

PACS numbers: 64.70.dg, 68.70.+w, 81.10.Aj, 81.10.Fq, 81.30.Fb, 83.60.-a

Исследование влияния перемешивания расплава на формирование макро- и микроструктур

А. Г. Борисов

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 34/1,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В работе выполнено исследование процессов структурообразования при кристаллизации сплава АК7ч под воздействием перемешивания. Эксперименты выполнялись в двух режимах — при охлаждении образцов в пробницах на воздухе и воде. Скорости охлаждения от заполнения пробницы до достижения температуры ликвидуса были соответственно $4,1^{\circ}\text{C}/\text{с}$ и $40,7^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Максимально возможная длительность перемешивания до схватывания каркаса составляла 55 с и 6 с. Установлено, что в обоих случаях имело место уменьшение размера макрозерна с увеличением времени перемешивания. В то же время поведение внутризёрной морфологии существенно отличалось. При охлаждении на воздухе классическая дендритная морфология, формирующаяся без перемешивания, сменялась недендритной розеточной, в то время как при охлаждении в воде структура оставалась дендритной во всём исследовавшемся интервале длительности перемешивания. По всей видимости, различия в поведении связаны с различием в скорости роста кристаллов.

Виконано дослідження процесів структуроутворення при кристалізації сплаву АК7ч під впливом перемішування. Експерименти здійснювалися в двох режимах — при охолодженні зразків у пробницях у повітрі та у воді. Швидкості охолодження від заповнення пробниці до досягнення температури ліквідусу становили відповідно $4,1^{\circ}\text{C}/\text{с}$ та $40,7^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Максимально можлива тривалість перемішування до тужавлення каркасу становила 55 с і 6 с. Встановлено, що в обох випадках мало місце зменшення розміру макрозерна зі збільшенням часу перемішування. У той же час поведінка внутрішньозернової морфології істотно відрізнялась. При охолодженні в повітрі класична дендритна морфологія, що формується без перемішування, замінювалась на недендритну розеткову, в той час як при охолодженні у воді структура залишалась дендритною в усьому інтервалі тривалості перемішування, що досліджувався. Складається враження, що відмінність в поведінці пов'язана з відмінністю у швидкості росту кристалів.

Processes of structure formation during crystallization of AK7ch alloy under stirring are studied. Experiments were carried out in two regimes—cooling of samples on air and in water. Cooling rates were 4.1°C/s and 40.7°C/s from filling of the probe to liquidus temperature, respectively. Maximum possible duration of stirring up to skeleton formation was 55 s and 6 s. As determined in both cases, there is reduction of grain size with increase of stirring time. At the same time, behaviour of internal grain morphology essentially differs. When cooling on air, classic dendrite morphology forming without stirring is replaced by non-dendrite rosette-like, while, when cooling in water, structure remains dendrite within the whole interval of stirring duration studied. It seems that difference in behaviour is caused by difference in crystal-growth rates.

Ключевые слова: макроструктура, микроструктура, дендрит, недендритная структура.

(Получено 20 мая 2013 г.; окончат. вариант — 25 сентября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Факт измельчения зерна при перемешивании расплава в процессе кристаллизации установлен достаточно давно. Авторитетные исследователи [1, 2] отмечают, что измельчающее воздействие перемешивания было выявлено еще Черновым, который предлагал усиливать перемещение жидкой фазы относительно фронта затвердевания стального слитка путем циклической смены направления вращения изложницы и использования вибрации. Он же заметил, что положительный эффект может быть достигнут при весьма незначительных перемещениях жидкости.

В работах [3–5] обращается внимание на роль перемещения расплава относительно фронта кристаллизации (вызванного тепловой конвекцией, седиментацией, турбулентными потоками в пристеночном слое, возникающими в процессе заполнения формы), в повышении количества эффективных зародышей кристаллизации в объеме отливки (что приводит как к измельчению зерна, так и к устранению столбчатой структуры). При этом даются рекомендации по усилению этой роли путем принудительного перемешивания, ультразвукового, вибрационного и электромагнитного воздействия. В то же время системного исследования влияния параметров перемешивания, например таких, как его длительность в различных условиях охлаждения, выполнено не было. Следует отметить, что этот вопрос — как зависит «измельчающая» эффективность перемешивания от условий охлаждения, является важным с практической точки зрения, поскольку для различных технологий литья они существенно отличаются.

