



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-11-15>  
УДК 621.745.35

Поступила 29.06.2023  
Received 29.06.2023

## О МОДИФИЦИРОВАНИИ ЛИТЕЙНЫХ МАГНИЕВЫХ 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 основные модификаторы литейных магниевых сплавов не могут создавать гетерогенные центры кристаллизации в расплавах при их затвердевании. Модифицирование структур сплавов является адсорбционно-наноструктурным процессом. Показано, что адсорбированный водород является демодифицирующим элементом структур литейных магниевых сплавов. Механизм их модифицирования заключается в большом снижении в расплавах концентрации адсорбированного водорода посредством значительного уменьшения концентрации растворенного водорода.*

**Ключевые слова.** *Литейные магниевые сплавы, модифицирование, кристаллизация, водород, адсорбция, нанокристаллы.*  
**Для цитирования.** *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. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-11-15>.*

## ABOUT MODIFICATION OF FOUNDRY MAGNESIUM ALLOYS

*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 is shown that the main modifiers of foundry magnesium alloys cannot create heterogeneous crystallization centers in melts during their solidification. Modification of alloy structures is an adsorption-nanostructural process. It is shown that adsorbed hydrogen is a modifying element of the structures of foundry magnesium alloys. The mechanism of their modification consists in a large decrease in the concentration of adsorbed hydrogen in melts by significantly reducing the concentration of dissolved hydrogen.*

**Keywords.** *Foundry magnesium alloys, modification, crystallization, hydrogen, adsorption, nanocrystals.*  
**For citation.** *Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. About modification of foundry magnesium alloys. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 3, pp. 11–15. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-11-15>.*

Основными литейными магниевыми сплавами являются магниево-цинковые со средним содержанием цинка 5% и магниево-алюминиевые со средним содержанием алюминия 6% [1]. Для модифицирования структуры магниево-цинковых сплавов используют цирконий в количестве 0,3–0,7% или кальций в количестве 0,1–0,2% [1, 2]. Для модифицирования структуры магниево-алюминиевых сплавов применяют хлорид железа, карбонаты кальция или магния в количестве 0,3–0,6% [1, 2].

Принято считать, что центрами кристаллизации микрокристаллов  $\alpha$ -фаз литейных магниевых сплавов при обработке их модификаторами служат ультрадисперсные микрокристаллы циркония, карбида алюминия  $Al_4C_3$ , интерметаллида  $FeAl_3$ , гидрида кальция  $CaH_2$  [1, 3]. Но для этого их элементарные кристаллические решетки должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского. Согласно этому принципу, модифицирующие фазы и  $\alpha$ -фазы литейных магниевых сплавов должны иметь соответствующие однотипные элементарные кристаллические решетки с периодами, которые отличаются друг от друга не более чем на 8% [4].

У  $\alpha$ -фаз литейных магниевых сплавов гексагональные элементарные кристаллические решетки имеют периоды ( $a$ ), очень близкие к периоду ( $a$ ) кристаллической решетки магния [3, 5]. Известно, что у магния гексагональная элементарная кристаллическая решетка с  $a = 0,321$  нм [6]. Для сравнения типы и периоды ( $a$ ) элементарных кристаллических решеток модифицирующих фаз литейных магниевых сплавов представлены в таблице, где период элементарных кристаллических решеток  $\alpha$ -фаз обозначен символом  $a_\alpha$ .

Из таблицы следует, что принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского для  $\alpha$ -фаз литейных магниевых сплавов соответствует только цирконий. Но до 0,75% он растворим в жидком магнии и кристаллизуется из расплава не в свободном состоянии, а в виде твердого раствора

Типы и периоды элементарных кристаллических решеток  $\alpha$ -фаз основных литейных магниевых сплавов и модифицирующих фаз [6, 7]

Фаза	Тип элементарной кристаллической решетки	$a$ , нм	$\frac{ \Delta a }{a_\alpha}$ , %
$\alpha$ -фазы	Гексагональная	0,321	–
Цирконий	То же	0,322	0,3
$Al_4C_3$	Тригональная	0,420	31
$FeAl_3$	Ромбическая	1,187	270
$CaH_2$	То же	0,594	85

в магнии ( $\alpha$ -фазе) [3]. При содержании 0,5% цирконий начинает выделяться из твердого раствора только при 580 °С, при этом оставаясь в твердой  $\alpha$ -фазе [3]. Поэтому очень сомнительно, что ультрадисперсные микрокристаллы циркония будут центрами микрокристаллов  $\alpha$ -фазы магниевых сплавов.

