



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-1-32-35>
УДК 621.745.35

Поступила 03.01.2024
Received 03.01.2024

О ЦЕНТРАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

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, Белорусско-Российский университет, г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Основные модифицирующие интерметаллиды первичных микрокристаллов алюминиевых сплавов не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия. Неметаллические включения и интерметаллиды не могут быть центрами кристаллизации металлических расплавов. Эту функцию выполняют наноструктурные образования, сформированные из структурообразующих нанокристаллов кристаллизующихся микрокристаллов фаз и свободных атомов компонентов сплавов. Такие центры кристаллизации металлических расплавов удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия. Основным механизмом действия модификаторов литейных сплавов является существенное уменьшение концентрации поверхностно-активных элементов, которые снижают концентрацию центров кристаллизации металлических расплавов.

Ключевые слова. Центры кристаллизации, металлические расплавы, структурное и размерное соответствие, модифицирование, нанокристаллы.

Для цитирования. Марукович, Е. И. О центрах кристаллизации металлических расплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2024. № 1. С. 32–35. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-1-32-35>.

ABOUT THE CRYSTALLIZATION CENTERS OF METAL MELTS

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 is shown that the main modifying intermetallides of primary microcrystals of aluminum alloys do not satisfy the principle of structural and dimensional correspondence. Nonmetallic inclusions and intermetallides cannot be centers of crystallization of metallic melts. These centers are nanostructured formations formed from structure-forming nanocrystals of crystallizing microcrystals of phases and free atoms of alloy components. Such crystallization centers of metal melts satisfy the principle of structural and dimensional correspondence. The main mechanism of action of casting alloy modifiers is a significant decrease in the concentration of surfactants, which reduce the concentration of crystallization centers of metal melts.

Keywords. Crystallization centers, metal melts, structural and dimensional correspondence, modification, nanocrystals.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. About the crystallization centers of metal melts. *Foundry production and metallurgy*, 2024, no. 1, pp. 32–35. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-1-32-35>.

Согласно классической теории кристаллизации металлических расплавов, центрами кристаллизации микрокристаллов являются тугоплавкие неметаллические включения (оксиды, сульфиды, карбиды, нитриды) или интерметаллиды. При этом они должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия. Существуют две версии этого принципа. В соответствии с первой, твердая частица может стать центром кристаллизации, если ее кристаллическая решетка в некоторых плоскостях совпадает с решеткой будущих кристаллов, а периоды решеток отличаются не более чем на 10–15% [1]. Вторая версия трактует данный принцип более строго: «Если частицы примеси имеют одинаковую кристаллическую решетку с решеткой затвердевающего металла (так называемые изоморфные примеси) и параметры сопрягающихся решеток примеси и кристаллизующегося вещества примерно одинаковы (отличие не превышает 9%), то они играют роль готовых центров кристаллизации» [2].

Представленные версии принципа структурного и размерного соответствия являются гипотетическими, поскольку приводятся без теоретических и экспериментальных доказательств [1, 2]. Попытка теоретического обоснования была сделана С. Г. Конобеевским, установившим, что форма и ориентировка зародышей новой фазы при кристаллизации в анизотропной среде должны соответствовать минимуму

поверхностной энергии при данном объеме, а минимум поверхностной энергии обеспечивается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях старой и новой фаз [3]. Над экспериментальным доказательством работал П. Д. Данков [3]. Он исследовал кристаллизацию различных солей на кристаллах галенита (PbS). На основе экспериментальных данных установлено, что кристаллы солей непосредственно формировались на кристаллах PbS, если кристаллические решетки солей и PbS были одинаковы, а отличие их периодов не превышало 8% [3]. Исходя из этого, принцип структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского можно выразить следующим образом: подложка может стать центром кристаллизации фазы, если подложка и фаза имеют одинаковые кристаллические решетки, а их периоды отличаются не более чем на 8% [4].

