

УДК 669.018.28:669.2/8:669.162.275**В.О. Щерецький**, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.;
e-mail: rnmpmtima@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-8561-4444>

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ СТРУКТУРИ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

У статті здійснено ретроспективний огляд проблеми впливу субмікро- та нанорозмірних частинок різної природи на розплави, процеси нуклеації (зародкоутворення кристалічних фаз) та структуроутворення виливків при їх охолодженні та кристалізації. В огляді основну увагу приділено засвоєнню мікро- та нанорозмірних частинок металевими розплавами, їх змочуванню та модифікуючій здатності. Розглянуто механізми впливу мікро- та нанорозмірних частинок на процеси утворення центрів кристалізації та подальший ріст кристалів при твердненні металевих розплавів. Дано оцінку міжфазної взаємодії та внеску поверхневих сил і електроконтактної взаємодії на утворення зародків на підкладках обмеженого розміру і можливість реалізації гетерогенної кристалізації. Розглянуто низку неметалічних частинок, що їх широко використовують як добавки для одержання дискретноармованих композиційних матеріалів на основі алюмінієвих сплавів (серед розглянутих неметалічних частинок TiO_2 , SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC , тощо). В огляді показано, що суттєву роль в розглянутих процесах відіграють такі фактори: стан поверхні нанорозмірних частинок, їх морфологія та електроконтактна взаємодія (що пов'язана з густиною заряду на поверхні частинок провідників), які роблять значний внесок у зниження поверхневої енергії на міжфазній границі. Для підкладок діелектриків величина електроконтактної взаємодії порівняно низька, але вона радикально змінюється при зменшенні напівтовщини (радіуса) частинки менше Дебаївського радіуса, що значно збільшує вплив електростатичної складової на баланс поверхневих енергій та призводить до зменшення розміру критичного зародка. Таким чином, роль неметалічних частинок у зародженні та рості зародків кристалізації в металевих розплавах потрібно оцінювати, враховуючи комплекс їх параметрів, включаючи електроконтактну взаємодію з розплавом, не обмежуючись структурною відповідністю.

Ключові слова: алюмінієві сплави, неметалічні частинки, кристалізація, зародки кристалізації, модифікування, електроконтактна взаємодія.

У 1952 р. Д. Тернбал [1] висунув гіпотезу про те, що утворенню зародків кристалізації критичних розмірів може сприяти відповідна поверхня, що перебуває в контакт з рідиною. При цьому каталізатором початку кристалізації може бути тверда частинка, поверхня ємності або навіть тверда (оксидна) плівка на поверхні рідини. Такий процес утворення критичних зародків кристалізації отримав назву «гетерогенне зародження» та став основою теорії каталізації кристалізації рідин при наявності дрібних частинок, які перебувають у контакт із цією рідиною та змочуються нею [2]. Це явище набуло широкого застосування в процесах модифікації мікроструктури металів та сплавів для подрібнення зерна металевих сплавів за рахунок введення або формування дрібнодисперсних твердих частинок у розплав, що виступають підкладками для формування зародків кристалізації. Подрібнення зерна алюмінію та його сплавів шляхом гетерогенного зародження сьогодні — звичайна промислова практика. Переважна більшість досліджень за цією проблематикою в основному зосереджена на пошуку ефективних модифікаторів, які діють при мінімальній кількості і забезпечують швидке подрібнення зерна без деградації цього ефекту при витримці металевих розплавів. Значне зацікавлення виробників литої продукції цим питанням призвело до численних досліджень за останні 70 років, до яких була

залучена велика кількість дослідників з усього світу. Тоді ж були сформульовані базові вимоги до частинок інокуляторів, які можуть бути використанні як модифікатори зародкового типу: вони повинні мати вищу, ніж сплав, температуру плавлення; вони повинні мати можливість ініціювати кристалізацію при дуже невеликих значеннях переохолодження; такі частинки мають бути рівномірно розподілені в об'ємі ливарної форми; частинки, які утворюють зародки, повинні бути більші за критичний розмір зародка в розплаві (який залежить від характеристик розплаву та швидкості охолодження).

Пізніше до цих вимог додалася ще вимога щодо структурної відповідності кристалічної ґратки модифікатора (або продукту його взаємодії з розплавом) до основних фаз сплаву, який модифікується. Це, у свою чергу, забезпечує зниження поверхневої енергії на границі підкладки – розплав [3]. Також відомо, що хоч додавання інокулюючих добавок вважається ефективним способом подрібнення литого зерна, водночас результат від їх уведення в розплав низький у плані співвідношення кількості «активних» частинок до «пасивних». У кращому випадку 1 % доданих частинок виступає модифікатором зерна, що пов'язано у тому числі з прихованою теплою кристалізації, яка обмежує переохолодження розплаву [4].

