



УДК 621.74:669.715

Поступила 28.02.2013

В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ И ИНВЕРТИРОВАННОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

*Определены основные механизмы модифицирования Al-Si-сплавов. Ускоренное затвердевание и наследственное модифицирование являются главными при литье сплавов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой.*

*The basic mechanisms of Al-Si alloys modifying are determined. Fast solidification and inheritance modification are major in casting of alloys with a highly dispersed and inverted microstructure.*

Для определения механизмов литья алюминий-кремниевых сплавов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой необходимо исследовать влияние неметаллических включений на процесс кристаллизации фаз; определить механизм воздействия атмосферных газов на процесс зародышеобразования фаз; установить механизмы процесса модифицирования фаз.

Известно, что неметаллические включения (НВ) оказывают непосредственное влияние на процесс кристаллизации металлов и сплавов, если удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского [1]. К сожалению, этот принцип литейщиками-металловедами трактуется не точно и не конкретно, без каких-либо термодинамических и экспериментальных обоснований. Это создает определенные трудности при выборе модификаторов и объяснении их действия. Утверждается, что кристаллические решетки НВ и кристаллов фаз должны быть «изоморфными», «сопрягаться или минимально отличаться», «иметь структурное сходство (изоморфные и имеющие близкие параметры решеток)» [2–5]. Из всех неопределенных трактовок принципа структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского наиболее конкретной является следующая: «Как известно, твердая частица может стать центром кристаллизации, если ее кристаллическая решетка в некоторых плоскостях совпадает с решеткой будущих кристаллов, а периоды решеток отличаются не более чем на 10–15 %»

[6]. Из этого определения следует, что кристаллические решетки НВ и кристаллов фаз могут быть разными, а только по некоторым плоскостям совпадать, но при этом периоды решеток должны отличаться. Если кристаллические решетки кубические, то совпадение их плоскостей (граней) должно приводить к совпадению периодов этих решеток. Поэтому данная трактовка принципа структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского противоречива.

Для определения влияния НВ на процесс кристаллизации фаз алюминий-кремниевых сплавов необходимо точное, конкретное определение принципа структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. С. Г. Конобеевский дал общую формулировку этого принципа: «Форма и ориентировка зародышей новой фазы при кристаллизации в анизотропной среде должны соответствовать минимуму поверхностной энергии при данном объеме, а минимум поверхностной энергии обеспечивается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях старой и новой фаз» [7]. Этот минимум межфазной поверхностной энергии, который обеспечивал максимальное сходство кристаллических решеток зародыша и новой фазы, опытным путем установил П. Д. Данков. Он исследовал кристаллизацию NaBr, NaCl, NaI и NaF на кристаллах галенита PbS. Было установлено, что только NaBr и NaCl непосредственно формировались на кристаллах PbS. Кристаллические решетки у всех

кристаллов были одинаковые – кубические. Но их периоды были разные: PbS – 0,5935 нм; NaBr – 0,5973; NaCl – 0,5639; NaF – 0,4628; NaJ – 0,6475 нм [8]. Отклонения от периода решетки PbS составляли для NaBr – 0,6 %; NaCl – 5; NaF – 22; NaJ – 9 %.

Исходя из экспериментальных данных, было установлено, что при одинаковых кристаллических решетках максимальное отклонение периода кристаллической решетки зарождающегося и растущего кристалла от периода кристаллической решетки подложки не должно превышать 8 % [7]. Только в этом случае обеспечивается минимум межфазной поверхностной энергии «зародыш-подложка». Исходя из этого, принцип структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского можно выразить более точно и конкретно следующим образом: подложка может стать центром кристаллизации фазы, если они имеют одинаковые кристаллические решетки (сингонии), а их периоды отличаются не более чем на 8 %. Исходя из этого принципа, определим зародышеобразующие возможности неметаллических включений, которые появляются в расплаве алюминиево-кремниевых сплавов при их обработке известными модифицирующими элементами. Ими являются фосфор, титан, цирконий, бор, натрий, стронций, иттрий и церий. Фосфор, иттрий и церий оказывают модифицирующее действие на первичные кристаллы β-фазы (кремния). Титан, цирконий и бор модифицируют первичные кристаллы α-фазы (алюминия), измельчают зерно алюминиево-кремниевых сплавов. Натрий и стронций модифицируют алюминиево-кремниевую эвтектику. При обработке модифицирующими элементами алюминиево-кремниевых расплавов в них будут появляться алюминиды, силициды, гидриды и оксиды. Энергия Гиббса образования оксидов титана, циркония, бора, натрия и стронция больше аналогичной для оксида алюминия [9]. Энергия Гиббса образования Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> меньше, чем аналогичная для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поэтому в алюминиево-кремниевом расплаве должны присутствовать оксиды иттрия и церия [9]. При обработке модификаторами жидких бинарных силицидов в них могут находиться следующие основные НВ интерметаллидов и оксидов: TiAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub>, YAl<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>, CeAl<sub>4</sub>, YSi<sub>2</sub>, SrS<sub>2</sub>, CeSi<sub>2</sub>, SrAl<sub>4</sub>, SrAl<sub>4</sub>, AlP, TiSi<sub>2</sub>, ZrSi<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub>, NaAlSi, YP, CeP, YSi, CeSi, TiSi, ZrSi, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8–17]. Их кристаллические решетки в сравнении с аналогичными для кремния и алюминия приведены в табл. 1.

