

https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-3-13-19 УДК 621.745.35 Поступила 08.06.2022 Received 08.06.2022

НАНОСТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

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

Показано, что кристаллизация литейных сплавов является наноструктурным процессом. Микрокристаллы фаз в интервале температур ликвидуса и солидуса при эвтектической и перитектической реакциях формируются из нанокристаллов компонентов A и B сплавов, их свободных атомов и атомных комплексов. Микрокристаллы первичного аустенита и аустенитно-графитной эвтектики при кристаллизации чугунов, микрокристаллы аустенита и б-феррита при кристаллизации стали формируются в результате наноструктурных реакций из элементарных нанокристаллов железа и графита, свободных атомов железа и графита, железоуглеродных комплексов. Первичные и эвтектические микрокристаллы силумина формируются из элементарных нанокристаллов алюминия и кремния, свободных атомов алюминия и кремния, алюминиево-кремниевых комплексов.

Ключевые слова. Наноструктурная кристаллизация, нанокристаллы, свободные атомы, атомные комплексы, сталь, чугуны, силумины.

Для цитирования. Марукович, Е.И. Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. 2022. № 3. С. 13–19. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-3-13-19.

NANOSTRUCTURED CRYSTALLIZATION OF CASTING 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: stetsenko.52@bk.ru

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

Crystallization of casting alloys has been shown to be a nanostructured process. Microcrystals of phases in the temperature range of liquidus and solidus, during eutectic and peritectic reactions, are formed from nanocrystals of components A and B of alloys, their free atoms and atomic complexes. Microcrystals of primary austenite and austenite-graphite eutectics during crystallization of cast iron, microcrystals of austenite and δ -ferrite during crystallization of steel are formed as a result of nanostructural reactions from elementary nanocrystals of iron and graphite, free atoms of iron and graphite, iron-carbon complexes. Primary and eutectic microcrystals of silumin are formed from elementary nanocrystals of aluminum and silicon, free atoms of aluminum and silicon complexes.

Keywords. Nanostructured crystallization, nanocrystals, free atoms, atomic complexes, steel, iron, silumins.
For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Nanostructured crystallization of casting alloys. Foundry production and metallurgy, 2022, no. 3, pp. 13–19. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-3-13-19.

Литейные сплавы в основном состоят из двух компонентов *A* и *B*. Кристаллизация металлов является наноструктурным процессом [1]. Жидкие металлы в основном состоят из элементарных нанокристаллов и свободных атомов [2, 3]. При кристаллизации расплава они связываются, образуя микрокристаллы. Поэтому компоненты *A* и *B* литейных сплавов можно представить в виде элементарных нанокристаллов, связанных между собой соединительными атомами.

Литейный сплав можно получить растворением твердого компонента *B* в жидком компоненте *A*. При этом свободные атомы расплава взаимодействуют с соединительными атомами твердого вещества, образуя атомные комплексы. В результате компонент *B* распадается на элементарные нанокристаллы или на них и свободные атомы. При кристаллизации жидкого бинарного сплава происходят реакции между нанокристаллами, между ними и свободными атомами, между нанокристаллами и атомными комплексами.

Рассмотрим наноструктурные процессы, происходящие при кристаллизации литейных сплавов в интервале температур ликвидуса и солидуса. Формирование микрокристаллов компонента $B(B_{MK})$ происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы компонента $B_{B_{cH}}$) из элементарных нанокристаллов B_{3H} и свободных атомов B_a по следующей реакции:

$$B_{\rm 2H} + B_{\rm a} = B_{\rm CH} \,. \tag{1}$$

Затем формируются центры кристаллизации компонента $B(B_{IIK})$:

$$B_{\rm CH} + B_{\rm a} = B_{\rm IIK} \,. \tag{2}$$

Заканчивается процесс кристаллизации образованием В_{мк} по реакции:

$$B_{\rm LIK} + B_{\rm CH} + B_{\rm a} = B_{\rm MK} \,. \tag{3}$$

Формирование микрокристаллов $\alpha_{\rm MK}$ на основе компонента *A* происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы $\alpha_{\rm ch}$ из элементарных нанокристаллов компонента *A* ($A_{\rm 2H}$), свободных атомов компонента *A* ($A_{\rm a}$) и атомных комплексов ($B_n A_m$), по реакции:

$$A_{\rm 2H} + A_{\rm a} + \left(B_n A_m\right)_{\rm K} = \alpha_{\rm cH} \,. \tag{4}$$