Все версии принципа структурного и размерного соответствия можно проверить, исходя из видов и параметров кристаллических решеток микрокристаллов кристаллизующихся и модифицирующих фаз. Известно, что основными модифицирующими интерметаллидами первичных микрокристаллов α -фазы литейных алюминиевых сплавов являются $TiAl_3$ и AlB_2 [5, 6]. Их кристаллические решетки тетрагональные с периодами a , соответственно равными 0,384 нм и 0,300 нм, и периодами c , соответственно равными 0,858 нм и 0,325 нм [7]. Микрокристаллы алюминия имеют гранецентрированную кубическую решетку с периодом a , равным 0,405 нм [7]. Из сравнительного анализа кристаллических решеток интерметаллидов $TiAl_3$ и AlB_2 с кристаллической решеткой алюминия следует, что они не отвечают принципу структурного и размерного соответствия ни по каким плоскостям (граням) кристаллических решеток. У алюминия плоскости этих решеток гранецентрированные, а у рассматриваемых интерметаллидов – негранецентрированные. Кроме этого, периоды кристаллических решеток алюминия и AlB_2 отличаются более чем на 21%. Поэтому интерметаллиды $TiAl_3$ и AlB_2 не могут быть центрами кристаллизации первичных кристаллов α -фазы литейных алюминиевых сплавов. К тому же установлено, что модифицирующие неметаллические включения и интерметаллиды не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского по отношению к основным кристаллизующимся фазам сталей, чугунов, магниевых сплавов [8–12].

Металлические расплавы следует считать наноструктурными системами, состоящими из элементарных нанокристаллов основных компонентов сплавов и их свободных атомов [13–15]. Тогда кристаллизация металлических расплавов является наноструктурным процессом. В нем сначала из элементарных нанокристаллов и свободных атомов образуются структурообразующие нанокристаллы, затем из них и свободных атомов формируются центры кристаллизации микрокристаллов фаз. Из этих центров кристаллизации, структурообразующих нанокристаллов и свободных атомов образуются микрокристаллы фаз [15, 16].

Рассмотрим процесс наноструктурной кристаллизации микрокристаллов α -фазы при затвердевании металлического расплава, состоящего из элементарных нанокристаллов $A_{эн}$, $B_{эн}$ и свободных атомов A_a и B_a компонентов сплава $A-B$. Сначала из них формируются структурообразующие нанокристаллы α -фазы ($\alpha_{сн}$):

$$A_{эн} + B_{эн} + A_a + B_a = \alpha_{сн}. \quad (1)$$

Затем образуются центры кристаллизации микрокристаллов α -фазы ($\alpha_{цк}$):

$$\alpha_{сн} + A_a + B_a = \alpha_{цк}. \quad (2)$$

Заканчивается процесс кристаллизации микрокристаллов α -фазы ($\alpha_{мк}$) реакцией

$$\alpha_{цк} + \alpha_{сн} + A_a + B_a = \alpha_{мк}. \quad (3)$$

Центры кристаллизации микрокристаллов α -фазы, формирующиеся по (2), удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского, поскольку кристаллические решетки $\alpha_{цк}$ и $\alpha_{мк}$ одинаковы.

На концентрацию $\alpha_{цк}$ большое влияние оказывают поверхностно-активные элементы (ПАЭ). В металлических расплавах основные ПАЭ – растворенные атомы кислорода и водорода [8]. Наиболее активны атомы кислорода, но если металлические расплавы достаточно раскислены, то основными ПАЭ будут атомы водорода.

При увеличении в расплавах концентрации ПАЭ они активно адсорбируются на нанокристаллах, препятствуя образованию $\alpha_{цк}$. В результате их концентрация снижается, что приводит к получению крупнокристаллической, немодифицированной структуры отливок при их затвердевании. Поэтому основным механизмом действия модификаторов литейных сплавов является существенное уменьшение

концентрации ПАЭ в металлических расплавах. Например, при модифицировании первичной структуры доэвтектических силуминов в качестве модификаторов используют лигатуры Al–Ti, Al–Zr, Al–Ti–B [17]. В них содержатся интерметаллиды, которые активно поглощают и адсорбируют растворенные в расплавах атомы водорода. Они являются демодификаторами для первичных микрокристаллов α -фазы. Модифицирующее действие интерметаллидов-модификаторов сводится к снижению концентрации растворенного, а значит, и адсорбированного водорода, который препятствует образованию центров кристаллизации первичных микрокристаллов α -фазы при затвердевании доэвтектических силуминов [17].

