать, что выше температуры ликвидус существуют в основном нанокристаллы кремния и алюминия. При плавлении эвтектического силумина происходит распад эвтектических дендритов алюминия ($\text{Al}_3^{\text{д}}$) и кремния ($\text{Si}_3^{\text{д}}$) на их центры кристаллизации ($\text{Al}_3^{\text{ц}}$, $\text{Si}_3^{\text{ц}}$), нанокристаллы ($\text{Al}^{\text{ц}}$, $\text{Si}^{\text{ц}}$) и атомы алюминия и кремния ($\text{Al}^{\text{а}}$, $\text{Si}^{\text{а}}$) по следующим реакциям:



При перегреве расплава и его взаимодействии с парами воды ($\text{H}_2\text{O}(\text{г})$) атмосферы воздуха происходит следующая реакция:



Растворенный водород диффундирует в бесструктурные зоны расплава, а затем адсорбируется на центрах кристаллизации алюминиевых дендритов. При достижении определенной концентрации адсорбированного водорода Al_3^{II} распадаются по эффекту Ребиндера на m более мелких нанокристаллов по следующей реакции:



В результате количество ЦК алюминиевых дендритов уменьшается. Известно, что с повышением перегрева силуминового расплава концентрация растворенного водорода увеличивается. Между ним и адсорбированным водородом существует термодинамическое равновесие. Поэтому с возрастанием перегрева количество адсорбированного водорода будет увеличиваться, а концентрация Al_3^{II} – уменьшаться.

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



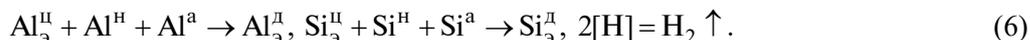
Соответственно будет уменьшаться концентрация адсорбированного водорода. В результате активизируется коагуляция нанокристаллов алюминия и увеличивается количество Al_3^{II} по реакции:



Реакции дегазации и десорбции водорода протекают достаточно медленно. Наибольший эффект достигается при длительном выстаивании расплава силумина вблизи температуры ликвидус. В реальных условиях литья охлаждение расплава происходит достаточно быстро. Существенно понизить концентрацию растворенного водорода до начала затвердевания не удастся. В результате в эвтектической кристаллизации участвует относительно меньшее количество ЦК. При этом из расплава выделяется почти весь растворенный водород, который попал туда при перегреве. Пузырьки водорода будут выделяться на кристаллизующихся дендритах фаз, в основном на Al_3^{I} [3]. Этот процесс препятствует разветвлению дендритов ведущей фазы, что соответственно приводит к получению немодифицированной эвтектической микроструктуры.

Для модифицирования микроструктуры отливок из эвтектического силумина в перегретый до определенной температуры расплав замешивают в относительно небольших количествах флюс, содержащий кристаллы NaCl. При этом в жидком металле образуются микропузырьки AlCl_3 и жидкий натрий. Последний диспергируется в эмульсию, что подтверждается существенным повышением вязкости жидкого силумина [6]. Микропузырьки AlCl_3 производят частичную дегазацию расплава от водорода. При этом интенсифицируются процессы коагуляции нанокристаллов и увеличивается количество ЦК. При эвтектическом превращении растворенный водород будет выделяться на натриевой эмульсии [3]. В результате начинают активно разветвляться дендриты алюминия и кремния, что приводит к получению модифицированной микроструктуры.

После модифицирующей обработки расплава эвтектического силумина его кристаллизация происходит по реакциям:



Натриевая эмульсия обладает относительно малым временем живучести. Она разрушается под действием адсорбированного водорода по эффекту Ребиндера.

Таким образом, плавка и литье эвтектического силумина являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами, в которых определяющую роль играют центры кристаллизации эвтектических дендритов алюминия, нанокристаллы алюминия, растворенный и адсорбированный водород.

Литература

1. Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
2. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
3. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы из вторичного сырья. М.: Металлургия, 1979.
4. Стеценко В. Ю. Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // Литье и металлургия. 2015. № 2. С. 33–35.
5. Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987.
6. Строганов Г. Б., Ротенберг В. А., Гершман Г. Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977.

References

1. **Brodova I. G., Popel' P. S., Barbin N. M., Vatin N. A.** *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv alyuminievykh splavov* [Initial fusions as basis of formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005.
2. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
3. **Ershov G. S., Bychkov Yu. B.** *Vysokoprochnyye alyuminievye splavy iz vtorichnogo syr'ya* [High-strength aluminum alloys from secondary raw materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979.
4. **Stetsenko V. Yu.** Klastery v zhidkikh metallakh – stabilnye nanokristally [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no 2, pp. 33–35.
5. **Zalkin V. M.** *Priroda ehvtekticheskikh splavov i ehffekt kontaktного plaveniya* [Nature of the eutectic alloys and effect of contact melting]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987.
6. **Stroganov G. B., Rotenberg V. A., Gershman G. B.** *Splavy alyuminiya s kremniem* [Aluminum alloys with silicon]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977.