



УДК 669.154

Поступила 20.06.2016

## ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИЙ СИЛУМИН. НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ

### HYPEREUTECTIC SILUMIN. NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING AND MOULDING

*В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: lms@itm.by*

*V. YU. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of the National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: lms@itm.by*

*Показано, что плавление и литье заэвтектического силумина являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами. В них главную роль играют центры кристаллизации первичных кристаллов кремния, нанокристаллы кремния, растворенный и адсорбированный кислород. Роль модифицирующих кристаллов  $\text{Cu}_3\text{P}$  сводится к уменьшению концентрации адсорбированного кислорода и интенсификации процесса коагуляции нанокристаллов кремния в центры кристаллизации первичных кристаллов кремния.*

*It is shown that melting and molding of hypereutectic silumin are complicated physical and chemical nanostructural processes. The major part at these processes is played by the centers of crystallization of primary crystals of silicon, silicon nanocrystals, the dissolved and adsorbed oxygen. The part of the modifying crystals of  $\text{Cu}_3\text{P}$  is reduced to decreasing of concentration of the adsorbed oxygen and an intensification of process of coagulation of nanocrystals of silicon in the centers of crystallization of primary crystals of silicon.*

**Ключевые слова.** Заэвтектический силумин, плавка, литье, модифицирование, фосфид меди, нанокристаллы, центры кристаллизации, дендриты, адсорбированный кислород.

**Keywords.** Hypereutectic silumin, melting, molding, modification, copper phosphide, nanocrystals, the centers of crystallization, dendrites, the adsorbed oxygen.

Заэвтектический силумин – перспективный материал для машиностроения. Он обладает относительно низким коэффициентом термического расширения и повышенной фрикционной износостойкостью. Основными недостатками заэвтектического силумина являются низкие механические свойства. Чтобы их повысить, необходимо измельчить относительно крупные первичные кристаллы кремниевой фазы. Для этой цели в расплав при относительно высоком перегреве (1173К) обычно вводят медную лигатуру, содержащую кристаллы фосфида меди  $\text{Cu}_3\text{P}$ . Они модифицируют первичную структуру заэвтектического силумина, что значительно повышает механические свойства отливок. Известно, что в силуминах кристаллическая решетка кремниевой фазы практически не отличается от аналогичной для кремния. Поэтому будем считать, что в заэвтектическом силумине определяющей фазой являются первичные кристаллы кремния. От их дисперсности в основном зависят механические свойства отливок.

Принято считать, что модифицирующее действие  $\text{Cu}_3\text{P}$  определяется тем, что в расплаве силумина образуются кристаллы фосфида алюминия  $\text{AlP}$ , которые служат центрами кристаллизации (ЦК) первичных кристаллов кремния. Рассмотрим реакцию получения  $\text{AlP}$ :



Стандартные энергии Гиббса при 1173 К для  $\text{Cu}_3\text{P}$  и  $\text{AlP}$  соответственно равны  $-235$  и  $-205$  кДж·моль<sup>-1</sup>, для алюминия и меди соответственно  $-25$  и  $-30$  кДж·моль<sup>-1</sup> [1]. Теплота плавления для  $\text{Al}$  и  $\text{Cu}$  соответственно равна 11 и 13 кДж·моль<sup>-1</sup> [1]. Нетрудно видеть, что при таких значениях энергия Гиббса реакции (1) при 1173 К больше нуля. Поэтому в расплаве заэвтектического силумина при модифицировании будут находиться только кристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}$ . Они имеют гексагональную кристаллическую

решетку с параметром  $a = 0,695$  нм [2]. Кремний имеет кристаллическую решетку типа алмаза с параметром  $a = 0,543$  нм [3]. Отсюда следует, что кристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}$  не могут быть ЦК кристаллов кремния, поскольку не удовлетворяют принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Поэтому с точки зрения общепринятой (классической) теории модифицирования не ясен механизм воздействия  $\text{Cu}_3\text{P}$  на первичную структуру заэвтектического силумина.

Теория модифицирования сплавов должна исходить из теории жидкого состояния. В настоящее время она слабо разработана и достаточно противоречива. Современные представления о металлической жидкости основаны на том, что расплав – однофазная жидкость, состоящая из атомов. Кроме того, они по непонятному (случайному) механизму периодически и с очень высокой частотой образуют достаточно сложные упорядоченные области – кластеры. Их строение очень близко к структурам кристаллических фаз сплава. Считают, что время жизни кластеров составляет  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  с [4]. Такие крайне нестабильные структурные образования не могут быть ЦК фаз. Поэтому классическая теория модифицирования в основном опирается на теорию гетерогенного зародышеобразования. В ней в качестве ЦК выступают стабильные в расплаве интерметаллидные или неметаллические частицы. Но такие представления не могут объяснить механизм модифицирования кристаллами  $\text{Cu}_3\text{P}$  микроструктуры заэвтектического силумина.

