

Особливості первинної кристалізації і хімічної неоднорідності сплаву АК7, підданого електрогідроімпульсній обробці в рідкому стані

В. М. Цуркін, кандидат фізико-математичних наук

Kyung-Hyun Kim*, Ph. D.

А. В. Сінчук, кандидат технічних наук

Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України, Миколаїв

*Корейський інститут матеріалознавства, Чангвон

Методами «стоп-гартування» та мікрорентгеноспектрального аналізу досліджено структуру зразків та хімічний склад зерен, що утворюються під час твердіння сплаву АК7, який попередньо був підданий електрогідроімпульсній обробці в рідкому стані. Визначено особливості кристалізаційного процесу (скорочення часового і розширення температурного інтервалу твердіння, утворення метастабільної структури, зменшення розчинності і ліквідації легуючих елементів в алюмінієвій матриці), які пояснюються позитивним впливом обробки на підвищення хімічної однорідності розплаву.

Експериментальний досвід і розвиток наукових поглядів на структуру розплавів [1 – 2] однозначно свідчать про те, що промислові металеві розплави є мікроструктурованими. Після розплавлення компонентів шихти для встановлення однорідності на мікрорівні в таких розплавах потрібен більш тривалий час в порівнянні з часом, передбаченим технологією виплавки. Ступінь завершеності цього процесу на момент кристалізації може бути різним. Хід зміни структури ближнього порядку розплаву в часі відображається, відповідно, на його властивостях, а в разі кристалізації з різних станів – і на властивостях твердого металу. Помітно, що в останні роки з'являється все більше робіт з кристалізації розплавів [3 – 4], де в процесах масопереносу і формування кристалів, що відбуваються під час фазового переходу, поряд з дифузією окремих атомів враховується рух мікрогрупувань в розплаві.

Також відомо, що ступінь мікронеоднорідності розплавів можна змінювати шляхом переплавних і позапічних методів обробки, які можуть позитивно впливати на стабілізацію структури металевої рідини, на рівномірність розподілу легуючих елементів та наближення її локального порядку до стану розчину [5]. До цих методів належить і електрогідроімпульсна обробка (ЕГІО), яку можна розглядати як спосіб впливу на структуру ближнього порядку розплаву. Зокрема, в роботі [6] на основі високотемпературних дифрактометричних досліджень структури розплаву зроблено висновок про перехід обробленого розплаву в більш однорідний стан з точки зору розташування атомів легуючих компонентів і більш розупорядкований – з точки зору розподілу атомів розчинника, а в роботах [7, 8] вимірами періоду ґратки твердого розчину доводиться підвищення хімічної однорідності сплавів після ЕГІО.

Плавлення і кристалізація

Метою цієї роботи є визначення впливу ЕГЮ розплаву на формування фаз та розподіл хімічних елементів під час наступної кристалізації мікрорентгеноспектральним аналізом зразків, отриманих «стоп-гартуванням» з рідкого і твердо-рідкого стану. Поєднання цих двох методів – «стоп-гартування» і мікрорентгеноспектрального аналізу дозволяє більш точно дослідити кінетику фазового перетворення, процес утворення і росту первинних кристалів та їх хімічний склад. Об'єктом досліджень обрано двокомпонентний сплав АК7. Присутні в ньому домішкові хімічні елементи є типовими й для цілої низки більш складних силумінів.

Розплавлення чушкового сплаву здійснювали в графітових тиглях ємністю 1,3 кг при температурі $T = 750^{\circ}\text{C}$. Після вилучення з печі в цих же тиглях, встановлених на теплоізоляційну підставку, проводили ЕГЮ розплаву протягом 1 хвилини за незмінної енергії одиничного імпульсу 1,25 кДж і двох частот проходження імпульсів: 2 Гц і 6 Гц. Потім, щоб мінімізувати тепловідбір з поверхні і створити умови рівномірного об'ємного твердіння, тигель накривали зверху теплоізоляційним покриттям, через отвір в тигель подавали термопару ХА і за допомогою височастотного вимірювального комплексу з фіксацією даних на персональний комп'ютер проводили запис кривої охолодження розплаву. За певної температури з розплаву відбирали проби методом всмоктування в кварцеві трубки діаметром 3 мм з подальшим гартуванням у воді таким чином, щоб досліджуваний температурний інтервал охоплював рідкий й твердорідкий стани (табл. 1). Орієнтовна швидкість охолодження гартованих зразків – $200^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Таблиця 1