Затем формируются центры кристаллизации α_{пк} :

$$\alpha_{\rm cH} + A_{\rm a} + \left(B_n A_m\right)_{\rm K} = \alpha_{\rm IIK} \,. \tag{5}$$

Заканчивается процесс кристаллизации образованием α_{MK} по реакции:

$$\alpha_{\rm IIK} + \alpha_{\rm CH} + A_{\rm a} + \left(B_n A_m\right)_{\rm K} = \alpha_{\rm MK} \,. \tag{6}$$

Формирование микрокристаллов β_{MK} на основе компонента *B* происходит аналогично α_{MK} . Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы β_{cH} из элементарных нанокристаллов компонента *B* (B_{3H}), свободных атомов компонента *B* (B_a) и атомных комплексов ($B_n A_m$)_к по реакции:

$$B_{\rm 3H} + B_{\rm a} + \left(B_n A_m\right)_{\rm K} = \beta_{\rm CH} \,. \tag{7}$$

Затем формируются центры кристаллизации β_{iik} :

$$\beta_{\rm CH} + B_{\rm a} + \left(B_n A_m\right)_{\rm K} = \beta_{\rm IIK} \,. \tag{8}$$

Заканчивается процесс кристаллизации образованием β_{MK} по реакции:

$$\beta_{IIK} + \beta_{CH} + B_a + \left(B_n A_m\right)_K = \beta_{MK} .$$
⁽⁹⁾

Формирование микрокристаллов интерметаллида $(A_n B_m)_{_{\rm MK}}$ происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы $(A_n B_m)_{_{\rm CH}}$ из $A_{_{\rm 3H}}$, $B_{_{\rm 3H}}$, B_a и атомных комплексов $(A_n B_m)_{_{\rm CH}}$ по реакции:

$$A_{\rm 3H} + B_{\rm 3H} + B_{\rm a} + \left(A_n B_m\right)_{\rm K} = \left(A_n B_m\right)_{\rm CH}.$$
(10)

Затем формируются центры кристаллизации $(A_n B_m)_{iik}$:

$$\left(A_n B_m\right)_{\rm CH} + B_{\rm a} + \left(A_n B_m\right)_{\rm K} = \left(A_n B_m\right)_{\rm UK}.$$
(11)

Заканчивается процесс кристаллизации образованием $(A_n B_m)_{MK}$ по реакции:

$$\left(A_n B_m\right)_{\mathrm{I}\mathrm{K}} + \left(A_n B_m\right)_{\mathrm{CH}} + B_\mathrm{a} + \left(A_n B_m\right)_{\mathrm{K}} = \left(A_n B_m\right)_{\mathrm{M}\mathrm{K}}.$$
(12)

Рассмотрим наноструктурные процессы, происходящие при эвтектической кристаллизации жидких литейных сплавов. В этом случае формируются сразу два вида микрокристаллов. Если образуются α_{MK} и B_{MK} , то процесс кристаллизации происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы по реакциям (1) и (4). Затем образуются центры кристаллизации согласно (2) и (5). Заканчивается процесс кристаллизации образованием α_{MK} и B_{MK} по реакциям (3) и (6).

Эвтектическая кристаллизация с формированием α_{MK} и β_{MK} происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы по реакциям (4) и (7). Затем формируются центры кристаллизации согласно (2) и (8). Заканчивается процесс кристаллизации образованием α_{MK} и β_{MK} по реакциям (3) и (9).

Эвтектическая кристаллизация с формированием α_{MK} и $(A_n B_m)_{MK}$ происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы по реакциям (4) и (10). Затем формируются центры кристаллизации согласно (5) и (11). Заканчивается процесс кристаллизации образованием α_{MK} и $(A_n B_m)_{MK}$ по реакциям (6) и (12).

