



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-58-61>
УДК 621.745.35

Поступила 16.01.2023
Received 16.01.2023

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ЛИТЕЙНЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Показано, что водород является демодифицирующим элементом структуры литейных магниевых сплавов при их кристаллизации. Атомы водорода, адсорбируясь на элементарных нанокристаллах в расплавах, препятствуют объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов α -фаз. В результате формируются отливки с немодифицированной структурой. Модификаторы уменьшают концентрацию адсорбированного водорода в расплавах магниевых сплавов. Это приводит к измельчению микрокристаллов α -фаз в отливках при их затвердевании.

Ключевые слова. *Магниевые сплавы, расплав, отливки, адсорбция, водород, кристаллизация, нанокристаллы, структура.*

Для цитирования. *Марукович, Е. И. Влияние водорода на кристаллизацию литейных магниевых сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2023. № 1. С. 58–61. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-58-61>.*

INFLUENCE OF HYDROGEN ON CRYSTALLIZATION OF CAST MAGNESIUM ALLOYS

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolasa str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

It is shown that hydrogen is a demodifying element of the structure of cast magnesium alloys during their crystallization. Hydrogen atoms, adsorbing on elementary nanocrystals in melts, prevent the combination of nanocrystals into the nucleus of crystallization of α -phase microcrystals. As a result, molds with an unmodified structure are formed. Modifiers reduce the concentration of adsorbed hydrogen in the melts of magnesium alloys. This results in the milling of α -phase microcrystals in castings as they solidify.

Keywords. *Magnesium alloys, melt, castings, adsorption, hydrogen, crystallization, nanocrystals, structure.*

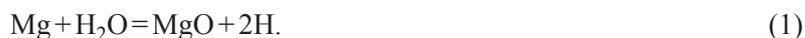
For citation. *Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Influence of hydrogen on crystallization of cast magnesium alloys. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 1, pp. 58–61. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-58-61>.*

Основными литейными магниевыми сплавами являются магниево-цинковые с содержанием цинка не более 6% и магниево-алюминиевые с содержанием алюминия не более 11% [1]. Принято считать, что водород не влияет на кристаллизацию литейных магниевых сплавов, но способствует образованию в отливках газовых раковин и газоусадочной пористости [1]. При этом не учитывается адсорбционная активность атомов водорода к магнию. Он является гидридообразующим металлом и способен адсорбировать атомарный водород [2, 3].

Механизм влияния водорода на кристаллизацию литейных магниевых сплавов можно объяснить с позиции наноструктурной кристаллизации литейных сплавов [4]. Основной фазой при кристаллизации магниево-цинковых сплавов является α_1 -фаза. Она представляет собой твердый раствор цинка в магнии с предельной растворимостью 8,4% [5]. При плавлении магниево-цинковых сплавов α_1 -фаза распадается на элементарные нанокристаллы магния ($Mg_{эп}$), свободные атомы магния (Mg_a), элементарные нанокристаллы цинка ($Zn_{эп}$), свободные атомы цинка (Zn_a) [6].

Водород в жидком магнии и цинке не образует гидридов [2, 3]. Поэтому часть водорода, растворенного в магниево-цинковых сплавах, адсорбируется элементарными нанокристаллами магния и будет влиять на кристаллизацию α_1 -фазы.

Водород хорошо растворяется в расплаве магния, но не в цинке [1]. При взаимодействии жидких магниевых-цинковых сплавов с парами (молекулами) воды воздуха будет выделяться атомарный водород. Термодинамика этого процесса определяется энергией Гиббса (G):



Значение (G) выражается следующим уравнением:

$$G = 2G(\text{H}) + G(\text{MgO}) - G(\text{Mg}) - G(\text{H}_2\text{O}), \quad (2)$$

где $G(\text{H})$, $G(\text{MgO})$, $G(\text{Mg})$, $G(\text{H}_2\text{O})$ – энергии Гиббса соответственно H , MgO , Mg , H_2O .

При 1000 К: $G(\text{H}) = -125$ кДж/моль; $G(\text{MgO}) = -494$ кДж/моль; $G(\text{Mg}) = -47$ кДж/моль; $G(\text{H}_2\text{O}) = -192$ кДж/моль [7, 8]. Подставляя эти величины в уравнение (2), получаем значение G при 1000 К: $G(1000) = -505$ кДж/моль.