Из таблицы следует, что только кристаллические решетки YP и AlP удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского в отношении кристаллов кремния.

Таблица 1. Кристаллические решетки основных фаз интерметаллидов и оксидов, образующихся в расплавах модифицированных алюминиево-кремниевых сплавов

| Фазы                           | Кристаллическая решетка (сингония) | Периоды решетки, нм |       |       |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------------|-------|-------|
|                                |                                    | a                   | b     | c     |
| Si                             | Кубическая                         | 0,543               | –     | –     |
| Al                             | Кубическая                         | 0,405               | –     | –     |
| TiAl <sub>3</sub>              | Тетрагональная                     | 0,544               | –     | 0,859 |
| ZrAl <sub>3</sub>              | Тетрагональная                     | 0,431               | –     | 1,690 |
| TiB <sub>2</sub>               | Гексагональная                     | 0,302               | –     | 0,322 |
| SrSi <sub>2</sub>              | Кубическая                         | 0,654               | –     | –     |
| TiSi <sub>2</sub>              | Ромбическая                        | 0,825               | 0,478 | 0,854 |
| ZrSi <sub>2</sub>              | Ромбическая                        | 0,372               | 0,148 | 0,367 |
| YP                             | Кубическая                         | 0,566               | –     | –     |
| CeP                            | Кубическая                         | 0,591               | –     | –     |
| YSi                            | ромбическая                        | 0,425               | 1,053 | 0,383 |
| CeSi                           | ромбическая                        | 0,830               | 0,396 | 0,596 |
| TiSi                           | ромбическая                        | 0,653               | 0,353 | 0,490 |
| ZrSi                           | Ромбическая                        | 0,698               | 0,379 | 0,530 |
| SrAl <sub>4</sub>              | Тетрагональная                     | 0,446               | –     | 1,107 |
| AlP                            | Кубическая                         | 0,545               | –     | –     |
| CeAl <sub>4</sub>              | Тетрагональная                     | 0,437               | –     | 1,012 |
| CeSi <sub>2</sub>              | Тетрагональная                     | 0,418               | –     | 1,385 |
| YAl <sub>3</sub>               | Гексагональная                     | 0,619               | –     | 2,120 |
| YSi <sub>2</sub>               | Тетрагональная                     | 0,404               | –     | 1,342 |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Тригональная                       | 0,388               | –     | 0,606 |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Кубическая                         | 1,061               | –     | –     |
| AlB <sub>2</sub>               | Гексагональная                     | 0,301               | –     | 0,326 |

При обработке модификаторами алюминиево-кремниевых расплавов в них могут находиться следующие основные НВ гидридов: α-SrH<sub>2</sub>, YH<sub>2</sub>, CeH<sub>2</sub>, TiH<sub>2</sub>, ZrH<sub>2</sub> [18]. Их кристаллические решетки в сравнении с аналогичными для кремния и алюминия приведены в табл. 2.

Из таблицы следует, что только кристаллические решетки YH<sub>2</sub> и CeH<sub>2</sub> удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского в отношении кристаллов кремния.

Таким образом, из всех основных НВ, которые могут образовываться в расплавах алюминиево-

Таблица 2. Кристаллические решетки основных фаз и гидридов, образующихся в расплавах модифицированных алюминиево-кремниевых сплавов

| Фазы               | Кристаллическая решетка (сингония) | Периоды решетки, нм |       |       |
|--------------------|------------------------------------|---------------------|-------|-------|
|                    |                                    | a                   | b     | c     |
| Si                 | Кубическая                         | 0,543               | –     | –     |
| Al                 | Кубическая                         | 0,405               | –     | –     |
| α-SrH <sub>2</sub> | Ромбическая                        | 0,636               | 0,734 | 0,386 |
| YH <sub>2</sub>    | Кубическая                         | 0,520               | –     | –     |
| CeH <sub>2</sub>   | Кубическая                         | 0,556               | –     | –     |
| TiH <sub>2</sub>   | Кубическая                         | 0,442               | –     | –     |
| ZrH <sub>2</sub>   | Кубическая                         | 0,478               | –     | –     |

кремниевых сплавов, при их обработке модификаторами только AlP, UP, UN<sub>2</sub> и CeN<sub>2</sub> будут оказывать непосредственное влияние на процесс кристаллизации кремниевой фазы.