Рассмотрим наноструктурные процессы, происходящие при перитектической кристаллизации литейных сплавов. Пусть α_{mk} взаимодействует с жидким сплавом с образованием β_{mk} . При температуре перитектической реакции α_{MK} распадается на A_{3H} , A_a и $(B_n A_m)_K$. Эти компоненты взаимодействуют с аналогичными составляющими расплава. При этом сначала образуются структурообразующие нанокристаллы β_{cH} по реакции:

$$A_{\rm 3H} + B_{\rm 3H} + A + \left(B_n A_m\right)_{\rm K} = \beta_{\rm cH} \,. \tag{13}$$

Затем формируются центры кристаллизации β_{IIK} :

$$\Theta_{\rm CH} + A_{\rm a} + \left(B_n A_m\right)_{\rm K} = \beta_{\rm LLK} \,. \tag{14}$$

Заканчивается процесс кристаллизации образованием β_{MK} по реакции:

$$\beta_{IIK} + \beta_{CH} + A_a + \left(B_n A_m\right)_K = \beta_{MK} .$$
⁽¹⁵⁾

Если концентрация компонента *B* в сплаве относительно велика, то вместо β_{MK} образуются $(A_n B_m)_{MK}$. Тогда перитектическая кристаллизация происходит следующим образом. Сначала формируются $(A_n B_m)_{cH}$ по реакции:

$$A_{\rm 2H} + B_{\rm 2H} + B_{\rm a} + \left(A_n B_m\right)_{\rm K} = \left(A_n B_m\right)_{\rm CH}.$$
(16)

Затем образуются $(A_n B_m)_{IIK}$ по реакции:

$$\left(A_n B_m\right)_{\rm CH} + B_{\rm a} + \left(A_n B_m\right)_{\rm K} = \left(A_n B_m\right)_{\rm UK}.$$
(17)

Заканчивается процесс кристаллизации формированием $(A_n B_m)_{MK}$ по реакции:

$$\left(A_n B_m\right)_{\mathrm{IIK}} + \left(A_n B_m\right)_{\mathrm{CH}} + B + \left(A_n B_m\right)_{\mathrm{K}} = \left(A_n B_m\right)_{\mathrm{MK}}.$$
(18)

Рассмотрим, как пример, наноструктурную кристаллизацию литейных железоуглеродистых сплавов, до 9 ат. % углерода называются сталью, а свыше этой концентрации – чугунами [4, 5]. Их можно получать растворением графита в жидком железе.

При плавлении железа происходит реакция [2]:

$$Fe_{MK} = e_1 Fe_{2H} + u_1 Fe_a - \Delta H_{IIK}, \qquad (19)$$

где Fe_{MK} , Fe_{3H} , Fe_a – соответственно микрокристаллы, элементарные нанокристаллы и свободные атомы железа; e_1 , u_1 – атомные концентрации элементарных нанокристаллов и свободных атомов железа; ΔH_{IIK} – молярная энтальпия плавления железа.

 $\Delta H_{\text{пж}} = 13,8 \text{ кДж/моль}, а молярная энтальпия сублимации (атомизации) железа (<math>\Delta H_{\text{сж}}$) составляет 417,6 кДж/моль [6]. Атомная концентрация свободных атомов железа при плавлении определяется по уравнению [2]:

$$u_1 = \frac{\Delta H_{\rm ITK}}{\Delta H_{\rm cK}}.$$
(20)

Подставляя исходные данные в (20), получаем $u_1 = 3$ ат. %. Соответственно $e_1 = 97$ ат. %.

При растворении графита происходит реакция, аналогичная (19):

$$C_{\rm MK} = e_2 C_{\rm 3H} + u_2 C_{\rm a} - \Delta H_{\rm pr} , \qquad (21)$$

где $C_{\rm MK}$, $C_{\rm 2H}$, $C_{\rm a}$ – соответственно микрокристаллы, элементарные нанокристаллы и свободные атомы графита; e_2 , u_2 – атомные концентрации элементарных нанокристаллов и свободных атомов графита; $\Delta H_{\rm pr}$ – молярная энтальпия растворения графита.