Умови отримання зразків

T, °C	Номер зразка		
	без ЕГЮ (контрольний)	2 Гц	6 Гц
620	1.1	1.2	1.3
605	2.1	2.2	2.3
590	3.1	3.2	3.3
580	4.1	4.2	4.3

Аналіз наведених на рис. 1 термограм дозволяє вважати, що метал без обробки (контрольний) кристалізується з невеликим переохолодженням (від 1 до 2 градусів) відносно ліквідусу. Оброблений сплав починає кристалізуватися за часом приблизно на 25 с пізніше, але без рекалесценції і стояння ліквідусу. Крім того, після ЕГЮ має місце розширення температурного інтервалу кристалізації за рахунок зниження температури евтектичного перетворення приблизно на 5 градусів і, навпаки, скорочення тривалості твердіння.

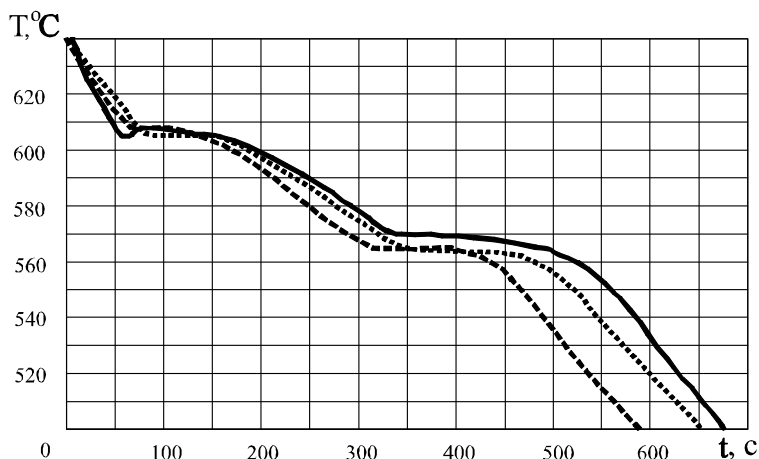


Рис. 1. Криві охолодження розплаву в тиглі. — без обробки, - - - 2 Гц, 6 Гц.

Характер наведених кривих вказує на нерівноважний характер кристалізації обробленого сплаву, коли досягається евтектична температура, а рідина виявляється ще досить пересиченою алюмінієм і евтектичне перетворення не відбувається. З подальшим зниженням температури кристалізаційний процес триває з виділенням первинних кристалів з рідини аж до точки утворення квазіевтектики.

Розглянемо більш детально структури загартованих зразків (рис. 2), що відповідають стану розплаву в різні періоди кристалізації.

Температури відбору проб для "стоп-гартування": 620 °С – область рідкого металу; 605 °С – область ліквідусу; 590 °С і 580 °С – твердо-рідкий стан. Можна бачити, що як контрольні, так і дослідні зразки, гартовані з рідини (1.1, 1.2, 1.3), мають дисперсну дендритну будову. Це свідчить про відсутність кристалізаційного процесу в тиглі, а також про те, що в трубку всмоктувалася металева рідина, де і відбувалося її твердіння. За температури ліквідусу 605 °С в тиглі з контрольним металом з'являються перші включення α -фази, які в подальшому збільшуються в розмірах, а з рідини виділяються нові кристали. За температури 580 °С виділення нових кристалів з рідини практично не спостерігається, наростання твердої фази, мабуть, відбувається за рахунок укрупнення кристалів, які раніше випали, оскільки структура гартованого зразка містить великі кристали α -фази, що потрапили в трубку з тигля, і квазіевтектику, закристалізовану в трубці зі всмоктаної залишкової рідини.

