



УДК 669.154

Поступила 02.04.2015

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАНИЕ СПЛАВА

### INFLUENCE OF PARAMETERS OF CRYSTALLIZATION ON MODIFYING OF AN ALLOY

*В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь*

*V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus,  
Mogilev, Belarus*

*Показано, что степень модифицирования сплава пропорциональна переохлаждению при его затвердевании, вязкости расплава и межфазной поверхностной энергии кристаллов ведущей фазы. Основными технологическими параметрами модифицирования сплава являются скорость его затвердевания, вязкость расплава и степень рафинирования от поверхностно-активных элементов. Их адсорбция на кристаллах ведущей фазы препятствует модифицированию сплава.*

*It is shown that extent of modifying of an alloy is proportional to overcooling at its hardening, viscosity of fusion and interphase superficial energy of crystals of the leading phase. The key technological parameters of modifying of an alloy are the speed of its hardening, viscosity of fusion and extent of refinement from surface-active elements. Their adsorption on crystals of the leading phase interferes with modifying of an alloy.*

**Ключевые слова.** Кристаллизация, модифицирование, сплав, вязкость, поверхностная энергия, диффузия, нанокристаллы, рафинирование, переохлаждение.

**Keywords.** Crystallization, modifying, alloy, viscosity, surface energy, diffusion, nanocrystals, refinement, overcooling.

Известно, что скорость затвердевания сплава пропорциональна скорости роста кристаллов ведущей фазы. В серых чугунах это графит, а в силуминах – кремний. Ведущей является та фаза, которая кристаллизуется в первую очередь. Как правило, это более тугоплавкая фаза (графит, кремний). Поэтому следует исследовать кристаллизацию ведущей фазы, поскольку она определяет процесс модифицирования сплава.

Линейная скорость роста реального кристалла фазы ( $v$ ) определяется уравнением Джаксона:

$$v = \frac{3\Delta S^2 D \Delta T^2}{4\pi V_M R T \sigma}, \quad (1)$$

где  $\Delta S$  – молярная энтропия кристаллизации фазы;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\Delta T$  – переохлаждение при затвердевании сплава;  $V_M$  – молярный объем фазы;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура плавления фазы;  $\sigma$  – удельная межфазная поверхностная энергия [1].

Учитывая, что  $\Delta S = L/T$ , где  $L$  – молярная теплота кристаллизации фазы, а  $V_M = M/\rho$ , где  $\rho$  и  $M$  – плотность и молярная масса фазы, уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$v = \frac{3\rho L^2 D \Delta T^2}{4\pi M R \sigma T^3}. \quad (2)$$

Степень модифицирования сплава определяется коэффициентом формы кристалла ведущей фазы ( $k_\Phi$ ) [2]:

$$k_\Phi = \frac{L \Delta T \rho}{T M \sigma}. \quad (3)$$

Чем больше  $k_{\phi}$ , тем выше степень модифицирования кристаллов ведущей фазы. Из уравнений (2) и (3) следует:

$$k_{\phi} = \frac{4\pi RT^2 \upsilon}{3LD\Delta T}. \quad (4)$$

При обычных (невысоких) переохлаждениях сплавов для большинства кристаллов фаз справедливо уравнение [3]:

$$\upsilon = k_1 \Delta T^2, \quad (5)$$

где  $k_1$  – константа. Подставляя значение  $\upsilon$  уравнения (5) в уравнение (4), получаем:

$$k_{\phi} = \frac{4\pi R k_1 T^2 \Delta T}{3LD}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что чем больше переохлаждение сплава при его затвердевании и ниже коэффициент диффузии строительных частиц кристаллов ведущей фазы, тем выше степень ее модифицирования. Справедливость уравнения (6) подтверждается процессом модифицирования кристаллов графита в чугуне церием. Он увеличивает переохлаждение при эвтектической кристаллизации и существенно (в 5–8 раз) снижает коэффициент диффузии углерода в расплаве [4]. Это происходит благодаря тому, что церий обладает малой растворимостью в графите и при его кристаллизации накапливается вблизи межфазной поверхности, замедляя процесс массопереноса углерода. Это приводит к усилению разветвления графитного дендрита, увеличению его коэффициента формы.

Известно, что коэффициент диффузии частиц радиуса  $r$  в жидких сплавах определяется уравнением Стокса–Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{2\pi\eta r}, \quad (7)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости. Тогда из уравнений (6) и (7) следует, что чем выше вязкость расплава, тем выше степень модифицирования сплава. Это подтверждается воздействием натрия на процесс эвтектической кристаллизации силумина. Установлено, что через 5–7 мин после введения в расплав натрия вязкость жидкого силумина повышается в 15 раз, а через 40 мин она превышает исходную в 2 раза [5]. Кроме того, натрий повышает переохлаждение при эвтектической кристаллизации, поэтому является эффективным модификатором силуминов. Любой процесс «замутнения» расплава тугоплавкими эндогенными либо экзогенными наночастицами приведет к уменьшению коэффициента диффузии наночастиц строительного материала кристаллов фаз, будет способствовать повышению степени модифицирования сплава.

