



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-3-7-9>
УДК 620.181: 669.017

Поступила 15.06.2020
Received 15.06.2020

НАНОСТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

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

Показано, что атомная и атомно-кластерная теории не могут быть основой для теорий кристаллизации и модифицирования металлов и сплавов. На основе термодинамических расчетов разработана наноструктурная теория металлических расплавов. В этой теории основными структурными элементами являются не атомы, а нанокристаллы. Они термодинамически стабильны в металлическом расплаве, поэтому определяют его структуру и свойства. Центры кристаллизации состоят из нанокристаллов. Интенсивность агрегации нанокристаллов определяется концентрацией демодифицирующих поверхностно-активных элементов. Действие модификаторов объясняется процессом связывания этих элементов. Наноструктурная теория металлических расплавов объясняет механизм действия модифицирующих неметаллических включений и интерметаллидов, эффект перемодифицирования, высокую скорость кристаллизации при большой интенсивности охлаждения металлического расплава. Наноструктурная теория металлических расплавов является основой для теорий кристаллизации и модифицирования металлов и сплавов.

Ключевые слова. Металлический расплав, наноструктурная теория, модификаторы, кристаллизация, нанокристаллы, поверхностно-активные элементы.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Наноструктурная теория металлических расплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2020. № 3. С. 7–9. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-7-9>.

NANOSTRUCTURAL THEORY OF METAL MELTS

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

It has been shown that atomic and atomic cluster theories cannot be the basis for theories of crystallization and modification of metals and alloys. Based on thermodynamic calculations, a nanostructural theory of metal melts has been developed. In this theory, the main structural elements are not atoms, but nanocrystals. They are thermodynamically stable in the metal melt, so they determine its structure and properties. Crystallization centers consist of nanocrystals. The intensity of aggregation of nanocrystals is determined by the concentration of demodifying surface-active elements. The action of modifiers is explained by the process of linking these elements. Nanostructural theory of metal melts explains the mechanism of action of modifying non-metallic inclusions and intermetallics, the effect of re-modification, high crystallization rate with high cooling intensity of the metal melt. Nanostructural theory of metal melts is the basis for theories of crystallization and modification of metals and alloys.

Keywords. Metal melt, nanostructural theory, modifiers, crystallization, nanocrystals, surface-active elements.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Nanostructural theory of metal melts. *Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-3-7-9>.

Теория металлических расплавов (ТМР) является основой для теорий кристаллизации и модифицирования металлов и сплавов. Известна атомная ТМР, в которой основными структурными элементами являются атомы. Согласно атомной ТМР, микрокристаллы при плавлении распадаются на атомы. При этом однофазная система металлического расплава является равновесной, так как удовлетворяет правилу фаз. Главный недостаток атомной ТМР – большая трудность при объяснении структурообразования в металлических расплавах, которое фиксируется методом рентгеноструктурного анализа. Для ее преодоления была разработана атомно-кластерная ТМР. Согласно этой теории, в металлических расплавах из атомов с частотой 10^7 – 10^{11} Гц образуются и распадаются нанокристаллические образования, не имеющие межфазных границ. Атомно-кластерная система является неравновесной, поэтому не удовлетворяет правилу фаз. Кроме того, вероятность образования нанокристаллических кластеров в металлических расплавах равна нулю [1]. Это создает большую трудность в объяснении процесса зародышеобразования при кристаллизации металлических расплавов. В рамках атомной и атомно-кластерной ТМР

образование из атомов двух- и трехмерных кристаллических зародышей невозможно. Поэтому эти ТМР не могут быть основами для теорий кристаллизации и модифицирования металлов и сплавов. Исходя из этого, создание теории металлических расплавов является актуальной задачей, имеющей большое научное и практическое значение.

На основе термодинамических расчетов разработана наноструктурная ТМР [1–3], в которой основными структурными элементами служат нанокристаллы. Они термодинамически стабильны в металлическом расплаве, поэтому определяют его структуру и свойства. Согласно наноструктурной ТМР, металлический расплав является двухфазной равновесной системой, удовлетворяющей правилу фаз [3]. Одна фаза – нанокристаллы, другая – атомный газ. В жидких металлах атомная доля нанокристаллов в среднем составляет 96%, так как при плавлении атомизируется в среднем только 4% ионов микрокристаллов [1]. Поэтому при плавлении микрокристаллы в основном распадаются на нанокристаллы. В металлических расплавах термодинамически стабильно существуют нанокристаллы размером от единиц до сотен нанометров. Зародыши микрокристаллов (центры кристаллизации) также являются нанокристаллами. Центры кристаллизации (ЦК) до определенной температуры сохраняют стабильность, а затем могут распадаться на более мелкие нанокристаллы. Этому процессу способствуют поверхностно-активные элементы, которые являются демодификаторами при кристаллизации фаз. Соответственно модификаторами микроструктуры сплавов служат вещества, которые связывают демодификаторы.