Также представляется необходимым принимать во внимание тот

факт, что на свойства литых изделий оказывает влияние не только размер зерна, но и характеристики его микроструктуры (дендритный параметр) [6]. В литературе [7] имеются свидетельства о том, что под воздействием потока «кристаллы искривляются». Однако вопрос об изменении микроструктуры отдельного зерна с уменьшением его размера под влиянием потока практически не изучался, несмотря на тот факт, что промышленные и полупромышленные технологии с принудительным потоком в расплаве получили широкое распространение, в частности, для сплавов системы Al–Si [8].

Исходя из сказанного выше, в рамках настоящей работы на примере сплава АК7ч была поставлена задача исследования влияния длительности перемешивания на размер макрозерна при различных условиях охлаждения, а также изучить взаимосвязь формирующихся макро- и микроструктур.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты выполнены на сплаве АК7ч с содержанием кремния — 6,4–6,5%, железа — 0,9–1,1%, магния и меди — 0,2%, марганца — меньше 0,2%. Температура ликвидуса исследуемого сплава составляла 616°C, температура солидуса 577°C.

Расплав выдерживался в графито-шамотном тигле при температуре 720–740°C. Затвердевание расплава происходило в стандартной пробнице, предназначенной для термического анализа [9], выполненной из графита либо титана, в последнем случае пробница была окрашена литейной краской. Пробница представляет собой тонкостенный (толщина стенки порядка 1,5 мм) тигелек с полусферическим дном, масса заливаемого в него металла составляла в среднем 25–35 г. Высота пробницы — 55 мм, наружный диаметр — 23 мм. На высоте 35 мм от дна на боковой поверхности выполнено отверстие диаметром 10 мм, через которое происходила заливка пробницы расплавом путём погружения под зеркало металла в плавильном тигле.

После заполнения пробницы расплавом в неё опускалась термопара для контроля и записи температуры. Использовалась термопара марки ХА в двухканальной сололке диаметром 3 мм. Этой же термопарой осуществлялось перемешивание расплава в процессе охлаждения движением по окружности тигля со скоростью 1–2 с⁻¹, при этом запись температуры расплава продолжалась. Полученные данные обрабатывались с помощью графических редакторов MS Excel, Advanced Grapher и специального программного обеспечения «Анализатор сплавов ТермЭкс» на основе методики [10].

Для обеспечения различных скоростей охлаждения после заполнения пробница остывала либо на воздухе, либо погружалась в воду. К сожалению, при погружении графитовой пробницы в воду происходил сбой из-за частичного просачивания воды, поэтому для дальнейших

экспериментов в водной среде была использована титановая пробница. Скорости охлаждения (от заполнения пробницы до достижения температуры ликвидуса) составляли $4,1^{\circ}\text{C}/\text{с}$ на воздухе и $40,7^{\circ}\text{C}/\text{с}$ в воде.

Относительно осуществления перемешивания необходимо отметить, что если в случае охлаждения на воздухе изменение температуры расплава происходило достаточно медленно для того, чтобы стартовать в момент начала интенсивной кристаллизации (который определялся как момент начала рекалесценции), то при охлаждении в воде от момента погружения пробницы в воду до достижения ликвидуса температура падала всего за одну секунду. Поэтому уловить момент начала рекалесценции и соответственно начать перемешивание представлялось физически невозможным. Вследствие этого перемешивание начиналось практически сразу после погружения пробницы в воду.

Полученные образцы разрезались по вертикальной оси на две половины, одна из которых использовалась для изучения макро-, а вторая — микрзерна. Образцы соответствующим образом травились и исследовались металлографически по стандартной методике.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные экспериментов по охлаждению на воздухе расплава в графитовой пробнице и полученные результаты приведены в табл. 1. В этой серии экспериментов вся структура образцов была равноосной.

