



It is shown that efficiency of hypereutectic silumin is determined in general by deoxidizing ability of modifiers.

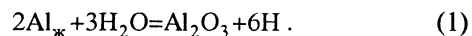
В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74:669.14.2/8

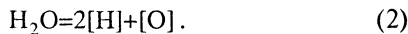
О МОДИФИЦИРОВАНИИ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНОВ

Основным и наиболее сильным модификатором заэвтектических силуминов является фосфор. Принято считать, что его модифицирующее действие сводится к образованию зародышеобразующих неметаллических частиц AlP , которые служат гетерогенными центрами кристаллизации первичного кремния [1–3]. Для этого в соответствии с принципом структурного и размерного соответствия кристаллические решетки фосфида алюминия и кремния должны быть идентичными. Известно, что AlP имеет решетку типа ZnS (сфалерит) с пространственной группой $F43m$, а кремний – решетку алмаза с пространственной группой $Fd3m$ [4]. Отсюда следует, что кристаллы AlP и Si не удовлетворяют принципу структурного соответствия. Фосфор при температуре модифицирования (1100 К) и кристаллизации силумина не образует с кремнием никаких тугоплавких соединений, поэтому не может по отношению к его границе раздела быть поверхностно-активным элементом (ПАЭ) [5]. Следовательно, механизм модифицирующего действия фосфора в заэвтектических силуминах является спорным. С позиции классической теории модифицирования не понятны принципы действия таких активных модификаторов заэвтектического силумина, как сера, селен, мышьяк и бериллий, поскольку эти элементы не образуют с кремнием высокотемпературных соединений [6]. Методом термодинамического анализа было установлено, что центрами гетерогенного зародышеобразования при затвердевании металлов являются их собственные нанокристаллы, состоящие из более мелких нанокристаллов, которые относительно длительное время стабильно могут существовать в расплаве выше температуры ликвидус [7]. Поэтому эффективность модифицирования заэвтектических силуминов следует рассматривать с точки зрения взаимодействия модификаторов с элементом, который наиболее активно адсорбируется на нанокристаллах кремния.

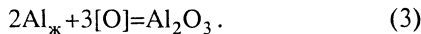
Из всех присутствующих в жидком силумине элементов наиболее активным ПАЭ по отношению к межфазной границе кристалл кремния – расплав является кислород [8,9]. К сожалению, в литературе недостаточно сведений о термодинамике его растворимости в алюминиевых расплавах, поскольку принято считать, что весь кислород находится в соединении Al_2O_3 [1,2]. Это можно объяснить тем, что алюминий имеет высокое химическое сродство к кислороду. При температуре 1100 К стандартная свободная энергия образования (ΔG°) Al_2O_3 составляет -1330 кДж/моль [9]. Вместе с тем, известно, что свободные энергии растворения кислорода в жидких иттрии и титане составляют соответственно -504 и -470 кДж/моль [10]. При этом Y и Ti имеют почти такие же химические сродства к кислороду как алюминий. При 1100 К ΔG° для Y_2O_3 и Ti_2O_3 составляют -1570 и -1220 кДж/моль [8]. Из аксиомы об отсутствии растворимости кислорода в алюминиевых сплавах следует, что насыщение водородом расплава силумина происходит по следующему уравнению реакции [11]:



Термодинамический анализ этого уравнения показывает, что равновесная концентрация водорода в алюминии при 700 °С должна составлять менее $0,01$ см³/100 г, реально эта концентрация равна $0,6$ см³/100 г [11]. В соответствии с уравнением (1) реакция должна идти только на поверхности расплава с образованием плотной и сплошной пленки оксида Al_2O_3 . При этом он будет блокировать проникновение водорода в жидкий металл и изолировать его от атмосферы, предотвращая дальнейшее образование оксида алюминия. Этот механизм не допускает повышение Al_2O_3 и водорода в расплаве алюминиевого сплава. Поэтому уравнение (1) не является основным, обеспечивающим насыщение жидкого металла оксидами и водородом. Следует полагать, что они образуются по следующему механизму:



Затем атомарные водород и кислород диффундируют в расплав. При достижении последним определенной (равновесной) концентрации $[\text{O}]_p$ происходит следующая реакция:



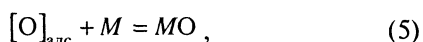
При $[\text{O}] < [\text{O}]_p$ кислород находится в растворе. Отмечается, что реальное содержание кислорода в алюминиевых сплавах может составлять $(2,5 - 5,0) \cdot 10^{-3}\%$ [12].