Наиболее активным поверхностно-активным демодифицирующим элементом в металлических расплавах является атомарный кислород. Адсорбируясь на нанокристаллах, он способствует распаду ЦК. Атомарный кислород также препятствует объединению (коагуляции) нанокристаллов в центры кристаллизации, что приводит к уменьшению их концентрации и получению немодифицированной микроструктуры сплава. Многие модификаторы имеют высокое химическое сродство к кислороду. Поэтому они существенно уменьшают в металлических расплавах концентрацию растворенного и соответственно адсорбированного атомарного кислорода. Это интенсифицирует процесс образования ЦК и приводит к получению в отливках модифицированной микроструктуры. Стабильное существование в металлических расплавах ЦК объясняет эффект структурной наследственности. Ее время живучести обратно пропорционально температуре и времени выдержки металлического расплава. Эти факторы увеличивают в нем концентрацию таких поверхностно-активных демодифицирующих элементов, как атомарный кислород и водород. Они адсорбируются центрами кристаллизации и приводят к их распаду по эффекту Ребиндера.

Согласно наноструктурной ТМР, зародышами микрокристаллов служат нанокристаллические образования, состоящие из более мелких нанокристаллов. Такие ЦК полностью (по всем кристаллографическим плоскостям) соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Неметаллические включения и интерметаллиды полностью не соответствуют этому принципу в отношении кристаллических решеток формирующихся фаз [4]. Несмотря на это, неметаллические включения и интерметаллиды оказывают модифицирующее действие на микроструктуру отливок. Наноструктурная ТМР объясняет такой эффект связыванием (адсорбированием) демодифицирующих поверхностно-активных элементов (водорода, кислорода). В результате уменьшается их концентрация в металлическом расплаве. Неметаллические включения и интерметаллиды также выполняют адсорбционную защиту ЦК от демодифицирующих поверхностно-активных элементов.

Наноструктурная ТМР объясняет эффект перемодифицирования и механизм действия модификаторов. Известно, что их эффективность модифицирования находится в определенных концентрационных пределах, часто достаточно узких. Ниже этого предела происходит немодифицирование, а выше – перемодифицирование. Эффект модифицирования микроструктуры отливки объясняется повышенной концентрацией ЦК. Она, согласно наноструктурной ТМР, зависит от интенсивности агрегации (коагуляции) нанокристаллов. Этот процесс лимитируется (управляется) концентрацией поверхностно-активных элементов. Если она достаточно высокая, то интенсивность коагуляции нанокристаллов в ЦК относительно низкая, и наоборот. Модификаторы снижают в металлических расплавах концентрацию поверхностно-активных элементов. Поэтому при недостатке модификаторов концентрация ЦК невелика и происходит эффект немодифицирования микроструктуры отливки. При избытке модификатора в металлическом расплаве существенно снижается концентрация поверхностно-активных элементов. Это значительно ускоряет процесс коагуляции нанокристаллов в ЦК, что в итоге увеличивает их размеры, но снижает концентрацию зародышей микрокристаллов. В результате происходит эффект, обратный модифицированию, – перемодифицирование.

Наноструктурная ТМР объясняет высокую скорость кристаллизации при большой интенсивности охлаждения металлического расплава. Этот процесс происходит потому, что основными строительными материалами при формировании микрокристаллов являются не атомы, а нанокристаллы.

Таким образом, наноструктурная ТМР служит основой для теорий кристаллизации и модифицирования металлов и сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Структура металлического расплава // *Металлургия машиностроения*. 2020. № 3. С. 15–16.
2. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Научная проблема металлических расплавов. Пути решения // *Металлургия машиностроения*. 2018. № 5. С. 7–9.
3. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Термодинамические основы плавления металлов // *Литье и металлургия*. 2020. № 1. С. 14–17.
4. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.

REFERENCES

1. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Struktura metallichesкого rasplava [Structure of metal fusion]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2020, no. 3, pp. 15–16.
2. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Nauchnaja problema metallicheskih rasplavov. Puti reshenija [The scientific problem of metal melts. Solutions]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2018, no. 5, pp. 7–9.
3. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Termodinamicheskie osnovy plavleniya metallov [Thermodynamic bases of metal melting]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 1, pp. 14–17.
4. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 192 p.