

ТЕОРИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ Стеценко В.Ю.

Стеценко Владимир Юзефович – доктор технических наук,
г. Могилев, Республика Беларусь

Аннотация: теория наноструктурной кристаллизации металлических расплавов основана на наноструктурном строении металлических расплавов. Они состоят из элементарных нанокристаллов и свободных атомов. Показано, что кристаллизация металлов и сплавов является наноструктурным процессом, в котором основную роль играют элементарные нанокристаллы и структурообразующие нанокристаллы микрокристаллов фаз. Представлен процесс наноструктурной кристаллизации металлических расплавов в виде схем и наноструктурных реакций. Теория наноструктурной кристаллизации металлических расплавов позволяет объяснить: происхождение центров кристаллизации микрокристаллов фаз; действие растворенных атомов кислорода и водорода на процесс структурообразования микрокристаллов фаз; механизм действия модификаторов; структурную устойчивость при переплавке литейных сплавов.

Ключевые слова: наноструктурная кристаллизация, металлические расплавы, нанокристаллы, модифицирование, атомы кислорода и водорода.

THEORY OF NANOSTRUCTURAL CRYSTALLIZATION OF METAL MELTS Stetsenko V.Yu.

Stetsenko Vladimir Yuzefovich – Dr. of Engineering Science,
MOGILEV, REPUBLIC OF BELARUS

Abstract: the theory of nanostructural crystallization of metal melts is based on the nanostructural structure of metal melts. They consist of elementary nanocrystals and free atoms. It is shown that the crystallization of metals and alloys is a nanostructural process in which elementary nanocrystals and structure-forming nanocrystals of microcrystals play a major role. The process of nanostructural crystallization of metal melts in the form of schemes and nanostructural reactions is presented. The theory of nanostructural crystallization of metal melts makes it possible to explain: the origin of the crystallization centers of microcrystals of phases; the effect of dissolved oxygen and hydrogen atoms on the process of structure formation of microcrystals of phases; the mechanism of action of modifiers; structural stability during remelting of foundry alloys.

Keywords: nanostructural crystallization, metal melts, nanocrystals, modification, oxygen and hydrogen atoms.

УДК 621.745.35

В настоящее время общепринятой является теория кластерной кристаллизации металлов и сплавов (ТКК). Основной трудностью ТКК является априорность статистических кластеров, вероятность образования которых равна нулю [1, 2].

Трудностью ТКК является невозможность объяснения происхождения центров кристаллизации (ЦК) микрокристаллов фаз, поскольку кластеры не могут быть этими центрами. Кроме этого, отмечается несоответствие кристаллических решеток модифицирующих неметаллических включений и интерметаллидов принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского по отношению к кристаллическим решеткам основных кристаллизующихся фаз сталей, чугунов и алюминиевых сплавов [1].

Согласно ТКК, затруднительно объяснить действие растворенных в металлических расплавах атомов кислорода и водорода на процесс структурообразования микрокристаллов фаз [1]. Трудностью ТКК является невозможность определить механизм действия модификаторов при кристаллизации металлических расплавов [1].

Согласно ТКК, затруднительно объяснить структурную устойчивость при переплавке литейных сплавов, для которой необходимо, чтобы в металлических расплавах существовали термодинамически равновесные ЦК, удовлетворяющие принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [1].

Для преодоления трудностей ТКК разработана теория наноструктурной кристаллизации металлов и сплавов (ТНК) [1–7]. Эта теория основана на наноструктурном строении металлических расплавов, которые состоят из элементарных нанокристаллов и свободных атомов. Согласно ТНК, металлические расплавы являются двухфазными дисперсными термодинамически равновесными наноструктурными системами. Термодинамическую стабильность элементарных нанокристаллов в металлических расплавах

обеспечивает линейная зависимость удельной межфазной поверхностной энергии элементарных нанокристаллов от радиусов из кривизны. В этом случае повышение дисперсности термодинамической системы будет снижать ее энергию Гиббса. В результате в металлических расплавах в равновесном состоянии находятся элементарные нанокристаллы, имеющие минимальную межфазную поверхностную энергию.

