



*It is shown that the basis of the theory of alloys modification is refinement of nano-crystals surfaces and growing crystallizing centers of the phases from blocking surface-active elements and molecular hydrogen.*

В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74:669.714

## ОБ ОСНОВОПОЛАГАЮЩЕМ ПРИНЦИПЕ ТЕОРИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЛАВОВ

В классической теории модифицирования сплавов центрами кристаллизации (зародышами) фаз считаются тугоплавкие примесные соединения, отвечающие принципу структурного и размерного соответствия [1]. В соответствии с ним кристаллические решетки продуктов модифицирования и модифицируемых фаз должны быть однотипными, а по параметрам отличаться не более чем на 15% [2, 3]. Впервые принцип структурного и размерного соответствия был обоснован и предложен Конобеевским и Данковым исходя из экспериментов по кристаллизации солей их водных растворов [4]. Далее этот принцип априори был применен для объяснения процессов кристаллизации сплавов. Классическая теория модифицирования сплавов, как известно, делит примесные модификаторы на две большие группы: зародышеобразующие и поверхностно-

активные. Считается, что механизм действия последних заключается в блокировке роста наиболее крупных зародышей, чтобы могли расти более мелкие. Они также развиваются в том случае, если будут соответствовать принципу структурного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского. Поэтому этот принцип является основополагающим в классической теории модифицирования сплавов. Но здесь он не был проверен, поскольку был принят аксиоматично, по аналогии с процессами кристаллизации солей из водных растворов. Они, как известно, отличаются от расплавов, а значит, механизмы структурообразования фаз могут быть различными. Поэтому принцип структурного и размерного соответствия необходимо обстоятельно и наиболее полно проверить применительно к процессам модифицирования чугунов, сталей и силуминов.

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток основных продуктов модифицирования чугунов [5–8]

Фаза	Элементарная ячейка	Тип структуры	Пространственная группа	Параметры ячейки, нм		
				a	b	c
C	Гексагональная	Графит	P6 <sub>3</sub> /mmc	0,246	–	0,671
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гексагональная	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	0,564	–	2,265
SiO <sub>2</sub>	Гексагональная	SiO <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	0,346	–	0,438
CaO	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,480	–	–
BaO	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,554	–	–
MgO	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,421	–	–
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	1,117	–	–
CaS	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,568	–	–
BaS	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,637	–	–
MgS	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,519	–	–
CeS	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,579	–	–
AlN	Гексагональная	ZnS	C6mc	0,311	–	0,498
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Гексагональная	Be <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub>	P31c	0,782	–	0,559
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Кубическая	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	0,997	–	–
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Кубическая	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	1,142	–	–
BaN <sub>6</sub>	Моноклинная	KICl <sub>4</sub>	–	0,622	2,299	0,702
CeN	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,502	–	–

Основными модифицирующими элементами графита в чугунах служат Al, Si, Ca, Ba, Mg, Ce. В данном случае зародышами являются оксиды, нитриды и сульфиды. Параметры их кристаллических решеток приведены в табл. 1. Из таблицы следует, что принцип структурного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского не действует для чугунов в отношении модифицирования графита.

Основными модифицирующими элементами первичной структуры стали служат Al, Ti, Zr, Be, V, Mg, Ca, Ce. Их зародышами служат оксиды и нитриды. Параметры их кристаллических решеток приведены в табл. 2. Из таблицы следует, что принцип структурного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского не применим к процессам модифицирования и кристаллизации сталей.

Основными модифицирующими элементами структуры заготовок из силуминов служат Ti, Zr, Sb, Na, Sr, P. В данном случае продуктами модифицирования являются соединения с алюминием и кремнием. Параметры кристаллических решеток этих соединений приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что принцип структурного и размерного соответствия также не применим к процессам модифицирования силуминов. Кроме того, известно, что сера и бериллий являются сильными модификаторами для заэвтектических силуминов, но эти элементы не образуют тугоплавких соединений с алюминием и кремнием [5, 7, 9]. Следовательно,

принцип структурного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского не является основополагающим для теории модифицирования сплавов.

