



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-21-24>  
УДК 621.745.35

Поступила 11.05.2023  
Received 11.05.2023

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

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

Показано, что элементарные кристаллические решетки основных фаз и оксидов литейных сплавов не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия. Формирование центров кристаллизации при затвердевании литейных сплавов является наноструктурным процессом. Основным демодифицирующим элементом при кристаллизации расплавов является адсорбированный водород. Он препятствует объединению нанокристаллов в центры кристаллизации основных фаз литейных сплавов. При перегреве расплава происходят адсорбция и десорбция атомов водорода. Преобладанием одного из этих процессов объясняются особенности кристаллизации литейных сплавов. До критического перегрева расплава преобладает процесс адсорбции атомов водорода. В результате формируются отливки с немодифицированной структурой. При перегреве расплава выше критического преобладает процесс десорбции атомов водорода. В результате формируются отливки с модифицированной структурой.

**Ключевые слова.** Литейные сплавы, кристаллизация, нанокристаллы, основные фазы, оксиды, адсорбированный водород, перегрев расплава.

**Для цитирования.** Марукович, Е. И. Особенности кристаллизации литейных сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2023. № 2. С. 21–24. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-21-24>.

## CRYSTALLIZATION FEATURES OF CASTING ALLOYS

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolasa str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

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

It has been shown that elementary crystal lattices of basic phases and oxides of casting alloys do not satisfy the principle of structural and dimensional correspondence. Formation of crystallization centers during solidification of casting alloys is a nanostructured process. The main demodifying element in melt crystallization is adsorbed hydrogen. It prevents the integration of nanocrystals into the nucleus of crystallization of the main phases of casting alloys. When the melt overheats, adsorption and desorption of hydrogen atoms occur. The predominance of one of these processes explains the features of crystallization of casting alloys. Prior to critical superheating of the melt, the adsorption of hydrogen atoms prevails. As a result, molds with an unmodified structure are formed. When the melt overheats above the critical one, the process of desorption of hydrogen atoms prevails. As a result, molds with a modified structure are formed.

**Keywords.** Casting alloys, crystallization, nanocrystals, main phases, oxides, adsorbed hydrogen, melt overheating.

**For citation.** Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Crystallization features of casting alloys. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 2, pp. 21–24. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-21-24>

В настоящее время большинство отливок получают из железоуглеродистых, алюминиевых и медных сплавов (литейные сплавы). Согласно общепринятым (классическим) представлениям о кристаллизации литейных сплавов, их центрами кристаллизации (ЦК) служат неметаллические включения (НВ). При этом они должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия (СРС). В соответствии с ним сопрягающиеся НВ и кристаллизующиеся фазы должны иметь одинаковый тип элементарных кристаллических решеток, а отличие их параметров не должно превышать 9% [1].

Основными фазами литейных сплавов служат соединения на основах кристаллических решеток железа, алюминия и меди. Их оксиды – это основные НВ, так как имеют минимальные энергии Гиббса их образования по сравнению с сульфидами, нитридами, карбидами этих металлов. Для сравнения типы и параметры элементарных кристаллических решеток оксидов и основных фаз литейных сплавов приведены в таблице, где параметры элементарных кристаллических решеток основных фаз и оксидов обозначены соответственно символами  $a_{\phi}$  и  $a_o$ , а  $\Delta a = a_o - a_{\phi}$ .