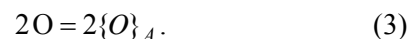
Нанокристаллы, из которых состоят зародыши фаз, термодинамически устойчивы в металлических расплавах [19]. Поэтому, чтобы определить механизм влияния атмосферных газов на процесс зародышеобразования, необходимо исследовать адсорбцию атомов этих газов на нанокристаллах фаз. Основными компонентами атмосферы, которые химически активны по отношению к алюминиево-кремниевому расплаву, являются молекулярные азот, кислород и пары воды. Они служат источниками атомарных азота, водорода и кислорода, которые проникают из атмосферы в жидкий металл. Атомарный азот не адсорбируется нанокристаллами α-фазы (алюминия) и β-фазы (кремния), поэтому не будет непосредственно оказывать влияния на процесс зародышеобразования в алюминиево-кремниевых сплавах [18]. Атомарный водород не адсорбируется нанокристаллами α-фазы, но адсорбируется нанокристаллами β-фазы. Причем его энтальпия адсорбции значительно больше, чем аналогичная для атомарного кислорода [18]. Поэтому основным элементом, который адсорбируется на нанокристаллах α- и β-фазы, является атомарный кислород. Принято считать, что он не оказывает непосредственного влияния на процесс зародышеобразования алюминиевых сплавов, поскольку весь находится в оксиде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2, 3, 20]. При этом адсорбционный кислород не учитывался. Поэтому необходимо провести термодинамическое исследование влияния кислорода атмосферных газов на адсорбционные процессы в алюминиево-кремниевых расплавах. Это позволит установить механизм процесса зародышеобразования в алюминиевых сплавах.

Основными атмосферными газами, которые являются поставщиками атомарного кислорода в алюминиево-кремниевый расплав, служат молекулярный кислород и пары воды атмосферного воздуха. Причем концентрация первого в нем примерно постоянная, а вторых (паров воды) может изменяться в широких интервалах в зависимости от климата, поры года и времени суток.

Рассмотрим термодинамику процесса адсорбции молекулярного кислорода нанокристаллами алюминия (α-фазы) и кремния (β-фазы) в алюминиево-кремниевом расплаве. За термодинамический критерий возьмем энтальпию, поскольку она мало зависит от температуры [9]. Адсорбция молекулярного кислорода на нанокристаллах алюминия будет осуществляться по следующей реакции:



где  $\{O\}_A$  означает адсорбцию атомарного кислорода на алюминии. Для определения энтальпии этой реакции  $\Delta H_1$  представим (1) в виде суммы реакций:



Энтальпия реакции (2)  $\Delta H_2 = 495$  кДж·моль<sup>-1</sup> [12], энтальпия реакции (3)  $\Delta H_3 = -1676$  кДж·моль<sup>-1</sup> [18]. Тогда  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -1181$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Адсорбция молекулярного кислорода на нанокристаллах кремния будет проходить по реакции:

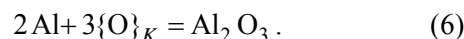


где  $\{O\}_K$  означает адсорбцию атомарного кислорода на кремнии. Для определения энтальпии этой реакции  $\Delta H_4$  представим (4) в виде суммы реакции (2) и следующей реакции:

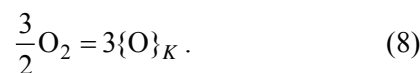
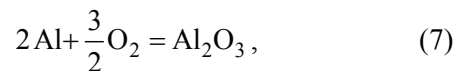


Энтальпия реакции (5)  $\Delta H_5 = -1760$  кДж·моль<sup>-1</sup> [18]. Тогда  $\Delta H_4 = \Delta H_2 + \Delta H_5 = -1265$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Поскольку  $\Delta H_4 < \Delta H_1$ , то адсорбция атомарного кислорода будет преимущественно осуществляться на нанокристаллах кремния.