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. для вузов / А.В. Курдюмов [и др.]. – М.: Metallurgiya, 1986. – 416 с.
2. Лахтин, Ю.М. Материаловедение: учеб. для высш. техн. заведений / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
3. Физическое металловедение / Я.С. Уманский [и др.]. – М.: ГНТП Литература по черной и цветной металлургии, 1955. – 724 с.
4. Стеценко, В.Ю. Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из силуминов с высокодисперсной инвертированной структурой: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04 / В.Ю. Стеценко; БНТУ. – Минск, 2021. – 60 с.
5. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин, К.В. Никитин. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 476 с.
6. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И.Г. Бродова [и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 370 с.
7. Справочник химика. Т. 1. – Л.: Химия, 1971. – 1072 с.
8. Марукович, Е.И. Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 192 с.
9. Марукович, Е.И. О раскислении и модифицировании углеродистой стали / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2022. – № 4. – С. 24–28.
10. Марукович, Е.И. О модифицировании эвтектического графита чугуна / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2022. – № 4. – С. 19–23.
11. Марукович, Е.И. О модифицировании литейных магниевых сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2023. – № 3. – С. 11–15.
12. Марукович, Е.И. Механизмы модифицирования магниево-марганцевистых сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2023. – № 4. – С. 48–51.
13. Марукович, Е.И. Наноструктурная теория металлических расплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 7–9.
14. Марукович, Е.И. Термодинамика твердых и жидких металлов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2021. – № 6. – С. 31–33.
15. Марукович, Е.И. Современное состояние теории кристаллизации металлических расплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2022. – № 1. – С. 19–24.
16. Марукович, Е.И. Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2022. – № 3. – С. 13–19.
17. Марукович, Е.И. Механизмы модифицирования силуминов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литейное производство. – 2022. – № 11. – С. 21–24.

REFERENCES

1. Kurdyumov A.V. *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnykh metallov: ucheb. dlya vuzov* [Production of castings from non-ferrous metal alloys: textbook for universities]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 416 p.
2. Lahtin Yu. M., Leont'eva V.P. *Materialovedenie: ucheb. dlya vyssh. tekhn. ucheb. zavedenij* [Materials Science: textbook for higher technical educational institutions]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990, 528 p.
3. Umanskiy Ya. S. *Fizicheskoe metallovedenie* [Physical metallurgy]. Moscow, GNTP Literatura po chernoj i cvetnoj metallurgii Publ., 1955, 724 p.
4. Stetsenko V.Yu. *Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy polucheniya zagotovok povyshennoj iznosostojkosti iz siluminov s vysokodispersnoy invertirovannoy strukturoy: avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk* [Theoretical and technological bases for production of blanks of increased wear resistance from siluminis with highly dispersed inverted structure: autorefit. dis. Doc. technical sciences]. Minsk, 2021, 60 p.
5. Nikitin V.I., Nikitin K.V. *Nasledstvennost' v litykh splavah* [Heredity in cast alloys]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2005, 476 p.
6. Brodova I.G. *Rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv alyuminievykh splavov* [Melts as the basis for the formation of the structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005, 370 p.
7. *Spravochnik himika* [Chemist's Handbook]. Leningrad, Himiya Publ., 1971, vol. 1, 1072 p.
8. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modifitsirovanie splavov* [Modification of alloys]. Minsk, Belarus. navuka Publ., 2009, 192 p.
9. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. O raskislenii i modifitsirovanii uglerodistoy stali [On deoxidation and modification of carbon steel]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 4, pp. 24–28.
10. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. O modifitsirovanii evtekticheskogo grafitu chuguna [On the modification of eutectic cast iron graphite]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 4, pp. 19–23.
11. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. O modifitsirovanii litejnykh magnievykh splavov [About modification of foundry magnesium alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2023, no. 3, pp. 11–15.

12. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V.** Mekhanizmy modifitsirovaniya magnievo-margancevykh splavov [Mechanisms of modification of magnesium-manganese alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2023, no. 4, pp. 48–51.
13. **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.
14. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V.** Termodinamika tverdyh i zhidkih metallov [Thermodynamics of solid and liquid metals]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of machinery building*, 2021, no. 6, pp. 31–33.
15. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V.** Sovremennoe sostoyanie teorii kristallizatsii metallicheskih rasplavov [Current state of metal melts crystallization theory]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 1, pp. 19–24.
16. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V.** Nanostrukturnaya kristallizatsiya litejnykh splavov [Nanostructural crystallization of casting alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 13–19.
17. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V.** Mekhanizmy modifitsirovaniya siluminov [Silumin modification mechanisms]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry. Technologies and equipment*, 2022, no. 11, pp. 21–24.