



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 $\alpha$ -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  $\alpha$ -фазы. Основным демодификатором служит водород, растворенный в жидком силумине. Для решения проблемы модифицирования первичных кристаллов  $\alpha$ -фазы в отливках из силуминов необходимо принять, что центрами кристаллизации первичных кристаллов  $\alpha$ -фазы являются кристаллические образования, состоящие из нанокристаллов  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 $\alpha$ -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  $\alpha$ -phase. As the main demodifier serves hydrogen dissolved in liquid silumin. For a solution of the problem of modifying of primary crystals of a  $\alpha$ -phase in castings from silumins it is necessary to accept a presumption that crystallization centers of primary crystals of a  $\alpha$ -phase are the crystalline developments consisting of  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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)  $\alpha$ -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  $\alpha$ -фазы. Чтобы модифицирующие интерметаллиды были ЦК первичных кристаллов  $\alpha$ -фазы, их кристаллические решетки должны соответствовать принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Для этого кристаллические решетки этих интерметаллидов и  $\alpha$ -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 <sub>3</sub>	Тетрагональная	0,384	–	0,858
ZrAl <sub>3</sub>	Тетрагональная	0,401	–	1,729
AlB <sub>2</sub>	Гексагональная	0,300	–	0,325
TiB <sub>2</sub>	Гексагональная	0,302	–	0,322
ZrB <sub>2</sub>	Гексагональная	0,315	–	0,353
TiSi <sub>2</sub>	Ромбическая	0,825	0,478	0,854
ZrSi <sub>2</sub>	Ромбическая	0,372	1,476	0,362
B <sub>3</sub> 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<sub>п</sub><sup>д</sup>) на их центры кристаллизации (Al<sub>п</sub><sup>ц</sup>) и нанокристаллы α-фазы (Al<sup>н</sup>) 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<sub>п</sub><sup>ц</sup>. При достижении определенной концентрации адсорбированного водорода Al<sub>п</sub><sup>ц</sup> распадается на нанокристаллы α-фазы. С повышением перегрева силуминового расплава количество растворенного водорода будет увеличиваться, а концентрация Al<sub>п</sub><sup>ц</sup> – 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  $\alpha$ -фазы в ЦК. В результате активизируется процесс образования  $\text{Al}_n^{\text{II}}$  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  $\alpha$ -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:  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{TiB}_2$ . 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  $\text{TiB}_2$  более дисперсны, чем  $\text{TiAl}_3$ , поэтому модифицирующая лигатура Al–Ti–B более эффективна, чем Al–Ti [4]. Таким образом, модифицирующее действие интерметаллидов  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{TiB}_2$  сводится к наиболее сильному поглощению растворенного водорода и снижению его концентрации в расплаве силумина. В результате усиливаются процессы коагуляции нанокристаллов  $\alpha$ -фазы в  $\text{Al}_n^{\text{II}}$  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  $\alpha$ -фазы существенно снижается. При затвердевании расплава доэвтектического силумина, обработанного интерметаллидами  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{TiB}_2$  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  $\alpha$ -фазы. Это приводит к укрупнению  $\text{Al}_n^{\text{II}}$  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  $\alpha$ -фазы являются не интерметаллиды, а кристаллические образования, состоящие из нанокристаллов  $\alpha$ -фазы.
- Водород, растворенный в жидком силумине, способствует распаду и препятствует образованию центров кристаллизации первичных кристаллов  $\alpha$ -фазы.
- Роль модификаторов  $\alpha$ -фазы (интерметаллидов) сводится к активному поглощению растворенного в расплаве водорода, который действует как демодификатор первичных кристаллов  $\alpha$ -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.