Підданий ЕПО метал у точці ліквідусу, мабуть, ще залишається повністю рідким, тому що виділення первинних кристалів фіксується за більш низьких температур. При 580 °С на відміну від контрольного металу процес кристалоутворення триває. Спостерігається також більш тонкокодиференційована будова квазіевтектики.

Спостережуване «запізнювання» кристалізаційного процесу по відношенню до зміни температури для обробленого сплаву цілком логічне, якщо прийняти, що металеві рідини насправді не є ідеальними розчинами, а мають кластерне впорядкування, успадковане від компонентів шихти. У випадку, якщо ці кластери беруть участь у формуванні кристалів, кристалізаційний процес полегшений. Якщо рідина неупорядкована, то для появи в ній сталого зародка твердої фази необхідно мати флуктуацію хімічного складу і дифузійне перенесення атомів, відповідальне за зростання кристалів. Після ЕПО, як і в результаті будь-яких інших силових впливів на розплав, присутні в ньому мікрогрупування можуть зменшуватися в розмірах, частково зникати і не брати участі в масопереносі. Таким чином, структурне розупорядкування розплаву буде визначати інший хід кристалізаційного процесу.

Далі проаналізуємо хімічний склад кристалів, утворених на різних стадіях кристалізації.

Класична теорія кристалізації припускає, що в умовах термодинамічної рівноваги хімічний склад кристалів, які раніше випали, і таких, що утворюються за даної температури, однаковий, оскільки одночасно з виділенням кристалів відбувається дифузійне вирівнювання складу рідкої фази і насичення кристалів, які раніше випали, до концентрації, яка визначається точками солідусу. За нерівноважної швидкісної кристалізації, коли швидкість дифузії в рідині, а, тим паче, у твердій фазі, уповільнюється, насичення кристалів, які раніше випали, не встигає пройти і утворюються кристали змінної концентрації, а середній вміст в них елементів повинен бути меншим, аніж передбачено рівноважним солідусом.

Мікрорентгеноспектральний аналіз зразків проводили за допомогою мікроаналізатора РЕММА-102-02. Визначено наступний вміст хімічних елементів у зразках: 6,38 % Si, 0,40 % Mg, 0,12 % Mn, 0,54 % Fe, 0,60 % Cu. Аналізуючи дані, наведені на рис. 3, можна бачити, яка частина з елементів, що містяться в сплаві в найбільших кількостях (кремній, залізо, мідь), знаходиться в кристалах α -фази. Наприклад, кількість кремнію і заліза, зафіксована швидкісним «стоп-гартуванням»