Термодинамически обосновано, что дозародышами кристаллов фаз в металлическом расплаве могут быть их собственные нанокристаллы, которые обладают устойчивостью выше температуры ликвидуса сплава [10, 11]. Коагуляция дозародышей в центры кристаллизации происходит без затрат свободной энергии Гиббса. Но этому процессу и росту зародышей мешают блокирующие поверхностно-активные элементы (ПАЭ), которые адсорбируются на межфазной поверхности раздела. В расплавах чугунов и сталей ПАЭ служат кислород, сера и азот. Именно к этим элементам имеют высокое химическое средство наиболее активные модификаторы структур чугунов и сталей [5–8]. Основная роль модифицирующих элементов для этих сплавов сводится к рафинированию межфазных поверхностей дозародышей и растущих зародышей от кислорода, серы и азота. Это наиболее вероятный механизм действия модификаторов для чугунов и сталей [10, 12–14]. Он может объяснить модифицирующее действие фосфора, серы и бериллия в отношении первичных кристаллов кремния в заэвтектических силуминах. Известно, что реальное содержание кислорода в алюминиевых сплавах составляет  $(2,5–5,0) \cdot 10^{-3}\%$  [15]. Кислород, как ПАЭ, адсорбируется на нанокристаллах (дозародышах) кремния и препятствует их коагу-

Таблица 2. Параметры кристаллических решеток основных продуктов модифицирования сталей [5–8]

Фаза	Элементарная ячейка	Тип структуры	Пространственная группа	Параметры ячейки, нм		
				a	b	c
δ-Fe	Кубическая	α-Fe	Im3m	0,293	–	–
γ-Fe	Кубическая	Cu	Fm3m	0,365	–	–
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fd3m	0,790	–	–
AlN	Гексагональная	ZnS	C6mc	0,311	–	0,498
TiO <sub>2</sub>	Тетрагональная	TiO <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mmm	0,458	–	0,295
TiN	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,425	–	–
ZrO <sub>2</sub>	Кубическая	CaF <sub>2</sub>	Fm3m	0,507	–	–
ZrN	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,454	–	–
BeO	Кубическая	ZnC	P6 <sub>3</sub> mc	0,269	–	–
Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Кубическая	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	0,815	–	–
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гексагональная	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	0,433	–	0,839
BN	Гексагональная	BN	P6 <sub>3</sub> /mmc	0,251	–	0,669
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гексагональная	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ C	0,493	–	1,394
VN	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,414	–	–
MgO	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,421	–	–
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Кубическая	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	0,997	–	–
CaO	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,480	–	–
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Кубическая	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	1,142	–	–
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	1,117	–	–
CeN	Кубическая	NaCl	Fm3m	0,502	–	–

Таблица 3. Параметры кристаллических решеток основных продуктов модифицирования силуминов [5–8]

Фаза	Элементарная ячейка	Тип структуры	Пространственная группа	Параметры ячейки, нм		
				a	b	c
Si	Кубическая	Алмаз	Fd3m	0,543	–	–
Al	Кубическая	Cu	Fm3m	0,405	–	–
TiAl <sub>3</sub>	Тетрагональная	TiAl <sub>3</sub>	I4/mmm	0,384	–	0,858
ZrAl <sub>3</sub>	Тетрагональная	ZrAl <sub>3</sub>	I4/mmm	0,401	–	1,729
AlSb	Кубическая	ZnS	F43m	0,610	–	–
TiSi <sub>2</sub>	Ромбическая	TiSi <sub>2</sub>	Fddd	0,825	0,478	0,854
SrSi <sub>2</sub>	Ромбическая	SrSi <sub>2</sub>	Cmcm	0,372	1,476	0,362
NaSi <sub>2</sub>	Тетрагональная	–	–	0,498	–	1,670
NaAlSi <sub>4</sub>	Кубическая	–	P2 <sub>1</sub> 3	0,738	–	–
SrSi <sub>2</sub>	Кубическая	SrSi <sub>2</sub>	P4 <sub>1</sub> 32	0,654	–	–
SrAl <sub>4</sub>	Тетрагональная	BaAl <sub>4</sub>	I4/mmm	0,446	–	1,107
AlP	Кубическая	ZnS	F43m	0,542	–	–

