

S. Ye. Kondratyuk, E. N. Stoianova, Z. V. Parchomchuk

Structure formation of cast steels using granular components of the charge

Summary

By the example of steel 45Л and У7Л the possibility of purposeful increase of dispersion of the cast structure by introducing additives into the melt of metal granular rapidly crystallized of a similar chemical composition. It is also shown the feasibility of using steel as the granular core of charge in the manufacture of metal castings.

УДК 669.715:532.78

*Вплив структурного стану алюмінієвих розплавів в передкристалізаційній температурній області на процеси їх тверднення (огляд)*

Г. П. Борисов, доктор технічних наук, чл.-кор. НАН України  
В. М. Дука

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

*В роботі з позицій квазікристалічної моделі структури розплавів розглянуті питання еволюції структурного стану алюмінієвих розплавів в передкристалізаційній температурній області та їх взаємозв'язок з процесом тверднення. Показано, що існує послідовний перехід квазідвофазних сплавів зі зниженням температури від одного структурного стану до іншого, що закономірно впливає на процеси наступного зародкоутворення та росту кристалів.*

Результати досліджень закономірностей процесів фазового перетворення металів та сплавів з рідкого в твердий стан переконливо свідчать про те, що кінцева структура виливків залежить не тільки від чинників теплосилового впливу на металеву систему в інтервалі кристалізації, а й в значній мірі від вихідного структурного стану розплаву та кінетики його перетворень при наближенні до температур передкристалізаційної області. Саме з будовою розплаву пов'язують інтенсивність розвитку такого вирішального фактора структуроутворення литих матеріалів як швидкість утворення критичних зародків кристалізації.

Значний інтерес викликає аналіз існуючих точок зору, щодо будови та властивостей алюмінієвих сплавів саме поблизу температур початку кристалізації. В цьому плані ефективним показником динаміки розвитку

структурних перетворень металевої системи, що охолоджується, можуть стати дані про характер зміни такої структурночутливої характеристики металевої системи як ефективна в'язкість в передкристалізаційній і твердорідкій областях сплавів. Вагомість цих даних полягає в тому, що вони можуть в певній мірі слугувати науковою підставою для розкриття й аналізу основних рушійних причин поступової структурної еволюції металевої системи, від повністю розупорядкованого стану до структурованого стану, починаючи з передкристалізаційної квазидвофазної області та у двофазному рідко-твердому стані в інтервалі температур кристалізації.

В плані пошуку взаємозв'язку процесів, які відбуваються в металевій системі підчас переходу з рідкого в твердий стан (чи навпаки, з твердого в рідкий), в роботах [1, 2] запропонована гіпотеза про існування спадкоємного взаємозв'язку будови й властивостей областей – двофазного й передкристалізаційного (квазидвофазного) станів. З такого припущення постає, що вказані фазові переходи не є спонтанним явищем, а металева система заздалегідь готується до їх протікання. Як певне підтвердження цього припущення у роботі [2] виконано порівняльний аналіз характеру температурних залежностей ефективної в'язкості у вказаних областях еволюції будови алюмінієво-кремнієвої системи.

На основі аналізу динаміки зміни ефективної в'язкості показано, що як в області двофазного стану сплавів [1], так і у передкристалізаційній квазидвофазній температурній області [2] будова металевої системи поступово переходить від суспензії до перехідної структури типу макроголя і завершується створенням каркасу структурних елементів на основі первинних кристалів або квазікристалічних кластерних утворень. Ці роботи вперше показали подібність будови таких значущих для кінцевих структури і властивостей литого металу етапів, як двофазна область температур кристалізації (ліквідус-солідус) та передкристалізаційна квазидвофазна область в інтервалі температур від умовної критичної температури повністю розупорядкованого структурного стану перегрітого розплаву до температури початку кристалізації (ліквідуса).

Слід зазначити, що запропонована модель подібності перетворень в рідкому та рідкотвердому станах, хоча й не розглядає питань фізики організації й реорганізації квазікристалічних структур, дозволяє, як мінімум, представити схему еволюції будови металевої системи, а як максимум, використати її для прогнозу ефективності теплосилової обробки сплавів в класифікованих температурних структурних областях. На погляд автора запропонованої концепції [2] ефект від такої обробки буде найбільш помітним в міру зняття перегріву й наближенню до температури ліквідус  $T_L + (5 - 10 \text{ }^\circ\text{C})$  в областях квазімакрогелю й квазікаркасу, які характеризуються формуванням найбільш міцних кластерних утворень та підвищенням взаємозв'язку між ними. Відомим прикладом такої теплосилової обробки є перемішування розплаву ще до початку кристалізації [3], що приводить до формування недендритної структури первинних кристалів та було першопрчиною створення технологій рео- та тиксолиття.

