



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-17-20>  
УДК 621.745.35

Поступила 11.05.2023  
Received 11.05.2023

## МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ОЛОВЯННЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ БРОНЗ

*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 ячейки  $\alpha$ -фаз оловянных, алюминиевых бронз и основных модифицирующих фаз не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Модифицирование структур в отливках оловянных и алюминиевых бронз является наноструктурным процессом. Основная роль модификаторов оловянных и алюминиевых бронз заключается в значительном уменьшении концентрации адсорбированного водорода, который препятствует образованию центров кристаллизации микрокристаллов  $\alpha$ -фаз в отливках при их затвердевании.*

**Ключевые слова.** Бронзы, модификаторы, отливки, кристаллизация, нанокристаллы, расплавы, структура, водород, адсорбция.

**Для цитирования.** Марукович, Е. И. Механизмы влияния модификаторов на кристаллизацию оловянных и алюминиевых бронз / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2023. № 2. С. 17–20. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-17-20>.

## MECHANISMS OF INFLUENCE OF MODIFIERS ON CRYSTALLIZATION OF TIN AND ALUMINIUM BRONZES

*E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru*  
*A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.*

*It has been shown that elementary crystalline cells of  $\alpha$ -phases of tin, aluminum bronzes and main modifying phases do not correspond to the principle of structural and dimensional correspondence of Dankov-Konobeevsky. Modifying structures in tin and aluminum bronze castings is a nanostructured process. The main role of tin and aluminum bronze modifiers is to significantly reduce the concentration of adsorbed hydrogen, which prevents the formation of crystallization centers of  $\alpha$ -phase microcrystals in castings when they solidify.*

**Keywords.** Bronzes, modifiers, castings, crystallization, nanocrystals, melts, structure, hydrogen, adsorption.

**For citation.** Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Mechanisms of influence of modifiers on crystallization of tin and aluminium bronzes. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 2, pp. 17–20. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-17-20>.

В настоящее время из медных сплавов в промышленности большое применение имеют оловянные и алюминиевые бронзы. Основным их недостатком являются невысокие механические свойства. Чтобы их повысить, используют процессы модифицирования микроструктуры отливок при их затвердевании. Для повышения механических свойств оловянных и алюминиевых бронз в основном применяют модификаторы-лигатуры, содержащие титан, цирконий, бор. Принято считать, что они образуют тугоплавкие соединения, которые служат центрами кристаллизации (ЦК) микрокристаллов  $\alpha$ -фаз оловянных и алюминиевых бронз [1]. Но для этого их элементарные кристаллические решетки (ячейки) и аналогичные для модифицирующих соединений (фаз) должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Согласно этому принципу, модифицирующая фаза и  $\alpha$ -фазы оловянных и алюминиевых бронз должны иметь однотипные элементарные кристаллические решетки с периодами, которые отличаются не более чем на 8% [2].

В оловянных и алюминиевых бронзах  $\alpha$ -фазы имеют кубические элементарные кристаллические решетки с параметром  $a_\alpha = 0,367$  нм [3]. Для сравнения типы и параметры элементарных кристаллических решеток основных модифицирующих фаз приведены в таблице.

Типы и параметры элементарных кристаллических решеток  
 $\alpha$ -фаз оловянных и алюминиевых бронз и основных модифицирующих фаз [3–5]

Фазы	Тип элементарной кристаллической решетки	$a$ , нм	$\frac{ \Delta a }{a_\alpha}$ , %
$\alpha$ -фазы	Кубическая	0,367	0
TiAl <sub>3</sub>	Тетрагональная	0,384	5
ZrAl <sub>3</sub>	То же	0,401	9
TiN	Кубическая	0,423	15
ZrN	То же	0,426	16
AlB <sub>2</sub>	Гексагональная	0,300	18
TiB <sub>2</sub>	То же	0,302	18
ZrB <sub>2</sub>	– // –	0,315	14
BN	– // –	0,251	32
TiO <sub>2</sub>	Тетрагональная	0,449	22
ZrO <sub>2</sub>	Кубическая	0,507	38
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гексагональная	0,433	18

Примечание: периоды элементарных кристаллических решеток тугоплавких модифицирующих фаз обозначены символом  $a$ ,  $\Delta a = a - a_\alpha$ .

Из таблицы следует, что элементарные кристаллические решетки  $\alpha$ -фаз оловянных и алюминиевых бронз и основных модифицирующих фаз не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Следовательно, основные модифицирующие соединения не могут быть ЦК микрокристаллов  $\alpha$ -фаз оловянных и алюминиевых бронз. Тогда возникает вопрос: каков механизм влияния модификаторов на кристаллизацию оловянных и алюминиевых бронз? На этот вопрос можно ответить с позиции наноструктурной кристаллизации литейных сплавов [6].