Кристаллизация металлов и сплавов является наноструктурным процессом, который, в общем, происходит следующим образом. Сначала из элементарных нанокристаллов и свободных атомов формируются структурообразующие нанокристаллы (СН). Затем из СН и свободных атомов образуются ЦК микрокристаллов фаз. Далее из ЦК, СН и свободных атомов формируются микрокристаллы фаз.

Для металлов и сплавов в качестве СН можно принять тригональные и тетрагональные нанокристаллы, которые имеют наиболее компактные формы. Схемы их формирования из элементарных нанокристаллов, обозначенных кружками, показаны на рис. 1 и рис. 2.

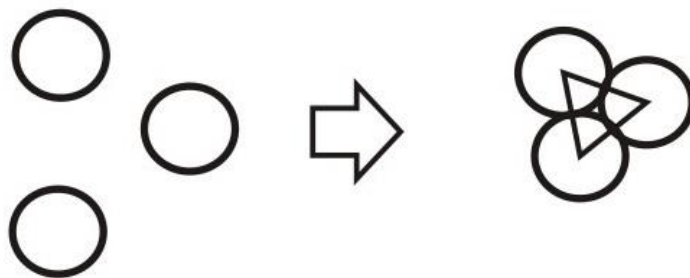


Рис. 1. Схема формирования тригонального СН

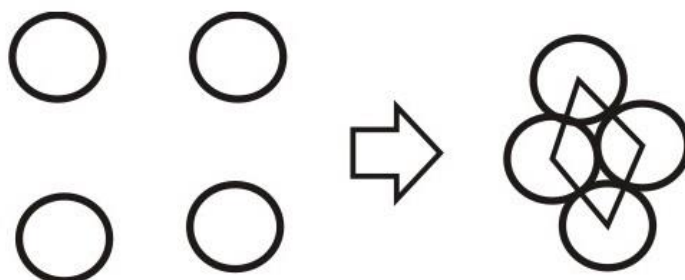


Рис. 2. Схема формирования тетрагонального СН

Если элементарные нанокристаллы условно заменить точками, то символом тригонального СН будет служить равносторонний треугольник, а символом тетрагонального СН – ромб. Процесс формирования ЦК из тригональных СН и тетрагональных СН схематично представлен на рис. 3.

Микрокристаллы металлов и сплавов в основном являются тетрагональными и гексагональными дендритами. Они образуются из ЦК и СН с помощью связующих свободных атомов. Схема формирования тетрагонального дендрита представлена на рис. 4, а схема образования гексагонального дендрита – на рис. 5.