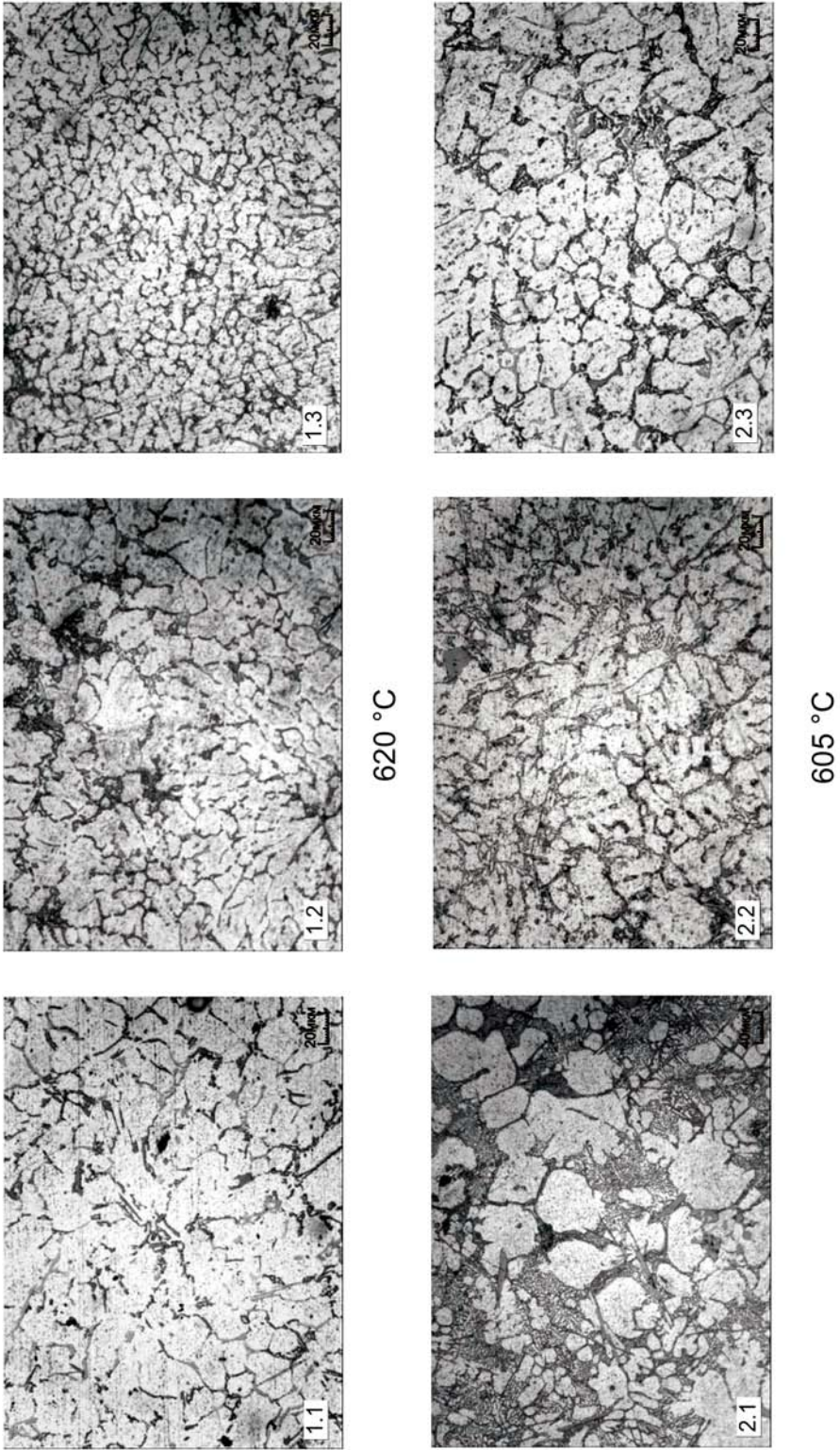
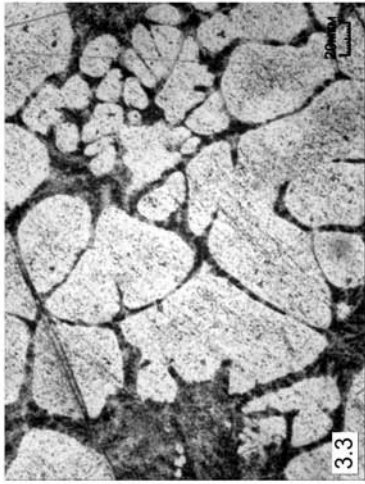
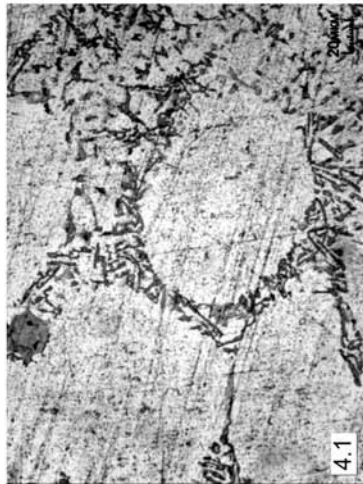


Рис. 2. Структура гартованих зразків. Позиції 1, 2, 3 відповідають контрольному зразку і зразкам з частотою проходження імпульсів 2 та 6 Гц, відповідно.