Основной фазой при кристаллизации оловянных бронз является  $\alpha_1$ -фаза. Она представляет собой твердый раствор олова в меди с предельной растворимостью 12%, причем  $\alpha_1$ -фаза в системе Cu-Sn кристаллизуется из расплава при содержании в ней олова до 26% [3]. При плавлении оловянных бронз  $\alpha_1$ -фаза распадается на элементарные нанокристаллы меди ( $\text{Cu}_{\text{ЭН}}$ ), свободные атомы меди ( $\text{Cu}_a$ ), элементарные нанокристаллы олова ( $\text{Sn}_{\text{ЭН}}$ ), свободные атомы олова ( $\text{Sn}_a$ ) [7].

При взаимодействии жидких оловянных бронз с парами (молекулами) воды воздушной атмосферы выделяется атомарный водород, который образуется по следующей реакции:



где  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{М}}$  – молекулы воды;  $(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{ЭН}}$  – элементарные нанокристаллы оксида меди;  $\text{H}_a$  – атомарный водород.

Атомы водорода также образуются по реакции:



где  $(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{М}}$  – молекулы оксида меди.

Атомарный водород по диффузионному механизму растворяется в жидких оловянных бронзах и адсорбируется элементарными нанокристаллами меди. Стандартная теплота адсорбции атомов водорода медью составляет 117 кДж/моль [8]. Водород не будет взаимодействовать с  $\text{Cu}_{\text{ЭН}}$ , так как с медью не образует гидридов [9].

Концентрация растворенного водорода в жидкой меди мала [1], поэтому справедливо уравнение согласно закону Генри [9]:

$$\{\text{H}\}_{\text{Cu}_{\text{ЭН}}} = k_{\text{Г}} [\text{H}], \quad (3)$$

где  $\{\text{H}\}_{\text{Cu}_{\text{ЭН}}}$  – концентрация адсорбированного водорода;  $k_{\text{Г}}$  – константа Генри.

Из уравнения (3) следует, что в расплавах оловянных бронз концентрация адсорбированного водорода прямо пропорциональна концентрации растворенного водорода.

Кислород растворяется в жидкой меди [1]. Поэтому молекулы кислорода атмосферного воздуха при взаимодействии с расплавами оловянных бронз будут диссоциировать на атомы. Они по диффузионному механизму растворяются в жидких оловянных бронзах и адсорбируются элементарными нанокристаллами меди. При этом  $\text{Cu}_{\text{ЭН}}$  не будут взаимодействовать с адсорбированным атомарным кислородом

с формированием оксида меди, так как стандартная теплота адсорбции атомов кислорода медью (462 кДж/моль) больше стандартной теплоты образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  (173 кДж/моль) [8, 10]. В отличие от кислорода и водорода азот не растворяется в расплаве меди [1].

По сравнению с жидкой медью кислород мало растворим в твердой меди [1, 8]. При ее затвердевании происходит десорбция атомарного кислорода с  $\text{Cu}_{\text{эн}}$  и образование оксидов. Они неблагоприятно влияют на свойства оловянных бронз, поэтому их расплавы раскисляют. В результате концентрация растворенного, а значит, и адсорбированного водорода в жидких оловянных бронзах уменьшается. Его место сразу занимает адсорбированный водород, который будет влиять на первичную структуру отливок оловянных бронз. Она зависит от центров кристаллизации  $\alpha_1$ -фазы ( $\alpha_{1\text{цк}}$ ), которые формируются по следующей реакции:



Из уравнения (4) следует, что чем больше концентрация  $\alpha_{1\text{цк}}$ , тем более дисперсной становится структура отливок.

Адсорбированный водород препятствует объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов  $\alpha_1$ -фазы оловянных бронз при их кристаллизации. В результате концентрация  $\alpha_{1\text{цк}}$  уменьшается, что приводит к получению отливок с немодифицированной структурой. Поэтому адсорбированный водород является демодифицирующим элементом структуры оловянных бронз при их кристаллизации.

Для модифицирования структуры отливок оловянных бронз необходимо значительно уменьшить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно уравнению (3), нужно существенно снизить в жидких оловянных бронзах концентрацию растворенного водорода. На практике это достигается применением модификаторов, содержащих такие активные гидридообразующие элементы, как титан, цирконий, бор [1, 8]. Их соединения (фазы) хорошо адсорбируют растворенный водород, значительно и относительно длительное время понижая концентрацию растворенного, а значит, и адсорбированного водорода. В результате возрастает концентрация  $\alpha_{1\text{цк}}$  при кристаллизации расплавов оловянных бронз, что приводит к получению отливок с модифицированной структурой.