Алюминий может взаимодействовать с адсорбированным кислородом по следующей реакции:



Для определения энтальпии этой реакции  $\Delta H_6$  представим (6) в виде разности следующих реакций:

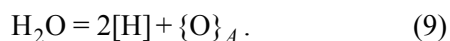


Энтальпия реакции (7)  $\Delta H_7 = -1693$  кДж·моль<sup>-1</sup> [9], энтальпия реакции (8)  $\Delta H_8 = \frac{3}{2}\Delta H_4 = -1898$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Тогда  $\Delta H_6 = \Delta H_7 - \Delta H_8 = 205$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

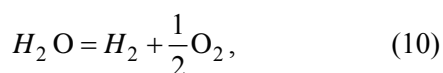
Отсюда следует, что при начальной энтальпии адсорбции  $\frac{1}{2}\Delta H_5$  алюминий не будет взаимодействовать с атомарным кислородом, адсорбированным нанокристаллами кремния. По мере заполнения (насыщения) энтальпия адсорбции будет увеличиваться и алюминий сможет образовывать на нанокристаллах кремния молекулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Крем-

ний не взаимодействует с оксидом алюминия. Краевой угол смачивания жидкого кремния подложки из  $Al_2O_3$  при  $1450^\circ C$  составляет  $80-82^\circ$  [9]. Поэтому молекулы оксида алюминия не будут адсорбироваться нанокристаллами кремния.

Молекулы воды будут адсорбироваться нанокристаллами алюминия силуминового расплава по следующей реакции:



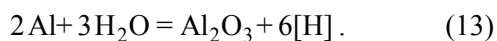
Для определения энтальпии этой реакции  $\Delta H_9$  представим (9) в виде суммы следующих реакций:



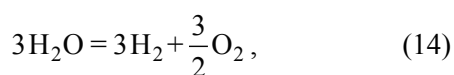
Энтальпия реакции (10)  $\Delta H_{10} = 248$  кДж·моль<sup>-1</sup>

[9], энтальпия реакции (11)  $\Delta H_{11} = \frac{1}{2}\Delta H_1 = -591$  кДж·моль<sup>-1</sup>, энтальпия реакции (12)  $\Delta H_{12} = -55$  кДж·моль<sup>-1</sup> [19]. Тогда  $\Delta H_9 = \Delta H_{10} + \Delta H_{11} + \Delta H_{12} = -398$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Нанокристаллы алюминия будут взаимодействовать с молекулами воды по реакции



Для определения энтальпии этой реакции  $\Delta H_{13}$  представим (13) в виде суммы реакции (7) и реакций



Энтальпия реакции (14)  $\Delta H_{14} = 3\Delta H_{10} = 744$  кДж·моль<sup>-1</sup>, энтальпия реакции (15)  $\Delta H_{15} = 3\Delta H_{12} = -165$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Тогда  $\Delta H_{13} = \Delta H_7 + \Delta H_{14} + \Delta H_{15} = -1114$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Поскольку  $\Delta H_{13} < \Delta H_9$ , то молекулы воды будут взаимодействовать с нанокристаллами алюминия с образованием оксида алюминия и атомарного водорода, который будет растворяться в алюминиево-кремниевом расплаве.  $Al_2O_3$  не смачивается расплавом алюминия [9]. Это означает, что молекулы оксида алюминия не адсорбируются нанокристаллами алюминия, а будут формироваться в неметаллические включения. Они, как известно, адсорбируют водород, который стабилизирует дисперсный  $Al_2O_3$  как коллоидную систему в алюминиево-кремниевом расплаве.

Поскольку зародышеобразование при затвердевании алюминиево-кремниевого расплава можно

представить в основном как коагуляцию (агрегацию) нанокристаллов, то главным элементом, оказывающим непосредственное влияние на этот процесс, является атомарный кислород. Он образуется из молекулярного кислорода воздуха при его адсорбции алюминиево-кремниевым расплавом. Атомарный кислород адсорбируется нанокристаллами кремния, препятствуя процессу зародышеобразования. Поэтому адсорбированный кислород будет определять число центров кристаллизации и оказывать непосредственное влияние на формирование микроструктуры алюминиево-кремниевых сплавов.

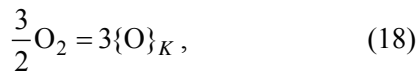
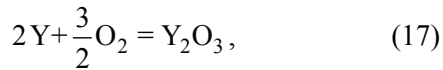
Таким образом, основным механизмом воздействия атмосферных газов на процесс зародышеобразования в алюминиево-кремниевых сплавах является адсорбция атомарного кислорода на нанокристаллах кремния ( $\beta$ -фазы), которая препятствует их коагуляции в центры кристаллизации.