Установлено, что при 700 °С увеличение в жидком алюминии концентрации кремния от 1 до 11% приводит к возрастанию в расплаве содержания Al_2O_3 от 0,0012 до 0,023%. При этом концентрация водорода повышается от 1,2 до 1,48 см³/100 г [11]. Отсюда следует, что кремний в жидком силумине в основном увеличивает в нем содержание кислорода, особенно в сплавах эвтектического и заэвтектического состава. В них часть кремния находится в виде ультрадисперсных, коллоидных частиц (наночастиц) [13]. Они легко адсорбируют атомарный кислород, сдвигая равновесие реакции (3) вправо. Следует полагать, что основное поступление в расплав атомарного кислорода обеспечивает следующая реакция:



Растворенный кислород диффундирует в жидкий силумин частично: адсорбируется наночастицами кремния, образует Al_2O_3 , находится в растворе. Уравнение (2) в основном определяет в расплаве концентрацию водорода, уравнения (3) и (4) – содержания Al_2O_3 и кислорода.

В жидком заэвтектическом силумине находится повышенное количество наночастиц кремния, поэтому концентрация адсорбированного кислорода относительно велика. Блокируя наночастицы кремния, атомарный кислород препятствует их коагуляции и образованию зародышей кристаллов (дендритов) первичного кремния при затвердевании расплава. Это уменьшает их количество и приводит к получению в отливке заэвтектического силумина крупной кристаллической структуры. Для ее измельчения необходимо разблокировать в расплаве от адсорбированного кислорода наночастицы кремния. Это повысит количество центров кристаллизации и диспергирует кристаллы первичного кремния. Чтобы этот механизм модифицирования работал, необходим модификатор, который позволил бы эффективно связывать и удалять с поверхности наночастиц кремния адсорбированный кислород по реакции:



где $[\text{O}]_{\text{адс}}$ – адсорбированный кислород; M – модификатор, MO – оксид модификатора. Константа равновесия (K_p) реакции (5) определяется следующим образом:

$$K_p = \frac{a_{\text{MO}}}{[\text{O}]_{\text{адс}} a_M}, \quad (6)$$

где a_M и a_{MO} – термодинамические активности модификатора и его оксида в расплаве силумина.

Исходя из изложенного выше механизма, модифицирования первичного кремния и уравнений реакций (5) и (6), можно сформулировать следующие требования к эффективному модификатору заэвтектического силумина:

- 1) модификатор при температурах модифицирования и затвердевания расплава не должен образовывать соединений с кремнием;
- 2) оксид модификатора должен легко удаляться от межфазной границы нанокристаллов кремния;
- 3) модификатор должен иметь относительно высокое химическое сродство к кислороду;
- 4) оксид модификатора должен иметь максимальную термодинамическую активность в расплаве;
- 5) модификатор должен хорошо растворяться в жидком силумине;
- 6) модификатор должен препятствовать насыщению кислородом жидкого металла до его полного затвердевания.

Фосфор с кремнием не образует никаких тугоплавких соединений [14]. Продуктами модифицирования силумина фосфорсодержащей лигатурой являются газообразные P_2O_5 и P_4O_{10} , которые легко удаляются от межфазной границы нанокристаллов кремния. Стандартные свободные энергии образования P_2O_5 и P_4O_{10} при 1100 К составляют соответственно –1625 и –2017 кДж/моль [8, 9]. Оксиды фосфора не растворяются в расплаве силумина, поэтому имеют в нем максимальную термодинамическую активность. Поскольку из всех известных оксидов P_4O_{10} имеет минимальное значение ΔG° , то фосфор является самым активным раскислителем силуминов [8, 9]. Поэтому он повышает поверхностное натяжение расплава, уменьшая в нем концентрацию такого сильного ПАВ, как кислород [15]. Но фосфор слабо растворим в жидком алюминии, поэтому имеет в нем относительно большую термодинамическую активность [16]. Для повышения растворимости фосфора его вводят в расплав в виде соединения Cu_3P . Фосфористая медь способствует более длительному сохранению фосфора в жидком металле, что препятствует его насыщению кислородом. Таким образом, Cu_3P наиболее полно удовлетворяет всем основным требованиям, предъявляемым к эффективному модификатору заэвтектического силумина. Аналогично фосфору действует мышьяк, но он является менее эффективным раскислителем силумина, поскольку $\Delta G^\circ \text{As}_2\text{O}_3$ при 1100 К составляет –780 кДж/моль [8]. Сера с кремнием не образует никаких тугоплавких соединений [14]. Продуктом модифицирования силумина серой