Ріст зерен на підкладці зазвичай зображали у вигляді сектора кулі, що зростає на рівній поверхні, а межа розділу з рідиною створює контактний кут (θ) із поверхнею підкладки [5] (рис. 1). Механізм утворення зародків кристалізації на такій поверхні зводиться до того, що радіус зародка на ній має досягти критичної величини, яка відповідає поточній величині переохолодження. Однак немає необхідності в тому, щоб дозародок (або підкладка) мав початкову форму кулі. Будь-яка частина твердої поверхні має здатність до утворення на ній зародка, що й становить основу механізму гетерогенної кристалізації. Якщо дозародок утворюється на твердій поверхні, як показано на рис. 1, то його стійкість буде залежати від радіуса кривизни, r та від стійкості контактної зони (хорди сектора кулі умовного зародка критичного розміру), зазначеної на рис. точками А та Б. Периферія такого потенційного зародка буде стійка, якщо загальна поверхнева вільна енергія не змінюється при можливих зсувах точок А та Б. Ця умова виконується, якщо врівноважуються горизонтальні складові поверхневих натягів на міжфазних зонах, тобто якщо

$$\gamma_{рп} - \gamma_{тп} = \gamma_{рт} \cos \theta \quad (1)$$

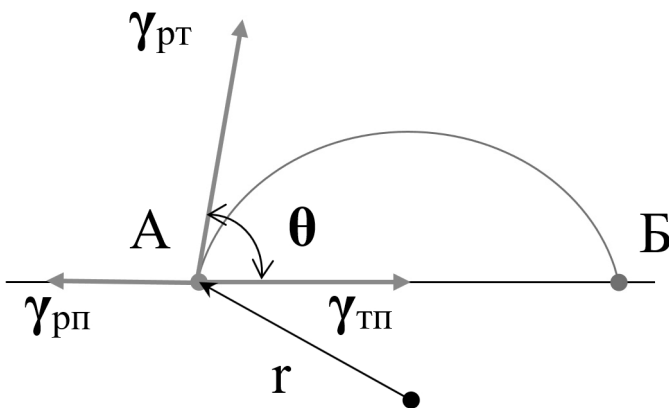


Рис. 1. Схема дії поверхневих сил на межах розділу при формуванні зародка кристалізації

де: $\gamma_{рп}$, $\gamma_{тп}$, $\gamma_{рт}$ — вільні енергії поверхонь розділу рідкої фази та підкладки, твердої фази та підкладки рідкої і твердої фаз відповідно. Тоді у випадку, коли кут θ заходиться в

межах — $0^\circ < \theta < 180^\circ$, що є найпоширенішим явищем, — утворення зародків на підкладці буде енергетично більш вигідним, порівняно з випадком гомогенної кристалізації. До розміру зародка дозародок на підкладці буде рости, зменшуючи свою кривизну, тобто за рахунок збільшення хорди АБ. Така модель має низку суттєвих обмежень та не враховує розмір і форму підкладки. Так, якщо розмір підкладки обмежений, то досягнувши її країв, дозародок більше не зможе рости за рахунок збільшення хорди, і його збільшення буде зумовлене можливістю росту зі зменшенням радіуса кривизни (r) кристаліту, що виходить за граничні умови даної моделі. Тому сучасні розробники модифікаторів для алюмінієвих сплавів використовують більш досконалі моделі росту зародкових кристалів, такі як моделі «Вільного росту» («Free growth model»), що була запропонована роботі [4], яка доводить, що сама нуклеація навряд чи є обмежуючим етапом для процесу кристалізації. Якщо уявити підкладку у вигляді тонкого диска з діаметром (D) (рис. 2), то дозародок може легко рости на поверхні частинки (підкладки), але коли він досягне її країв, далі ріст буде можливий тільки за

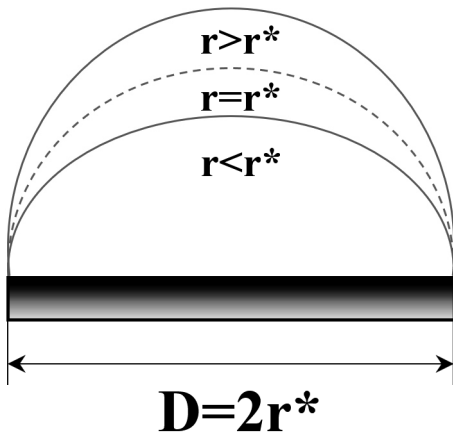


Рис. 2. Схема росту зародка в моделі «вільного росту» на підкладці у вигляді тонкого диска обмеженого діаметра

рахунок зменшення радіуса розділу з рідиною. Цей радіус не може стати нижчим за критичне значення r^* (радіус критичного зародка) для заданої величини переохолодження. У такому випадку дозародок не досягне розміру півкулі критичного розміру, за межами якого він міг би рости зі збільшенням радіуса кривизни. Оскільки відхилення від сферичної форми збільшує питому поверхню такого дозародка, а відповідно, його поверхневу енергію, то дозародок у процесі зростання повинен округлятися (якщо величина поверхневої енергії не залежить від орієнтації поверхні). «Вільний ріст» зародка в зерно стає можливим лише при збільшенні переохолодження для зменшення r^* , тому ця модель отримала назву «вільний ріст». Сьогодні найефективнішими модифікаторами зародкового типу для промислових сплавів алюмінію вважаються

лігатури Al-5Ti-1B та Al-Ti-C. Друга лігатура є порівняно менш стабільною при витримках рідкого розплаву, але її активно застосовують, якщо є обмеження щодо вмісту бору в алюмінієвому сплаві. У роботі [6] шляхом комп'ютерного моделювання показано, що при додаванні модифікатора Al-5Ti-1B до розплаву алюмінію на початкових етапах кристалізації при швидкості охолодження до 3,5 град/с утворюється велика кількість частинок розміром до 5 мкм, при тому більше 90 % цих частинок мають розмір 1 мкм і менше, а найбільшу кількість зародків формують частинки розміром від 3 мкм. Хоча результати такого моделювання виявились дуже близькими до експериментальних, проте використана модель не враховує стану, форми поверхні та електроконтактної взаємодії у міжфазній зоні, що потребує додаткових досліджень.