 $\Delta H_{\rm pr}$ равна молярной теплоте кристаллизации графита и составляет 71,34 кДж/моль [7]. Молярная энтальпия сублимации (атомизации) графита ($\Delta H_{\rm cr}$) равна 717,8 кДж/моль [6]. Атомная концентрация свободных атомов графита при растворении графита определяется по уравнению [2]:

$$u_2 = \frac{\Delta H_{\rm pr}}{\Delta H_{\rm cr}}.$$
(22)

Подставляя исходные данные в (22), получаем $u_2 = 10$ ат. %. Соответственно $e_2 = 90$ ат. %.

При растворении графита в жидком железе происходит взаимодействие Fe_a с C_a с образованием железоуглеродных комплексов (ЖУК). В результате микрокристаллы графита распадаются на элементарные нанокристаллы по реакции:

$$C_{MK} + Fe_a = C_{3H} + WYK.$$
⁽²³⁾

Элементарными ЖУК являются соединения Fe₃C.

В промышленности в основном применяются доэвтектические и эвтектические чугуны, содержащие аустенитно-графитную эвтектику (АГЭ). Она образуется при кристаллизации расплава, содержащего 17 ат. % углерода [4]. Тогда в жидком эвтектическом чугуне содержатся: $Fe_{_{\rm 2H}} - 80,5$ ат. %; $C_{_{\rm 2H}} - 15,3$; $C_{_{\rm a}} - 0,9$; ЖУК – 3,3 ат. %.

АГЭ формируется при более медленной эвтектической реакции. Образование $C_{\rm MK}$ в АГЭ происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы графита ($C_{\rm ch}$) по реакции:

$$C_{\rm 3H} + C_{\rm a} = C_{\rm cH} \,. \tag{24}$$

Затем образуются центры кристаллизации графита $(C_{\mu\kappa})$:

$$C_{\rm CH} + C_{\rm a} = C_{\rm UK} \,. \tag{25}$$

Заканчивается процесс формированием С_{мк} по реакции:

$$C_{\rm IIK} + C_{\rm cH} + C_{\rm a} = C_{\rm MK} \,. \tag{26}$$

Образование микрокристаллов аустенита АГЭ $(A_{MK\Gamma})$ происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы аустенита АГЭ $(A_{cH\Gamma})$ по следующей реакции:

$$Fe_{_{\mathcal{H}}} + C_{_{\mathcal{H}}} + \mathcal{W}\mathcal{Y}\mathcal{K} = A_{_{\mathcal{C}\mathcal{H}\Gamma}}.$$
(27)

Затем образуются центры кристаллизации аустенита АГЭ (A_{IIKF}) :

$$A_{\rm CH\Gamma} + \mathbf{W}\mathbf{Y}\mathbf{K} = A_{\rm IIK\Gamma} \,. \tag{28}$$

Заканчивается процесс формированием А_{мкг} по реакции:

$$A_{\rm IIK\Gamma} + A_{\rm CH\Gamma} + \mathbf{X}\mathbf{Y}\mathbf{K} = A_{\rm MK\Gamma} \,. \tag{29}$$

При кристаллизации доэвтектического чугуна сначала образуются первичные микрокристаллы аустенита $(A_{MK\Pi})$, а затем – АГЭ. Формирование $A_{MK\Pi}$ происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы первичного аустенита $(A_{cH\Pi})$ по реакции:

$$Fe_{\mathcal{H}} + C_{\mathcal{H}} + \mathbf{X}\mathbf{Y}\mathbf{K} = A_{\mathcal{CHII}} \,. \tag{30}$$

Затем формируются центры кристаллизации первичного аустенита (A_{шкп}):

$$A_{\rm CH\Pi} + \mathbf{X}\mathbf{Y}\mathbf{K} = A_{\rm IIK\Pi} \,. \tag{31}$$

Заканчивается процесс образованием А_{мкп} по реакции:

$$A_{IIKII} + A_{CHII} + \mathbf{WYK} = A_{MKII} \,. \tag{32}$$

При содержании в стали от 2,5 до 9,0 ат. % углерода расплав кристаллизуется с образованием аустенита. До концентрации 2,5 ат. % углерода жидкая сталь кристаллизуется с формированием δ-феррита, а при 1496 °C происходит перитектическая реакция с образованием аустенита [4, 5].