Параметры сопрягающихся элементарных кристаллических решеток основных фаз и оксидов литейных сплавов [2–4]

Фаза	Оксиды	Типы сопрягающихся элементарных кристаллических решеток основных фаз и оксидов	$a_{\phi}/a_o$ , нм	$\frac{ \Delta a }{a_{\phi}}$ , %
Al	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кубическая / тригональная	0,405 / 0,476	18
Al	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кубическая / кубическая	0,405 / 0,790	95
$\alpha\text{-Fe}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	То же	0,287 / 0,838	192
$\gamma\text{-Fe}$	FeO	Кубическая / кубическая	0,365 / 0,431	18
Cu	CuO	Кубическая / моноклинная	0,362 / 0,468	29
Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	Кубическая / кубическая	0,362 / 0,427	18
Si	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кубическая / тригональная	0,543 / 0,476	12
Si	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кубическая / кубическая	0,543 / 0,790	46
$\text{C}_{\text{Гр}}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Гексагональная / кубическая	0,246 / 0,838	241
$\text{C}_{\text{Гр}}$	FeO	То же	0,246 / 0,431	75
$\text{Fe}_3\text{C}$	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	Ромбическая / кубическая	0,452 / 0,838	85
$\text{Fe}_3\text{C}$	FeO	То же	0,452 / 0,431	5

Из таблицы следует, что основные НВ не могут быть ЦК литейных сплавов. Поэтому классические представления о кристаллизации этих сплавов имеют большие противоречия. Для их преодоления В. И. Данилов предложил гипотезу о реактивации основных НВ литейных сплавов [5], согласно которой благодаря диффузии в твердых литейных сплавах на поверхности оксидов могут формироваться активированные слои. Их кристаллические структуры по отношению к аналогичным основным фаз должны соответствовать принципу СРС. Для этого процесс активации основных НВ в стандартных условиях должен длиться 1,0–1,5 мес. Этот срок можно уменьшить до 1,0–1,5 ч путем нагрева и выдержки отливок при температурах, близких к их температурам солидуса. Время образования активированных слоев взято из практики кристаллизации литейных сплавов. Было установлено, что отливки с крупнокристаллической структурой после вылеживания в стандартных условиях 1,0–1,5 мес при повторном расплавлении с небольшим перегревом затвердевают с мелкокристаллической структурой [5]. Время выдержки отливок существенно сокращается, если провести их термическую обработку по режиму, указанному выше.

Гипотеза В. И. Данилова, вошедшая в классические представления о кристаллизации литейных сплавов, позволяет объяснить причину демодифицирующего действия перегрева на структуру отливок. В соответствии с этой гипотезой принято считать, что при повышении температуры расплава или увеличении выдержки жидкого сплава происходит растворение активированных слоев, что приводит к уменьшению ЦК и получению отливок с крупнокристаллической структурой.

Влияние перегрева жидкого литейного сплава относительно температуры его плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) на концентрацию ЦК ( $N$ ) при затвердевании отливок показано на рис. 1. Эта зависимость имеет экспериментальное подтверждение [5].

Из рисунка следует, что демодифицирующее влияние перегрева расплава литейного сплава на структуру отливок действует до критической температуры  $T_c$ . После нее увеличение температуры  $T$  приводит к модифицирующему эффекту. Поэтому гипотеза В. И. Данилова объяснить модифицирующее действие перегрева не может. Для образования активированных слоев необходимо, чтобы сопрягающиеся элементарные кристаллические решетки основных фаз и оксидов литейных сплавов удовлетворяли принципу СРС. Но такого соответствия не наблюдается (см. таблицу). Поэтому образование на оксидах активированных слоев, которые могут стать ЦК микрокристаллов основных фаз литейных сплавов, не происходит. Гипотеза В. И. Данилова не в состоянии объяснить особенности кристаллизации отливок (рис. 1), а также причину модифицирующего влияния длительного их вылеживания в стандартных условиях и значительного ускорения процесса при высоком нагреве заготовок.