Питання створення нових модифікаторів досі є актуальним, оскільки наведені сучасні модифікатори не вирішують питання деградації властивостей при подальших переплавах, тривалих витримках розплаву, значних перегрівках розплаву (наприклад, на етапі з'єднання деталей шляхом зварювання); крім того, досі гостро стоїть питання блокування («poisoning») дії модифікаторів шляхом взаємодії з легуючими елементами нових багатокомпонентних сплавів алюмінію. Одним із шляхів подолання цих проблем є використання більш стабільних (хімічно й термічно) неметалічних частинок, субмікронних і нанорозмірних.

Сьогодні вплив нанорозмірних частинок (карбідів, нітридів, боридів та ін.) на процеси кристалізації, структуру та зміну властивостей металевих сплавів активно

вивчається. Дослідження впливу нанодисперсних частинок на кристалізацію є однією з важливих складових багатоступеневого процесу формування структури та властивостей виливків. Вивчення природи й розуміння процесів взаємодії «нанорозмірна частинка — розплав» відкриває шлях для розробки оптимальних технологічних процесів модифікування сплавів мікродобавками нанорозмірних частинок для направленного впливу на структуру сплавів та їх властивості. Важливим завданням такої роботи є знаходження найбільш доступних і недорогих наноматеріалів, способів їх підготовки та введення для отримання стійкого модифікуючого ефекту. Застосування нанорозмірних модифікаторів для підвищення технологічних і механічних властивостей сплавів різних металевих систем є актуальним і важливим завданням для розвитку металознавства та має важливе значення для практики. Його розв'язання забезпечить значне прискорення процесу розробки нових та оптимізації складу наявних модифікаторів і металоматричних композиційних матеріалів. Це дозволить зменшити використання вартісних легуючих елементів і модифікаторів (таких як Sc, Zr, Ti тощо) та відкриває можливості значного підвищення рівня фізико-механічних і функціональних властивостей сплавів за рахунок мікродобавок нанорозмірних модифікаторів, а також доведення властивостей вторинних сплавів (із підвищеним вмістом домішок) до рівня первинних (що є важливими складовими процесу стабільного розвитку й екологічності промисловості). Усе це формує шляхи до створення та впровадження нових високоякісних матеріалів (у тому числі й композиційних) із підвищеною експлуатаційною надійністю та унікальним набором властивостей.

Розглянемо низку неметалічних частинок, що їх найчастіше поєднують за алюмінієвими розплавами для одержання дискретноармованих композиційних матеріалів. Відомо [7–13], що нано- та мікророзмірні частинки, як-от $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, подрібнюють зерно в алюмінієвих сплавах (при цьому $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ є більш ефективним модифікатором) [8, 10–11]. Якщо до складу алюмінієвого сплаву входить магній, то оксид алюмінію стає нестабільним і взаємодіє з магнієм з утворенням шпінелі MgAl_2O_4 [8, 14–15]. У свою чергу, частинки шпінелі також сприяють подрібненню зерна алюмінієвих сплавів [7, 16, 17]. Частинки Al_2O_3 та MgAl_2O_4 виконують роль підкладки для гетерогенної кристалізації. У силумінах навколо частинок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переважно кристалізуються кристали кремнію, тож і подрібнюється переважно також кремнієва фаза [8–13]. Таким чином, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ більш ефективно сприяє кристалізації кремнію, ніж алюмінію. На шпінелі, навпаки, переважно кристалізується α -твердий розчин на основі алюмінію [7, 18, 16, 17]. Але за відсутності кремнію у складі сплаву на Al_2O_3 кристалізується алюміній. Отже, в цілому доведено, що в чистому алюмінії частинки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ слугують гетерогенними зародками для кристалізації алюмінію [7].

Оксид кремнію (SiO_2) нестабільний в алюмінієвих розплавах та взаємодіє з алюмінієм з утворенням кремнію та Al_2O_3 [18–21]. Тому модифікування алюмінієвих сплавів наночастинками SiO_2 в результаті призводить до модифікування фактично оксидом алюмінію. За наявності магнію у сплаві SiO_2 аналогічно взаємодії з магнієм і утворюється шпінель [14, 15, 21–23]. Через взаємодію оксиду кремнію з Al у рідкому стані композиційні матеріали на основі алюмінієвих сплавів із наповнювачем SiO_2 переважно одержують пресуванням суміші порошків, ніж просочуванням [21, 24–26].

Карбід кремнію SiC також нестабільний у рідкому алюмінії. Він взаємодіє з розплавом, утворюючи карбід алюмінію Al_4C_3 [14, 27–29]. Останній взаємодіє із водою з утворенням метану та гідроксиду алюмінію, що значно погіршує корозійну стійкість таких композитів. Тому часто композиційні матеріали на основі алюмінієвих сплавів, зміцнені SiC, одержують або методами порошкової металургії [30, 31], або ж ливарним методом, де поверхню частинок карбіду кремнію попередньо покривають менш реакційно здатними металами [27, 29, 32].

Аналогічно взаємодіють із розплавом на основі алюмінію наночастки карбіду титану (TiC) з утворенням карбіду алюмінію Al_4C_3 [33–35].