В расплаве с концентрацией углерода 9 ат. % содержатся: $Fe_{_{3H}} - 88,3$ ат. %; $C_{_{3H}} - 8,1$; ЖУК – 3,6 ат. %. В жидкой стали с концентрацией углерода 2,5 ат.% содержатся: $Fe_{_{3H}} - 94,5$ ат. %; $Fe_a - 2,0$; $C_{_{3H}} - 2,25$; ЖУК – 1,0 ат. %. Поэтому в расплаве стали с концентрацией углерода от 2,5 до 9,0 ат. % содержатся $Fe_{_{3H}}$, $C_{_{3H}}$, Fe_a и ЖУК. Тогда образование микрокристаллов аустенита стали ($A_{_{MKC}}$) при кристаллизации такого расплава происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы аустенита стали ($A_{_{CHC}}$) по реакции:

$$Fe_{3H} + C_{3H} + Fe_a + KYK = A_{cHc}.$$
(33)

Затем образуются центры кристаллизации аустенита стали (A_{IIKC}) :

$$A_{\rm chc} + {\rm Fe}_{\rm a} + {\rm WYK} = A_{\rm likc} \,. \tag{34}$$

Заканчивается процесс формированием А_{мкс} по реакции:

$$A_{\rm LIKC} + A_{\rm CHC} + {\rm Fe}_{\rm a} + {\rm XYK} = A_{\rm MKC} \,. \tag{35}$$

В жидкой стали с концентрацией углерода 0,8 ат.% содержатся: Fe_{эн} – 96,20 ат.%; $C_{_{\rm 2H}}$ – 0,72; Fe_a – 2,76; ЖУК – 0,32 ат.%. Поэтому в расплаве с концентрацией углерода до 2,5 ат.% находятся Fe_{эн}, $C_{_{\rm 3H}}$, Fe_a и ЖУК. Тогда образование микрокристаллов δ-феррита ($\Phi_{_{\rm MK}}$) при кристаллизации такой жидкой стали происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы δ-феррита ($\Phi_{_{\rm CH}}$) по следующей реакции:

$$\operatorname{Fe}_{_{\operatorname{3H}}} + C_{_{\operatorname{3H}}} + \operatorname{Fe}_{a} + \mathcal{W}\mathcal{Y}\mathcal{K} = \Phi_{_{\operatorname{CH}}}.$$
(36)

Затем образуются центры кристаллизации δ -феррита ($\Phi_{\mu\kappa}$):

$$\Phi_{cH} + Fe_a + \mathcal{W} \mathcal{W} \mathcal{K} = \Phi_{IIK} . \tag{37}$$

Заканчивается процесс формированием Φ_{MK} по реакции:

$$\Phi_{_{\rm IIK}} + \Phi_{_{\rm CH}} + Fe_a + XYK = \Phi_{_{\rm MK}}.$$
(38)

В стали с концентрацией углерода от 0,5 до 2,5 ат. % после окончания кристаллизации феррита происходит перитектическая реакция. Она заключается в том, что 85% Φ_{MK} с концентрацией углерода 0,5 ат. % реагирует с 15% расплава с концентрацией углерода 2,5 ат. % с образованием микрокристаллов аустенита перитектической реакции (A_{MKP}) с концентрацией углерода 0,8 ат.% [4]. При температуре 1496 °С Φ_{MK} распадаются на Fe_{эн}, C_{9H} , Fe_a и ЖУК. Эти компоненты Φ_{MK} взаимодействуют с аналогичными составляющими расплава. При этом сначала формируются структурообразующие нанокристаллы аустенита перитектической реакции (A_{chp}):

$$Fe_{_{\mathcal{H}}} + C_{_{\mathcal{C}H}} + Fe_{_{a}} + \mathcal{W}YK = A_{_{\mathcal{C}Hp}}.$$
(39)

Затем образуются центры кристаллизации аустенита перитектической реакции ($A_{\text{цкр}}$):

$$A_{\rm chp} + {\rm Fe}_{\rm a} + {\rm XYK} = A_{\rm IIKp} \,. \tag{40}$$

Заканчивается процесс формированием А_{мкр} по реакции:

$$A_{\rm IIKp} + A_{\rm cHp} + {\rm Fe}_{\rm a} + {\rm KYK} = A_{\rm MKp} .$$
⁽⁴¹⁾

Рассмотрим, как пример, наноструктурную кристаллизацию силуминов. Это алюминиевокремниевые сплавы, содержащие эвтектику. Относительно нее различают доэвтектические, эвтектические и заэвтектические силумины. Алюминиево-кремниевая эвтектика формируется при кристаллизации расплава, содержащего 12 ат. % кремния [8].