Следовательно, модифицирующие фазы литейных магниевых сплавов не могут быть гетерогенными центрами кристаллизации в отливках при их затвердевании. Тогда возникает вопрос: каковы механизмы модифицирования литейных магниевых сплавов при их кристаллизации? Известно, что металлические расплавы в основном состоят из нанокристаллов [8]. При кристаллизации из них формируется структура отливок. Поэтому для определения механизмов модифицирования литейных магниевых сплавов необходимо исходить из наноструктурной кристаллизации литейных сплавов [9].

Основной фазой при кристаллизации магниевых сплавов является  $\alpha_1$ -фаза. Она представляет собой твердый раствор цинка в магнии с предельной растворимостью 8,4% [5]. При плавлении магниевых сплавов  $\alpha_1$ -фаза распадается на элементарные нанокристаллы магния ( $Mg_{ЭН}$ ), свободные атомы магния ( $Mg_a$ ), элементарные нанокристаллы цинка ( $Zn_{ЭН}$ ) и свободные атомы цинка ( $Zn_a$ ) [8]. Известно, что водород хорошо растворяется в жидком магнии и не растворяется в расплаве цинка [1]. Поэтому при взаимодействии паров (молекул) воды атмосферного воздуха с элементарными нанокристаллами магния в расплавах магниевых сплавов происходит следующая реакция:



где  $(H_2O)_M$  – молекулы воды;  $(MgO)_{ЭН}$  – элементарные нанокристаллы оксида магния;  $H_a$  – атомарный водород.

Также происходит реакция между свободными атомами магния и молекулами воды:



где  $(MgO)_M$  – молекулы оксида магния.

Кроме (1) и (2), происходит реакция:



где  $(MgO)_{МК}$  – микрокристаллы оксида магния.

Атомарный водород по диффузионному механизму растворяется в расплавах магниевых сплавов и адсорбируется элементарными нанокристаллами магния. С ними водород будет взаимодействовать, так как он в жидком магнии не образует гидридов [10]. Магний является основой литейных магниевых сплавов.

Концентрация растворенного водорода в расплаве магния мала [1]. Поэтому справедливо следующее уравнение согласно закону Генри [11]:

$$\{H\} Mg_{ЭН} = k_T [H], \quad (4)$$

где  $\{H\} Mg_{ЭН}$  – концентрация адсорбированного водорода;  $[H]$  – концентрация растворенного (свободного) водорода;  $k_T$  – константа Генри.

Из уравнения (4) следует, что в жидких литейных магниевых сплавах концентрация адсорбированного водорода пропорциональна концентрации растворенного водорода.

Кислород и азот атмосферного воздуха не растворяются в расплавах магния и цинка [1]. Поэтому водород может влиять на кристаллизацию магниевых сплавов. Этот процесс является наноструктурным [9]. Он происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы  $\alpha_1$ -фазы ( $\alpha_{1сн}$ ) по следующей реакции:



Затем образуются центры кристаллизации микрокристаллов  $\alpha_1$ -фазы ( $\alpha_{1\text{ШК}}$ ):



Заканчивается процесс кристаллизации формированием микрокристаллов  $\alpha_1$ -фазы ( $\alpha_{1\text{СН}}$ ) по реакции:

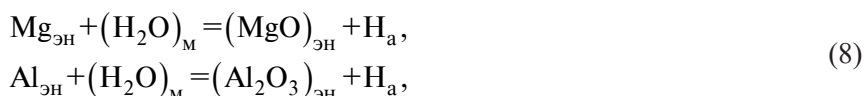


Из уравнений (5)–(7) следует, что чем выше концентрация  $\alpha_{1\text{ШК}}$ , тем более дисперсной становится структура отливок. Адсорбированный водород препятствует объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов  $\alpha_1$ -фазы магниевых сплавов при кристаллизации их расплавов. В результате концентрация  $\alpha_{1\text{ШК}}$  уменьшается, что приводит к получению отливок с немодифицированной структурой. Поэтому адсорбированный водород является демодифицирующим элементом структуры магниевых сплавов при кристаллизации их расплавов.