Частинки оксиду титану (TiO_2) нестабільні в рідких алюмінієвих сплавах, до складу яких входить магній [80]. Вони взаємодіють з алюмінієм та магнієм, утворюючи шпінель MgAl_2O_4 та металічний титан. У чистому алюмінії [36] та силумінах [9, 37, 38] наночастинки TiO_2 доволі хімічно інертні і здатні подрібнювати зерно у виливках.

Наночастинки нітриду титану TiN [12, 39–40], нітриду алюмінію AlN [28, 32, 39, 42, 43] та бориду титану TiB_2 [30, 39–41] є відомими зародкоутворювачами для кристалізації α -твердого розчину на основі алюмінію. Найбільш ефективним модифікатором алюмінієвих сплавів із вище перерахованих вважають диборид титану, його широко застосовують у промисловості.

У процесі використання наночастинок як модифікаторів металевих розплавів необхідно враховувати такі особливості нанорозмірних матеріалів: частинки нанопорошків виявляють високу седиментаційну стійкість у розплавах через свої малі розміри і велику питому поверхню. А. Ейнштейн ще в 1905 р. [44] довів, що для об'єктів розміром до одного мікрметра енергії броунівського руху вистачає для того, щоб вони перебували в постійному русі і не осідали під дією гравітаційних сил; для частинок розміром менше 100 нм поверхневі властивості більшою мірою визначаються розмірним фактором і морфологією поверхні, ніж кристалічною будовою; наночастинки мають суттєво спотворену кристалічну ґратку, що впливає на енергію активації більшості процесів, у яких вони беруть участь, міняючи їх звичний хід та послідовність; через велику кривизну поверхні наночастинок змінюється напрямок контактних сил на міжфазній границі в системі «частинка-розплав», що призводить до зміни форми, а відповідно, й енергії Гіббса критичного зародка. Цей ефект для частинок малих розмірів може бути дуже суттєвий [45]; поверхнева енергія наночастинок залежить від їх розмірів [46] (за твердженнями Р. Толмена, їх поверхнева енергія може бути виражена як: $\sigma_n = \sigma_\infty (1 - \alpha/r)$, де σ_∞ — поверхнева енергія макротіла; α — параметр атомної структури; r — радіус частинки. Загалом різниця між σ_n та σ_∞ зазвичай не перевищує 10%); значною є електроконтактна взаємодія на межі «нанорозмірна частинка — розплав».

Для врахування вкладу електричного поля в поверхневу енергію нанорозмірних частинок можна записати таке рівняння:

$$\sigma_n = \sigma_\infty (1 - \alpha/r) - W, \quad (2)$$

де W — внесок електричного поля $W = \beta/r$ (β — коефіцієнт, який визначається електричними характеристиками розплаву).

У роботах У.А. Тіллера стверджується, що електроконтактна взаємодія нанорозмірних частинок із розплавом сприяє їх змочуванню [46]. Він отримав оцінку електростатичного внеску на параметр змочування частинки розплавом. Це базується на явищі, що при тісному контакті двох різних фаз виникає різниця потенціалів, яка відповідає різниці рівнів Фермі цих матеріалів. При цьому формуються два шари електричних зарядів протилежного знака, які розташовані по різні сторони міжфазної границі. Таким чином, границя розділу виявляється поміщеною в умовний ефективний конденсатор. Розподіл потенціалу розраховувався з використанням статистики Фермі. Питому енергію такого «конденсатора» У.А. Тіллер розглядав як негативний внесок у поверхневий натяг. Причинами виникнення електричного поля, крім електроконтактної взаємодії, можуть бути й різні дефекти структури поверхневих шарів (кількість яких у нанорозмірних частинках значна: заряди на поверхні частинок, вакансії, іон-радикали та ін.). За твердженням У.А. Тіллера, електростатвнесок γ_e до повної міжфазної енергії на межі «частинка – розплав γ » є негативним і великим за величиною, коли контактують два провідники, малим — для напівпровідників та мізерно малим — для діелектиків. Але він може бути значним навіть для пари діелектрик-провідник, коли розглядається тонка плівка, якщо товщина

такої плівки діелектрика є меншою за Дебаївський радіус. Тобто така непровідна плівка також може бути хорошим каталізатором зародження та утворення зародка. Таким чином, електричний внесок, у першу чергу, визначається розміром частинок, оскільки він на пряму впливає на контакту площу твердої та рідкої фаз. При розмірі частинок на рівні Дебаївського радіуса взаємодія наночастинки з розплавом на 90 % визначається електричним полем. Спираючись на висновки роботи [46], можна стверджувати, що кристалографічна теорія гетерогенної кристалізації, згідно з якою ефективний каталізатор зародкоутворення має близький параметр ґратки до фази, що кристалізується, може не виконуватись у тому випадку, коли підкладки мають принципово різну хімічну природу. Наприклад, оксиди та карбіди, карбіди та метали — коли товщина підкладки менша за її Дебаївський радіус. Це пояснюється тим, що електростатична складова γ_e поверхневої вільної енергії на границі розділу фаз компенсує позитивне значення внеску, пов'язаного з структурною невідповідністю підкладки та кристала, що на ній утворюється. У роботі [46] одержано такі залежності для цього процесу:

$$\lim_{\lambda/d_I \rightarrow \infty} \frac{\Delta\phi_{II}}{\Delta\phi_I} = \frac{\varepsilon_I d_{II}}{\varepsilon_{II} d_I}, \quad (3)$$