Силумины можно получать растворением кремния в жидком алюминии. При плавлении алюминия происходит следующая реакция [2]:

$$\mathbf{Al}_{\mathrm{MK}} = m_{\mathrm{l}}\mathbf{Al}_{\mathrm{_{2H}}} + n_{\mathrm{l}}\mathbf{Al}_{\mathrm{a}} - \Delta H_{\mathrm{II}\mathrm{a}}, \qquad (42)$$

где Al_{MK} – микрокристаллы алюминия; Al_a – свободные атомы алюминия; m_1 и n_1 – атомные концентрации элементарных нанокристаллов и свободных атомов алюминия; ΔH_{na} – молярная энтальпия плавления алюминия.

 $\Delta H_{\text{па}} = 10,8 \text{ кДж/моль, а молярная энтальпия сублимации (атомизации) алюминия (<math>\Delta H_{\text{са}}$) составляет 329,8 кДж/моль [6]. Атомная концентрация свободных атомов алюминия при плавлении определяется уравнением [2]:

$$n_1 = \frac{\Delta H_{\rm na}}{\Delta H_{\rm ca}}.$$
(43)

Подставляя исходные данные в (43), получаем $n_1 = 3$ ат. %. Соответственно $m_1 = 97$ ат. %.

При плавлении кремния происходит реакция, аналогичная (42):

$$\mathrm{Si}_{\mathrm{MK}} = m_2 \mathrm{Si}_{\mathrm{2H}} + n_2 \mathrm{Si}_{\mathrm{a}} - \Delta H_{\mathrm{IIK}} \,, \tag{44}$$

где Si_{мк} – микрокристаллы кремния; Si_{эн} – элементарные нанокристаллы кремния; Si_a – свободные атомы кремния; m_2 и n_2 – атомные концентрации элементарных нанокристаллов и свободных атомов кремния; $\Delta H_{пк}$ – молярная энтальпия плавления кремния.

 $\Delta H_{\rm пк} = 50$ кДж/моль, а молярная энтальпия сублимации (атомизации) кремния ($\Delta H_{\rm ck}$) составляет 452,5 кДж/моль [6]. Атомная концентрация свободных атомов кремния при плавлении определяется уравнением [2]:

$$n_2 = \frac{\Delta H_{\Pi K}}{\Delta H_{CK}}.$$
(45)

Подставляя исходные данные в (45), получаем $n_2 = 11$ ат. %. Соответственно $m_2 = 89$ ат. %. Атомы кремния являются связующими нанокристаллов кремния.

При растворении кремния в жидком алюминии происходит взаимодействие Al_a с Si_a с образованием алюминиево-кремниевых комплексов (АКК). В результате микрокристаллы кремния распадаются на элементарные нанокристаллы по реакции:

$$\mathrm{Si}_{\mathrm{MK}} + \mathrm{Al}_{\mathrm{a}} = \mathrm{Si}_{\mathrm{H}} + \mathrm{AKK} \,. \tag{46}$$

После растворения кремния в жидком эвтектическом силумине содержатся: $Al_{_{3H}}$ – 86,4 ат. %; $Si_{_{3H}}$ – 10,7; AKK – 2,9 ат. %. Элементарными AKK являются соединения Al_2Si .

