



УДК 669.154

Поступила 20.06.2016

## ОСНОВНЫЕ ТРУДНОСТИ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ. ПУТИ ПРЕОДОЛЕНИЯ

### MAIN DIFFICULTIES OF THE MODERN METAL FUSION' THEORY OF CRYSTALLIZATION. WAYS OF OVERCOMING

*Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: lms@itm.by*

*E. I. MARUKOVICH, V. YU. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str., Mogilev, Belarus. E-mail: lms@itm.by*

*Основными трудностями современной теории кристаллизации металлических расплавов являются несовершенные представления о строении расплавов, процессах зарождения и роста кристаллов и влиянии на них неметаллических частиц и растворенных газов. Для преодоления этих трудностей следует полагать: расплавы состоят из стабильных нанокристаллов и атомизированных бесструктурных зон; центры кристаллизации фаз образуются из нанокристаллов этих фаз; основными строительными элементами кристаллов являются не атомы, а нанокристаллы; неметаллические частицы играют второстепенную роль в процессе кристаллизации; растворенные газы оказывают непосредственное влияние на образование кристаллов и их морфологию.*

*The main difficulties of the modern theory of crystallization of metal fusion are imperfect ideas of a structure of fusions, processes of origin and growth of crystals and influence of nonmetallic particles and the dissolved gases. In order to overcome these difficulties it is necessary to assume: fusions consist of stable nanocrystals and atomic unstructured zones; the centers of crystallization of phases are formed of nanocrystals of these phases; the basic construction elements of crystals are not atoms, but nanocrystals; nonmetallic particles play a supporting role in the course of crystallization; the dissolved gases exert direct impact on formation of crystals and their morphology.*

**Ключевые слова.** Кристаллизация, металлический расплав, кластеры, неметаллические частицы, дендриты, фазы, поверхностно-активные элементы, нанокристаллы, разупорядоченные зоны, центры кристаллизации.

**Keywords.** Crystallization, metal fusion, clusters, nonmetallic particles, dendrites, phases, surface-active elements, nanocrystals, chaotic zones, centers of crystallization.

Теория кристаллизации металлических расплавов должна исходить из теории жидкого состояния. В настоящее время она недостаточно разработана и противоречива. Принято считать, что металлические расплавы являются атомными однофазными системами, имеющими высокие реологические свойства и очень нестабильную кристаллическую структуру, которая представлена кластерами. Их строение очень близко к структурам твердых фаз. Считают, что время жизни кластеров составляет  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  с [1]. Гипотетически полагают, что они образуются случайно по непонятному флуктуационному механизму. Маловероятно, что такие крайне нестабильные структурные образования могут быть центрами кристаллизации (ЦК) твердых фаз. Кластеры не имеют межфазных границ раздела, поэтому не ясна их роль в процессе зародышеобразования и модифицирования поверхностно-активными элементами (ПАЭ). Современная теория кристаллизации металлических расплавов в основном опирается на теорию гетерогенного зародышеобразования. В ней в качестве ЦК в основном выступают стабильные (нерастворимые) в расплаве неметаллические частицы. Но они, как правило, не удовлетворяют принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского в отношении кристаллов фаз [2]. Поэтому не ясна роль неметаллических частиц в процессе кристаллизации расплавов. В современной теории кристаллизации металлических расплавов основными строительными структурными элементами (материалами) служат атомы. Но в этом случае очень трудно объяснить высокую скорость образования и роста кристаллов при очень больших скоростях затвердевания отливок. Современная теория кристаллизации металлических расплавов предполагает образование в них стабильных (равновесных) двумерных зароды-

шей. Они необходимы для строительства кристаллов путем присоединения атомов. Но из всех зародышей наиболее вероятным (равновесным) будет такой, у которого при одинаковом объеме минимальна межфазная поверхностная энергия. В этом отношении двумерные (плоские) зародыши термодинамически проигрывают трехмерным (глобулярным). В связи с этим становится противоречивым механизм роста кристаллов. В современной теории кристаллизации металлических расплавов постулируется независимость удельной межфазной поверхностной энергии элементов кристалла от их радиусов кривизны. Установлено, что эта зависимость линейная [2–4]. В современной теории кристаллизации металлических расплавов также постулируется утверждение, что выделяющиеся на границе раздела твердой и жидкой фаз газы (в основном водород) не оказывают влияние на формирование кристаллов фаз. Считается, что газовые пузырьки зарождаются и растут преимущественно на неметаллических включениях, которые плохо смачиваются расплавом [5]. Это положение согласуется с концепцией зародышеобразования фаз, где абсолютизируется роль неметаллических частиц. Но многие эксперименты и термодинамические расчеты доказывают, что выделяющиеся при кристаллизации газы оказывают непосредственное влияние на процесс формирования кристаллов [2, 6]. Все эти трудности современной теории кристаллизации металлических расплавов сдерживают развитие теории литейных процессов и тормозят технологическое совершенствование литейного производства.