Основной фазой при кристаллизации алюминиевых бронз является  $\alpha_2$ -фаза. Она представляет собой твердый раствор алюминия в меди с предельной растворимостью 7,4%, причем  $\alpha_2$ -фаза в системе Cu-Al кристаллизуется из расплава при содержании в нем алюминия до 8,5% [3]. При плавлении алюминиевых бронз  $\alpha_2$ -фаза распадается на элементарные нанокристаллы и свободные атомы меди, элементарные нанокристаллы алюминия ( $\text{Al}_{\text{эн}}$ ) и свободные атомы алюминия ( $\text{Al}_a$ ).

При взаимодействии жидкой алюминиевой бронзы с парами (молекулами) воды воздушной атмосферы выделяется атомарный водород. Он образуется по реакциям (1) и (2). Атомы водорода хорошо растворяются в жидких меди и алюминии, причем не образуют с ними гидридов [1, 8]. Поэтому атомарный водород будет в расплавах алюминиевых бронз адсорбироваться элементарными нанокристаллами меди и алюминия. Азот не растворяется в жидких меди и алюминии, поэтому не может влиять на первичную структуру отливок алюминиевых бронз [1].

В отличие от оловянных бронз жидкие алюминиевые бронзы не раскисляют [1]. В них содержится достаточное количество алюминия, чтобы поддерживать концентрацию растворенного, а следовательно, и адсорбированного водорода на низком уровне. Поэтому в алюминиевых бронзах, как и в оловянных, только водород будет оказывать влияние на первичную структуру отливок. Она зависит от центров кристаллизации  $\alpha_2$ -фазы ( $\alpha_{2\text{цк}}$ ), которые формируются по следующей реакции:



Из уравнения (5) следует, что чем больше концентрация  $\alpha_{2\text{цк}}$ , тем более дисперсной становится структура отливок.

Адсорбированный водород препятствует объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов  $\alpha_2$ -фазы алюминиевых бронз при их кристаллизации. В результате уменьшается концентрация  $\alpha_{2\text{цк}}$ , что приводит к получению отливок с немодифицированной структурой. Поэтому адсорбированный водород является демодифицирующим элементом структуры алюминиевых бронз при их кристаллизации.

Для модифицирования структуры отливок алюминиевых бронз необходимо значительно снизить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно уравнению (3), нужно существенно уменьшить в жидких алюминиевых бронзах концентрацию растворенного водорода. На

практике это достигается использованием модификаторов, содержащих такие активные гидридообразующие элементы, как титан, цирконий, бор [1, 8]. Их соединения (фазы) хорошо адсорбируют растворенный водород, значительно и относительно длительное время уменьшая концентрацию растворенного, а значит, и адсорбированного водорода. В результате возрастает концентрация  $\alpha_{2\text{ЦК}}$  при кристаллизации расплавов алюминиевых бронз, что приводит к получению отливок с модифицированной структурой.

Таким образом, механизм влияния модификаторов на кристаллизацию оловянных и алюминиевых бронз сводится к существенному уменьшению в их расплавах концентрации демодифицирующего адсорбированного водорода через значительное снижение концентрации растворенного водорода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов А. В., Белов В. Д., Пикун М. В. и др. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 615 с.
2. Стеценко В. Ю. Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из сплавов с высокодисперсной инвертированной структурой: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Минск, 2021. 60 с.
3. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справ. М.: Наука, 1979. 248 с.
4. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971. 1072 с.
5. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения: справ. М.: Metallurgia, 1976. 560 с.
6. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов // Литье и металлургия. 2022. № 3. С. 13–19.
7. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
8. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. М.: Metallurgia, 1987. 368 с.
9. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Metallurgia, 2001. 688 с.
10. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgia, 1978. 472 с.

### REFERENCES

1. Kurdyumov A. V., Belov V. D., Pikunov M. V. *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnykh metallov* [Production of castings from non-ferrous metal alloys]. Moscow, Izdatel'skiy dom MISiS Publ., 2011, 615 p.
2. Stetsenko V. Yu. *Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy polucheniya zagotovok povyshennoj iznosostojkosti iz siluminov s vysokodispersnoy invertirovannoy strukturoj: avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk* [Theoretical and technological bases for production of blanks of increased wear resistance from silumins with highly dispersed inverted structure: autoref. diss. Doct. techn. sciences]. 2021, 60 p.
3. *Dvojnye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi* [Copper-based dual and multi-component systems]. Moscow, Nauka Publ., 1979, 248 p.
4. *Spravochnik himika* [Chemist's Handbook]. Vol. 1. Leningrad, Himiya Publ., 1971, 1072 p.
5. Samsonov G. V., Vinnickij I. M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 560 p.
6. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Nanostrukturnaya kristallizaciya litejnykh splavov [Nanostructured crystallization of casting alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 13–19.
7. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructured metal melt theory]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
8. Kolachev B. A., Levinskiy Yu. V. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami* [Metal-Gas Interaction Constants]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
9. Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A. *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 688 p.
10. Samsonov G. V. *Fiziko-himicheskie svoystva okislov* [Physicochemical properties of oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.