Поэтому жидкие магниевых-цинковые сплавы будут активно взаимодействовать с молекулами воды с образованием атомарного водорода.

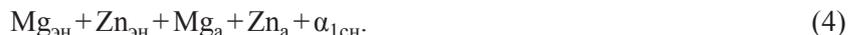
Атомы водорода по диффузионному механизму растворяются в жидких магниевых-цинковых сплавах и адсорбируются нанокристаллами магния. Поскольку концентрация растворенного водорода в жидком магнии мала [1], то справедливо следующее уравнение согласно закону Генри [9]:

$$\{\text{H}\}_{\text{Mg}_{\text{ЭН}}} = k_r[\text{H}], \quad (3)$$

где $\{\text{H}\}_{\text{Mg}_{\text{ЭН}}}$ – концентрация адсорбированного водорода; k_r – константа Генри.

Из уравнения (3) следует, что в расплавах магниевых-цинковых сплавов концентрация адсорбированного водорода прямо пропорциональна концентрации растворенного водорода.

Кислород и азот атмосферного воздуха не растворяются в жидких магнии и цинке [1]. Поэтому водород будет оказывать влияние на кристаллизацию магниевых-цинковых сплавов. Этот процесс является наноструктурным. Он будет происходить следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы α_1 -фазы ($\alpha_{1\text{СН}}$) по реакции:



Затем образуются центры кристаллизации α_1 -фазы ($\alpha_{1\text{ЦК}}$):



Заканчивается процесс формированием микрокристаллов α_1 -фазы ($\alpha_{1\text{МК}}$) по реакции:



Из уравнений (4) – (6) следует, что структура отливок магниевых-цинковых сплавов зависит от концентрации центров кристаллизации микрокристаллов α_1 -фазы при затвердевании расплавов. Чем выше концентрация $\alpha_{1\text{ЦК}}$, тем более дисперсной становится структура отливок.

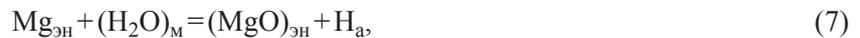
Атомы водорода, адсорбированные нанокристаллами магния, препятствуют объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов α_1 -фазы магниевых-цинковых сплавов. В результате концентрация $\alpha_{1\text{ЦК}}$ уменьшается, что приводит к получению немодифицированной структуры в отливках при их затвердевании.

Для измельчения микрокристаллов α_1 -фазы в отливках магниевых-цинковых сплавов необходимо значительно уменьшить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно уравнению (3), нужно существенно снизить в жидких магниевых-цинковых сплавах концентрацию растворенного водорода. На практике это достигается с помощью модификатора. Для измельчения структуры в отливках из магниевых-цинковых сплавов в качестве модификатора используют магниевых-циркониевую лигатуру [1]. В расплавах магниевых-цинковых сплавов цирконий модификатора образует стабильный гидрид $\alpha\text{-ZrH}_2$. Он значительно снижает концентрацию растворенного водорода, а следовательно, и концентрацию адсорбированного водорода. В результате повышается концентрация центров кристаллизации микрокристаллов α_1 -фазы магниевых-цинковых сплавов, что приводит к получению модифицированной структуры в отливках при их затвердевании.

Основной фазой при кристаллизации магниевых-алюминиевых сплавов является α_2 -фаза. Она представляет собой твердый раствор алюминия в магнии с предельной растворимостью 12,7% [5]. При плавлении магниевых-алюминиевых сплавов α_2 -фаза распадается на элементарные нанокристаллы и свободные атомы магния, элементарные нанокристаллы алюминия ($\text{Al}_{\text{ЭН}}$) и свободные атомы алюминия ($\text{Al}_{\text{а}}$) [6].

Водород хорошо растворяется в расплавах магния и алюминия [1], но в них не образует гидридов [2, 3]. Поэтому часть водорода, растворенного в магниевом-алюминиевых сплавах, адсорбируется элементарными нанокристаллами и будет влиять на кристаллизацию α_2 -фазы.

Атомы водорода образуются при взаимодействии жидких магниевом-алюминиевых сплавов с парами (молекулами) воды атмосферного воздуха. Этот процесс является наноструктурным и происходит следующим образом. Элементарные нанокристаллы магния взаимодействуют с молекулами воды по реакции:



где $(\text{H}_2\text{O})_{\text{М}}$ – молекулы воды; $(\text{MgO})_{\text{ЭН}}$ – элементарные нанокристаллы оксида магния; $\text{H}_{\text{а}}$ – атомы водорода.