Следует отметить, что осуществлять перемешивание дольше, чем 55 с было невозможно вследствие схватывания прочного каркаса.

Из таблицы 1 видно, что уже самое кратковременное перемешивание приводит к резкому уменьшению размера макрзерна. С увеличением времени перемешивания можно говорить о тенденции к его дальнейшему уменьшению.

Как уже отмечалось выше, продолжить эксперименты с погружением графитовой пробницы в водную среду было невозможно, поскольку имело место просачивание воды в её полость с последующим образованием пара и выбросом расплава из пробницы. Вследствие

ТАБЛИЦА 1.

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура начала рекалесценции (начала перемешивания), $^{\circ}\text{C}$	—	611	610	610	608	608	609	607	608
Длительность перемешивания, с	0	2	2,5	3	5	10	21	31	55
Средний размер макрзерна, мм	3,8	1,5	1	1,1	1,3	1	0,5	0,4	0,3

ТАБЛИЦА 2.

Номер образца	11	17	13	14	15	16
Длительность перемешивания, с	0	1	1,5	2	3	6
Средний размер макрозерна, мм	2,8	1,2	0,9	0,8	0,8	0,3

этого эксперименты в водной среде выполнялись с использованием титановой пробницы. Для оценки адекватности сопоставления результатов был выполнен дополнительный эксперимент, где титановая пробница охлаждалась на воздухе. Был получен аналогичный результат — без перемешивания средний размер макрозерна составил 4 мм (графитовая пробница — 3,8 мм), а при перемешивании до схватывания каркаса — 0,6 мм (графитовая пробница — 0,3 мм).

Данные экспериментов по охлаждению в воде расплава в титановой пробнице и полученные результаты приведены в табл. 2. В этой серии экспериментов по краям образцов наблюдалась столбчатая структура, в центре — равноосная. Размер зерна определялся для равноосной зоны.

В данном эксперименте схватывание прочного каркаса происходило после 6 с. Для удобства обсуждения экспериментальные данные по зависимости размера макрозерна от длительности перемешивания при охлаждении в разных средах совмещены на рис. 1. Как видно из

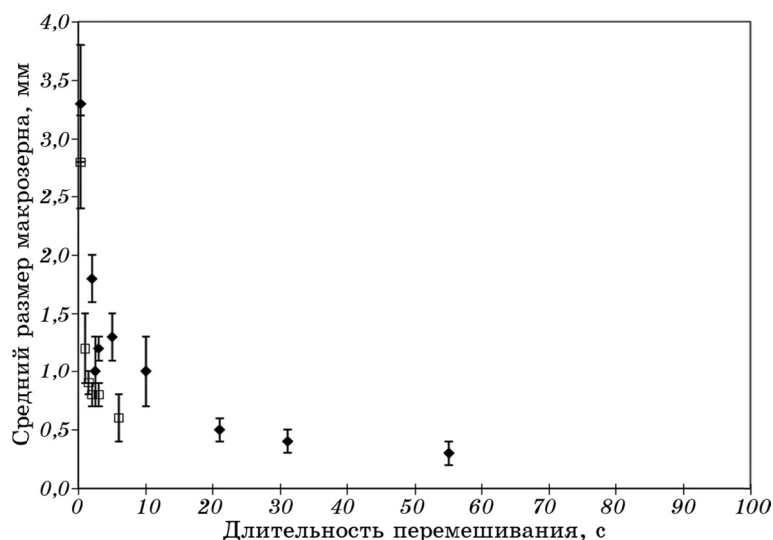


Рис. 1. Зависимость среднего размера зерна от длительности перемешивания для различных условий охлаждения: □ — охлаждение в воде, ◆ — охлаждение на воздухе. Доверительные интервалы рассчитаны для $P = 0,95$.