$$\lim_{\lambda/d_I \rightarrow \infty} \frac{\Delta\phi_{II}}{\Delta\phi_I} = 2 \frac{d_I}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_I d_{II}}{\varepsilon_{II} d_I} = 2 \cdot \frac{\varepsilon_I d_{II}}{\lambda \varepsilon_{II}}, \quad (4)$$

$$\lim_{(\lambda/d_I \rightarrow 0)} \sigma = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\Delta\phi}{\frac{d_{II}}{\varepsilon_{II}}} = \frac{\varepsilon_{II} \cdot \Delta\phi}{4\pi \cdot d_{II}}, \quad (5)$$

$$\lim_{(\lambda/d_I \rightarrow 0)} \sigma = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\Delta\phi}{\frac{d_{II}}{\varepsilon_{II}}} = \frac{\varepsilon_{II} \cdot \Delta\phi}{4\pi \cdot d_{II}}, \quad (6)$$

$$\lim_{(\lambda/d_I \rightarrow 0)} \frac{\gamma_e(\lambda)}{\gamma_e(\infty)} = 1 + \frac{\varepsilon_{II} d_I}{\varepsilon_I d_{II}}, \quad (7)$$

де λ — напівтовщина нескінченної пластини субстрата (підкладки) кристалізації; d_I та d_{II} — Дебаївські радіуси підкладки (фаза I) та кристалізованого сплаву (фаза II); ε_I та ε_{II} — діелектрична проникність підкладки та сплаву, відповідно; $\Delta\phi_I$ — різниця електростатичних потенціалів між центром пластини та поверхнею розділу фаз; $\Delta\phi_{II}$ — різниця електростатичних потенціалів між поверхнею розділу фаз і твердим кристалізованим сплавом на нескінченній відстані від пластини, $\Delta_I + \Delta_{II} = \Delta$; σ — різниця електростатичних потенціалів між центром пластини та твердим кристалізованим сплавом на нескінченній відстані від пластини $\Delta\phi_I + \Delta\phi_{II} = \Delta\phi$; σ — поверхнева густина заряду на поверхні розділу фаз.

Із наведених рівнянь видно, що коли напівтовщина пластини підкладки менша за Дебаївський радіус її матеріалу, тоді $\Delta\phi_{II} > \Delta\phi_I$, тобто різниця потенціалів між підкладкою та кристалізованим сплавом переважно визначатиметься властивістю сплаву. При цьому поверхнева густина заряду збільшується відносно пластини, напівтовщина якої більша Дебаївського радіуса, а σ перестає залежати від Дебаївського радіуса підкладки. Електростатична складова поверхневої енергії за абсолютною величиною значно збільшується відносно «товстої» підкладки. Це свідчить, що адгезія між «тонкою» підкладкою та кристалом буде кращою, ніж для

«товстої» підкладки та визначатиметься переважно властивостями кристала і менше залежати від структурної відповідності до підкладки. Цей висновок може бути перенесений і на частинки неметалічних підкладок кристалізації. У табл. 1 наведено Дебаївські радіуси деяких оксидів при різних температурах.

Таблиця 1
Дебаївські радіуси деяких оксидів

Речовина	Температура, °C	Дебаївський радіус, нм	Джерело
TiO ₂	350	30	[48]
TiO ₂	25	150	[48]
SiO ₂	25	300	[49]
α-Al ₂ O ₃	25	30	[50]
γ-Al ₂ O ₃	25	>50	[51]

Висновки

Найбільш імовірний фактор, що зумовлює ефективність дії нанорозмірних частинок на процеси кристалізації та структуроутворення, пов'язаний із пониженням поверхневого натягу на міжфазній межі «підкладка — розплав» під дією електричного поля. Причиною виникнення поля є наявність іон-радикалів на поверхні частинок та електроконтактна взаємодія в розплаві. Звідси можна зробити логічний висновок, що якщо розмір дисперсних частинок у металічному розплаві менше Дебаївського радіуса, то такі частинки будуть нарощувати шар кристаліту, сфередизуючись, що можна визначити як плакування. Надалі дія такого дозародка на підкладки буде залежати від електричних властивостей: величини та знака електростатичної складової поверхневих сил. Частинки-провідники (як-от TiN, TiC, WC) завдяки значній від'ємній величині електростатичної складової можуть утворювати зародки кристалізації зі значно меншим критичним радіусом, порівняно з процесом гомогенної кристалізації при аналогічній величині переохолодження. Стабільні плаковані частинки діелектрики (такі як, наприклад, TiO₂, SiO₂, α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃ та ін.) за умови їх хімічної стабільності на міжфазній границі «тверде тіло — розплав» до розміру радіуса Дебая нарощуватимуть поверхневий шар кристаліту, який у подальшому забезпечить мінімальні значення кута змочування (за рахунок структурної відповідності), але їх подальше збільшення має бути «активоване» відповідними умовами кристалізації для забезпечення зростання вище критичного розміру зародка. Такою активуючою дією може бути підвищення швидкості охолодження при реалізації литва з підвищеним тепловідводом (литво в кокіль, безперервне литво тощо) або при з'єднанні металевих виробів в умовах зварювання (зварювання тертям, електро-дугове, плазмове тощо).

Отже, модифікуюча здатність нанорозмірних частинок має оцінюватися не стільки за їх кристалічною будовою, а комплексно, з урахуванням стану її поверхні та електроконтактної взаємодії з розплавом, що кристалізується. Застосування неметалічних стабільних частинок для модифікування литої структури є особливо перспективним в умовах, коли потрібно забезпечити високу стабільність і стійкість дії модифікатора інокулюючого типу при повторних переплавах, з'єднанні сплавів (та композиційних матеріалів на їх основі), тривалих витримках рідкого металу й значних температурах перегрівів.