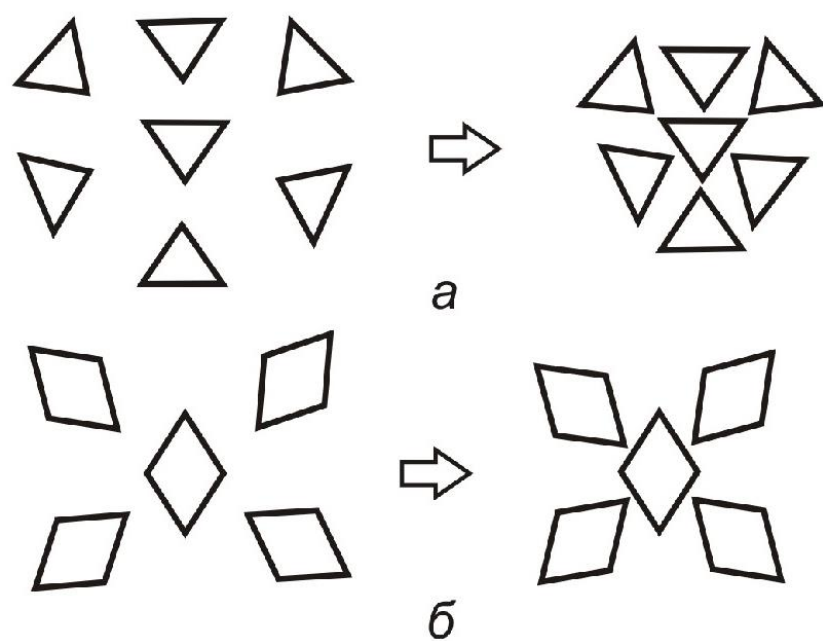


Рис. 3. Схема формирования ЦК из тригональных СН (а) и тетрагональных СН (б).

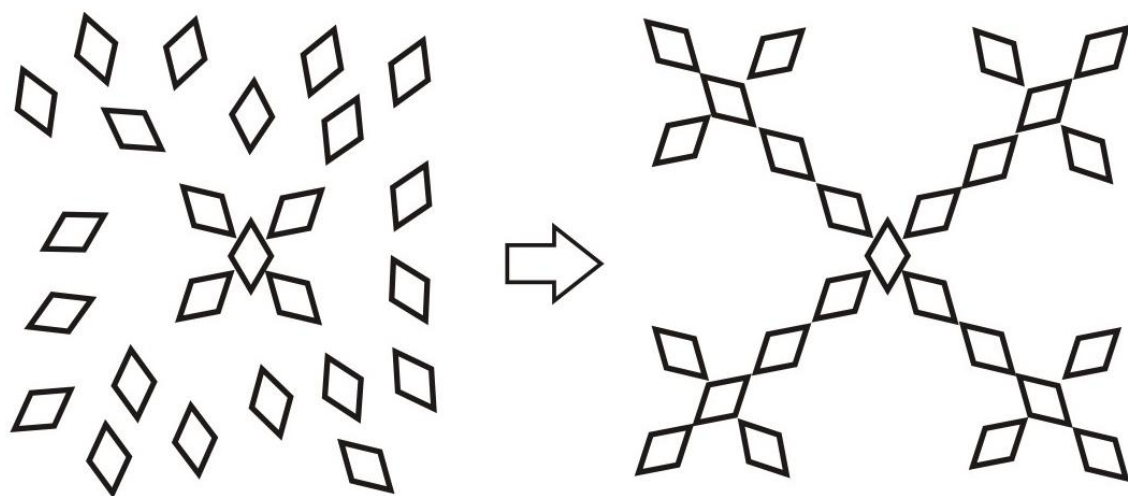


Рис. 4. Схема формирования тетрагонального дендрита.