рисунка, по экспериментальным данным в принципе можно провести единую кривую, что говорит о том, что влияние перемешивания на макрозерно сходно в обоих случаях. В принципе, для объяснения измельчения макрозерна возможны два механизма — интенсификация зародышеобразования и «размножение» кристаллов путём фрагментации дендритов, когда вместо одного дендритного зерна формируется множество зёрен из его обломков. К сожалению, однозначно определить механизм по полученным данным не представляется возможным, таким образом, этот вопрос требует дальнейших исследований.

Если при охлаждении в разных условиях влияние перемешивания на макроструктуры было сходным, то в отношении микроструктур были получены существенно отличающиеся результаты.

На рисунке 2 представлены морфологии, полученные при охлаждении образцов в графитовой пробнице на воздухе без перемешивания и с перемешиванием различной длительности. Для случая без пе-

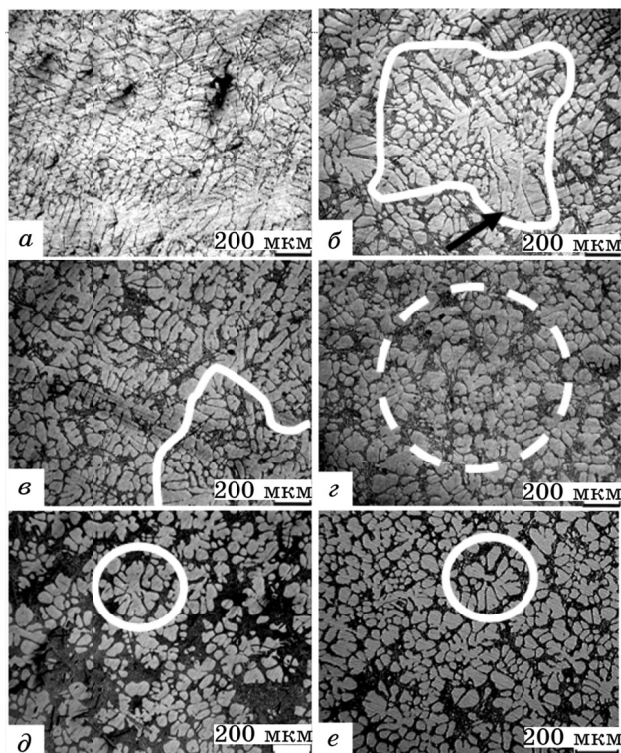


Рис. 2. Микроструктура образцов, полученных при перемешивании различной длительности при охлаждении на воздухе: без перемешивания (*a*), длительность перемешивания 2,5 с (*б*), 3 с (*в*), 5 с (*г*), 31 с (*д*), литературные данные [10] (*е*). Стрелкой отмечено расщепление (*б*).

ремешивания на рис. 2, *a* видна классическая дендритная структура. Для этого образца средний размер зерна составлял 3,6 мм. Поскольку при данном увеличении длина рисунка составляет порядка 1,6 мм, на фотографии видна только часть зерна. Аналогичная ситуация наблюдалась для образца с длительностью перемешивания $t = 2$ с. Микроструктура образца для $t = 2,5$ с. представлена на рис. 2, *б*. В центре можно видеть дендритное зерно, размер которого приблизительно соответствует среднему размеру зерна для этого случая — 1 мм.

Однако следует отметить, что в отличие от предыдущих случаев ($t = 0$ с и $t = 2$ с), где наблюдалась дендритная структура с взаимно перпендикулярными стволами и ветвями, в данном случае наблюдались искривление и расщепление ветвей (отмечено стрелкой). С увеличением времени перемешивания такая тенденция сохраняется, что приводит к тому, что выделить «дендритное зерно» в наблюдаемой микроструктуре становится проблематично. Так, если рассмотреть рис. 2, *в* ($t = 3$ с, размер зерна — 1 мм) в попытке обнаружить отдельное зерно, в принципе можно выделить некоторую область, которую можно трактовать как часть зерна, однако это можно сделать только условно. Еще более ярко эта ситуация проявляется на рис. 2, *г* ($t = 5$ с) На рисунок нанесена окружность с диаметром, соответствующим размеру зерна 1,3 мм (см. табл. 1).