Для модифицирования микроструктуры алюминиево-кремниевых сплавов обычно используют примесные модификаторы (примесное модифицирование). Чтобы измельчить первичные кристаллы  $\beta$ -фазы (кремния), обычно используют лигатуры, содержащие иттрий, церий либо фосфор. Причем для достижения оптимального модифицирующего эффекта содержание этих элементов в расплаве должно находиться в следующих диапазонах: Y – 0,06–0,08%; Ce – 0,08–0,1; P – 0,05–0,1% [6,21]. Для измельчения зерна (дендритной микроструктуры первичных кристаллов  $\alpha$ -фазы (алюминия)) обычно используют лигатуры, содержащие титан, цирконий или титан с бором. Для оптимального модифицирующего эффекта содержание этих элементов в расплаве должно составлять: Ti – 0,05–0,15%; Zr – 0,05–0,15; B – 0,01–0,02% [6]. Чтобы модифицировать алюминиево-кремниевую эвтектику, используют флюсы, содержащие натрий или стронций. Причем для оптимального модифицирующего эффекта содержание этих элементов в расплаве должно находиться в следующих диапазонах: Na – 0,05–0,1%; Sr – 0,06–0,085% [6].

В соответствии с диаграммой состояния модифицирующий элемент иттрий в расплаве алюминиево-кремниевого сплава при температуре модифицирования находится в растворенном (атомарном) виде [13,15,16]. При этом он будет взаимодействовать с адсорбированным кислородом по следующей реакции:

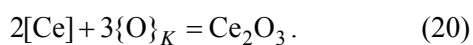


Для определения энтальпии этой реакции  $\Delta H_{16}$  представим (16) в виде разности реакций

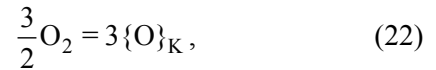
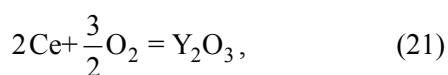


Энтальпия реакции (17)  $\Delta H_{17} = -1903$  кДж·моль<sup>-1</sup> [9], энтальпия реакции (18)  $\Delta H_{18} = \Delta H_8 = -1898$  кДж·моль<sup>-1</sup>, энтальпия реакции (19)  $\Delta H_{19} = 0$ , поскольку иттрий полностью растворим в алюминиево-кремниевом расплаве [6]. Тогда  $\Delta H_{16} = \Delta H_{17} - \Delta H_{18} = -5$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Оксид иттрия не взаимодействует ни с нанокристаллами кремния, ни с нанокристаллами алюминия, поэтому будет находиться в расплаве в дисперсном состоянии из-за адсорбции на  $Y_2O_3$  атомарного водорода. Таким образом, иттрий будет полностью освобождать нанокристаллы кремния от адсорбированного атомарного кислорода. Это способствует процессу зародышеобразования первичных кристаллов кремния в алюминиево-кремниевом расплаве при его затвердевании. Известно, что иттрий взаимодействует с кремнием с образованием силицидов  $YSi$  и  $YSi_2$ . Поэтому при сверхопределенной концентрации атомарный  $Y$  адсорбируется очищенными от кислорода нанокристаллами кремния. Это будет препятствовать их коагуляции в центры кристаллизации, что приведет к уменьшению их концентрации в алюминиево-кремниевом расплаве при его затвердевании. В результате получится грубая, перемодифицированная первичная микроструктура сплава. При повышенной концентрации водорода в расплаве (наводороживание) атомарный иттрий образует гидрид  $YH_2$ , который является центром кристаллизации первичных кристаллов кремния (табл. 2). Это способствует модифицированию первичной микроструктуры заэвтектического алюминиево-кремниевого сплава [21].

Согласно диаграммам состояния, модифицирующий элемент церий, подобно иттрию, при температуре модифицирования находится в алюминиево-кремниевом расплаве в атомарном виде [15, 16]. При этом  $Ce$  будет взаимодействовать с адсорбированным кислородом по следующей реакции:



Для определения энтальпии этой реакции  $\Delta H_{20}$  представим (20) в виде разности следующих реакций:



Энтальпия реакции (21)  $\Delta H_{21} = -1815$  кДж·моль<sup>-1</sup> [9], энтальпия реакции (22)  $\Delta H_{22} = \Delta H_{18} = -1898$  кДж·моль<sup>-1</sup>, энтальпия реакции (23)  $\Delta H_{23} = 0$ , поскольку иттрий полностью растворим в алюминиево-кремниевом расплаве [6]. Тогда  $\Delta H_{20} = \Delta H_{21} - \Delta H_{22} = -83$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Отсюда следует, что при начальной энтальпии адсорбции  $\frac{1}{2}\Delta H_5$  церий не будет взаимодействовать с атомарным кислородом, адсорбированным нанокристаллами кремния. Но по мере заполнения (насыщения) энтальпия адсорбции будет увеличиваться и молекулярный церий сможет образовывать оксид  $Ce_2O_3$ . Он не взаимодействует ни с нанокристаллами кремния, ни с нанокристаллами алюминия, поэтому будет находиться в расплаве в дисперсном состоянии из-за адсорбции на  $Ce_2O_3$  атомарного водорода. Если предположить, что теплота адсорбции атомарного кислорода пропорциональна площади поверхности нанокристалла кремния, то атомарный церий начнет связывать адсорбированный водород после того, как он заполнит определенную ее часть, равную  $n$ . Тогда  $n$  можно найти по формуле:

$$n = \frac{2\Delta H_{20}}{\Delta H_5} \cdot 100\%. \quad (24)$$

Подставляя  $\Delta H_{20}$  и  $\Delta H_5$  в формулу (24), получаем, что  $n = 9\%$ . Отсюда следует, что церий, подобно иттрию, будет способствовать процессу зародышеобразования первичных кристаллов кремния в алюминиево-кремниевом расплаве при его затвердевании. Также известно, что  $Ce$  взаимодействует с кремнием с образованием силицидов  $CeSi$  и  $CeSi_2$ . Поэтому при сверхопределенной концентрации атомарный церий адсорбируется очищенными от кислорода нанокристаллами кремния. Это будет препятствовать их коагуляции в центры кристаллизации, что приведет к уменьшению их концентрации в алюминиево-кремниевом расплаве при его затвердевании. В результате, как и в случае с иттрием, получается грубая, перемодифицированная первичная микроструктура сплава. При повышенной концентрации водорода в расплаве (наводороживании) атомарный церий образует гидрид  $CeH_2$ , который является центром кристаллизации первичных кристаллов кремния (табл. 2). Это способствует модифицированию первичной микроструктуры заэвтектического сплава [21].

Согласно диаграммам состояния, модифицирующий элемент фосфор в алюминиево-кремниевом расплаве при температуре модифицирования находится при растворении в атомарном виде [13,15]. При этом часть атомарного фосфора адсорбируется нанокристаллами алюминия, а часть находится в растворе. При охлаждении расплава растворимость фосфора уменьшается и он выделяется в виде частиц  $AlP$ . Они, как известно, являются центрами кристаллизации первичных кристаллов кремния (см. табл. 1). Это способствует их измельчению при затвердевании заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов. В их расплаве фосфор вместе с иттрием будут образовывать фосфид  $Y_2P_3$ , который также является центром кристаллизации первичных кристаллов кремния (см. табл. 1). Ввод в алюминиево-кремниевый расплав фосфора сверхопределенной концентрации приводит к существенному увеличению высокодисперсных частиц  $AlP$  и их последующей коагуляции в более крупные образования. Этот процесс уменьшает число центров кристаллизации первичного кремния, что способствует получению грубой, перемодифицированной первичной микроструктуры заэвтектического сплава. Аналогичный процесс будет происходить с избыточным содержанием в расплаве фосфида иттрия. При эвтектическом превращении весь фосфор (кроме адсорбированного) выделяется из раствора в атомарном состоянии. При этом образуется большое число высокодисперсных частиц  $AlP$ , которые затем коагулируют в более крупные образования. Этот процесс и адсорбированный нанокристаллами алюминия атомарный фосфор не будут способствовать получению модифицированной алюминиево-кремниевой эвтектики. Чтобы разблокировать нанокристаллы алюминия от атомарного фосфора, необходимо добавить в расплав атомарный иттрий и (или) церий. Они свяжут адсорбированные атомы фосфора в соответствующие фосфиды. Таким образом, фосфор вместе с иттрием и (или) церием в определенных соотношениях и концентрациях способствуют получению модифицированной структуры алюминиево-кремниевое сплава [21,22].

Согласно диаграммам состояния, модифицирующие элементы цирконий, титан и бор при температуре модифицирования находятся в алюминиево-кремниевом расплаве в атомарном виде [13, 15, 16]. При содержании кремния более 5 % в расплаве могут появляться силициды [17]. Атомарные цирконий, титан и бор адсорбируются нанокристаллами алюминия, поэтому будут блокировать процесс зародышеобразования в алюминиево-кремниевом расплаве при его затвердевании.

