

УДК 669-154:594.1:542.65

**В. Л. Найдек, А. С. Нурадинов, А. С. Эльдарханов\*, Е. Д. Таранов**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

\*Научный центр «Новейшие материалы и технологии», Москва

### **О ВОЗДЕЙСТВИИ НЕРАСТВОРИМЫХ ДОБАВОК И ВИБРАЦИИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА**

*Изучено влияние нерастворимых примесей (порошки NaCl и сахара) на зарождение центров кристаллизации, их рост и формирование кристаллической структуры расплава камфена, в том числе в поле упругих волн. Представлены результаты, подтверждающие возможность активации нерастворимых твердых частиц, побывавших в контакте с закристаллизованным камфеном.*

*Вивчено вплив нерозчинних сумішей (порошки NaCl та цукру) на зародження центрів кристалізації, їх ріст і формування кристалічної структури розплаву камфена, в тому числі в полі пружних хвиль. Представлено результати, які підтверджують можливість активації нерозчинних твердих частин, які побували в контакті з закристалізованим камфеном.*

*The influence of insoluble additions (NaCl powder and sugar) on generation of centers for crystallization, their growth and formation of crystal structure of molten camphene including deposition of the field of flexible waves has been studied. The results that improves possibility of insoluble solid particles after contact with camphene are shown.*

**Ключевые слова:** кристаллизация, структура, моделирование, добавки, слиток, расплав.

#### **Введение**

Литая структура металла определяется числом центров кристаллизации, зарождающихся в объеме расплава, и скоростью их роста. Для описания этого процесса необходимо знать зависимость скорости зарождения и роста кристаллов от температуры или переохлаждения расплава. Это позволит представить картину кристаллизации всего расплава в целом и указать пути получения той или иной структуры литой заготовки.

В реальных металлах и сплавах зарождение кристаллов обычно происходит при определенном критическом переохлаждении расплава на механических примесях-подложках, содержащихся в нем, то есть имеет место гетерогенное зародышеобразование. При этом переохлаждение затвердевающего расплава является главным параметром, определяющим скорость кристаллизации и тип кристаллической структуры литого металла, соответственно его физико-механические свойства [1].

Согласно утвердившимся представлениям, гетерогенное образование зародыша происходит на активных центрах твердых примесей, где вследствие флуктуации молекулы переохлажденного расплава образуют сопрягающуюся с подложкой кристаллическую решетку новой фазы [2-4]. В промышленных условиях кристаллизации металлических расплавов (наряду с механическими примесями) в зарождении кристаллов значительную роль играют уже образовавшаяся твердая фаза и собственные оксиды и нитриды металлов [5].

Таким образом, в процессах зарождения и роста кристаллов в металлических расплавах роль нерастворимых примесей никем под сомнение не ставится. Однако практические рекомендации относительно оптимальных условий образования зародышей и их роста носят противоречивый характер. По этой причине вопросы кристаллизации реальных

сплавов решаются, как правило, эмпирическим путем и успех здесь в значительной степени определяется искусством технолога. Поэтому создание надежных методик для определения скорости зарождения кристаллов и их роста в зависимости от температуры (или переохлаждения) является актуальной задачей.

**Методика.** Для металлов не существует прямых методов, которые позволяли бы определять скорость зарождения кристаллов и их рост в зависимости от переохлаждения. Это связано не только с тем, что металлические расплавы непрозрачны, но и с тем, что скорость роста их кристаллов очень велика и поэтому, как только возникает зародыш, он быстро вырастает до больших размеров.

Эта проблема довольно успешно решается путем использования методов физического моделирования изучаемых процессов на прозрачных органических средах [6]. В настоящей работе провели экспериментальное исследование зарождения центров кристаллизации, их роста и формирования структуры слитков камфена ( $C_{10}H_{16}$ ) при добавке нерастворимых примесей, в том числе в поле упругих волн. В качестве добавок использовали порошки сахара и NaCl в количествах 1, 2 и 4 % по массе. Теплофизические условия во всех экспериментах были одинаковыми. Продолжительность затвердевания определяли по температурной кривой, а скорость роста кристаллов — по изменению их линейных размеров во времени. Изменения в структуре слитков вследствие прозрачности расплава наблюдали визуально и фотографировали.

**Обсуждение результатов.** На основании полученных результатов при кристаллизации сплава камфена, находящегося в контакте с указанными нерастворимыми примесями, можно утверждать, что при первоначальном добавлении в жидкий расплав они не оказывают заметного воздействия на зарождение центров кристаллизации и их рост. Это утверждение основывается на том, что граница метастабильности (то есть величина интервала пересыщений, при котором скорость зарождения центров кристаллизации изменяется от нуля до ощутимой величины) оказалась очень широкой, а именно: при изменении концентрации примесей от 1 до 4 % скорость зарождения кристаллов практически не менялась. Данный факт говорит о том, что мы имеем дело не с изоморфными примесями. Косвенным подтверждением этого является расположение температурных кривых охлаждения расплава в зависимости от концентрации примесей, которые находятся в пределах границ погрешности экспериментов (рис. 1). Если бы эти примеси приводили к заметному увеличению скорости зарождения центров кристаллизации, то это изменило бы термограмму за счет выделяющейся теплоты кристаллизации.

