



It is shown that efficiency of modification of hypoeutectic and eutectic silumin is connected with processes of refining of melts from soluted and molecular hydrogen.

В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74:669.14.2/8

О МОДИФИЦИРОВАНИИ ДОЭВТЕКТИЧЕСКИХ И ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНОВ

Для измельчения зерен (дендритов) α -фазы (Al) и β -фазы (Si) доэвтектических и эвтектических силуминов в основном применяют следующие модифицирующие элементы: Ti, Zr, B, Na, Sr, Sb [1–3]. При их взаимодействии с алюминиево-

кремниевым расплавом образуются возможные тугоплавкие соединения с известными параметрами кристаллических решеток, которые необходимо сравнить с аналогичными для Al и Si (см. таблицу).

Параметры кристаллических решеток тугоплавких соединений [4, 5]

Фаза	Элементарная ячейка	Тип структуры	Пространственная группа	Параметры ячейки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Si	Кубическая	Алмаз	<i>Fd3m</i>	0,543	–	–
Al	То же	Cu	<i>Fm3m</i>	0,405	–	–
TiAl ₃	Тетрагональная	TiAl ₃	<i>I4/mmm</i>	0,384	–	0,858
ZrAl ₃	То же	ZrAl ₃	<i>I4/mmm</i>	0,401	–	1,729
AlB ₂	Гексагональная	AlB ₂	<i>P6/mmm</i>	0,300	–	0,325
TiB ₂	То же	AlB ₂	<i>P6/mmm</i>	0,302	–	0,322
ZrB ₂	То же	–	–	0,315	–	0,353
AlSb	Кубическая	ZnS	<i>F43m</i>	0,610	–	–
TiSi ₂	Ромбическая	TiSi ₂	<i>Fddd</i>	0,825	0,478	0,854
ZrSi ₂	То же	ZrSi ₂	<i>Cmcm</i>	0,372	1,476	0,362
NaSi ₂	Тетрагональная	–	–	0,498	–	1,670
NaAlSi ₄	Кубическая	–	<i>P2₁3</i>	0,738	–	–
SrSi ₂	То же	SrSi ₂	<i>P4₃2</i>	0,654	–	–
SrAl ₄	Тетрагональная	BaAl ₄	<i>I4/mmm</i>	0,446	–	1,107
B ₃ Si	То же	–	–	0,446	–	1,107

Из таблицы видно, что ни одно из тугоплавких соединений Ti, Zr, B, Na, Sr, Sb с алюминием и кремнием по параметрам кристаллических решеток не соответствует принципу структурного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского по отношению к аналогичным параметрам α - и β -фазы алюминиево-кремниевых сплавов. Поэтому данные модифицирующие элементы не могут быть зародышами при затвердевании эвтектических и доэвтектических силуминов. Ti, Zr, B, Na, Sr образуют с кремнием тугоплавкие соединения, которые могут блокировать рост зародышей β -фазы. Тогда в соответствии с классической теорией модифицирования это должно приводить к измельчению кремния. Именно эти доводы при-

водят для объяснения измельчения эвтектики в силуминах [1,2]. В свете этих общепринятых представлений о процессах модифицирования не понятно: почему Ti, Zr, B, Na, Sr измельчают только эвтектический кремний, а на первичный оказывают слабое влияние. Поэтому механизм действия этих модификаторов в настоящее время является спорным [3]. Чтобы понять сущность модифицирования эвтектических и доэвтектических силуминов, необходимо найти главный фактор, определяющий этот процесс. Известно, что при кристаллизации α -фазы происходит газоевтектическая реакция, связанная со значительным выделением водорода. Например, если в расплаве алюминия обычно содержится 0,69 см³/100 г

водорода, то после затвердевания в растворе остается $0,036 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ водорода [6]. Это означает, что при кристаллизации α -фазы на ее межфазной границе будут непрерывно зарождаться, расти и удаляться пузырьки водорода. Этот процесс тормозит и блокирует рост зародышей α -фазы. Поэтому при затвердевании немодифицированного силумина их количество будет относительно невелико, а получаемая структура – крупнокристаллическая. Уменьшение концентрации растворенного водорода должно увеличить количество зародышей α -фазы, что приведет к измельчению структуры алюминиево-кремниевый сплава. Установлено, что при обработке расплава АК9 электрическим током содержание водорода в жидком силумине уменьшается с $1,5$ до $0,2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, что приводит к модифицированию структуры сплава [7]. При добавке циркония в жидкий технический алюминий концентрация водорода в расплаве уменьшается до $0,1\text{--}0,15 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, что также измельчает зерно алюминия [8]. Поэтому дегазация водорода в силумине оказывает существенную роль на процессы его кристаллизации. Известно, что Ti, Zr, Sr, B, Sb, Na при повышенных температурах являются наиболее сильными гидрообразующими элементами, имеющими самые низкие значения стандартных свободных энергий образования гидридов [9]. Из них наиболее стойкими при высоких температурах являются гидриды натрия и стронция, которые плавятся без разложения [10]. Соединения Ti, Zr, Sr, B, Sb и Na с алюминием, кремнием и кислородом также будут активными поглотителями или адсорбентами водорода. Среди интерметаллидов наибольшее его количество растворяют TiAl_3 и ZrAl_3 [6]. Активные гидрообразующие элементы и их соединения связывают растворенный и выделяющийся водород, уменьшая его концентрацию в расплаве силумина. В результате при его затвердевании увеличивается число центров кристаллизации α -фазы, что приводит к модифицированию структуры сплава. Модификаторы первичного кремния в заэвтектических силуминах (P, As, Se, Be) являются слабыми гидрообразующими эле-

ментами [9]. Они мало влияют на содержание растворенного водорода в расплаве, а значит, почти не оказывают воздействия на процесс модифицирования α -фазы и эвтектики. Исключение составляет сера, которая при взаимодействии с молекулярным водородом образует сероводород. Среди гидридов это термодинамически достаточно прочное и термически стабильное соединение [9]. Сульфиды также способны активно адсорбировать и растворять водород. Поэтому сера является модификатором как первичных кристаллов кремния, так и алюминиево-кремниевой эвтектики [11].

Таким образом, следует полагать, что механизм модифицирования α -фазы доэвтектического и эвтектического силуминов во многом связан с процессами рафинирования расплавов от растворенного и молекулярного водорода.

Литература

1. Альтман М.Б., Стромская Н.П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1984.
2. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1985.
3. Немененок Б.М. Разработка теоретических основ и технологии комплексного модифицирования промышленных силуминов: Дис. ... д-р техн. наук. Мн., 1999.
4. Справочник химика. Т.1. Л.: Химия, 1971.
5. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справ.). М.: Металлургия, 1976.
6. Добаткин В.И., Габидуллин Р.М., Колачев Б.А., Макаров Г.С. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. М.: Металлургия, 1976.
7. Килин А.Б. Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2002. №8. С. 21–22.
8. Гудченко А.П., Кузьмичев Л.В. Дефекты газовой выделения в слитках полунепрерывного литья алюминия // Тр. МАТИ. Газы в легких металлах. Вып. 71. М.: Металлургия, 1970. С. 67–74.
9. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982.
10. Кудюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. Литейное производство цветных и редких металлов. М.: Металлургия, 1982.
11. Фоченков Б.А., Рябов В.И. Заэвтектические силумины для поршней ДВС // Автомобильная промышленность. 2002. №10. С. 29–31.