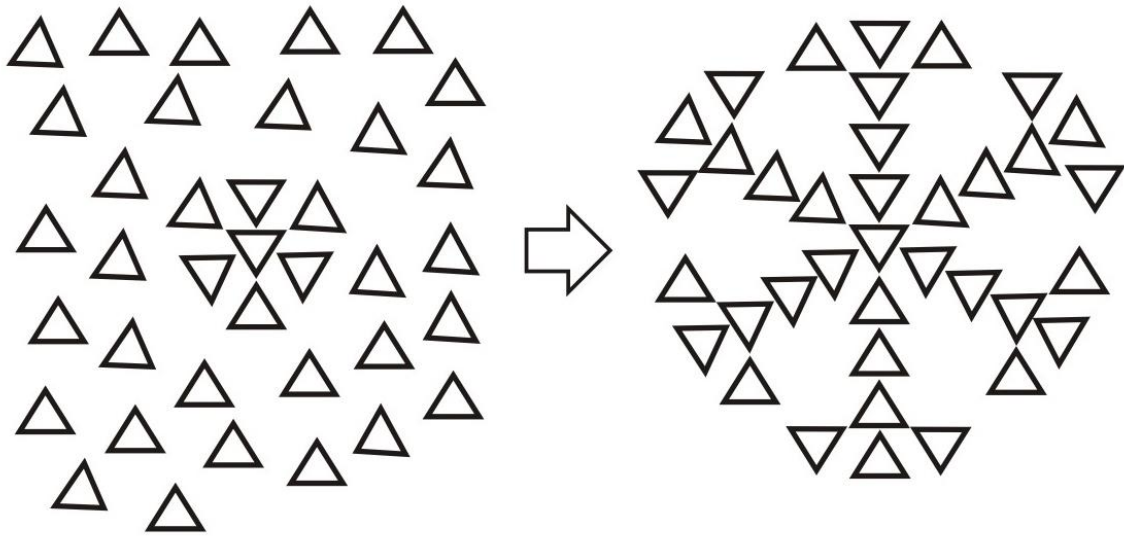


Рис. 5. Схема формирования гексагонального дендрита.

Согласно ТНК, процесс наноструктурной кристаллизации жидкого металла, состоящего из элементарных нанокристаллов $M_{\text{эн}}$ и свободных атомов $M_{\text{а}}$, происходит следующим образом. Сначала формируются СН ($M_{\text{сн}}$), согласно следующей реакции:



Затем образуются ЦК микрокристаллов ($M_{\text{цк}}$) по следующей реакции:



Заканчивается процесс кристаллизации микрокристаллов ($M_{\text{мк}}$), согласно следующей реакции:



Согласно ТНК, процесс наноструктурной кристаллизации микрокристаллов f -фазы ($f_{\text{мк}}$) при затвердевании металлического расплава, состоящего из элементарных нанокристаллов $A_{\text{эн}}$, $B_{\text{эн}}$ и свободных атомов $A_{\text{а}}$, $B_{\text{а}}$ компонентов сплава $A - B$, происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы f -фазы ($f_{\text{сн}}$) согласно следующей реакции:



Затем образуются ЦК микрокристаллов f -фазы ($f_{\text{цк}}$) по следующей реакции:



Заканчивается процесс кристаллизации $f_{\text{мк}}$ согласно следующей реакции:



ТНС позволяет объяснить происхождение ЦК микрокристаллов фаз при кристаллизации металлических расплавов. Процесс формирования $f_{\text{цк}}$ описывает реакция (5). При этом $f_{\text{цк}}$ и $f_{\text{мк}}$ удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского, поскольку $f_{\text{цк}}$ и $f_{\text{мк}}$ состоят из одинаковых СН. Поэтому, при затвердевании металлических расплавов, ЦК микрокристаллов фаз являются не неметаллические включения или интерметаллиды, а образования, состоящие из СН [1, 3, 4, 6].

ТНС позволяет объяснить действие растворенных в металлических расплавах атомов кислорода и водорода на процесс структурообразования микрокристаллов фаз. Растворенные атомы кислорода и водорода являются поверхностно-активными элементами. Они адсорбируются на нанокристаллах, препятствуя формированию ЦК. В результате концентрация ЦК уменьшается, что приводит к получению

немодифицированной структуры отливок при их затвердевании. Растворенные в металлических расплавах атомы кислорода и водорода являются демодифицирующими элементами при кристаллизации металлов и сплавов [3, 5].

ТНС позволяет определить механизм действия модификаторов при кристаллизации металлических расплавов. Этот механизм заключается в уменьшении в этих расплавах концентрации демодифицирующих атомов кислорода и водорода [4, 6]. Наиболее активными являются растворенные атомы кислорода. Но если металлический расплав достаточно раскислен, то поверхностно-активными элементами являются атомы кислорода и водорода. Если в металлических расплавах концентрация атомов кислорода значительно ниже концентрации атомов водорода (алюминиевые сплавы), то наиболее активными являются атомы водорода.