590 °C



580 °C

Рис. 2. Структура гартованих зразків. Позиції 1, 2, 3 відповідають контрольному зразку і зразкам з частотою проходження імпульсів 2 та 6 Гц, відповідно.

Плавлення і кристалізація

в розчині, істотно перевищує граничну розчинність цих елементів в твердому алюмінії при евтектичній температурі. Характерно, що чим вища температура відбору проб, тим більше алюмінієвий розчин виявляється пересиченим легуючими елементами. Разом з тим простежується помітне зменшення розчинності кремнію в алюмінієвій матриці і, навпаки, незначне збільшення розчинності заліза, яке відбувається після ЕГЮ розплаву. Тенденції в зміні розчинності міді, вміст якої в кристалах коливається в незначних межах, чітко не виявляються.

Безумовно, пояснення закономірностей зміни концентрації хімічних елементів в утворених при різних температурах кристалах вимагає врахування безлічі чинників, у тому числі і взаємного впливу елементів на розчинність. Але причина зменшення вмісту в твердому розчині основного легуючого елемента – кремнію – знову-таки може бути пов'язана з частковим руйнуванням кластерів внаслідок ЕГЮ, більш рівномірним розподілом атомів кремнію в розплав і насиченням утворюваних кристалів переважно шляхом атомарної дифузії. Додатковим свідченням реалізації такого механізму є результати сканування центральних і периферійних ділянок зерен α -фази (табл. 2), які виявляють зменшення ліквідації кремнію в обробленому сплаві.

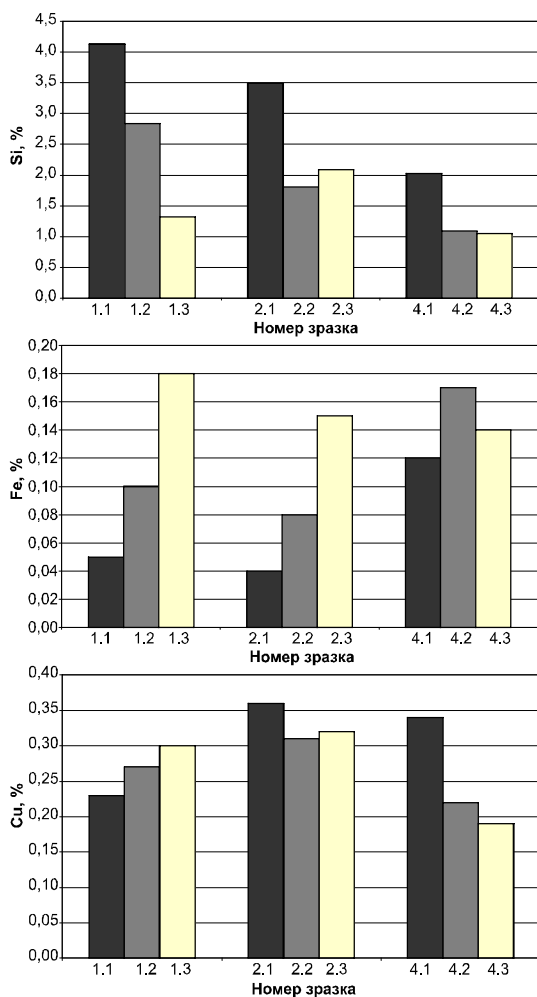


Рис. 3. Вміст хімічних елементів в кристалах α -фази. ■ – без ЕГЮ, ■ – 2 Гц; ■ – 6 Гц.