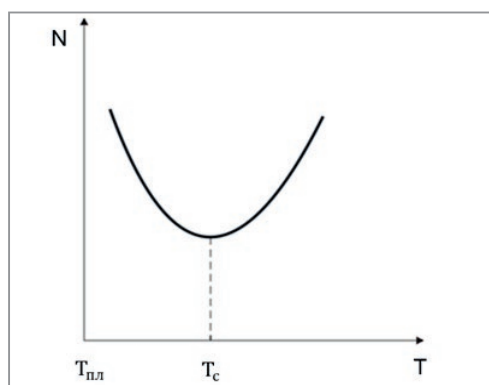


Рис. 1. Зависимость концентрации центров кристаллизации при затвердевании отливок от перегрева жидкого литейного сплава

Согласно наноструктурной теории металлических расплавов, их основными структурными элементами литейных сплавов являются элементарные нанокристаллы железа, алюминия, меди [6]. При кристаллизации из этих нанокристаллов в основном формируются структурообразующие нанокристаллы, из которых образуются ЦК микрокристаллов основных фаз [7]. На этот процесс большое влияние оказывают поверхностно-активные элементы (ПАЭ). Адсорбируясь на нанокристаллах, ПАЭ затрудняют образование ЦК, уменьшая их концентрацию, что приводит к получению в отливках крупнокристаллической структуры. Поэтому ПАЭ являются демодификаторами литейных сплавов. Наиболее действенным ПАЭ служит атомарный водород. Он хорошо растворяется в расплавах литейных сплавов, адсорбируется элементарными кристаллами железа, алюминия, меди, не образуя с ними гидридов [8–10]. Адсорбированный водород – активный демодификатор структуры отливок.

Теплота адсорбции атомов водорода на железе, алюминии и меди положительна [9]. Поэтому концентрация адсорбированного водорода в расплаве литейного сплава ( $\Gamma$ ) уменьшается с ростом температуры (рис. 2) [11]. Это происходит благодаря десорбции атомарного водорода.

С повышением температуры жидкого литейного сплава концентрация растворенного водорода ( $C$ ) увеличивается [8]. Это способствует увеличению  $\Gamma$  согласно изотерме адсорбции Лангмюра (рис. 3) [11]. Процесс происходит благодаря адсорбции атомарного водорода.

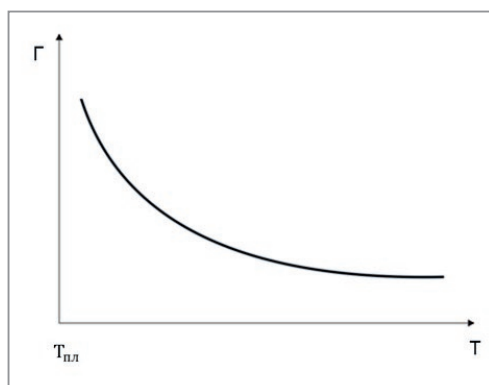


Рис. 2. Изобара адсорбции водорода в расплаве литейного сплава

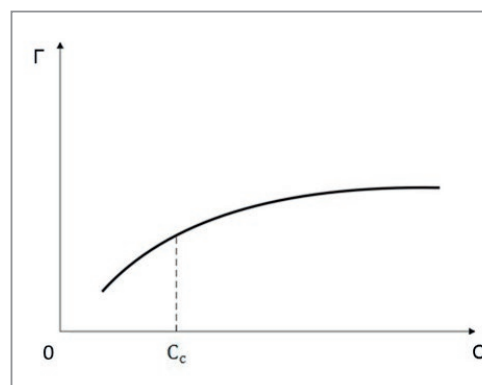


Рис. 3. Изотерма адсорбции Лангмюра для адсорбированного водорода в расплаве литейного сплава

Из рис. 2, 3 следует, что при повышении перегрева расплава одновременно происходят два противоположных процесса: адсорбция и десорбция атомарного водорода. С одной стороны, увеличение перегрева жидкого литейного сплава приводит к повышению концентрации растворенного, а следовательно, и адсорбированного водорода, с другой – повышение перегрева расплава способствует десорбции атомарного водорода.

Согласно изотерме адсорбции Лангмюра, интенсивное увеличение концентрации адсорбированного водорода происходит до определенной концентрации растворенного водорода  $C_c$  (рис. 3), которая соответствует критической температуре  $T_c$  (см. рис. 1). После нее скорость адсорбции атомов водорода существенно замедляется, что приводит к значительному усилению процесса десорбции адсорбированного водорода и снижению его концентрации в расплаве. В результате увеличивается концентрация ЦК при кристаллизации литейных сплавов, что способствует измельчению структуры отливок.