Как видно из рисунка, найти на них какие-то образования размером с зерно невозможно. Если характеризовать такие образцы исключительно по микроструктурам, то они будут описаны как состоящие из мелких округлых частиц размером около 200 мкм. (Здесь следует отметить, что как в этом, так и в остальных случаях микроструктура рассматривалась не только по приведенным фотографиям, но и по всей поверхности шлифа). Аналогичная ситуация сохраняется также для $t = 10$ с и $t = 21$ с.

По всей видимости, это связано с тем, что зерно представляет собой достаточно далёкую от дендритной регулярности большую хаотически разветвлённую структуру, и попадающие в плоскость шлифа её элементы трудно квалифицировать как составляющие единое целое. С этой точки зрения уменьшение размеров зерна и, соответственно, степени его «ветвистости» должно повышать вероятность попадания в плоскость шлифа связанных между собой элементов. Подтверждением такой точки зрения может служить тот факт, что увеличение продолжительности перемешивания до 31 и 55 с, сопровождающееся уменьшением размера зерна до 0,3–0,4 мм, приводит к тому, что «восстанавливается» соответствие между размерами макрозерен и структурных образований, наблюдаемых на шлифах. В частности, на рис. 2, *д* ($t = 31$ с, зерно 0,4 мм) кругом выделена розетка, имеющая размер, соответствующий зерну.

Интересно отметить, что аналогичная морфология наблюдалась при перемешивании расплава слабым электромагнитным полем в

течение всего 6 с [11], рис. 2, *е*. В этом случае, в отличие от наших исследований, где пробница заполнялась погружением в расплав при температуре 720–740°C, при этом их температуры выравнивались, а в дальнейшем охлаждение системы до начала перемешивания осуществлялось при неподвижном расплаве, перед электромагнитным перемешиванием имело место заливка расплава при 630°C в цилиндрическую стальную форму комнатной температуры. Аналогия морфологий ставит вопрос относительно аналогичности условий, породивших такие морфологии.

Для экспериментов по охлаждению расплава в титановой пробнице в воде наблюдались существенно иные закономерности. Во всём временном интервале, доступном для перемешивания, результирующие структуры имели дендритный характер с различными стволами и боковыми ветвями (см. рис. 3). Корреляция между размером зерна и размером структурных элементов, видимых на мик-

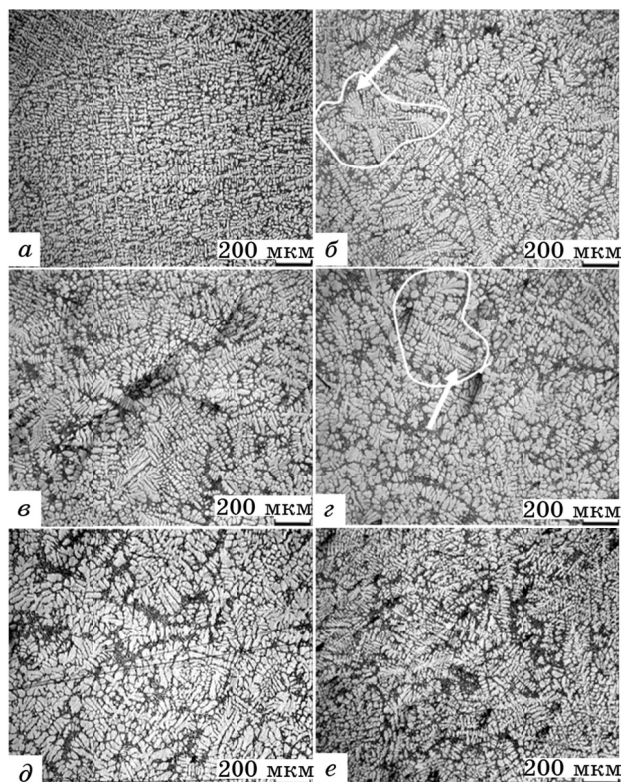


Рис. 3. Микроструктура образцов, полученных при перемешивании различной длительности при охлаждении в воде: без перемешивания (*а*), длительность перемешивания 1 с (*б*), 1,5 с (*в*), 2 с (*г*), 3 с (*д*), 6 с (*е*). Стрелкой отмечено расщепление (*б*, *г*).

