



УДК 621.745.35

Поступила 01.09.2021

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА – НАНОСТРУКТУРНЫЙ ПРОЦЕСС

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бирули, 11. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

На основании термодинамических расчетов определены зависимости молярной объемной энергии Гиббса и молярной граничной энергии алюминия от температуры. Показано, что кристаллизация металлического расплава является наноструктурным процессом. Наноструктурная кристаллизация происходит в термодинамически равновесных условиях. Кристаллизация металлического расплава заключается в образовании из элементарных нанокристаллов тригональных или тетрагональных структурообразующих нанокристаллов, из которых формируются центры кристаллизации, тетрагональные или гексагональные дендриты. Повышенная скорость затвердевания позволяет получать отливки из силуминов с высокодисперсной глобулярной микроструктурой без модификаторов.

Ключевые слова. Кристаллизация, расплав, наноструктурный процесс, термодинамические расчеты, объемная энергия Гиббса, нанокристаллы.

METAL MELT CRYSTALLIZATION – NANOSTRUCTURAL PROCESS

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: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

Based on thermodynamic calculations, the molar volume energy of Gibbs and molar boundary energy of aluminum are determined from temperature. Crystallization of the metal melt has been shown to be a nanostructured process. Nanostructured crystallization occurs under thermodynamically equilibrium conditions. Crystallization of metal melt consists in formation of trigonal or tetragonal structure-forming nanocrystals from elementary nanocrystals, from which crystallization centers, tetragonal or hexagonal dendrites are formed. The increased solidification rate makes it possible to obtain castings from silumins with finely dispersed globular microstructure without modifiers.

Keywords. Crystallization, melt, nanostructural process, thermodynamic calculations, Gibbs volumetric energy, nanocrystals.

Согласно теории неравновесной кристаллизации металлического расплава, зависимость молярной объемной энергии Гиббса G_V металла от температуры имеет вид, представленный на рис. 1 [1–4]. При этом термодинамические расчеты G_V твердого и жидкого состояний металла в литературных источниках отсутствуют [1–4].

Гипотетические зависимости G_T^S и G_T^L от температуры приведены для того, чтобы обосновать представление о неравновесной кристаллизации металлического расплава, происходящей при переохлаждении ΔT (рис. 1). Эта величина равна разности между равновесной температурой кристаллизации T_0 и неравновесной температурой кристаллизации T_C (рис. 1). Все это соответствует основным догматам теории неравновесной кристаллизации, в которой основными структурными элементами металлического расплава и процесса формирования кристаллов служат атомы. Из них случайным образом формируются гипотетические крайне неравновесные кластеры, из которых образуются зародыши. Поэтому,

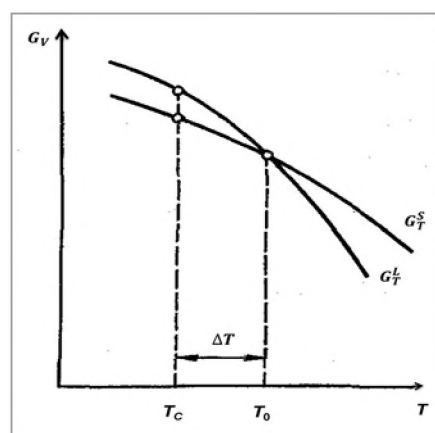


Рис. 1. Зависимость молярной объемной энергии Гиббса металла от температуры согласно литературным источникам [1–4]: G_T^S и G_T^L – молярные объемные энергии Гиббса твердого и жидкого металла в зависимости от температуры

согласно теории неравновесной кристаллизации, затвердевание металлического расплава является атомно-структурным процессом.

На основании термодинамических расчетов показано, что кристаллизация металлов происходит в равновесных условиях, а вероятность образования кластеров-зародышей равна нулю [5, 6]. Поэтому для определения характера процесса кристаллизации металлического расплава необходимо произвести расчет G_V твердого и жидкого состояний металла и построить соответствующий график. Проще всего это можно сделать для алюминия. Его энтальпия и энтропия в зависимости от температуры хорошо известны [7]. Функция G_V определяется известным уравнением:

$$G_V = H - TS. \tag{1}$$

Результаты расчета приведены в таблице.

Термодинамические функции алюминия в зависимости от температуры

Термодинамические функции	T, K						
	298	400	500	700	900	1000	1200
H , кДж/моль	0	2,55	5,17	10,79	16,92	30,62	34,81
S , Дж/(моль·К)	28,34	35,68	41,53	50,96	58,65	73,29	78,64
$-G_V$, кДж/моль	8,5	11,7	15,6	25,0	36,0	42,7	58,0

Расчетная зависимость G_V алюминия от температуры показана на рис. 2.