В результате эвтектической реакции расплав распадается на 11% β_{Si} -фазы с концентрацией алюминия 0,5 ат.% и 89% α -фазы с концентрацией кремния 1,6 ат.% [8–10]. Тогда образование микрокристаллов α -фазы (α_{MK}) при эвтектической реакции происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы α -фазы (α_{ch}) по реакции:

$$Al_{_{\rm 2H}} + Si_{_{\rm 2H}} + AKK = \alpha_{_{\rm CH}}.$$
(47)

Затем образуются центры кристаллизации α -фазы ($\alpha_{\mu\kappa}$):

$$\alpha_{\rm CH} + AKK = \alpha_{\rm ILK} \,. \tag{48}$$

Заканчивается процесс формированием амк по реакции:

$$\alpha_{\rm IIK} + \alpha_{\rm CH} + AKK = \alpha_{\rm MK} \,. \tag{49}$$

Образование микрокристаллов β_{Si}-фазы (β_{мк}) при эвтектической реакции происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы β_{Si}-фазы (β_{ch}) по реакции:

$$\mathrm{Si}_{\mathrm{2H}} + \mathrm{Al}_{\mathrm{2H}} + \mathrm{AKK} = \beta_{\mathrm{CH}} \,. \tag{50}$$

Затем образуются центры кристаллизации β_{Si} -фазы (β_{IIK}):

$$\beta_{\rm CH} + AKK = \beta_{\rm IIK} \,. \tag{51}$$

Заканчивается процесс образованием β_{MK} по реакции:

$$\beta_{\rm LK} + \beta_{\rm CH} + AKK = \beta_{\rm MK} \,. \tag{52}$$

Можно считать, что кристаллизация эвтектического силумина происходит по реакциям (47) – (52).

При кристаллизации доэвтектического силумина в первую очередь образуются микрокристаллы первичной α -фазы ($\alpha_{MK\Pi}$), а затем – алюминиево-кремниевая эвтектика. $\alpha_{MK\Pi}$ формируются следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы первичной α -фазы ($\alpha_{cH\Pi}$) по реакции:

$$Al_{\rm 2H} + Al_{\rm a} + AKK = \alpha_{\rm CHII} \,. \tag{53}$$

Затем формируются центры кристаллизации первичной α -фазы ($\alpha_{\mu\kappa\pi}$):

$$\alpha_{\rm CHII} + Al_a + AKK = \alpha_{\rm ILKII} \,. \tag{54}$$

Заканчивается процесс образованием α_{MKII} по реакции:

$$\alpha_{\rm IIKII} + \alpha_{\rm CHII} + Al_{\rm a} + AKK = \alpha_{\rm MKII} \,. \tag{55}$$

Алюминиево-кремниевая эвтектика формируется по реакциям (47) – (52).

При кристаллизации заэвтектического силумина в первую очередь формируются микрокристаллы первичной β_{Si} -фазы ($\beta_{MK\Pi}$), а затем – алюминиево-кремниевая эвтектика. $\beta_{MK\Pi}$ образуются следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы первичной β_{Si} -фазы ($\beta_{cH\Pi}$) по реакции:

$$\mathrm{Si}_{\mathrm{2H}} + \mathrm{Si}_{\mathrm{a}} + \mathrm{AKK} = \beta_{\mathrm{CHII}} \,. \tag{56}$$

Затем образуются центры кристаллизации первичной β_{Si} -фазы (β_{llkn}):

$$\beta_{\rm CHII} + {\rm Si}_a + {\rm AKK} = \beta_{\rm IIKII} \,. \tag{57}$$

Заканчивается процесс формированием β_{MKII} по реакции:

$$\beta_{IIKII} + \beta_{CHII} + Si_a + AKK = \beta_{MKII} .$$
(58)

Алюминиево-кремниевая эвтектика образуется по реакциям (47) – (52).

Рассмотрим процесс образования интерметаллида FeAl₃ в расплаве алюминия [4]. Последний состоит из элементарных нанокристаллов алюминия (Al_{эн}) и свободных атомов алюминия (Al_a), а твердое железо – из элементарных нанокристаллов железа (Fe_{эн}) и связующих атомов железа (Fe_a). С последними в процессе растворения железа взаимодействуют свободные атомы алюминия с образованием железо-алюминиевых комплексов (ЖАК). В результате микрокристаллы железа (Fe_{мк}) распадаются на элементарные нанокристаллы по реакции:

$$\operatorname{Fe}_{MK} + \operatorname{Al}_{a} = \operatorname{Fe}_{H} + \operatorname{KAK}.$$
(59)

Элементарными ЖАК являются FeAl₃.