Обґрунтованість виокремлення температурних зон квазісуспензії, квазімакрогелю і квазікаркаса структурних утворень в передкристалізаційній

температурній області узгоджується з сучасними уявленнями про самоорганізацію структури розплаву в процесі його охолодження в зазначеному вище діапазоні температур.

Так, до переваг даної моделі потрібно віднести узгодженість запропонованої схеми [1] перетворень в рідкому стані перед початком кристалізації принципу стабільності речовини згідно ієрархічної макротермодинаміки [4]: утворенню найбільш термодинамічно стабільних структур вищого ієрархічного рівня ( $j$ ), наприклад, стійких зародків кристалів, передуює процес поступового зростання ієрархічного рівня стабільності структури рідких сплавів шляхом використання в якості «будівельного» матеріалу сформованих на попередньому етапі охолодження розплаву менш термодинамічно стабільних структур нижчого ієрархічного рівня, наприклад, квазікристалічних утворень ( $j-1$ ) різного ступеня організації.

Також на правомірність підходу відокремлення в передкристалізаційних областях металевої рідини різних упорядкованих ієрархічних зон вказує теорема Рамсея. Згідно останньої [5], будь-яка достатньо велика множина  $N_n > R(N, n)$  чисел, точок чи об'єктів, де  $R(N, n)$  – числа Рамсея, містить високоупорядковані підсистеми з  $N_n < R(N, a)$  елементів. У випадку передкристалізаційного стану рідини такими об'єктами можуть бути кластерні утворення атомів на нанорівні та елементи структури макрогелю та квазікаркасу кластерів на мікро- чи макрорівні. Процесам самоорганізації в конденсованих середовищах, внаслідок дальньої дії міжатомних сил, характерна значна залежність енергії елементу об'єму матеріалу від взаємного розташування атомів, причому різниця енергій різних локальних конфігурацій виявляється більш значущою у порівнянні з тепловою енергією атомів. Міжатомні кореляції дальньої дії обумовлюють існування локального порядку в межах радіуса кореляції  $R_k$ . В цих межах локальні атомні конфігурації мають досить певну симетрію [5].

Таким чином, шляхом впливу на дисипативні процеси структурних перетворень кластерних угруповань можливі кардинальні зміни кінетики нерівноважного фазового перетворення розплав – тверда фаза, зокрема зменшення критичного радіусу зародків та збільшення швидкості зародкоутворення. Оскільки при переході системи в дисипативний стан теплообмін контролюється зовнішнім навколишнім середовищем [6], вплив швидкості охолодження розплаву в передкристалізаційній області, як і подальше його переохолодження, також можна розглядати в контексті самоорганізаційних процесів дисипативного стану відкритої металевої системи.

Виникнення переохолодження перед початком кристалізації чи перед будь-якою іншою з наступних стадій процесу свідчить про нерівноважність переходу сплаву з рідкого в твердий стан. Процес стає настільки складним, що його повна фізично обґрунтована модель поки що не розроблена та відповідний опис відсутній [7]. Відомо, що в спеціальних експериментах досягнуто дуже велике початкове переохолодження – до 0,4 від абсолютної температури плавлення в чистих металах чи від температури ліквідусу у сплавах. Також відмічено, що якщо початкове переохолодження не досягає деякого критичного значення, структура, що утворюється, має дендритний характер з

чіткою неоднорідністю складу, що виявляється у гілках дендритів та проміжках між ними. Якщо ж переохолодження стає вищим певного значення, сплав набуває однорідну за складом та будовою структуру, що складається з дуже дрібних зерен [8, 9].

Відомо, що промислові алюмінієві сплави не схильні до великого переохолодження при кристалізації. Для активації часток, що безумовно присутні в Al – Si сплавах, для зародкоутворення необхідно 3 – 4 °C переохолодження, а за умов присутності часток подібно бориду титану, достатнім стає 0,1 – 0,2 °C [10].

Проте значний перегрів рідкого металевого сплаву може призвести до росту переохолодження на фронті кристалізації, і як наслідок, до суттєвого модифікування структури литого металу, навіть при відносно невеликих промислових швидкостях охолодження (10 K/c) [11].

Механізм впливу швидкості охолодження (та переохолодження) може бути також розглянутий в контексті збільшення або зменшення асоціацій кластерних структур. При цьому слід враховувати, що при підвищених швидкостях охолодження розплаву можлива фіксація надлишкової концентрації вакансій, що буде сприяти підвищенню коефіцієнта дифузії в рідкій фазі при кристалізації [12]. Такий вплив на стадію структуроутворення, що передує фазовому переходу, може забезпечити формування зародків з підвищеною енергією на межі розділу розплав-кристал та зменшеним критичним радіусом, шляхом перетворень присутніх у розплаві нестійких кластерних утворень. Також в переохолодженій рідині з підвищеною кількістю асоціацій кластерів ріст зародків може відбуватись не тільки шляхом приєднання до кристалу окремих атомів, а й цілих їх груп (кластерів). Це може збільшити атомну шорсткість на межі розділу розплав – кристал та підвищити радіус відносно стійкого сферичного кристалу на початкових етапах кристалізації за рахунок підвищення рівноважної температури плавлення (кристалізації) та кінетиці поверхневих явищ на межі розділу кристал – розплав.