Из формулы (7) следует, что коэффициент диффузии наночастиц уменьшается с увеличением их радиуса. Если кристалл фазы формируется из нанокристаллов, то коагуляция более мелких в более крупные нанокристаллы будет способствовать уменьшению коэффициента диффузии и увеличению коэффициента формы кристалла. Процессу агрегации более мелких нанокристаллов фазы в более крупные препятствуют поверхностно-активные элементы (ПАЭ), которые адсорбируются на межфазных поверхностях. В сплавах наиболее активным ПАЭ является кислород. Поэтому сильные раскислители служат эффективными модификаторами [3–5].

Увеличение радиуса нанокристалла приводит к повышению удельной межфазной поверхностной энергии согласно следующему уравнению [6]:

$$\sigma = k_2 r, \quad (8)$$

где  $k_2$  – константа. Тогда из уравнений (6) – (8), учитывая, что  $R = kN_A$ , где  $N_A$  – число Авогадро, получаем:

$$k_{\phi} = \frac{8\pi^2 N_A k_1 \Delta T \eta \sigma}{3L k_2}. \quad (9)$$

Из формулы (9) следует, что чем больше значение  $\sigma$ , тем выше степень модифицирования сплава. Это происходит вследствие рафинирования межфазной поверхности от ПАЭ, которые снижают удельную межфазную поверхностную энергию. ПАЭ препятствуют коагуляции нанокристаллов в центры кристаллизации дендритного кристалла и уменьшают степень его разветвленности.

Таким образом, степень модифицирования сплава пропорциональна переохлаждению при его затвердевании, коэффициенту динамической вязкости расплава и удельной межфазной поверхностной энергии кристаллов ведущей фазы. Основными технологическими параметрами модифицирования сплава являются скорость его затвердевания, вязкость расплава и степень рафинирования от поверхностно-активных элементов. Их адсорбция на кристаллах ведущей фазы препятствует модифицированию сплава.

### Литература

1. Д ж а к с о н К. А. Механизм роста кристаллов. Жидкие металлы и их затвердевание. М.: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1962. С. 200–214.
2. С т е ц е н к о В. Ю. Дендритная кристаллизация чугуна // Литье и металлургия. 2015. № 1. С. 58–61.
3. Е ф и м о в В. А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Металлургия, 1976.
4. К о з л о в Л. Я., В о р о б е в А. П. Механизм сфероидизации графита // Литейное производство. 1991. № 2. С. 3–5.
5. С т р о г а н о в Г. Б., Р о т е н б е р г В. А., Г е р ш м а н Г. Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977.
6. М а р у к о в и ч Е. И., С т е ц е н к о В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Белорусская наука, 2009.

### References

1. D z h a k s o n K. A. *Mekhanizm rosta kristallov* [Mechanism of growth of crystals]. Zhidkie metally i ih zatverdevanie. Moscow, GNTIL po chernoj i cvetnoj metallurgii Publ., 1962, pp. 200–214.
2. S t e t s e n k o V. Y u. Dendritnaya kristallizaciya chuguna [Dendritic crystallization of cast iron]. *Lit'e i metallurgiya – Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 1, pp. 58–61.
3. E f i m o v V. A. *Razlivka i kristallizaciya stali* [Pouring and crystallization of steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976.
4. K o z l o v L. Y a., V o r o b e v A. P. Mekhanizm sferoidizacii grafitu [Graphite sferoidization mechanism]. *Litejnoe proizvodstvo – Foundry*, 1991, no. 2, pp. 3–5.
5. S t r o g a n o v G. B., R o t e n b e r g V. A., G e r s h m a n G. B. Splyavy alyuminiya s kremniem [Aluminum alloys with silicon]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977.
6. M a r u k o v i c h E. I., S t e t s e n k o V. Y u. *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya Navuka, Publ., 2009.

### Сведения об авторе

Кандидат технических наук *Владимир Стеценко* является заведующим лабораторией модифицирования сплавов Института технологии металлов Национальной академии наук Беларуси.

Контакт: Республика Беларусь, 212030, г. Могилев, ул. Бялыницкого-Бирули, 11, тел. + 375-222-28-85-97, факс: + 375-222-28-01-13. E-mail: lms@itm.by.

### Information about the authors

Ph. D in Technical Science *Vladimir Stetsenko* the Head of Laboratory of Modification of Alloys of the Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus.

Contact: 11 B.-Biruli str. 212030, Mogilev, Belarus, tel. + 375-222-28-85-97, fax: + 375-222-28-01-13, E-mail: lms@itm.by.