Список літератури

- 1 Turnbull, D. (1952) Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets. *Journal of Chemical Physics* 20(3), 411–424. <https://doi.org/10.1063/1.1700435>
- 2 Turnbull, D. (1953) Theory of catalysis of nucleation by surface patches. *Acta Metallurgica* 1(1), 8–14. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90004-2)
- 3 Eustathopoulos, N., Joud, J.-C., & Desré, P. (1972). Étude thermodynamique de la tension interfaciale solide/liquide pour un système métallique binaire. *Journal de Chimie Physique*, 69, 1599–1605. <https://doi.org/10.1051/jcp/1972691599> [in French].
- 4 Bunn, A.M., Evans, P.V., Bristow, D.J., Greer, A.L. (2016). Modelling of the Effectiveness of Al-Ti-B Refiners in Commercial Purity Aluminium. In: Grandfield, J.F., Eskin, D.G. (eds) *Essential Readings in Light Metals*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48228-6_47
- 5 Maxwell, I., Hellawell, A. (1975). A Simple Model for Grain Refinement during Solidification. *Acta Metallurgica*, 23, 229–237. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90188-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90188-1)
- 6 Greer, A. L., Cooper, P. S., Meredith, M. W., Schneider, W., Schumacher, P., Spittle, J. A., & Tronche, A. (2003). Grain Refinement of Aluminium Alloys by Inoculation. *Advanced Engineering Materials*, 5 (1–2), 81–91. <https://doi.org/10.1002/adem.200390013>
- 7 Wang, Y., Li, H.-T., Fan, Z. (2012). Oxidation of Aluminium Alloy Melts and Inoculation by Oxide Particles. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 65(6), 653–661. <https://doi.org/10.1007/s12666-012-0194-x>
- 8 Campbell, J. (2014). Discussion of “Effects of Melt Thermal-Rate Treatment on Fe-Containing Phases in Hypereutectic Al-Si Alloy.” *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45, 4193. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2413-z>
- 9 El Mahallawi, I., Shash, Y., Rashad, R.M., Abdelaziz, M.H., Mayer, J., & Schwedt, A. (2014). Hardness and Wear Behaviour of Semi-Solid Cast A390 Alloy Reinforced with Al₂O₃ and TiO₂ Nanoparticles. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 39, 5171–5184. <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1179-3>
- 10 Plotkowski, A.J. (2012). Refinement of the Cast Microstructure of Hypereutectic Aluminum-Silicon Alloys with an Applied Electric Potential. A Thesis Submitted to the Graduate Faculty of Grand Valley State University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Engineering. Padnos College of Engineering and Computing. 94 p.
- 11 Al-Helal, K.W.A. (2013). New Approaches to Casting Hypereutectic Al-Si Alloys to Achieve Simultaneous Refinement of Primary Silicon and Modification of Eutectic Silicon. A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. Brunel Centre for Advanced Solidification Technology (BCAST), Brunel University. 174 p.
- 12 Gomez, I.V. (2011). Influence des nano-particules d'alumine (Al₂O₃) et de di-borure de titane (TiB₂) sur la microstructure et les propriétés de l'alliage Al-Si9-Cu3-Fe1 pour des applications de fonderie à haute pression. Thèse Présentée à l'Université Bordeaux 1 École Doctorale des Sciences Chimiques Pour Obtenir le Grade de Docteur, Spécialité: Physico-Chimie de la Matière Condensée. Bordeaux: Université Sciences et Technologies, 153 p. <https://theses.hal.science/tel-00670402>
- 13 Sajjadi, S.A., Torabi Parizi, M., Ezatpoura, H.R., Sedghi, A. (2012). Fabrication of A356 composite reinforced with micro and nano Al₂O₃ particles by a developed compocasting method and study of its properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 511, 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.105>
- 14 Iizuka, T., Ouyang, Q. (2014). Microstructures and mechanical properties of MgAl₂O₄ particle-reinforced AC4C aluminum composites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 24, 2337–2345. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63354-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63354-9)
- 15 Cao, G.H., Liu, Z.G., Liu, J.M., et al. (2001). Interface Investigations of Alumina and Aluminosilicate Short-Fiber-Reinforced Aluminum-Alloy Composites. *Composites Science and Technology*, 61, 545–550. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00225-6)
- 16 Li, H.-T., Wang, Y., Fan, Z. (2012). Mechanisms of enhanced heterogeneous nucleation during solidification in binary Al–Mg alloys. *Acta Materialia*, 60, 1528–1537 <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.044>