Прийнято вважати, що збільшення ступеня переохолодження сприяє зародкоутворенню в розплавах металів. При цьому згідно [13], кількість та величина кристалітів буде залежати від інтенсивності відведення тепла саме на початковому етапі кристалізації, від початку метастабільного стану до досягнення максимального внутрішнього підігріву (рекалесценції) розплаву за рахунок прихованого тепловиділення від зростаючих кристалів.

Певним підтвердженням цієї точки зору можна вважати результати безпосереднього спостереження процесу зародкоутворення та росту кристалів в сплавах Al – Ti – B [14], які свідчать про те, що процес зародкоутворення обмежений початковою стадією твердіння і повністю завершується при об'ємі твердої фази близько 20 % від всього об'єму. На думку авторів роботи [14], це свідчить про збільшення енергетичного бар'єру для зародкоутворення після досягнення даного об'єму твердої фази, що в свою чергу пов'язано з локальним збільшенням температури за рахунок виділення прихованої теплоти кристалізації. З аналізу наведених в роботі залежностей кількості кристалів від часу твердіння виходить, що підвищення швидкості охолодження (від

0,017 до 0,17 °C/c) сприяє збільшенню кількості зародків в 1,3 – 2,3 рази в залежності від типу сплаву. Автори пояснюють таке збільшення зростанням переохолодження, однак вказують на той факт, що останнє не призводить до подовження в часі процесу зародкоутворення.

Роботами ФТІМС НАН України також показано [15], що стадія швидкого охолодження на початку фазового перетворення (зародження кристалів) є необхідною умовою для формування недендритної структури, а відомо, що недендритну кристалізацію в першу чергу пов'язують з множинним зародкоутворенням [16]. Підтвердженням ефективності теплосилового впливу на кристалізацію алюмінієвих сплавів саме в передкристалізаційній області температур можуть бути результати отримані внаслідок роторної обробки розплаву [17], яка, на наш погляд, впливає саме як інструмент додаткового переохолодження розплаву та регулятор розповсюдження зародків в об'ємі розплаву.

Важлива роль структурного стану розплаву у передкристалізаційній температурній області в управлінні процесами формування литих виробів підтверджується також і в ряді нових напрямків досліджень.

Так, науково обґрунтована ефективність управління процесами структуроутворення литих матеріалів шляхом регульованої ізотермічної обробки розплавів починаючи з передкристалізаційної температурної області дозволили авторам [18] розробити нові процеси двостадійної кристалізації. Показано, що на першій стадії ізотермічної обробки розплаву утворюється і накопичується певна кількість зародків здатних до послідовного росту перших первинних кристалів, а на другій стадії швидкісного охолодження ріст первинних кристалів зупиняється і реалізується процес кристалізації залишкової рідкої фази з утворенням дисперсних вторинних кристалів.

Таким чином, аналіз відомих науково-технічних публікацій та результатів власних спостережень свідчать про винятково важливу роль в управлінні процесами формування структури та властивостей майбутнього вилівка зростання рівня стабільності структурного стану розплаву ще у передкристалізаційній квазідвофазній температурній області.

Показано, що алюмінієві розплави під час охолодження від температури повністю розупорядкованого стану до температури ліквідус як мінімум тричі поступово змінюють свій структурний стан від квазісуспензії до квазімакрогелю та квазікаркасу за рахунок послідовної перебудови структурних елементів розплаву. Зовнішнє втручання в динаміку процесів ієрархічної перебудови в передкристалізаційному стані безумовно буде впливати на подальше фазове перетворення, оскільки стосується енергетичного та концентраційного стану розплаву при його трансформації у структуру первинних кристалів. І в цьому аспекті охолодження та переохолодження займають ключові позиції, що в значній мірі визначають кількість та динаміку зростання зародків шляхом перебудови з квазікристалічних структурних утворень розплаву.