является газообразный SO_2 , который легко удаляется от межфазной границы нанокристаллов кремния. $\Delta G^\circ \text{SO}_2$ при 1100 К составляет -567 кДж/моль [8]. Сернистый газ не растворяется в расплаве силумина, поэтому его термодинамическая активность максимальна. Сера хорошо растворима в жидком алюминии, поэтому ее термодинамическая активность в нем минимальна [16]. По этой же причине сера дольше сохраняется в расплаве силумина и препятствует его насыщению кислородом. Селен действует аналогично сере, но его раскисляющая способность немного меньше. Поэтому сера и селен, так же как фосфор и мышьяк, являются эффективными модификаторами заэвтектического силумина. Это подтверждается экспериментально. Бериллий с кремнием не образует никаких тугоплавких соединений [14]. Но продуктами модифицирования силумина бериллием является тугоплавкий оксид BeO . Его ΔG° при 1100 К составляет -625 кДж/моль [8]. BeO не растворим в расплаве силумина, поэтому его термодинамическая активность в нем максимальна. Бериллий хорошо растворим в жидком алюминии, поэтому его термодинамическая активность в нем минимальна. Бериллий единственный из элементов, который обладает уникальной способностью надежно защищать жидкий силумин от проникновения в него кислорода [3, 12, 17]. Поэтому бериллий является эффективным модификатором заэвтектического силумина.

Известно, что иттрий и церий оказывают модифицирующее воздействие на микроструктуру заэвтектических силуминов, но до значений концентраций 0,2% Y и 0,1% Ce [18]. Иттрий и церий образуют с кремнием тугоплавкие соединения [14]. Все они имеют гексагональные, ромбические либо тетрагональные кристаллические решетки, которые по отношению к решетке кремния не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия [14]. С алюминием иттрий и церий также образуют тугоплавкие соединения. Все они, за исключением YAl_2 , CeAl , CeAl_2 , имеют гексагональные, ромбические либо тетрагональные кристаллические решетки [5]. У YAl_2 решетка типа Cu_2Mg с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и параметром $a = 0,784$ нм. CeAl имеет кристаллическую решетку типа CsCl с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и параметром $a = 0,386$ нм. У CeAl_2 решетка типа Cu_2Mg с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и параметром $a = 0,806$ нм [5]. Кремний, как известно, имеет кристаллическую решетку алмаза с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и параметром $a = 0,357$ нм [4]. Из анализа этих данных следует, что ни силициды, ни алюминиды церия и иттрия не могут быть гетерогенными зародышами кристаллов (дендритов) первичного кремния при затвердевании заэвтектического силумина. Но поскольку Y и Ce взаимодействуют с кремнием, то в