Из рисунка следует, что $G_V < 0$ в отличие от рис. 1, где $G_V > 0$. Поэтому зависимости G_T^S и G_T^L на рис. 1 не только гипотетические, но и ошибочные. Из рис. 2 следует, что при уменьшении температуры величина G_V увеличивается, т. е. $\Delta G_V > 0$. Это означает, что процесс охлаждения алюминия термодинамически невозможен. Но он реален и только потому, что в процессе охлаждения металла происходит уменьшение молярной граничной энергии G_B , т. е. $\Delta G_B < 0$. Из рис. 2 следует, что процессы плавления и кристаллизации являются обратимыми, следовательно, они происходят в равновесных условиях. Это означает, что при $T = T_0$ $G_V + G_B = 0$. Поэтому следует считать, что $G_B = -G_V$, причем не только для $T = T_0$, но и для всего диапазона температур: от 298 К до 1200 К. Зависимость G_B твердого и жидкого алюминия от температуры представлена на рис. 3.

Из рисунка видно, что при нагреве жидкого алюминия происходит увеличение G_B , а при его охлаждении – уменьшение G_B . Этот процесс можно объяснить, приняв, что в расплаве алюминия стабильно существуют нанокристаллы, имеющие граничную энергию. На основании термодинамических расчетов установлено, что жидкие металлы состоят в среднем на 96 % из нанокристаллов и на 4 % – из атомов [6]. Наличие нанокристаллов в расплаве Al – Si-сплава подтверждено экспериментально методом SANS (метод малоуглового рассеяния нейтронов) [8]. Поэтому жидкий алюминий следует считать наноструктурной системой, а кристаллизацию металлов – наноструктурным процессом. В нем вначале из

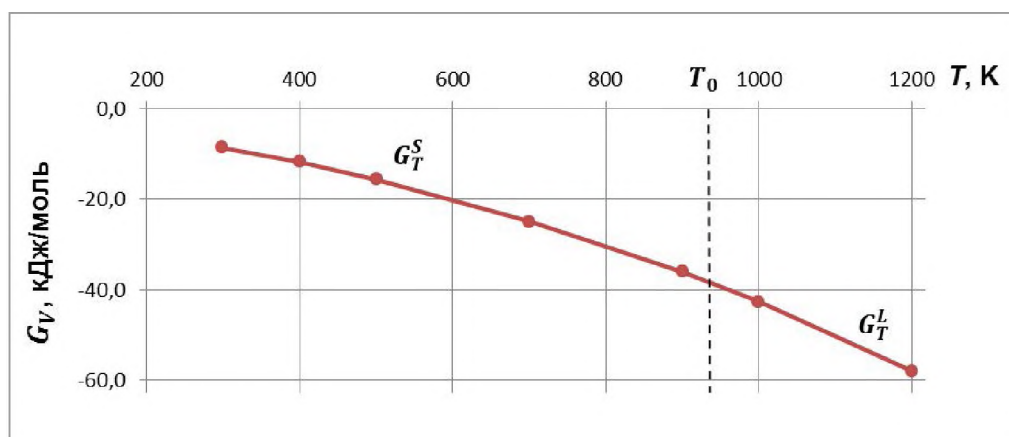


Рис. 2. Зависимость молярной объемной энергии Гиббса алюминия от температуры, согласно термодинамическим расчетам