Также происходит следующая реакция:



где $(\text{MgO})_{\text{М}}$ – молекулы оксида магния.

После реакций (7) и (8) происходит реакция с образованием микрокристаллов оксида магния:



Кислород и азот атмосферного воздуха не растворяются в жидких магнии и алюминии [1]. Поэтому только водород будет оказывать влияние на кристаллизацию магниевом-алюминиевых сплавов. Этот процесс является наноструктурным. Его можно представить следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы α_2 -фазы ($\alpha_{2\text{СН}}$) по реакции:



Затем образуются центры кристаллизации α_2 -фазы ($\alpha_{2\text{ЦК}}$):



Заканчивается процесс формированием микрокристаллов α_2 -фазы ($\alpha_{2\text{МК}}$) по реакции:



Из уравнений (10) – (12) следует, что структура отливок магниевом-алюминиевых сплавов зависит от концентрации центров кристаллизации микрокристаллов α_2 -фазы при кристаллизации расплавов. Чем выше концентрация $\alpha_{2\text{ЦК}}$, тем более дисперсной становится структура отливок.

Атомы водорода, адсорбированные нанокристаллами магния и алюминия, препятствуют объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов α_2 -фазы магниевом-алюминиевых сплавов. В результате концентрация $\alpha_{2\text{ЦК}}$ снижается, что приводит к получению немодифицированной структуры в отливках при их затвердевании.

Для измельчения микрокристаллов α_2 -фазы в отливках магниевом-алюминиевых сплавов необходимо значительно снизить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно уравнению (3), нужно существенно уменьшить в жидких магниевом-алюминиевых сплавах концентрацию растворенного водорода. На практике это достигается с помощью модификаторов. Для измельчения структуры в отливках из магниевом-алюминиевых сплавов в качестве модификаторов используют карбонаты кальция и магния [1]. В жидких магниевом-алюминиевых сплавах эти карбонаты разлагаются с выделением пузырьков углекислого газа. Они рафинируют расплавы, значительно снижая в них концентрацию растворенного, а значит, и адсорбированного водорода. Это приводит к повышению концентрации центров кристаллизации микрокристаллов α_2 -фазы и способствует модифицированию структуры в отливках магниевом-алюминиевых сплавов при их затвердевании.

Таким образом, водород оказывает демодифицирующее влияние на кристаллизацию литейных магниевых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов А. В., Белов В. Д., Пикунов М. В. и др. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 615 с.
2. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов: справ. Киев: Наукова думка, 1975. 128 с.
3. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. М.: Metallurgia, 1987. 368 с.
4. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов // Литье и металлургия. 2022. № 3. С. 13–19.
5. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справ. / Под ред. М. Е. Дрица. М.: Наука, 1977. 228 с.

6. **Марукович Е.И., Стеценко В.Ю.** Наноструктурная теория металлических расплавов // *Литье и металлургия*. 2020. № 3. С. 7–9.
7. Свойства элементов: справ. Ч. 1 / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 660 с.
8. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
9. **Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.** Физическая химия. М.: Металлургия, 2001. 688 с.

REFERENCES

1. **Kurdyumov A.V., Belov V.D., Pikunov M.V.** *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnyh metallov* [Production of castings from non-ferrous metal alloys]. Moscow, Izd. Dom MISiS Publ., 2011, 615 p.
2. **Antonova M.M.** *Svojstva gidridov metallov* [Properties of metal hydrides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975, 128 p.
3. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami* [Metal-Gas Interaction Constants: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
4. **Marukovich E.I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A.V.** Nanostrukturnaya kristallizaciya litejnyh splavov [Nanostructured crystallization of casting alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 13–19.
5. *Diagrammy sostoyaniya sistem na osnove alyuminiya i magniya* [Aluminum and Magnesium System Health Diagrams]. Moscow, Nauka Publ., 1977, 228 p.
6. **Marukovich E.I., Stetsenko V. Yu.** Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructured metal melt theory]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
7. *Svojstva elementov. Ch.1* [Properties of elements. Part 1]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 660 p.
8. *Fiziko-himicheskie svojstva okislov* [Physicochemical properties of oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.
9. **Zhuhovickij A.A., Shvareman L.A.** *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 688 p.