ляции в центры кристаллизации и их последующему росту при затвердевании заэвтектических силуминов. Наиболее сильным модификатором их структур служит фосфор. Среди всех элементов он имеет наиболее высокое химическое сродство к кислороду [6]. Продуктами модифицирования фосфорсодержащей лигатурой являются газообразные P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, которые легко удаляются от межфазной границы нанокристаллов и растущих зародышей первичного кремния. Для повышения растворимости фосфора его вводят в расплав силумина в виде фосфористой меди. Она способствует более длительному сохранению фосфора в жидком сплаве, что препятствует его насыщению атмосферным кислородом и увеличивает живучесть процесса модифицирования. Эти факторы делают фосфор термодинамически и кинетически наиболее сильным рафинирующим элементом в отношении адсорбционного кислорода. Аналогично фосфору действует сера. Бериллий также имеет высокое химическое сродство к кислороду. Кроме того, Be единственный из элементов, который обладает уникальной способностью надежно защищать жидкий силумин от проникновения в него кислорода [16]. Поэтому бериллий также является эффективным модифицирующим элементом для заэвтектических силуминов. Исходя из этого, следует полагать, что процесс модифицирования первичного кремния во многом определяется рафинированием его нанокристаллов от адсорбированного кислорода.

Фосфор и сера не являются в силуминах модификаторами алюминиево-кремниевой эвтектики. Следовательно, ее кристаллизация управляется

другим рафинирующим механизмом. Установлено, что при обработке расплава АК9 электрическим током содержание водорода в жидком силумине существенно (в 7,5 раз) уменьшается, что приводит к модифицированию структуры сплава [17]. Известно, что при кристаллизации алюминиево-кремниевой эвтектики происходит интенсивное выделение молекулярного водорода из α-фазы. Он блокирует рост зародышей не только алюминиевой, но и кремниевой фаз, что приводит к кристаллизации крупнокристаллических α-фазы и эвтектики при затвердевании силумина. Поэтому для их модифицирования необходимы активные высокотемпературные гидридообразующие элементы-модификаторы, которые могли бы устранить газоэвтектическую блокаду растущих зародышей α-фазы. Этими рафинирующими модификаторами служат Ti, Zr, Sr, Sb, Na [18]. Главная их роль – связывать выделяющийся из α-фазы молекулярный водород в гидриды. Это способствует образованию и развитию зародышей алюминиевой фазы и эвтектики, что приводит к их модифицированию при затвердевании силуминов. Поэтому следует полагать, что модифицирование алюминиево-кремниевой эвтектики во многом будет определяться рафинированием растущих центров кристаллизации α-фазы от молекулярного водорода.

Таким образом, следует полагать, что основополагающим принципом теории модифицирования сплавов является рафинирование поверхностей нанокристаллов и растущих центров кристаллизации фаз от блокирующих поверхностно-активных элементов и молекулярного водорода.

## Литература

1. Стеценко В. Ю. О классификациях и механизмах примесного модифицирования // Тр. МНТК «Металлургия и литейное производство 2007. Беларусь». 6–7 сентября 2007 г. ПО «БМЗ», г. Жлобин. С. 74–76.
2. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Metallurgy, 1976.
3. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов. М.: Машиностроение, 1976.
4. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер Н. Е. и др. Физические основы металловедения. М.: ГНТИ «Литература по черной и цветной металлургии», 1955.
5. Самсонов В. Г., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Metallurgy, 1976.
6. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под. ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgy, 1978.
7. Свойство, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. / Под. ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Metallurgy, 1985.
8. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971.
9. Немененок Б. М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Мн.: Технопринт, 1999.
10. Стеценко В. Ю., Марукович Е. И. О зародышеобразовании при затвердевании металлов // Metallurgy машиностроения. 2007. № 1. С. 32–37.
11. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Устойчивость нанокристаллов в расплавах // Литье и металлургия. 2007. № 2. С. 146–149.
12. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. О механизме графитизирующего модифицирования чугунов // Литейное производство. 2001. № 2. С. 85–88.
13. Стеценко В. Ю., Марукович Е. И. Особенности процессов модифицирования чугуна и стали // Metallurgy машиностроения. 2006. № 5. С. 10–13.
14. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. О центрах кристаллизации графита в чугуне // Metallurgy машиностроения. 2006. № 4. С. 14–16.
15. Макаров Г. С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами. М.: Metallurgy, 1983.
16. Колобнев И. Ф., Крымов В. В., Мельников А. В. Справочник литейщика. Цветное литье из легких сплавов. М.: Машиностроение, 1974.
17. Клилин А. Б. Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2002. № 8. С. 21–22.
18. Кудюмов А. В., Пикуннов Н. В., Чурсин В. Н. Литейное производство цветных и редких металлов. М.: Metallurgy, 1982.