соответствии с классической теорией модифицирования они должны быть поверхностно-активными модификаторами, т.е. блокировать рост зародышей и повышать переохлаждение при кристаллизации первичного кремния. В действительности происходит все наоборот: до 0,2% Y и 0,1% Ce они уменьшают это переохлаждение на 5–12% [19]. Данный процесс можно объяснить тем, что иттрий и церий действуют как раскислители, разблокируя наночастицы кремния от адсорбированного кислорода и облегчая их коагуляцию в центры кристаллизации (зародыши). В результате их количество повышается, что облегчает кристаллизацию кристаллов первичного кремния и снижает переохлаждение. Иттрий и церий обладают высоким сродством к кислороду. $\Delta G^\circ \text{Y}_2\text{O}_3$ и Ce_2O_3 составляют соответственно -2016 и -1995 кДж/моль [8]. Иттрий и церий растворяются в жидком алюминии, что повышает эффективность раскислителя заэвтектического силумина. Но Y и Ce являются модификаторами заэвтектического силумина до концентрации 0,2 и 0,1%. Это означает, что именно до них обеспечивается раскисление расплава. При $[\text{Y}] > 0,2\%$ и $[\text{Ce}] > 0,1\%$ они проявляют себя как ПАЭ: диспергируют по эффекту Ребиндера скоагулированные центры кристаллизации и блокируют по адсорбционному механизму наночастицы кремния. В результате происходит перемодифицирование заэвтектического силумина. Способность взаимодействовать с кремнием снижает эффективность модифицирования иттрием и церием. Аналогично им ведут себя более слабые модификаторы, такие, как Mo, Nb, Co, Ni, поскольку ΔG° их оксидов больше, чем у РМЗ.

Предложенный механизм модифицирования заэвтектического силумина позволяет объяснить влияние его наводороживания на дисперсность кристаллов первичного кремния. Установлено, что он измельчается, если расплав обработать влажным асбестом [19]. Водород с алюминием и кремнием не образует тугоплавких гидридов, поэтому с позиции классической теории модифицирования не ясен механизм модифицирующего действия молекулярного водорода. Он обладает хорошей раскисляющей способностью. Продуктами модифицирования являются пары воды. Они легко удаляются от межфазной границы и вступают в реакцию с жидким алюминием. В результате образуются Al_2O_3 и водород, которые снова взаимодействуют с адсорбированным и растворенным кислородом и цикл раскисления жидкого заэвтектического силумина повторяется. В результате не большое количество воды во влажном асбесте может раскислить большое количество расплава, а значит, повысить эффективность процесса модифицирования. Его эффективность определяется относительной устойчивостью молекулярного водорода, поскольку константа равновесия при его диссоциации в жидком алюминии составляет $6,4 \cdot 10^{-18}$ [20].

Таким образом, следует полагать, что эффективность модифицирования заэвтектического силимина во многом будет определяться раскисляющей способностью модификаторов.

Литература

1. Кудюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибииков Е.Л. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Металлургия, 1986.
2. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1985.
3. Альтман М.Б., Стромская Н.П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1984.
4. Справочник химика. Т.1. Л.: Химия, 1971.
5. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справ.). М.: Металлургия, 1976.
6. Немененок Б.М. Разработка теоретических основ и технологии комплексного модифицирования промышленных силиминов: Дис. ... д-р техн. наук. Мн., 1999.
7. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Влияние кризисы межфазных границ на процессы кристаллизации в металлах // Литье и металлургия. 2006. №4. С. 91–100.
8. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982.
9. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
10. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975.
11. Чернега Д.Ф., Бялик О.М., Иванчук Д.Ф., Ремизов Г.А. Газы в цветных металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1982.
12. Макаров Г.С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами. М.: Металлургия, 1983.
13. Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1995.
14. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. / Под. ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
15. Кимстач Г.М., Муховецкий Ю.П., Борщов В.Д. и др. Исследование процессов модифицирования Al-Si-сплавов // МиТОМ. 1984. №8. С. 57–59.
16. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ. / Под. ред. Дж. Е. Хэтча и И.Ф. Фридляндера. М.: Металлургия, 1989.
17. Колобнев И.Ф., Крымов В.В., Мельников А.В. Справ. литейщика. Цветное литье из легких сплавов. М.: Машиностроение, 1974.
18. Кудюмов А.В., Белов В.Д., Гаврилов А.И. и др. Влияние РЗМ и фосфорсодержащих препаратов на свойства поршневых сплавов // Литейное производство. 2000. №9. С. 25–23.
19. Белов В.Г. Теоретические и технологические основы ресурсосберегающих технологий производства высококачественных отливок из алюминиевых сплавов: Автореф. дис. ... д-р техн. наук. М.: МГИСиС, 1999.
20. Абрамов А.А., Иванов Э.А., Подвальный Я.А. Исследование термодинамики и кинетики взаимодействия водяного пара с алюминиевым расплавом // Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами. М., 1974. С. 37–39.