ТНС позволяет объяснить структурную устойчивость при переплавке литейных сплавов. Эта устойчивость определяется концентрациями ЦК, которые сохраняют стабильность при температуре выше ликвидуса [7]. При небольших перегревах и (или) малом времени выдержки металлических расплавов микрокристаллы фазы распадаются по реакции, обратной реакции (6). При увеличении перегрева и (или) времени выдержки этих расплавов в них повышаются концентрации атомов кислорода и (или) атомов водорода. Они адсорбируются на $f_{цк}$ до определенных критических концентраций. При их превышении происходит распад $f_{цк}$ по эффекту Ребиндера. При этом если, в основном, адсорбируются атомы кислорода, то $f_{цк}$ распадаются по следующей реакции:

$$\{O\}f_{цк} = \{O\}f_{сн} + f_{сн} + A_a + B_a, \quad (7)$$

где $\{O\}$ – адсорбированные атомы кислорода.

Если, в основном, адсорбируются атомы водорода, то распад $f_{цк}$ происходит согласно следующей реакции:

$$\{H\}f_{цк} = \{H\}f_{сн} + f_{сн} + A_a + B_a, \quad (8)$$

где $\{H\}$ – адсорбированные атомы водорода.

Поэтому структурная устойчивость при переплавке литейных сплавов определяется устойчивостью ЦК микрокристаллов фаз, которая зависит от концентрации в металлических расплавах растворенных, а значит, и адсорбированных атомов кислорода и (или) водорода [7].

Заключение

Основным недостатком ТКК является отсутствие вероятности самообразования статистических кластеров – ЦК металлических расплавов при их затвердевании.

ТНК основана на наноструктурном строении металлических расплавов, которые состоят из нанокристаллов и свободных атомов.

Кристаллизация металлов и сплавов является наноструктурным процессом. Сначала из элементарных нанокристаллов и свободных атомов формируются СН. Затем из СН и свободных атомов образуются ЦК микрокристаллов фаз. Из ЦК, СН и свободных атомов формируются микрокристаллы фаз.

Согласно ТНК, при затвердевании металлических расплавов, ЦК микрокристаллов фаз являются неметаллические включения или интерметаллиды, а образования, состоящие из СН.

Согласно ТНК, на процесс кристаллизации металлических расплавов демодифицирующее воздействие оказывают растворенные атомы кислорода и (или) водорода, которые адсорбируются на нанокристаллах и препятствуют формированию ЦК микрокристаллов фаз.

Согласно ТНК, модифицирующее действие модификаторов заключается в существенном уменьшении в металлических расплавах концентрации атомов кислорода и (или) водорода, которые являются основными демодифицирующими элементами литейных сплавов.

Согласно ТНК, структурная устойчивость при переплавке литейных сплавов определяется устойчивостью в металлических расплавах ЦК микрокристаллов фаз, которая обратно пропорциональна концентрациям атомов кислорода и (или) атомов водорода.

Список литературы / References

1. Стеценко В.Ю. Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из силуминов с высокодисперсной инвертированной структурой: дис. ... д-ра техн. наук. Минск: БНТУ, 2021. 308 с.
2. Стеценко В.Ю. Структура и кристаллизация жидких металлов // Сталь. 2024. № 10. С. 5–7.
3. Стеценко В.Ю. Наноструктурная кристаллизация основных литейных сплавов // Проблемы современной науки и образования. 2025. № 10. С. 13–21.

4. *Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.* Кристаллизация и перекристаллизация литейных бинарных сплавов – наноструктурный процесс // Проблемы современной науки и образования. 2025. № 4. С. 11–15.
5. *Стеценко В.Ю.* Влияние кислорода, водорода и азота на кристаллизацию углеродистых сталей // Сталь. 2025. № 11. С. 12–14.
6. *Стеценко В.Ю.* Наноструктурирование при кристаллизации марганцовистых сталей // Проблемы современной науки и образования. 2025. № 12. С. 18–22.
7. *Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.* Наследственное модифицирование углеродистых сталей и чугунов // Сталь. 2024. № 5. С. 11–13.