



УДК 621.745  
DOI: 10.21122/1683-6065-2019-1-21-23

Поступила 31.10.2018  
Received 31.10.2018

## ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ СПЛАВОВ

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

*Для решения проблем структурной наследственности при литье сплавов необходимо принять, что металлический расплав в основном состоит из равновесных нанокристаллов. Из них состоят центры кристаллизации, которые сохраняют стабильность выше температуры плавления сплавов. Эффективность структурной наследственности зависит от концентрации центров кристаллизации кристаллов фаз.*

**Ключевые слова.** Структурная наследственность, металлический расплав, кристаллизация, нанокристаллы, центры кристаллизации.

**Для цитирования.** Марукович, Е. И. Пути решения проблемы структурной наследственности сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2019. № 1. С. 21–23. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-1-21-23.

## SOLUTIONS OF THE PROBLEM OF STRUCTURAL HEREDITY OF ALLOYS

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

*For the solution of problems of structural heredity in casting alloys it is necessary to accept that the metal melt generally consists of equilibrium nanocrystals. Crystallization centers which save stability above a melting temperature of alloys consist of these nanocrystals. The efficiency of structural heredity depends on concentration of crystallization centers of crystals of phases.*

**Keywords.** Structural heredity, metal melt, crystallization, nanocrystals, crystallization centers.

**For citation.** Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Solutions of the problem of structural heredity of alloys. *Foundry production and metallurgy*, 2019, no. 1, pp. 21–23. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-1-21-23.

Проблемы структурной наследственности при литье сплавов непосредственно связаны с проблемами металлических расплавов и их кристаллизацией. Принято считать, что металлические расплавы представляют собой термодинамически равновесные атомизированные системы, в которых с частотой  $10^{-7}$ – $10^{-11}$  с<sup>-1</sup> образуются и распадаются нанокристаллические структурные образования – кластеры. Это означает, что при плавлении металлов и сплавов их микрокристаллы распадаются на атомы, а из них статистически образуются крайне нестабильные, неравновесные кластеры. Считается, что они не имеют межфазных границ. Такие гипотетические образования как кластеры металлического расплава были придуманы для того, чтобы соединить воедино его несовместимые свойства – гетерогенность и однофазность. Гетерогенность жидких металлов и сплавов доказывается рентгенодифракционными и седиментационными исследованиями, а однофазность объясняется правилом фаз [1]. Такое представление о металлических расплавах является противоречивым и не в состоянии объяснить эффект структурной наследственности и структурные изменения выше температуры ликвидуса.

В существующей теории кристаллизации металлических расплавов основными строительными элементами кристаллов являются атомы. Но в этом случае очень трудно объяснить высокую скорость кристаллизации фаз при больших скоростях охлаждения отливок. В существующей теории кристаллизации металлических расплавов центрами кристаллизации (ЦК) кристаллов являются неметаллические включения и интерметаллиды. Но они, как правило, не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского [2]. В существующей теории кристаллизации металлических расплавов априори постулируется независимость удельной межфазной поверхностной энергии ЦК и эле-

ментов дендритного кристалла от их радиусов кривизны. Но в этом случае дендриты должны формироваться с переохлаждением, т. е. в неравновесных условиях затвердевания отливки. Реально этот процесс является термодинамически равновесным. Переохлаждение наблюдается только в начальный момент процесса затвердевания, длится кратковременно и происходит в условиях быстрого охлаждения отливки. Поэтому переохлаждение мало влияет на процесс кристаллизации металлического расплава. Существующая теория его кристаллизации не в состоянии объяснить явление структурной наследственности. Для этого эффекта необходимо, чтобы в металлическом расплаве существовали термодинамически равновесные ЦК, удовлетворяющие принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

Молярная теплота плавления металлов в среднем составляет 3% от их молярной теплоты атомизации [3]. Следовательно, при плавлении атомизируется в среднем только 3% ионов. Свободные атомы в металлическом расплаве составляют атомный газ, который образует бесструктурные разупорядоченные зоны. При атомизации ионов в металлах и сплавах уменьшается концентрация свободных электронов. Это приводит к ослаблению металлической связи и в кристаллической решетке начинают преобладать силы отталкивания. В результате микрокристаллы распадаются на нанокристаллы. Поэтому плавление можно представить как процесс распада микрокристаллов на нанокристаллы с частичной атомизацией ионов. Свободные атомы ослабляют связь между нанокристаллами, снижают удельную межфазную поверхностную энергию между нанокристаллами и разупорядоченной зоной (атомным газом), что стабилизирует нанокристаллы и делает металлический расплав двухфазной системой. Одна фаза – нанокристаллы, а другая – разупорядоченная зона, состоящая из атомного газа. Между ними существует равновесие. Поэтому с учетом лапласовского давления справедливо правило фаз:

$$P + F = C + 2, \tag{1}$$

где  $P$ ,  $F$ ,  $C$  – соответственно число фаз, степеней свободы, число компонентов. Для жидких металлов  $C = 1$ ,  $F = 1$ , поэтому  $P = 2$ . Это еще раз подтверждает, что металлический расплав в основном состоит из термодинамически равновесных нанокристаллов. Это позволяет объяснить явления структурной наследственности и структурных изменений, происходящих в жидких металлах и сплавах при их перегреве выше температуры ликвидуса. Все микрокристаллы имеют нанометровые ЦК. Поэтому при плавлении происходит следующая реакция:



Поскольку процесс плавления является термодинамически равновесным процессом, то равновесными (стабильными) будут ЦК и нанокристаллы. Металлический расплав также является равновесной системой, что определяет устойчивость ЦК при температуре выше ликвидуса. Этим объясняется эффект структурной наследственности, который зависит от концентрации ЦК. Исчезновение эффекта структурной наследственности происходит вследствие распада ЦК на более мелкие нанокристаллы. Этот процесс происходит без затрат тепловой энергии, что подтверждают температурные кривые нагрева жидкого металла. На них не наблюдаются точки перегиба. Тогда энергия Гиббса процесса распада нанокристалла на более мелкие нанокристаллы будет определяться только изменением межфазной поверхностной энергии. Пусть нанокристалл радиуса  $r_{n1}$ , имеющий удельную межфазную поверхностную энергию  $\sigma_{n1}$ , распадается на  $n$  более мелких нанокристаллов радиусом  $r_{n2}$  с удельной межфазной поверхностной энергией  $\sigma_{n2}$ . Тогда энергия Гиббса этого процесса  $G_n$  будет определяться следующим уравнением:

$$G_n = n \cdot 4\pi r_{n2}^2 \sigma_{n2} - 4\pi r_{n1}^2 \sigma_{n1}. \tag{3}$$

Поскольку объем нанокристалла радиусом  $r_{n1}$  равен объему  $n$  нанокристаллов радиусом  $r_{n2}$ , то справедливо уравнение:

$$\frac{4}{3} \pi r_{n1}^3 = n \frac{4}{3} \pi r_{n2}^3. \tag{4}$$

Процесс распада нанокристаллов является равновесным, поэтому  $G_n = 0$ . Решая уравнения (3), (4), получаем:

$$\frac{\sigma_{n1}}{\sigma_{n2}} = \frac{r_{n1}}{r_{n2}}. \tag{5}$$

Это означает, что для нанокристаллов в металлическом расплаве справедливо уравнение:

$$\sigma_{\text{H}} = kr_{\text{H}}, \quad (6)$$

где  $k$  – константа.

Из уравнения (6) следует, что с уменьшением радиуса нанокристалла его удельная межфазная поверхностная энергия не является постоянной, а будет существенно снижаться. Это обеспечивает стабильность нанокристаллов в металлическом расплаве.

Центры кристаллизации, состоящие из нанокристаллов, удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского, так как имеют одинаковую кристаллическую решетку с дендритным кристаллом. При его формировании строительными элементами являются не атомы, а нанокристаллы. Этим объясняется высокая скорость процесса кристаллизации металлических расплавов при большой интенсивности их охлаждения. На процесс распада ЦК на нанокристаллы большое влияние оказывают поверхностно-активные элементы (ПАЭ). Адсорбция ПАЭ на ЦК способствует их распаду по эффекту Ребиндера. Этим можно объяснить зависимость эффекта структурной наследственности от перегрева металлического расплава и времени его выдержки. Известно, что в этом случае жидкие металлы и сплавы, как правило, насыщаются кислородом и водородом. Эти элементы адсорбируются на ЦК и при определенной концентрации способствуют их распаду. Уменьшение концентрации ЦК снижает эффективность процесса структурной наследственности. Явлением распада относительно крупных нанокристаллов на более мелкие можно объяснить структурные изменения при перегреве металлических расплавов.

### Выводы

- Металлические расплавы являются равновесными системами, состоящими в основном из стабильных нанокристаллов.
- Центры кристаллизации, состоящие из нанокристаллов, сохраняют стабильность при температуре выше температуры ликвидуса сплава.
- Эффективность структурной наследственности при литье сплавов определяется концентрацией центров кристаллизации кристаллов фаз.
- Увеличение в металлическом расплаве концентрации поверхностно-активных элементов снижает эффективность структурной наследственности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин В. И., Никитин К. В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005. 476 с.
2. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.
3. Свойства элементов: справ. Ч. 1 / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.

### REFERENCES

1. Nikitin V. I., Nikitin K. V. *Nasledstvennost' v lityh splavah* [Hereditary in cast alloys]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2005. 476 p.
2. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 192 p.
3. *Svoystva jelementov: spravochnik* [Properties of elements: reference book]. Moscow, Metallurgija Publ., 1976, part. 1. 600 p.