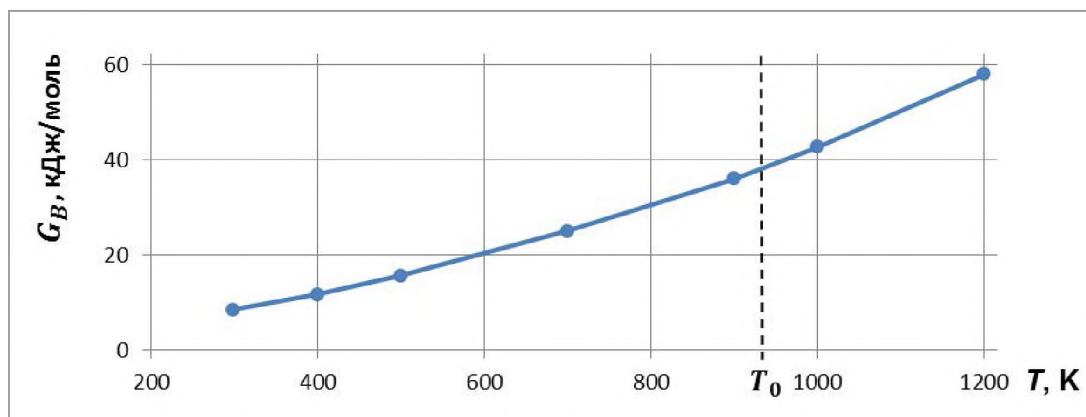


Рис. 3. Зависимость молярной граничной энергии алюминия от температуры

элементарных нанокристаллов формируются структурообразующие нанокристаллы (СН). Затем из них образуется компактный центр кристаллизации (ЦК). Далее из ЦК и СН формируется дендритный микроструктура (ДМ). Его образование можно выразить следующим уравнением:



где А – свободные атомы; Q – теплота кристаллизации.

Для металлов в качестве СН можно принять тригональные и тетрагональные нанокристаллы, которые имеют наиболее компактные формы. Схема их формирования показана на рис. 4. Если нанокристаллы условно заменить точками, то символом тригонального СН будет служить равносторонний треугольник, а символом тетрагонального СН – ромб. Процесс формирования ЦК из тригональных и тетрагональных СН схематично представлен на рис. 5.

Дендритными кристаллами металлов в основном являются тетрагональные и гексагональные дендриты. Они образуются из ЦК и СН с помощью связующих свободных атомов. Схема формирования тетрагонального дендрита показана на рис. 6, а схема образования гексагонального дендрита – на рис. 7.

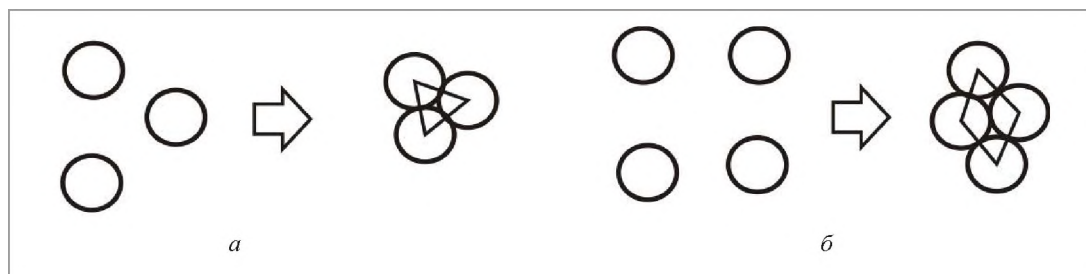


Рис. 4. Схема формирования тригонального (а) и тетрагонального (б) структурообразующих нанокристаллов

Формы гексагональных и тетрагональных дендритов металла зависят от степени их разветвленности. На нее большое влияние оказывают растворенные в расплаве газы, поверхностно-активные примеси (ПАП), а также интенсивность теплоотвода. Чем больше разветвлен дендрит, тем он более компактен. Схема формирования компактного тетрагонального дендрита представлена на рис. 8. Такой дендрит является кристаллом кубической формы. Компактный гексагональный дендрит может быть как гексагональным кристаллом, так и шаровидным.

Газы, которые формируются и выделяются на дендрите, препятствуют его разветвлению. Это приводит к образованию в отливке

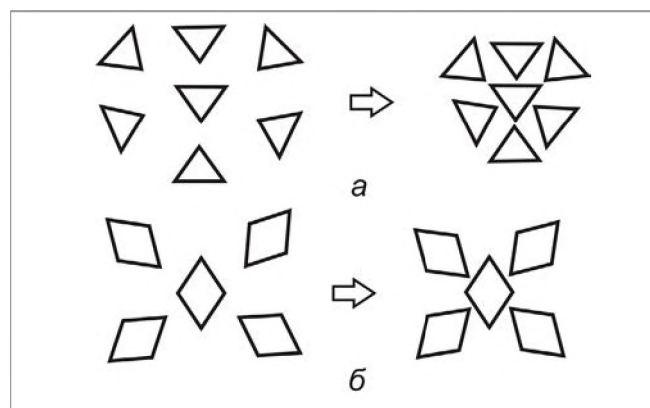


Рис. 5. Схема центров кристаллизации из тригональных (а) и тетрагональных (б) структурообразующих нанокристаллов

крупнокристаллической структуры. Аналогично действуют ПАП. Для повышения разветвленности дендритов и получения мелкокристаллической структуры в металлические расплавы вводят модификаторы, которые дегазируют расплав, связывают ПАП, предотвращают образование и выделение газов на ветвях дендритов. Повышенная интенсивность теплоотвода увеличивает скорость затвердевания металлического расплава. Она уменьшает демодифицирующее действие ПАП и газов на структуру отливок и увеличивает количество центров кристаллизации. В результате ускоренной кристаллизации формируется мелкокристаллическая структура.