рофотографиях образцов с перемешиванием, не наблюдается. Как видно из рисунка, аналогично случаю охлаждения на воздухе (рис. 2, б) перемешивание приводит к некоторой «деформации» дендритов с искривлением и расщеплением боковых ветвей (рис. 3, б и г).

Рассматривая вопрос о возможных причинах измельчения размеров зерна под влиянием перемешивания, необходимо отметить, что важным отличием общего характера макроструктур при охлаждении на воздухе и в воде является то, что если в первом случае вся структура образцов была равноосной, то во втором случае равноосной была структура в центре, а по краям слитка наблюдалась столбчатая структура. Исходя из этого, представляется возможным предположить, что наиболее дисперсная зона замороженных кристаллов изолируется от расплава в центре слоем столбчатых кристаллов, что не даёт возможности потоку расплава, создаваемому перемешиванием, размыть эту зону и вынести мелкие кристаллы в объём расплава. Таким образом, равноосная зона в этом случае, по видимому, формируется за счёт засева расплава с его свободной поверхности и/или за счёт обломков столбчатых кристаллов. Что касается возможности зарождения кристаллов в расплаве перед столбчатым фронтом за счёт концентрационного переохлаждения, возникающего при наличии температурного градиента G , превышающего критическое значение $G_{кр}$, определяемое согласно [6] как

$$G_{кр} = V/D[A - (A\Delta T_m)^{1/2}], \quad (1)$$

где V — скорость движения фронта, D — коэффициент диффузии примеси в расплаве, ΔT_m — интервал метастабильности, $A = mC_0[(1-k)/k]$, где C_0 — исходная концентрация примеси в сплаве, k — коэффициент распределения, то реализация такой ситуации при наличии принудительного перемешивания расплава представляется сомнительной. В то же время нельзя исключать возможность зарождения за счёт термического переохлаждения объёма расплава.

Отметим, что, несмотря на возможные различия в механизмах засева (мы используем термин «засевание» вместо «зарождение» вследствие того, что количество кристаллов, формирующих зёрненную структуру, в наших условиях может определяться не только зарождением у свободной поверхности и/или у стенок, но и фрагментацией дендритов на несколько частей), зависимость размера макрозерна от длительности перемешивания как для охлаждения на воздухе, так и для охлаждения в воде имеет сходный характер. Из этого можно заключить, что процессы засева имеют одинаковую интенсивность. Таким образом, представляется возможным предположить, что различие в поведении микроструктур связано не с засеваем, а с процессами роста кристаллов. Под-

тверждением такой точки зрения может служить тот факт, что дисперсность наблюдаемых структур существенно различается. Так, величина дендритного параметра составляет 80 мкм для рис. 2, *a* и 20 мкм для рис. 3, *a*. Если воспользоваться кривой зависимости дендритного параметра от переохлаждения из [11], то можно оценить соответствующие переохлаждения как 0,5°C и 1,7°C. Как известно, для нормального механизма скорость роста V зависит от переохлаждения ΔT как $V = K(\Delta T)^n$, где K — коэффициент, зависящий от природы вещества, который для использованного нами сплава неизвестен. Однако, воспользовавшись данными из [13], можно оценить отношение скоростей для указанных выше переохлаждений, которые, как было определено нами, различаются на порядок величины.

Как уже отмечалось выше, для формирования недендритной розеточной структуры необходимо наличие потока. На основании этого представляется возможным предположить, что при больших скоростях роста поток «не успевает» воздействовать на растущий кристалл, в результате чего морфология остаётся дендритной. При малых же скоростях роста под влиянием потока формируется недендритная морфология.