Література

1. Борисов Г.П. Давление в управлении литейными процессами. – Киев: Наук. думка, 1988. – 272 с.
2. Борисов Г.П. Наследственность теплосилового воздействия на расплав в области квазидвухфазного состояния // Литейн. пр-во. – 1991. – № 4. – С. 6 – 8.
3. Spencer D.B., Mehrabian R., Flemings M.C. // Metallurgical Transactions. – 1972. – 3. – P. 1925 – 1932.
4. Гладышев Г.П. Кинетическая термодинамика как физико-химическая основа получения материалов в условиях самосборки // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2006. – № 9 (615). – С. 10 – 11.
5. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Самойленко З.А. Самоорганизация структуры в материалах различной природы. – Киев: Академперіодика, 2002. – С. 17.
6. Иванова В.С. Междисциплинарный анализ диссипативного состояния физико-химических систем при их эволюции // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2006. – № 9 (615). – С. 13.
7. Пикунов М.В., Пилецкая Е.Г. Количественное описание неравновесной кристаллизации двойных сплавов с учетом начального переохлаждения // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2004. – № 2. – С. 46.
8. Flemings M.C., Shiohara Y. // Mater. Sci. Eng. – 1984. – 65. – P. 157.
9. Каменецкая Д.С., Ширяев В.М. Свойства Fe + 75 % Ni сплава, закристаллизовавшегося после различного переохлаждения // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1990. – 2. – № 8. – С. 14.
10. Lennart Backerud, Guocai Chai, Jarmo Tamminen. Solidification Characteristics of aluminum alloys (Foundry Alloys. Vol. 2). – Stockholm: Afs/skanaluminium, 1990. – P. 13 – 15.
11. Чикова О.А. О структурных переходах в жидких металлах и сплавах. // Расплавы. – 2009. – № 1. – С. 18 – 30.
12. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 183 с.
13. Баландин Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок. – М.: Машиностроение, 1965. – 255 с.
14. Iqbal N., Van Dijk N.H., Offerman S.E. Real-time observation of grain nucleation and growth during solidification of aluminium alloys // Acta Materialia. – 2005. – 53. – P. 2877 – 2878.
15. Дука В.М. Борисов А.Г. Вплив зміни умов охолодження в інтервалі кристалізації на структуру сплаву АК7ч // Металознавство та обробка металів. – 2011. – № 1. – С. 20 – 24.
16. Эскин Г.И. Ультразвуковые методы формирования предельно измельченной недендритной структуры в слитках и отливках из алюминиевых сплавов // 1-я Международная конференция и выставка «Литье алюминия». – Москва, 27 – 29 марта, 2007 г.
17. Головаченко В.П., Борисов Г.П., Дука В.М. Эффективный способ литья под давлением частично затвердевших алюминиевых сплавов // Процессы литья. – 2011. – № 4. – С. 3 – 7.
18. Кондратюк С.Є., Тарасенко В.Ю., Стоянова О.М. Структуроутворення за умов ізотермічної обробки в інтервалі температур твердо-рідкого стану // Металознавство та обробка металів. – 2006. – № 2. – С. 3 – 7.

Одержано 23.05.13

Г. П. Борисов, В. М. Дука

**Влияние структурного состояния алюминиевых расплавов в  
предкристаллизационной температурной области на процессы их  
затвердевания (обзор)**

**Резюме**

В работе с позиций квазикристаллической модели структуры расплавов рассмотрены вопросы эволюции структурного состояния алюминиевых расплавов в предкристаллизационной температурной области и их взаимосвязь с процессом затвердевания. Показано, что с понижением температуры существует последовательный переход квазидвухфазных сплавов из одного структурного состояния в другое, что закономерно влияет на процессы последующего зародышеобразования и роста кристаллов.

G. P. Borisov, V. M. Duka

**Influence of structural condition of aluminium melts in precrystallizing  
temperature area on processes of their solidification**

**Summary**

In the work from the positions of quasi-crystal melt structure model evolution of a structural condition of aluminium melts in precrystallizing temperature area and its interrelation with process of solidification are studied. It is shown, that there is a consecutive transition of quasi-two-phase alloys with decreasing temperature from one structural condition to another, and it naturally influences to the processes of the subsequent nucleation and growth of crystals.

УДК 621.74.047:62-412:594.1

*Вплив вібрації на формування  
безперервнолитої алюмінігової заготовки*

А. С. Нурадіннов, доктор технічних наук  
А. С. Ельдарханов\*, доктор технічних наук  
О. В. Ноговіцин, доктор технічних наук  
Є. Д. Таранов, кандидат технічних наук

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ  
\*Науковий центр «Новітні матеріали та технології», Москва

*На модельному матеріалі (камфен з трицикленом) досліджено вплив вібрації на формування безперервнолитої заготовки. Встановлено, що під впливом вібрації відбувається інтенсифікація гідродинамічних і теплообмінних процесів як у кристалізаторі, так і в зоні вторинного охолодження. Показано взаємозв'язок зазначених процесів з формуванням первинної структури заготовок.*

**Н**айважливішим завданням сучасної технології лиття металів з використанням машин безперервного лиття заготовок (МБЛЗ) є