- 17 Sreekumar, V.M., Babu, N.H., Eskin, D.G. (2017). Potential of an Al-Ti-MgAl₂O₄ Master Alloy and Ultrasonic Cavitation in the Grain Refinement of a Cast Aluminum Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48, 208–219. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0824-5>
- 18 Li, J., Jiang, X., Shao, Z., et al. (2015). Microstructure and Mechanical Properties of Multiphase Strengthened Al/Si/Al₂O₃/SiO₂/MWCNTs Nanocomposites Sintered by In Situ Vacuum Hot Pressing. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 589754-1–589754-9. <https://doi.org/10.1155/2015/589754>
- 19 Yoshikawa, N., Yamaguchi, H., Kitahara, G., Taniguchi, S. (2003). Utilization of Al Scrap for Fabrication of Al(alloy)/Al₂O₃ Composite Material. *Materials Transactions*, 44(7), 1271–1275. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.1271>
- 20 Lee, M., Choi, Y., Matsugi, K. (2014). Effect of SiO₂ amount on microstructures and tensile properties of alumina short fiber-reinforced composites by low-pressure infiltration method. *Journal of Composite Materials*, 48(27), 3435–3441. <https://doi.org/10.1177/0021998313509867>
- 21 Deshmukh, P.Y., Peshwe, D.R., Bhatt, J., Pathak, S.U. (2011). Synthesis and Characterization of Al–Mg–SiO₂ Particulate Composite Using Amorphous SiO₂ from Rice Husk Ash. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 64(6), 575–581. <https://doi.org/10.1007/s12666-011-0083-8>
- 22 Sreekumar, V.M., Pillai, R.M., Pai, B.C., Chakraborty, M. (2008). Evolution of MgAl₂O₄ crystals in Al–Mg–SiO₂ composites. *Applied Physics A*, 90, 745–752. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4357-2>
- 23 Sreekumar, V.M., Babu, N.H., Eskin, D.G., Fan, Z. (2015). Development of New Oxide Based Master Alloys and their Grain Refinement Potency in Aluminium Alloys. *Materials Science Forum*, 828–829, 23–28.
- 24 Mohan, S., Gautam, G., Kumar, N. (2015). Dry sliding wear behavior of Al–SiO₂ composites. *Proceedings of Malaysian International Tribology Conference*, 115–116.
- 25 Siddhi Jailani, H., Rajadurai, A., Mohan, B., Sornakumar, T. (2015). Evaluation of Drilled Hole Quality of Al–Si Alloy/Fly Ash Composites Produced by Powder Metallurgical Technique. *Indian Journal of Engineering and Materials Science*, 22, 414–420.
- 26 Zuhailawati, H., Samayamutthirian, P., Mohd Haizu, C.H. (2007). Fabrication of Low Cost of Aluminium Matrix Composite Reinforces with Silica Sand. *Journal of Physical Science*, 18(1), 47–55.
- 27 Adeosun, S.O., Osoba, L.O., Taiwo, O.O. (2014). Characteristics of Aluminum Hybrid Composites. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 8(7), 731–738.
- 28 Haßlinger, U., Hartig, C., Hort, N., Krüger, L., Kilian, H. (2013). Microstructure and Mechanical Properties of a Hypereutectic Aluminium–Silicon Alloy with Addition of Scandium. In: Granfield, J.F., Eskin, D.G. (eds) *Essential Readings in Light Metals*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48228-6_51
- 29 Ureña, A., Escalera, M.D., Rodrigo, P., et al. (2011). Active coatings for SiC particles to reduce the degradation by liquid aluminium during processing of aluminium matrix composites: Study of interfacial reactions. *Journal of Microscopy*, 201(2), 122–136. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2001.00765.x>
- 30 Saravanan, C., Subramanian, K., Ananda Krishnan, V., Sankara Narayanan, R. (2015). Effect of Particulate Reinforced Aluminium Metal Matrix Composite: A Review. *Mechanics and Mechanical Engineering*, 19(1), 23–30.
- 31 Krishnaraj, S., Elatharasan, G. (2016). Experimental and Numerical Investigation of Al 6061 Alloys Reinforced with SiC–TiO₂. *International Journal of Mechanical and Production Engineering*, 4(11), 50–56.
- 32 Lazarova, R., Bojanova, N., Dimitrova, R., et al. (2016). Influence of Nanoparticles Introducing in the Melt of Aluminum Alloys on Castings Microstructure and Properties. *International Journal of Metalcasting*, 10(4), 466–476. <https://doi.org/10.1007/s40962-016-0033-7>