Повышенная скорость затвердевания металлического расплава является универсальным и наиболее эффективным модифицирующим действием на структуру отливок для получения глобулярных кристаллов более твердой фазы. Исходя из этого, разработаны перспективный материал – антифрикционный силумин (АС) и уникальная литейная технология его получения [9]. Она позволяет получать отливки диаметром до 100 мм из эвтектического силумина с глобулярными кристаллами кремния дисперсностью до 200 нм без применения модификаторов (рис. 9).

АС обладает высокими механическими и антифрикционными свойствами благодаря высокодисперсной глобулярной микроструктуре. В условиях трения без смазки АС по фрикционной износостойкости превосходит бронзу ОЦС5-5-5 в 7 раз, а в условиях смазки – в 23 раза. При этом АС имеет более низкий коэффициент трения скольжения по стали, чем бронза, как без смазки, так и со смазкой. Кроме того, АС в условиях смазки по фрикционной износостойкости превосходит бронзы БрОФ10-1, БрОЦС5-5-5 и БрАЖ9-4 при скоростях скольжения 0,1–0,5 м/с и давлениях от 10 до 100 МПа.

В Институте технологии металлов НАН Беларуси (в лаборатории модифицирования сплавов) создано производство сплошных и полых заготовок из антифрикционного силумина. Их получают на установках непрерывного горизонтального, вертикального центробежного, циклического литья и при литье в охлаждаемые кокили по специальной технологии. Заготовки из АС на единицу массы в 2–3 раза дешевле и легче, чем из бронз, и нашли широкую область применения в промышленности. В Республике Беларусь заготовки из АС вместо бронз применяются на ОАО «Белшина»; ОАО «Гомельский завод станочных узлов»; ОАО «Оршанский