Самое слабое звено современной теории кристаллизации металлических расплавов – утверждение (гипотеза) о том, что основными (стабильными) структурными единицами расплава и процесса кристаллизации являются атомы. Однако в последнее время было установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем только 3% ионов [7]. В результате уменьшается количество свободных (коллективизированных) электронов, что ослабляет металлическую связь. Это приводит к тому, что микрокристаллы распадаются на нанокристаллы и образуются бесструктурные атомизированные зоны, которые обеспечивают расплаву высокие реологические свойства. Исходя из этого, автор предлагает считать расплав, состоящим в основном из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон. В пользу таких представлений о структуре металлических расплавов существуют следующие аргументы.

1. Между жидким и твердым кристаллическими состояниями должна быть наследственная структурная связь. Это означает, что в расплавах должны стабильно существовать, как минимум, элементарные кристаллические ячейки фаз.

2. Из результатов по центрифугированию жидких равновесных бинарных сплавов следует, что в расплавах стабильно существуют структурные упорядоченные образования (нанокристаллы) фаз с радиусом 2–5 нм [8].

3. Процессы адсорбции, связанные с газонасыщением расплавов, их дегазацией и действием ПАЭ, требуют стабильных межфазных границ раздела фаз.

4. Явление металлургической структурной наследственности предполагает наличие в расплавах основных элементов кристаллов [9]. Такими элементами являются нанокристаллы фаз.

5. Для обеспечения принципа структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского необходимо, чтобы при кристаллизации расплавов существовали ЦК, состоящие из нанокристаллов фаз. Это подтверждается экспериментально методом растровой электронной микроскопии. Например, было установлено, что ЦК графитного дендрита состоит из глобулярных графитных нанокристаллов [10].

6. Правило фаз с учетом лапласовского давления доказывает, что расплав металла должен состоять из двух равновесных фаз: нанокристаллов и разупорядоченных зон [11].

7. Термодинамика и кинетика формирования дендритов фаз при высоких скоростях затвердевания сплавов требуют, чтобы основными строительными структурными элементами процесса кристаллизации расплавов были не атомы, а нанокристаллы фаз.

8. Прямые дифракционные исследования и эксперименты по малоугловому рассеиванию рентгеновских лучей и нейтронов доказывают, что в расплавах довольно долго (стабильно) существуют кристаллические наноструктурные образования фаз (нанокристаллы) [1].

9. Высокая устойчивость нанокристаллов фаз в расплаве кинетически обеспечивается за счет относительно низких значений удельных межфазных поверхностных энергий [11].

10. При плавлении металлов их коэффициенты диффузии (самодиффузии) скачкообразно увеличиваются в 1000–10 000 раз [8]. Соответственно, во столько же раз возрастают диффузионные потоки. Это свидетельствует о том, что в расплавах происходит кооперативный, нанокристаллический перенос веществ, а основными структурными единицами являются не атомы, а нанокристаллы фаз.

Следует считать, что ЦК образуются из нанокристаллов фаз. Если это коагуляционный процесс, то он может происходить без затрат энергии Гиббса, как и обратный процесс [2]. Распаду ЦК способствуют ПАЭ по эффекту Ребиндера. Примером одного из наиболее активных ПАЭ является растворенный кислород. Он обычно адсорбируется на нанокристаллах и препятствует образованию ЦК. Для существенного снижения концентрации ПАЭ используют модификаторы. Ими могут быть как химически активные элементы или соединения, так и неметаллические частицы. Последние обычно связывают ПАЭ по адсорбционному механизму. Например, модификаторы – активные раскислители связывают кислород, образуя оксиды (неметаллические частицы). Они могут служить адсорбционной защитой от действия ПАЭ. Поэтому в процессе кристаллизации расплавов модификаторы играют основную роль, а неметаллические частицы – второстепенную. При кристаллизации расплава происходит конденсация атомарного газа с последующей металлизацией. В результате усиливается связь между нанокристаллами. Они присоединяются к ЦК, а затем к этим нанокристаллам присоединяются другие по дендритному механизму. В результате образуется металлический дендрит. Его морфология (разветвленность) зависит от множества факторов, главными из которых являются скорость отвода теплоты кристаллизации (скорость затвердевания отливки) и растворенные газы. Последние выделяются непосредственно на дендритах фаз, чем препятствуют их разветвлению [2]. Одним из наиболее влиятельных газов служит водород. Процесс кристаллизации расплава в общем виде можно представить следующей реакцией [12]:



где  $Q$  – теплота кристаллизации.

Таким образом, основными трудностями современной теории кристаллизации металлических расплавов являются несовершенные представления о строении расплавов, процессах зарождения и роста кристаллов, влиянии неметаллических частиц и газов на процессы кристаллизации. Для преодоления представленных трудностей необходимо принять следующие положения: расплавы состоят из стабильных нанокристаллов и атомизированных бесструктурных зон; центры кристаллизации фаз образуются из нанокристаллов этих фаз; основными строительными элементами кристаллов являются не атомы, а нанокристаллы; неметаллические частицы играют второстепенную роль в процессе кристаллизации; растворенные газы оказывают непосредственное влияние на образование кристаллов и их морфологию.

### Литература

1. Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
2. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
4. Стеценко В. Ю. Механизмы процесса кристаллизации металлов и сплавов // *Литье и металлургия*. 2013. № 1. С. 48–54.
5. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
6. Стеценко В. Ю. Термодинамика процесса выделения водорода при затвердевании металлов и сплавов // *Литье и металлургия*. 2013. № 1. С. 55–60.
7. Стеценко В. Ю. Металлические расплавы – наноструктурные системы // *Литье и металлургия*. 2014. № 1. С. 48–49.
8. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978.
9. Никитин В. И., Никитин К. В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
10. Щабатинов М. П., Абраменко Ю. Е., Бех Н. И. Высокопрочный чугуны в автомобилестроении. М.: Машиностроение, 1988.
11. Стеценко В. Ю. Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // *Литье и металлургия*. 2015. № 2. С. 33–35.
12. Стеценко В. Ю. Наноструктурные процессы плавления, кристаллизации и модифицирования металлов // *Литье и металлургия*. 2015. № 3. С. 51–53.

### References

1. Brodova I. G., Popel' P. S., Barbin N. M., Vatolin N. A. *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv aluminiyevykh splavov* [Initial fusions as basis of formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005.
2. Marukovich E. I., Stetsenko V. Y u. *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
3. Rusanov A. I. *Fazovye ravnovesiya i poverhnostnye yavleniya* [Phase balance and superficial phenomena]. Leningrad, Himiya Publ., 1967.
4. Stetsenko V. Yu. *Mekhanizmy processa kristallizacii metallov i splavov* [Mechanisms of process of crystallization of metals and alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2013, no. 1, pp. 48–54.
5. Chalmers B. *Teoriya zatverdevaniya* [Theory of hardening]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968.
6. Stetsenko V. Yu. *Termodinamika processa vydeleniya vodoroda pri zatverdevanii metallov i splavov* [Thermodynamics of process of release of hydrogen when hardening metals and alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2013, no. 1, pp. 55–60.

7. **Stetsenko V. Yu.** Metallicheskie rasplavy – nanostrukturnye sistemy [Metal fusions – nanostructural systems]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 1, pp. 48–49.
8. **Ershov G. S., Chernyakov V. A.** *Stroenie i svoystva zhidkih i tverdyh metallov* [Structure and properties of liquid and solid metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978.
9. **Nikitin V. I., Nikitin K. V.** *Nasledstvennost' v lityh splavah* [Hereditary in cast alloys]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2005.
10. **Shchebatinov M. P., Abramenko Yu. E., Beh N. I.** *Vysokoprochnyj chugun v avtomobilstroenii* [High-strength cast iron in automotive industry]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1988.
11. **Stetsenko V. Yu.** Klastery v zhidkih metallah – stabil'nye nanokristally [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 2, pp. 33–35.
12. **Stetsenko V. Yu.** Nanostrukturnye processy plavleniya, kristallizatsii i modifitsirovaniya metallov [Nanostructural processes of melting, crystallization and modifying of metals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 3, pp. 51–53.