Следовательно, модификаторами первичных кристаллов алюминия являются не сами элементы  $Al$ ,  $Ti$  и  $B$ , а их интерметаллиды  $AlB_2$ ,  $TiAl_3$ ,  $ZrAl_3$ . Они содержатся в лигатурах  $Al-Ti$ ,  $Al-Zr$  и  $Al-Ti-B$ . Модифицирующая способность  $AlB_2$ ,  $TiAl_3$ ,  $ZrAl_3$  подтверждается тем, что их эффективность действия пропорциональна дисперсности и морфологии интерметаллидов [23]. Все основные интерметаллиды, которые будут присутствовать в алюминиево-кремниевом расплаве, при его обработке лигатурами  $Al-Ti$ ,  $Al-Zr$  и  $Al-Ti-B$  не являются центрами кристаллизации кристаллов кремния и алюминия (см. табл. 1). Но известно, что  $TiAl_3$  и  $ZrAl_3$  растворяют (поглощают) большое количество водорода [24]. Бор является эффективным гидридообразующим элементом, поэтому  $AlB_2$  также способен поглощать большое количество водорода. При кристаллизации первичных кристаллов алюминия на их поверхностях будут выделяться пузырьки водорода. Они формируют алюминиевый дендрит. При относительно высокой концентрации атомарного водорода дендрит получается слабоветвленным с большими расстояниями между осями второго порядка. В результате в отливке получается крупнозернистая структура. Поглощая водород, интерметаллиды, содержащие титан, цирконий и бор, способствуют формированию более разветвленного первичного алюминиевого дендрита. Это позволит получить в отливке мелкозернистую структуру.

Эффективность интерметаллидного модификатора будет пропорциональна его структурной дисперсности и морфологии интерметаллидов, от которой зависит живучесть процесса модифицирования. Интерметаллиды  $AlB_2$  более дисперсные, чем  $TiAl_3$ , поэтому модифицирующая лигатура  $Al-B-Ti$  более эффективна, чем  $Al-Ti$  [25]. При концентрации в расплаве интерметаллидов сверхопределенной они коагулируют в более крупные, что снижает эффективность поглощения водорода и приводит к получению в отливке крупнозернистой, перемодифицированной структуры. Модифицирующие интерметаллиды  $TiAl_3$  имеют размеры от 100–200 до 5–10 мкм и морфологию от игольчатой до сфероидальной [25]. Эти параметры соизмеримы либо меньше размеров дендритных элементов первичного алюминия. При эвтектической кристаллизации алюминиево-кремниевых сплавов дисперсность интерметаллидных частиц, содержащих титан, цирконий и бор, ниже аналогичной для эвтектических кристаллов. Поэтому эффективность модифицирующего действия этих интерметаллидов для алюминиево-кремниевой эвтектики ниже, чем для первичных кристаллов алюминия.

Согласно диаграммам состояния, модифицирующие элементы натрия и стронция при температуре модифицирования в алюминиево-кремниевом расплаве до эвтектической реакции находятся в атомарном (растворенном) виде [13, 15]. При эвтектической кристаллизации расплава, содержащего растворенный натрий, жидкость распадается на относительно дисперсную смесь кристаллов алюминия, кремния и интерметаллида  $\text{NaAlSi}$  [14]. Последний не является центром кристаллизации кристаллов  $\text{Al}$  и  $\text{Si}$  (см. табл. 1).  $\text{NaAlSi}$  выполняет функцию активного поглотителя водорода, который выделяется при эвтектической реакции и препятствует развитию кристаллов алюминия. Поэтому натрий является эффективным модификатором алюминиево-кремниевой эвтектики. При эвтектической кристаллизации расплава, содержащего растворенный стронций, жидкость распадается на относительно дисперсную смесь кристаллов кремния и интерметаллида  $\text{SrAl}_2\text{S}_2$  [26].  $\text{SrAl}_2\text{S}_2$ , подобно  $\text{NaAlSi}$ , выполняет функцию активного поглотителя водорода, который выделяется при эвтектической реакции и препятствует развитию кристаллов алюминия. Поэтому стронций является эффективным модификатором алюминиево-кремниевой эвтектики. Натрий с водородом при температуре модифицирования не образует гидридов [13, 15].  $\alpha\text{-SrH}_2$  не может быть центром кристаллизации кристаллов алюминия (табл. 2). Поэтому  $\text{Na}$  и  $\text{Sr}$  не являются модификаторами первичных кристаллов алюминия. При повышенной концентрации натрия либо стронция в расплаве при эвтектической реакции выделится относительно большое количество относительно крупных интерметаллидов, которые могут коагулировать в большие по размеру частицы. Это существенно снижает эффективность поглощения водорода и способствует получению в отливке немодифицированной эвтектики.