Для измельчения структуры отливок магниевых сплавов необходимо значительно снизить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно уравнению (4), нужно существенно уменьшить в жидких магниевых сплавах концентрацию растворенного водорода. На практике это достигается применением в качестве модификаторов циркония или кальция. В расплавах магниевых сплавов эти модификаторы образуют стабильные гидриды [10]. Они значительно снижают концентрацию растворенного, а значит, и концентрацию адсорбированного водорода. В результате повышается концентрация центров кристаллизации микрокристаллов  $\alpha_1$ -фазы магниевых сплавов, что приводит к измельчению структуры в отливках при их затвердевании.

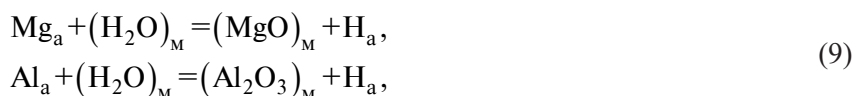
Основной фазой при кристаллизации магниевых сплавов является  $\alpha_2$ -фаза. Она представляет собой твердый раствор алюминия в магнии с предельной концентрацией 12,7% [5]. При плавлении магниевых сплавов  $\alpha_2$ -фаза распадается на элементарные нанокристаллы и свободные атомы магния, элементарные нанокристаллы алюминия ( $\text{Al}_{\text{ЭН}}$ ) и свободные атомы алюминия ( $\text{Al}_{\text{а}}$ ) [8].

При взаимодействии паров (молекул) воды атмосферного воздуха с элементарными нанокристаллами магния и алюминия происходят следующие реакции:



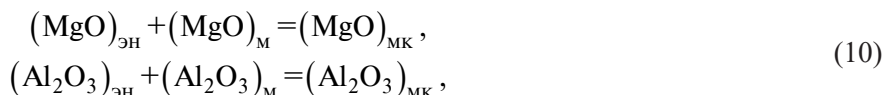
где  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ЭН}}$  – элементарные нанокристаллы оксида алюминия.

Также происходят реакции между свободными атомами магния, алюминия и молекулами воды:



где  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{М}}$  – молекулы оксида алюминия.

Кроме (8) и (9), происходят следующие реакции:

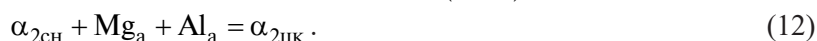


где  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{МК}}$  – микрокристаллы оксида алюминия.

Образовавшийся атомарный водород по диффузионному механизму растворяется в расплавах магниевых сплавов. Известно, что водород хорошо растворяется в жидких магнии и алюминии, а кислород и азот атмосферного воздуха не растворяются в этих расплавах [1]. Поэтому водород может влиять на кристаллизацию магниевых сплавов. Этот процесс является наноструктурным [9]. Он происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы  $\alpha_2$ -фазы ( $\alpha_{2\text{СН}}$ ) по реакции:



Затем образуются центры кристаллизации микрокристаллов  $\alpha_2$ -фазы ( $\alpha_{2\text{ШК}}$ ):



Заканчивается процесс кристаллизации формированием микрокристаллов  $\alpha_2$ -фазы ( $\alpha_{2МК}$ ) по реакции:



Из уравнений (11)–(13) следует, что чем выше концентрация  $\alpha_{2шк}$ , тем более дисперсной становится структура отливок.

Водород, адсорбированный на элементарных нанокристаллах магния и алюминия в расплавах магниевых-алюминиевых сплавов, препятствует объединению нанокристаллов в центры кристаллизации микрокристаллов  $\alpha_2$ -фазы в отливках при их затвердевании. В результате уменьшается концентрация  $\alpha_{2шк}$ , что приводит к получению отливок с немодифицированной структурой. Поэтому адсорбированный водород является демодифицирующим элементом структуры магниевых-алюминиевых сплавов при кристаллизации их расплавов.