Поскольку после образования ЖАК в расплаве остаются свободные атомы алюминия, то процесс кристаллизации микрокристаллов интерметаллида (FeAl₃)_{мк} происходит следующим образом. Сначала в расплаве формируются структурообразующие нанокристаллы интерметаллида (FeAl₃)_{сн} по реакции:

$$\operatorname{Fe}_{_{\operatorname{HH}}} + \operatorname{Al}_{_{\operatorname{HH}}} + \operatorname{Al}_{_{\operatorname{H}}} + \operatorname{KAK} = (\operatorname{FeAl}_{_{\operatorname{S}}})_{_{\operatorname{CH}}}.$$
(60)

Затем формируются центры кристаллизации интерметаллида (FeAl₃)_{ии}:

$$\left(\operatorname{FeAl}_{3}\right)_{\mathrm{cH}} + \operatorname{Al}_{a} + \operatorname{WAK} = \left(\operatorname{FeAl}_{3}\right)_{\mathrm{IIK}}.$$
(61)

Заканчивается процесс образованием (FeAl₃)_{мк} по реакции:

$$\left(\operatorname{FeAl}_{3}\right)_{\mathrm{IIK}} + \left(\operatorname{FeAl}_{3}\right)_{\mathrm{CH}} + \operatorname{Al}_{a} + \operatorname{XAK} = \left(\operatorname{FeAl}_{3}\right)_{\mathrm{MK}}.$$
(62)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.** Наноструктурная кристаллизация металлов // Литье и металлургия. 2021. № 2. С. 23–26.

2. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.

3. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В.** Расчет параметров элементарных нанокристаллов жидких металлов при температуре плавления // Литье и металлургия. 2021. № 4. С. 16–18.

4. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справ. / Под ред. О.А. Банных и М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

5. Лившиц Б.Г. Металлография: учеб. для вузов. М.: Металлургия, 1990. 236 с.

6. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 660 с.

7. Захарченко Э.В., Левченко Ю.Н., Горенко В.Г. и др. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом. Киев: Наукова думка, 1986. 248 с.

8. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977. 272 с.

9. Эллиот Р.П. Структура двойных сплавов: справ. М.: Металлургия, 1970. 456 с.

10. Немененок Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Минск: Технопринт, 1999. 272 с.

REFERENCES

1. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Nanostrukturnaya kristallizaciya metallov [Nanostructured crystallization of metals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 23–26.

2. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructural theory of metal melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.

3. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V.** Raschet parametrov elementarnyh nanokristallov zhidkih metallov pri temperature plavleniya [Calculation of parameters of elementary nanocrystals of liquid metals at melting temperature]. *Lit'e i metallur-giya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 16–18.

4. Diagrammy sostoyaniya dvojnyh i mnogokomponentnyh sistem na osnove zheleza: Spravochnik [Status diagrams of dual and multi-component iron-based systems: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 440 p.

5. Livshic B.G. *Metallografiya*. Uchebnik dlya vuzov [Metallography. Textbook for universities]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 236 p.

6. Svojstva elementov. CH. 1. Fizicheskie svojstva: Spravochnik [Item Properties. Part 1. Physical Properties: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 660 p.

7. Zaharchenko E.V., Levchenko Yu.N., Gorenko V.G. i dr. Otlivki iz chuguna s sharovidnym i vermikulyarnym grafitom [Cast iron castings with spherical and vermicular graphite]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986, 248 p.

8. Stroganov G. B., Rotenberg V.A., Gershman G.B. Splavy alyuminiya s kremniem [Aluminium-silicon alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977, 272 p.

9. Elliot R.P. Struktura dvojnyh splavov: Spravochnik [Double Alloy Structure: Reference Book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970, 456 p.

10. Nemenenok B.M. *Teoriya i praktika kompleksnogo modificirovaniya siluminov: monografiya* [Theory and practice of complex modification of silumins]. Minsk, Tekhnoprint Publ., 1999, 272 p.