Из приведенного анализа механизмов действия модификаторов следует, что ни один из них не обладает универсальным действием на все основные фазы алюминиево-кремниевых сплавов. Более того, каждый из этих модификаторов имеет опреде-

ленный, достаточно узкий концентрационный интервал модифицирования. Накапливаясь в отходах, примесные модификаторы способствуют получению перемодифицированной микроструктуры в отливках. Натриевые и фосфоросодержащие модификаторы нейтрализуют друг друга, а время живучести натриесодержащего флюса не превышает 30 мин [2]. Поэтому применяемые в настоящее время основные модификаторы не позволяют получать алюминиево-кремниевые сплавы с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой. В этом отношении наиболее действенными средствами являются повышенная скорость затвердевания и наследственное модифицирование. В алюминиево-кремниевом расплаве существует определенное количество нанокристаллов алюминия и кремния, свободных (частично либо полностью) от адсорбированного кислорода. Поэтому при повышенной скорости затвердевания образуется достаточное количество центров кристаллизации всех основных фаз для получения в отливке высокодисперсной микроструктуры. Повышенная скорость затвердевания препятствует выделению водорода при формировании кристаллов алюминия, что делает микроструктуру более дисперсной и инвертированной. Повышенная скорость затвердевания способствует получению более компактных кристаллов кремния, что также способствует получению в отливке инвертированной микроструктуры. Компактные (глобулярные) высокодисперсные кристаллы кремния вследствие относительно низкой удельной межфазной поверхностной энергии обладают повышенной устойчивостью в алюминиево-кремниевом расплаве. Это позволяет использовать явление структурной (металлической) наследственности для получения сплавов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой.

Таким образом, основными для получения алюминиево-кремниевых сплавов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой являются не механизмы примесного модифицирования, а механизмы ускоренного затвердевания и наследственного модифицирования.

### Литература

1. Л и в ш и ц, Б. Г. Металлография: учеб. для вузов / Б. Г. Лившиц. М.: Металлургия, 1990.
2. С т р о г а н о в, Г. Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы / Г. Б. Строганов. М.: Металлургия, 1985.
3. А л ь т м а н, М. Б. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов / М. Б. Альтман, Н. П. Стромский. М.: Металлургия, 1984.
4. Л е в и, Л. И. Литейные сплавы / Л. И. Леви, С. К. Кантеник. М.: Высш. шк., 1967.
5. Б а л а н д и н, Г. Ф. Формирование кристаллического строения отливок / Г. Ф. Баландин. М.: Машиностроение, 1973.
6. К у д ю м о в, А. В. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. для вузов / А. В. Кудюмов, М. В. Пикун, В. М. Чурсин [и др.]. М.: Металлургия, 1986.
7. У м а н с к и й, Я. С. Физическое металловедение / Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер [и др.]. М.: Литература по черной и цветной металлургии, 1955.

8. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971.
9. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
10. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения: справ. / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. М.: Металлургия, 1976.
11. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
12. Свойства элементов: справ. Ч. 1. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976.
13. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. Ф. Мондольфо, под ред. Ф. И. Квасова, Г. Б. Строганова, И. Н. Фридляндера; пер. с англ. М.: Металлургия, 1979.
14. Боом, Е. А. Природа модифицирования сплавов типа силумин / Е. А. Боом. М.: Металлургия, 1972.
15. Дриц, М. Е. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справ. / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Э. С. Кадагер [и др.]. М.: Наука, 1977.
16. Структуры двойных сплавов: справ. / Ф. Шанк; под ред. И. И. Новикова и И. Л. Рогельберга, пер. с англ. М.: Металлургия, 1973.
17. Белов, Н. А. О целесообразности легирования силуминов добавками титана и циркония / Н. А. Белов, А. Н. Алабин, Е. Г. Карачарова [и др.]. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2010. № 4. С. 46–52.
18. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. М.: Металлургия, 1987.
19. Марукович, Е. И. Модифицирование сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко. Минск: Беларуская навука, 2009.
20. Чернега, Д. Ф. Газы в цветных металлах и сплавах / Д. Ф. Чернега, О. М. Бялик, Д. Ф. Иванчук, Г. А. Ремизов. М.: Металлургия, 1982.
21. Белов, В. Д. Теоретические и технологические основы ресурсосберегающих технологий производства высококачественных отливок из алюминиевых сплавов: автореф. ... дис. д-ра техн. наук. М., 1999.
22. Селиванов, А. А. Влияние фосфора и церия на структуру эвтектического силумина АК12ММгН и разработка технологии изготовления из него поршней для автомобильных двигателей: автореф. ... дис. канд. техн. наук. М., 2006.
23. Никитин, В. И. Наследственность в литых сплавах / В. И. Никитин, К. В. Никитин. М.: Машиностроение-1, 2005.
24. Добаткин, В. И. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В. И. Добаткин, Р. М. Габидуллин, Б. А. Колачев, Г. С. Макаров. М.: Металлургия, 1976.
25. Никитин, В. И. Наследственность в литых сплавах / В. И. Никитин. Самара. Самар. гос. техн. ун-т. 1995.
26. Ключев, Ф. В. Изучение процессов и разработка технологии получения и применения стронциевых лигатур для модифицирования алюминиево-кремниевых сплавов: автореф. ... дис. канд. техн. наук. М., 1999.