Чтобы понять процессы, происходящие при затвердевании сплавов, необходимо знать, что происходило до их кристаллизации. Для этого автор предлагает считать расплав, состоящим в основном из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон. В пользу таких представлений (теории) о структуре расплавов предоставляются следующие аргументы.

1. Между жидким и твердым кристаллическими состояниями должна быть наследственная структурная связь. Это означает, что в расплаве должны стабильно существовать, как минимум, элементарные кристаллические ячейки фаз. Для кристаллов алюминия их размер составляет 0,4 нм [3].

2. Центрифугирование доэвтектического силумина, содержащего 7,7% кремния, свидетельствует о существовании стабильных нанокристаллов. Их размер при 700 °С в среднем составлял 4,5 нм, а при 850 °С уменьшался до 3,0 нм [5].

3. Установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем только 3% ионов [6]. В результате снижается количество свободных электронов, что ослабляет металлическую связь. Это приводит к тому, что микрокристаллы распадаются на нанокристаллы и образуются бесструктурные атомизированные зоны, которые обеспечивают расплаву высокие реологические свойства.

4. Процессы адсорбции, связанные с газонасыщением расплава, его дегазацией и действием поверхностно-активных элементов, требуют стабильных межфазных границ раздела.

5. Для обеспечения принципа структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского необходимо, чтобы при кристаллизации существовали ЦК, состоящие из нанокристаллов фаз.

6. Правило фаз с учетом лапласовского давления доказывает, что расплав металла должен состоять из двух равновесных фаз: нанокристаллов и разупорядоченных зон [6].

7. Термодинамика и кинетика формирования дендритов алюминия при высоких скоростях затвердевания доэвтектического силумина требуют, чтобы основными строительными структурными элементами процесса кристаллизации были не атомы, а нанокристаллы алюминия.

8. Прямые дифракционные исследования и эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов доказывают, что в расплавах довольно долго (стабильно) существуют кристаллические наноструктурные образования фаз (нанокристаллы). Например, в жидком алюминии радиус нанокристаллов алюминия составлял 1,9–2,2 нм [4].

9. Высокая устойчивость нанокристаллов фаз в расплаве кинетически обеспечивается за счет относительно низких значений удельной межфазной поверхностной энергии. Ее значение для нанокристаллов алюминия дисперсностью 4 нм составляет  $0,79$  мДж·м<sup>-2</sup> [6].

10. При плавлении металлов их коэффициенты диффузии (самодиффузии) скачкообразно увеличиваются в 1000–10000 раз [5]. Соответственно, во столько же раз возрастают потоки веществ. Это свидетельствует о том, что в расплавах происходит кооперативный, нанокристаллический перенос веществ, а основными структурными единицами являются не атомы, а нанокристаллы.

Исходя из того, что расплавы в основном состоят из нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон, можно исследовать и понять процессы плавки и литья заэвтектического силумина. Его плавка включает расплавление сплава и перегрев расплава, а литье – процессы модифицирования и кри-

сталлизации фаз. При рентгеноструктурном исследовании расплавов заэвтектического силумина установлено существование областей чистого кремния [7]. Это можно объяснить тем, что при плавлении заэвтектического силумина происходит распад первичных кристаллов кремния ( $\text{Si}_n^k$ ) на их центры кристаллизации ( $\text{Si}_n^u$ ), нанокристаллы ( $\text{Si}^h$ ) и атомы кремния ( $\text{Si}^a$ ) по следующей реакции:



Известно, что при увеличении в силумине концентрации кремния в расплаве повышается содержание кислорода [3]. Поскольку образование оксида кремния в жидком алюминиево-кремниевом сплаве термодинамически затруднительно, то следует полагать, что основное повышение кислорода в расплаве заэвтектического силумина происходит за счет адсорбции  $\text{Si}_n^u$  и  $\text{Si}^h$  атомарного кислорода. Это подтверждают термодинамические расчеты [8]. При перегреве расплава и его взаимодействии с парами воды ( $\text{H}_2\text{O}(г)$ ) воздушной атмосферы происходит следующая реакция:



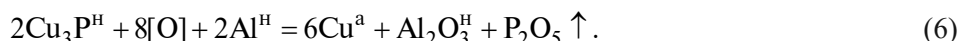
Растворенный кислород диффундирует в бесструктурные зоны расплава, а затем адсорбируется в первую очередь на центрах кристаллизации первичного кремния. При достижении определенной концентрации адсорбированного кислорода  $\text{Si}_n^u$  распадаются по эффекту Ребиндера на  $m$  более мелких нанокристаллов по реакции:



В результате концентрация  $\text{Si}_n^u$  в расплаве уменьшается и структура отливок заэвтектического силумина становится крупнокристаллической. Между растворенным и адсорбированным кислородом существует термодинамическое равновесие. При снижении концентрации растворенного кислорода уменьшается концентрация адсорбированного кислорода. Этому способствует обработка расплава заэвтектического силумина при температуре 900 °С фосфористой медью, содержащей в среднем 10% Р (МФ1). В ней кристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}$  входят в состав эвтектики, которая плавится при температуре 714 °С [2]. При плавлении фосфористой меди кристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}^k$  распадаются на их центры кристаллизации ( $\text{Cu}_3\text{P}^u$ ), нанокристаллы ( $\text{Cu}_3\text{P}^h$ ), молекулы ( $\text{Cu}_3\text{P}^m$ ) по реакции:



В основном (более 90%) это нанокристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}^h$ . В перегретом расплаве заэвтектического силумина они взаимодействуют с растворенным кислородом и нанокристаллами алюминия ( $\text{Al}^h$ ) по следующей реакции:



Газообразный  $\text{P}_2\text{O}_5$  легко удаляется от фронта реакции, что по принципу Ле Шателье существенно сдвигает течение реакции (6) вправо и увеличивает ее выход. Модифицирующие нанокристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}^h$  уменьшают концентрацию растворенного и соответственно адсорбированного кислорода. Это активизирует процесс коагуляции нанокристаллов кремния в  $\text{Si}_n^u$  по реакции:



В результате концентрация  $\text{Si}_n^u$  возрастает и первичная структура заэвтектического силумина становится мелкокристаллической. Модифицирующие нанокристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}^h$  способствуют также увеличению центров кристаллизации эвтектических дендритов кремния. Но их формирование в эвтектике в основном зависит от ведущей фазы – эвтектических дендритов алюминия. На их центрах кристаллизации адсорбция кислорода затруднена [8]. Поэтому фосфористая медь не модифицирует эвтектику заэвтектического силумина, а только его первичную структуру. Известно, что в расплаве заэвтектического силумина лигатура, содержащая фосфид меди, имеет определенное время живучести. При его превышении количество нанокристаллов  $\text{Cu}_3\text{P}^h$  существенно уменьшается и эффективность процесса модифицирования значительно снижается. При затвердевании расплава заэвтектического силумина, обработанного фосфористой медью в течение времени их живучести, первичная кристаллизация происходит по реакции:



При добавлении в жидкий заэвтектический силумин относительно большого количества модифицирующей лигатуры процесс снижения концентрации адсорбированного кислорода значительно ускоряет-

ся. В результате существенно возрастает интенсивность коагуляции нанокристаллов кремния. Это приводит к укрупнению  $\text{Si}_n^{\text{II}}$  и снижению их количества в расплаве. При его затвердевании структура отливок становится крупнокристаллической. Происходит так называемый процесс перемодифицирования.

Таким образом, плавка и литье заэвтектического силумина являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами, в которых определяющую роль играют центры кристаллизации первичных кристаллов кремния, нанокристаллы кремния, растворенный и адсорбированный кислород.

### Литература

1. Кубашевский О., Олкокк К. Б. *Металлургическая термохимия*. М.: Metallurgiya, 1982.
2. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справ. М.: Наука, 1979.
3. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. *Модифицирование сплавов*. Минск: Беларуская навука, 2009.
4. Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А. *Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов*. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
5. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. *Высокопрочные алюминиевые сплавы из вторичного сырья*. М.: Metallurgiya, 1979.
6. Стеценко В. Ю. Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // *Литье и металлургия*. 2015. № 2. С. 33–35.
7. Залкин В. М. *Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления*. М.: Metallurgiya, 1987.
8. Стеценко В. Ю. Определение механизмов литья алюминий-кремниевых сплавов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой // *Литье и металлургия*. 2013. № 2. С. 22–29.

### References

1. Kubashevskij O., Olkock K. B. *Metallurgicheskaya termohimiya* [Metallurgical thermochemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982.
2. *Dvoynye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi. Spravochnik* [Double and multicomponent systems on the basis of copper. Reference book]. Moscow, Nauka Publ., 1979.
3. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
4. Brodova I. G., Popel' P. S., Barbin N. M., Vatolin N. A. *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svojstv alyuminievykh splavov* [Initial fusions as basis of formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005.
5. Ershov G. S., Bychkov Yu. B. *Vysokoprochnye alyuminievye splavy iz vtorichnogo syr'ya* [High-strength aluminum alloys from secondary raw materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979.
6. Stetsenko V. Yu. Klasteriy v zhidkih metallah – stabilnye nanokristally [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 2, pp. 33–35.
7. Zalkin V. M. *Priroda ehvtekticheskikh splavov i ehffekt kontaktного plavleniya* [Nature of the eutectic alloys and effect of contact melting]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987.
8. Stetsenko V. Yu. Opredelenie mekhanizmov lit'ya alyuminievo-kremnievykh splavov s vysokodispersnoy i invertirovannoy mikrostrukuroj [Definition of mechanisms of molding of aluminum-silicon alloys with the high-disperse and inverted microstructure]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2013, no. 2, pp. 22–29.