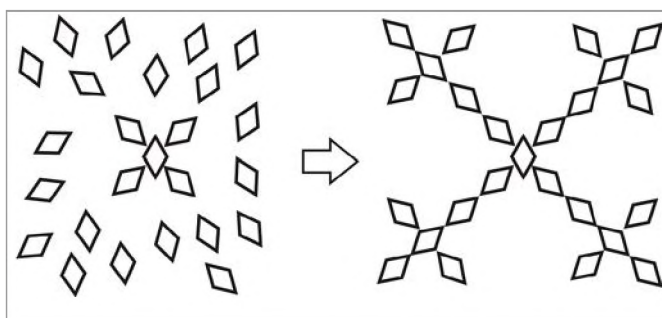


Рис. 6. Схема формирования тетрагонального дендрита

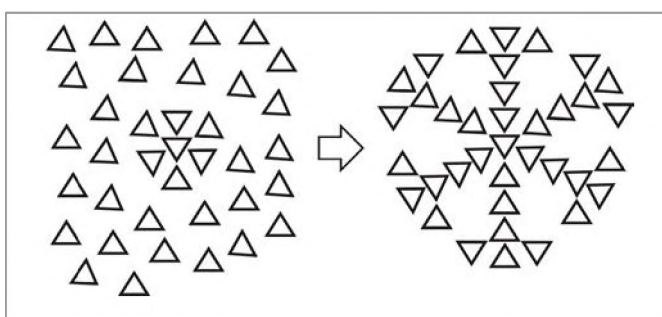


Рис. 7. Схема формирования гексагонального дендрита

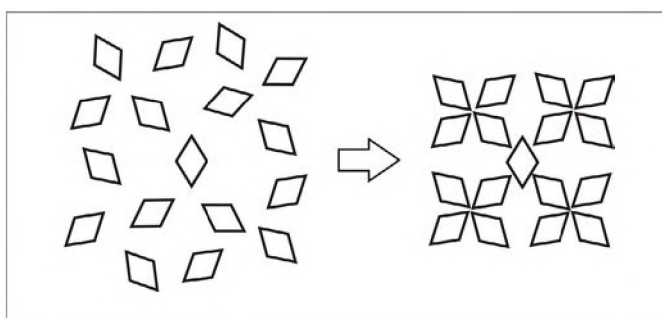


Рис. 8. Схема формирования компактного тетрагонального дендрита

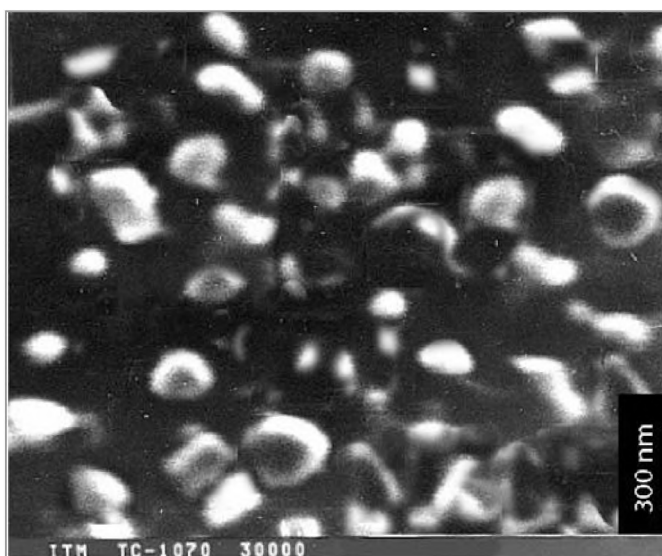


Рис. 9. Глобулярная микроструктура заготовки диаметром 50 мм из эвтектического силумина, полученной литьем с повышенной скоростью затвердевания без применения модифицирующих флюсов и лигатур

станкостроительный завод «Красный Борец»; ОАО «МАЗ», ОАО «БЕЛАЗ», ОАО «Амкадор-Дзержинск»; ОАО Бобруйскагромаш»; ОАО «Светлогорск-Химволокно»; ОАО «Гомсельмаш» и на многих других предприятиях. Заготовки из АС поставляются более чем на 100 предприятий Республики Беларусь, Российской Федерации, Республики Корея и Украины по ТУ ВУ 700002421.003–2011. Таким образом, решается проблема замены бронз на более дешевый и легкий антифрикционный силумин.

Разработанные теоретические и технологические основы литья силуминов с высокодисперсной глобулярной микроструктурой, основанные на механизмах наноструктурной кристаллизации, применимы для получения заготовок с аналогичной структурой для других литейных сплавов. Это значительно повысит их механические, технологические и антифрикционные свойства.

В настоящее время разрабатывается литейная технология получения заготовок из силуминов с высоким содержанием железа (железистого силумина) с высокодисперсной глобулярной микроструктурой. Получена опытная партия отливок диаметром 56 мм из железистого силумина, содержащего 13,5 % кремния; 3 % железа; 2 % марганца; 3 % меди; остальное – алюминий. После термообработки по режиму Т5 заготовки имели следующую высокодисперсную глобулярную микроструктуру: кристаллы первичного, эвтектического кремния, интерметаллиды дисперсностями соответственно 20–25 мкм, 3–6, 20–30 мкм. Такая структура была получена без применения модифицирующих флюсов и лигатур.

Выводы

1. Кристаллизация металлического расплава является наноструктурным процессом.
2. Наноструктурная кристаллизация происходит в термодинамически равновесных условиях.
3. Кристаллизация металлического расплава заключается в образовании из элементарных нанокристаллов тригональных или тетрагональных структурообразующих нанокристаллов, из которых формируются центры кристаллизации, тетрагональные или гексагональные дендриты.
4. Повышенная скорость затвердевания позволяет получать отливки из силуминов с высокодисперсной глобулярной микроструктурой без модификаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ляхтин Ю. М., Леонтьева В. П.** Материаловедение. М.: Металлургия, 1990. 528 с.
2. **Гуляев Б. Б.** Теория литейных процессов. Л.: Машиностроение, 1976. 216 с.
3. **Фетисов Г. П., Карпман М. Г., Матюхин В. М. и др.** Материаловедение и технология металлов. М.: Высш. шк., 2005. 862 с.
4. **Новиков И. И., Золоторевский В. С., Портной В. К. и др.** Материаловедение: Учебник / Под ред. В. С. Золоторевского. М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. 496 с.
5. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Термодинамические основы кристаллизации металлов // Литье и металлургия. 2020. № 2. С. 8–11.
6. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Структура металлического расплава // Литье и металлургия. 2020. № 1. С. 18–20.
7. Свойства элементов: справ. / Под ред. М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
8. **Calvo-Dahlborg M., Popel P. S., Kramer M. J. et al.** Superheat-dependent microstructure of molten Al – Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering // Journal of Alloys and Compound. 2013. Vol. 550. P. 9–22.
9. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Антифрикционный силумин АК15М3 с глобулярным кремнием. Получение, свойства, применение // Металлургия: Респ. межвед. сб. науч. тр. Минск: БНТУ, 2020. Вып. 41. Ч. 2. С. 177–183.