В стандартных условиях коэффициент диффузии водорода в стали существенно превосходит соответствующую величину для углерода, поэтому водород обладает свойством выделяться из стальных отливок при их вылеживании [12]. Этот процесс значительно ускоряется при высоком нагреве заготовок. В результате концентрация растворенного водорода в отливках становится минимальной. Она сохраняется при их переплаве в условиях низкого перегрева расплава. Снижение в нем концентрации растворенного водорода уменьшает концентрацию демодифицирующего адсорбированного водорода. Это способствует увеличению концентрации ЦК при кристаллизации расплава, что приводит к получению отливок с мелкокристаллической структурой.

Таким образом, особенности кристаллизации литейных сплавов связаны в основном с наноструктурным процессом образования центров кристаллизации и демодифицирующим действием адсорбированного водорода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П.** Материаловедение. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
2. Свойства элементов: Ч. 1. Физические свойства: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1976. 600 с.
3. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1978. 472 с.
4. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справ. / Под ред. О. А. Банных и М. Е. Дрица. М.: Metallurgiya, 1986. 440 с.
5. **Куманин И. Б.** Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессе затвердевания и охлаждения сплава. М.: Машиностроение, 1976. 216 с.
6. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
7. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В.** Кристаллизация металлов – наноструктурный процесс // Металлургия машиностроения. 2021. № 4. С. 28–30.
8. **Курдюмов А. В., Белов В. Д., Пикун М. В. и др.** Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 615 с.
9. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. М.: Metallurgiya, 1987. 368 с.
10. **Антонова М. М.** Свойства гидридов металлов: справ. Киев: Наукова думка, 1975. 128 с.
11. **Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.** Физическая химия. М.: Metallurgiya, 2001. 688 с.
12. **Голубцов В. А., Лунев В. В.** Модифицирование стали для отливок и слитков. Челябинск-Запорожье: ЗНТУ, 2009. 356 с.

## REFERENCES

1. **Lahtin Yu. M., Leont'eva V. P.** *Materialovedenie* [Materials science]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990, 528 p.
2. **Samsonov G. V.** *Svojstva elementov. Ch. 1. Fizicheskie svojstva* [Item Properties. Part 1. Physical properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 600 p.
3. **Samsonov G. V.** *Fiziko-himicheskie svojstva okislov* [Physicochemical properties of oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.
4. *Diagrammy sostoyaniya dvoynnyh i mnogokomponentnyh sistem na osnove zheleza* [Status diagrams of dual and multi-component iron-based systems]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 440 p.
5. **Kumanin I. B.** *Voprosy teorii litejnyh processov. Formirovanie otlivok v processe zatverdevaniya i ohlazhdeniya splava*. [Questions of the theory of foundry processes. Formation of castings during solidification and cooling of alloy]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1976, 216 p.
6. **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.
7. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Kristallizaciya metallov – nanostrukturnyj process [Metal crystallization – nanostructural process]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2021, no. 4, pp. 28–30.
8. **Kurdyumov A. V., Belov V. D., Pikunov M. V.** *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnyh metallov* [Production of castings from non-ferrous metal alloys]. Moscow, Izdatel'skij Dom MISiS Publ., 2011, 615 p.
9. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami* [Metal-Gas Interaction Constants]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
10. **Antonova M. M.** *Svojstva gidridov metallov* [Properties of metal hydrides]. Kyiv: Naukova dumka Publ., 1975, 128 p.
11. **Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A.** *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 2001, 688 p.
12. **Golubcov V. A., Lunev V. V.** *Modificirovanie stali dlya otlivok i slitkov* [Steel modification for castings and ingots]. Chelyabinsk-Zaporozhye: ZNTU Publ., 2009, 356 p.