4. ВЫВОДЫ

1. Уже самое кратковременное перемешивание приводит к значительному уменьшению размера макрозерна как при охлаждении на воздухе, так и в воде.
2. Измельчение зерна под влиянием перемешивания при охлаждении на воздухе и в воде сопровождается принципиально различными изменениями микроструктуры. Если в первом случае при увеличении времени перемешивания наблюдается переход от дендритной структуры к недендритной, то во втором структура остаётся дендритной.
3. Склонность к формированию недендритных структур под влиянием перемешивания зависит от скорости роста кристалла и уменьшается с её увеличением.

Автор выражает признательность В. И. Белику и В. В. Дуке, которые для решения задач исследования разработали методику и выполнили эксперименты.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ф. Баландин, *Основы теории формирования отливки* (Москва: Машиностроение: 1979).
2. Н. И. Хворинов, *Кристаллизация и неоднородность стали* (Москва: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной лите-

- ратуры: 1958).
3. М. Флемингс, *Процессы затвердевания* (Москва: Мир: 1977).
 4. А. Оно, *Затвердевание металлов* (Москва: Metallurgiya: 1980).
 5. Б. Чалмерс, *Теория затвердевания* (Москва: Metallurgiya: 1968).
 6. А. Н. Задиранов, А. М. Кац, *Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов* (Москва: МГИМУ: 2008).
 7. Б. Б. Гуляев, *Теория литейных процессов* (Москва: Машиностроение: 1976).
 8. А. Г. Борисов, *Процессы литья*, № 4: 33 (2013).
 9. О. М. Бялик, А. А. Смульский, Д. Ф. Иванчук, *Литейное производство*, № 5: 8 (1982).
 10. А. А. Смульский, А. И. Семенченко, С. М. Елов, *Процессы литья*, № 1: 10 (2002).
 11. G. Tang, W. Mao, and Y. Liu, *Adv. Mater. Res.*, **311–313**: 707 (2011).
 12. А. Г. Борисов, *Металлургия машиностроения*, № 5: 20 (2010).
 13. S.-C. Huang and M. E. Glikzman, *Acta Metall.*, **29**: 701 (1981).

REFERENCES

1. G. F. Balandin, *Osnovy Teorii Formirovaniya Otlivki* (Moscow: Mashinostroenie: 1979) (in Russian).
2. N. I. Khvorinov, *Kristallizatsiya i Neodnorodnost' Stali* (Moscow: Gosudarstvennoe Nauchno-Tekhnicheskoe Izdatel'stvo Mashinostroitel'noy Literatury: 1958) (in Russian).
3. M. Flemings, *Protsessy Zatverdevaniya* (Moscow: Mir: 1977) (in Russian).
4. A. Ono, *Zatverdevanie Metallov* (Moscow: Metallurgiya: 1980) (in Russian).
5. B. Chalmers, *Teoriya Zatverdevaniya* (Moscow: Metallurgiya: 1968) (in Russian).
6. A. N. Zadiranov and A. M. Kats, *Teoreticheskie Osnovy Kristallizatsii Metallov i Splavov* (Moscow: MGIMU: 2008) (in Russian).
7. B. B. Gulyaev, *Teoriya Liteynykh Protsessov* (Moscow: Mashinostroenie: 1976) (in Russian).
8. A. G. Borisov, *Protsessy Lit'ya*, No. 4: 33 (2013) (in Russian).
9. O. M. Byalik, A. A. Smul'skiy, and D. F. Ivanchuk, *Liteynoe Proizvodstvo*, No. 5: 8 (1982) (in Russian).
10. A. A. Smul'skiy, A. I. Semenchenko, and S. M. Elov, *Protsessy Lit'ya*, No. 1: 10 (2002) (in Russian).
11. G. Tang, W. Mao, and Y. Liu, *Adv. Mater. Res.*, **311–313**: 707 (2011).
12. A. G. Borisov, *Metallurgiya Mashinostroeniya*, No. 5: 20 (2010) (in Russian).
13. S.-C. Huang and M. E. Glikzman, *Acta Metall.*, **29**: 701 (1981).