- 33 Tronche, A., Vandyoussefi, M., Greer, A.L. (2002). Instability of TiC particles in aluminium melts inoculated with an Al–Ti–C grain refiner. *Materials Science and Technology*, 12, 1072–1078. <https://doi.org/10.1179/026708302225006034>
- 34 Vandyoussefi, M., Worth, J., Greer, A.L. (2000). Effect of Instability of TiC Particles on Grain Refinement of Al and Al–Alloys by Addition of Al–Ti–C Inoculants. *Materials Science and Technology*, 16, 1121–1128. <https://doi.org/10.1179/026708300101507046>
- 35 Nie, J., Ma, X., Ding, H., Liu, X. (2009). Microstructure and grain refining performance of a new Al–Ti–C–B master alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.190>
- 36 Nazaruddin, A. (2015). Effect of Addition of Nanoparticles on the Mechanical Properties of Aluminium. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 4(8), 268–272. <https://www.ijert.org/research/effect-of-addition-of-nanoparticles-on-the-mechanical-properties-of-aluminium-IJERTV4IS080371.pdf>
- 37 El Mahallawi, I.S., Shash, A.Y., Amer, A.E. (2015). Nanoreinforced Cast Al–Si Alloys with Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 Nanoparticles. *Metals*, 5, 802–821. <https://doi.org/10.3390/met5020802>
- 38 Shash, A.Y., El Mahallawi, I.S., Amer, A.E. (2017). Options for Nanoreinforced Cast Al–Si Alloys with TiO_2 Nanoparticles. In *Properties and Characterization of Modern Materials* (pp. 1–12). Singapore: Springer Science+Business Media.
- 39 Wang, Q., Cui, C., Wang, X., et al. (2017). Effect of Preparation Parameter on Microstructure and Grain Refining Behavior of In Situ AlN–TiN–TiB₂/Al Composite Inoculants on Pure Aluminum. *Metals*, 7(2), 56, 1–13. <https://doi.org/10.3390/met7020056>
- 40 Wróbel, T., Szajnar, J., Bartocha, D., Stawarz, M. (2013). The Stand of Horizontal Continuous Casting of Al and its Alloys. *Archives of Foundry Engineering*, 13 (3), 113–118. <https://doi.org/10.2478/afe-2013-0071>
- 41 Wróbel, T., Szajnar, J., Bartocha, D., Stawarz, M. (2015). Structure and Usable Properties of Aluminum Continuous Ingots. *Archives of Foundry Engineering*, 15 (3), 85–90. <https://doi.org/10.1515/afe-2015-0066>
- 42 Senapati, A., Senapati, A., Mishra, O. (2014). A Review on Al–Si Alloy as a Matrix Material for MMCs. *International Journal of Advance Foundation and Research in Science & Engineering*, 1 (2), 13–21.
- 43 Radhika, N., Raghu, R. (2016). Abrasive Wear Behaviour of Monolithic Alloy, Homogeneous and Functionally Graded Aluminium (LM25/AlN and LM25/ SiO_2) Composites. *Particulate Science and Technology*, 1–11. <https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1199074>
- 44 Эйнштейн, А., Смолуховский, М. (1936). Брауновское движение. Сборник статей. ОНТИ, 608 с.
- 45 Чалмерс, Б. (1968). Теория затвердевания. *Металлургия*, 289 с.
- 46 Tolman, R.C. (1949). The Effect of Droplet Size on Surface Tension. *The Journal of Chemical Physics*, 17 (3), 333–337. <https://doi.org/10.1063/1.1747247>
- 47 Tiller, W.A., Takanashi, T.R. (1969). The Electrostatic Contribution in Heterogeneous Nucleation Theory: Pure Liquids. *Acta Metallurgica*, 17 (4), 483–496. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90030-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90030-3)
- 48 Rocker, G., Göpel, W. (1987). Titanium Overlayers on TiO_2 (110). *Surface Science*, 181, 530–558. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(87\)90204-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(87)90204-4)
- 49 Okamoto, S., Ohno, Y., Maehashi, K., et al. (2012). Immunosensors Based on Graphene Field-Effect Transistors Fabricated Using Antigen-Binding Fragment. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51, 06FD08-1–06FD08-4. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.06FD08>
- 50 Maier, J. (1987). Defect Chemistry and Ionic Conductivity in Thin Films. *Solid State Ions*, 23, 59–67. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90082-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90082-8)
- 51 Jimenéz-González, A., Schmeisser, D. (1991). Preparation and Spectroscopic Characterization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Thin Films. *Surface Science*, 250, 59–70.

Надійшла 22.10.2024

V.O. Shcheretskyi, PhD (Engin.), Senior researcher; e-mail: rnmptima@ukr.net;
<https://orcid.org/0000-0002-8561-4444>

Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

THE UTILIZATION FEATURES OF NANOSCALE PARTICLES AS ADDITIONS FOR STRUCTURE MODIFICATION OF METALLIC ALLOYS

The paper contains a retrospective review of the influence of various submicro- and nano-scale particles of different natures on melts, nucleation processes (nucleation of crystalline phases), and structure formation of castings during their cooling and crystallization. The review focuses on the distribution of micro- and nano-sized particles in melts, their wetting and modifying ability. The mechanisms of influence of micro- and nano-sized particles on the processes of formation of crystallization centers and subsequent growth of crystals during solidification of metal melts are considered. The contribution of surface forces and electrical contact interaction on the possibility of interphase interaction and the formation of substrates for heterogeneous crystallization was evaluated. A number of non-metallic particles are considered, which are widely used as additives for the production of discretely reinforced composite materials based on aluminum alloys (among them are TiO_2 , SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC , etc.). The review shows that a significant role in the considered processes contributes such factors as the state of the surface of nanosized particles, their morphology, and electrical contact interaction which is related to the charge density on the surface of conductor particles, it makes a significant contribution to the reduction of interphase boundary surface energy. For dielectric substrates, the magnitude of the electrical contact interaction in common is relatively low, but this changes radically when the half-thickness (radius) of the particle is reduced to less than the Debye radius, this significantly increases the impact of the electrostatic component on the surface energy balance and leads to a decrease in the size of the critical nucleus. Thus, the influence of non-metallic particles on the nucleation and growth of crystallization nuclei in metal melts should be evaluated considering their parameters in complex, including the electrical contact interaction with the metallic melt.

Keywords: Aluminum alloys, non-metallic particles, crystallization, nuclei of crystallization, modification, electrical contact interaction.

До уваги авторів

У зв'язку з переходом журналу «Процеси лиття» на новітню платформу Open Journal Systems та відповідним оновленням сайту журналу прохання при подачі статей користуватися сайтом <https://plit-periodical.org.ua/>

Після реєстрації в системі вам буде запропоновано покрокову процедуру завантаження статті за стандартами міжнародних журналів.

Для спілкування з редакцією та подання статей у перехідний період користуйтеся тільки **plit.periodical@gmail.com**

Редакція журналу «Процеси лиття»