Чтобы модифицировать структуры отливок магниевых-алюминиевых сплавов, необходимо существенно уменьшить в их расплавах концентрацию адсорбированного водорода. Для этого, согласно уравнению (4), нужно значительно снизить в жидких магниевых-алюминиевых сплавах концентрацию растворенного водорода. На практике это достигается при использовании в качестве модификаторов хлорида железа, карбонатов кальция или магния. В жидких магниевых-алюминиевых сплавах эти карбонаты разлагаются с выделением пузырьков углекислого газа. Они хорошо рафинируют расплавы, значительно снижая в них концентрацию растворенного, а значит, и адсорбированного водорода. Температура кипения хлорида железа составляет 316 °С, а при 500 °С он разлагается с выделением газообразного хлора [12]. Поэтому при обработке жидких магниевых-алюминиевых сплавов хлоридом железа выделяется большое количество пузырьков газа. Они хорошо рафинируют расплавы, существенно уменьшая в них концентрацию растворенного, а значит, и адсорбированного водорода.

В результате модифицирующих обработок жидких магниевых-алюминиевых сплавов хлоридом железа, карбонатами кальция или магния в кристаллизующихся расплавах повышается концентрация центров кристаллизации микрокристаллов  $\alpha_2$ -фазы. Это приводит к модифицированию структуры отливок при их затвердевании.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов А. В., Белов В. Д., Пикунев М. В. и др. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 615 с.
2. Воздвиженский В. М., Грачев В. А., Спасский В. В. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении. М.: Машиностроение, 1984. 432 с.
3. Чухров М. В. Модифицирование магниевых сплавов. М.: Metallurgia, 1972. 176 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. Минск, Белорусский национальный технический университет. 2021. 60 с.
5. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справ. / Под ред. М. Е. Дрица. М.: Наука, 1977. 228 с.
6. Свойства элементов: справ. Ч. 1 / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgia, 1976. 660 с.
7. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971. 1072 с.
8. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
9. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов // Литье и металлургия. 2022. № 3. С. 13–19.
10. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов: справ. Киев: Наукова думка, 1975. 128 с.
11. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Metallurgia, 2001. 688 с.
12. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.

## REFERENCES

1. Kurdyumov A. V., Belov V. D., Pikunov M. V. et al. *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnykh metallov: uchebnik* [Production of castings from non-ferrous metal alloys: Textbook]. Moscow, Izd. Dom MISiS Publ., 2011, 615 p.
2. *Vozdvizhenskij V. M., Grachev V. A., Spasskij V. V. Litejnye splavy i tekhnologiya ih plavki v mashinostroenii* [Foundry alloys and their melting technology in mechanical engineering]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1984, 432 p.
3. *Chuhrov M. V. Modificirovanie magniemykh splavov* [Modification of magnesium alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, 176 p.
4. *Stetsenko V. Yu. Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy polucheniya zagotovok povyshennoj iznosostojkosti iz siluminov s vysokodispersnoj invertirovannoj 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: autorefit. dis. doc. technical sciences]. Minsk, BNTU Publ., 2021, 60 p.

5. *Diagrammy sostoyaniya sistem na osnove alyuminiya i magniya: spravochnik* [Aluminum and Magnesium System Health Diagrams: Reference]. Moscow, Nauka Publ., 1977, 228 p.
6. *Svoystva elementov: spravochnik. Ch. 1* [Properties of elements. Part 1]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 660 p.
7. *Spravochnik himika* [Chemist's Handbook]. Leningrad, Himiya Publ., 1971, vol. 1, 1072 p.
8. **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.
9. **Marukovich E.I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A.V.** Nanostrukturnaya kristallizatsiya litejnyh splavov [Nanostructured crystallization of casting alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 13–19.
10. **Antonova M.M.** *Svoystva gidridov metallov* [Properties of metal hydrides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975, 128 p.
11. **Zhuhovickij A.A., Shvarcman L.A.** *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 688 p.
12. **Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L.** *Himicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv* [Chemical properties of inorganic substances]. Moscow, Himiya Publ., 2000, 480 p.