Таблиця 2

Співвідношення концентрації кремнію в периферійних ділянках і в центрі зерна (K_{Si})

Номер зразка	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	4.1	4.2	4.3
K_{Si}	3,92	2,52	2,24	3,66	1,50	1,75	1,96	1,53	1,00

Таким чином, процес кристалізації алюмінієвого розплаву, підданого ЕГЮ, у порівнянні з необробленим розплавом характеризується скороченням часового інтервалу твердіння, переохолодженням рідкої фази нижче температури рівноважного евтектичного перетворення, утворенням менш насичених легуючими елементами первинних кристалів α -фази і тонкодіференційованої евтектики. На відміну від нерівноважної кристалізації, що протікає за умови швидкісного охолодження, де перераховані особливості також мають місце, після ЕГЮ формується більш однорідний за розподілом легуючих елементів в зерні стан сплаву, що може позитивно впливати на процес подальшої гомогенізуючої термообробки.

Література

1. Баум Б. А., Тягунов Г. В., Барышев Е. Е. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов. // *Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов*. – М.: Академкнига, 2002. – С. 214 – 228.
2. Скребцов А. М. Кинетика разупорядочения кластеров при нагреве и выдержке металлического расплава. // *Процессы литья*. – 2002. – № 4. – С. 8 – 14.
3. Ильинский А. Г., Бровко А. П., Слюсаренко С. И. О природе атомных микрообразований в расплавах и их роли в процессах кристаллизации. // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2001. – 23, № 9. – С. 1279 – 1288.
4. Петров С. С., Пригунова А. Г., Ключник Д. М. Кінетика формування фаз при кристалізації розплавів. // *Металознавство та обробка металів*. – 2007. – № 1. – С. 12 – 18.
5. Ефимов В. А. Влияние внешних воздействий на кристаллическую структуру литья. // *Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя*. – Киев: Наукова думка, 1998. – С.155 – 157.
6. Базин Ю. А., Бутаков Б. И., Тишкин А. П. Влияние электрогидроимпульсной обработки на структуру ближнего порядка расплава многокомпонентного сплава на основе алюминия. // *Расплавы*. – 1992. – № 3. – С. 89 – 91.
7. Цуркін В. М., Волков Г. В., Сінчук А. В. Вплив електрогідроімпульсної обробки розплаву на елементи різних структурних рівнів в металі. // *Металознавство та обробка металів*. – 2004. – № 4. – С. 37 – 43.
8. Цуркін В. М., Сінчук А. В., Волков Г. В. Вплив електрогідроімпульсної обробки розплаву на структуру металів. // *Металознавство та обробка металів*. – 2008. – № 1. – С. 20 – 25.

Одержано 08.02.11

В. М. Цуркин, Kyung-Hyun Kim, А. В. Синчук

Особенности первичной кристаллизации и химической неоднородности сплава АК7, подвергнутого электрогидроимпульсной обработке в жидком состоянии

Резюме

Методами “стоп-закалки” и микрорентгеноспектрального анализа исследована структура образцов и химический состав зерен, образующихся во время затвердевания сплава АК7, который был предварительно подвергнут гидроимпульсной обработке в жидком состоянии. Установлены особенности кристаллизационного процесса (сокращение временного и расширение температурного интервала затвердевания, образование метастабильной структуры, уменьшение растворимости и ликвации легирующих элементов в алюминиевой матрице), которые объясняются положительным влиянием обработки на увеличение химической однородности расплава.

V. M. Tsurkin, Kyung-Hyun Kim, A. V. Sinchuk

Features of primary crystallization and chemical heterogeneity of AK7 alloy exposed to electrohydropulse processing in liquid state

Summary

The structure and chemical composition of grains formed during solidification of AK7 alloy, which previously had been exposed to electrohydropulse processing in a liquid state, by means of the “stop-quenching” method and microanalysis of samples are studied. The features of crystallization process (reducing the time and extending the curing temperature range, the formation of metastable structures, reducing the solubility and segregation of alloying elements in aluminum matrix), which explains the positive impact of treatment on improving the chemical homogeneity of the melt, are determined.