Нахождение частичек примеси в закристаллизованном камфене при повторной

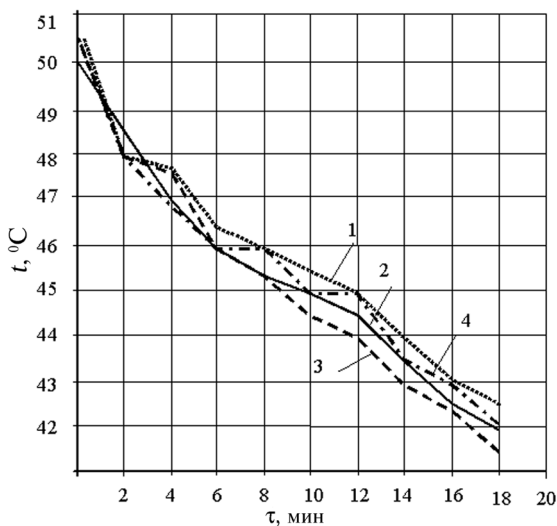


Рис. 1. Изменение температуры расплава камфена во времени при различном содержании примеси, NaCl (%): 1 - 0; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 4

перекристаллизации приводит к приобретению ими заметной активности, вследствие чего немного увеличивается скорость зарождения кристаллов, возникающих при тех же температурах охлаждения. Явление активации, согласно гипотезе В. И. Данилова [4], состоит в образовании молекулярно-контактного слоя кристаллизующегося вещества, упаковка атомов которого оказывается навязанной твердой поверхностью. Такой слой должен обладать более высокой температурой плавления, чем собственные кристаллы затвердевающего расплава. В наших экспериментах температура перегрева во всех вариантах была одинаковой и, видимо, недостаточно высокой для дезактивации ранее наведенной активности примесей.

## Кристаллизация и структурообразование сплавов

Контактное воздействие «активированных» частичек примесей на затвердевающий расплав заключается в увеличении скорости зарождения центров кристаллизации, то есть в уменьшении границы метастабильности, что объясняется уменьшением работы образования зародыша на твердой поверхности  $A_n$  по сравнению с работой его образования в объеме расплава  $A_0$  [2]

$$A_n = \frac{A_0(2 - 2 \cos \alpha - \sin^2 \alpha)}{4}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – контактный (краевой) угол, который зависит от поверхностного натяжения между метастабильной фазой и поверхностью подложки.

Кроме того, некоторыми количественными критериями оценки активности нерастворимых частичек могут быть такие экспериментально определяемые величины, как линейная скорость кристаллизации  $v_k$  и общее время затвердевания расплава  $\tau_3$ .

Согласно существующей теории роста кристаллов, их наращивание происходит через образование двумерных зародышей. В этом случае линейная скорость кристаллизации  $v_k$  определяется следующим образом [4]:

$$v_k = K_1 e^{-\frac{K_2}{T}} e^{-\frac{K_3}{T\Delta T}}, \quad (2)$$

где  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  – константы, зависящие от теплофизических характеристик расплава;  $T$  – абсолютная температура;  $\Delta T$  – переохлаждение.

На рис. 2 представлено изменение линейной скорости роста кристаллов при различном содержании в расплаве твердых нерастворимых примесей. Видно, что при наличии этих добавок скорость падает. Это связано с тем, что работа образования центров кристаллизации на «активированных» нерастворимых примесях, согласно зависимости (1), меньше, чем работа их образования в объеме расплава. Поэтому кристаллизация на этих примесях происходит при меньших переохлаждениях, то есть границы метастабильности смещаются в область меньших переохлаждений.

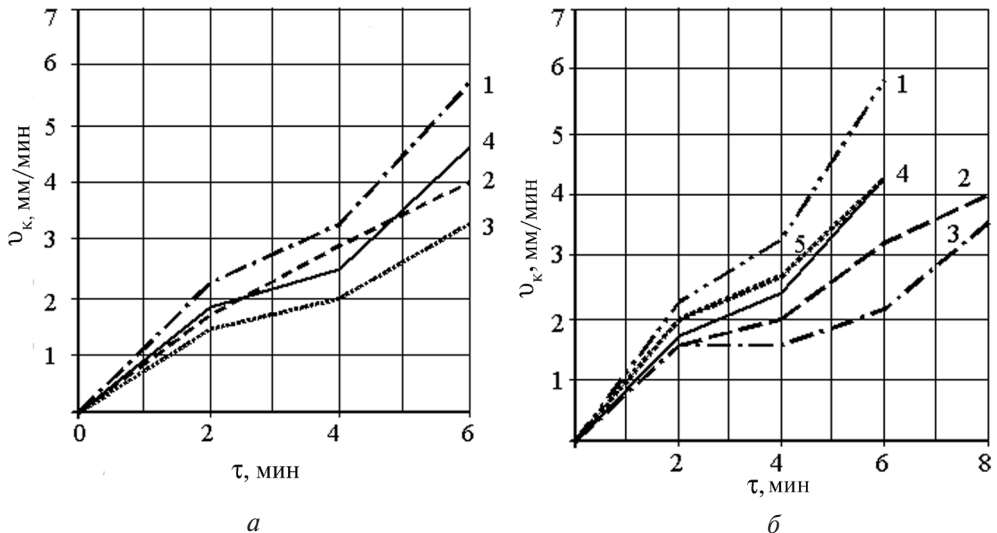


Рис. 2. Влияние добавок NaCl (а) и сахара (б) на скорость роста кристаллов камфена, NaCl (%): 1 - 0; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 4 (а); 1 - (сахар); 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 2; 5 - 4 (б)

Из выражения (2) видно, что при уменьшении переохлаждения  $\Delta T$  линейная скорость кристаллизации уменьшается. Возникает естественный вопрос, почему происходит уменьшение общего переохлаждения затвердевающего расплава при неизменной интенсивности теплоотвода? Происходит изменение общего теплового баланса затвердевающего расплава

## Кристаллизация и структурообразование сплавов

вследствие увеличения скорости зарождения кристаллов. А увеличение числа зарождающихся в единицу времени кристаллов при неизменных условиях внешнего теплоотвода приводит к повышению температуры (то есть уменьшению общего переохлаждения) расплава за счет выделяющейся теплоты кристаллизации.

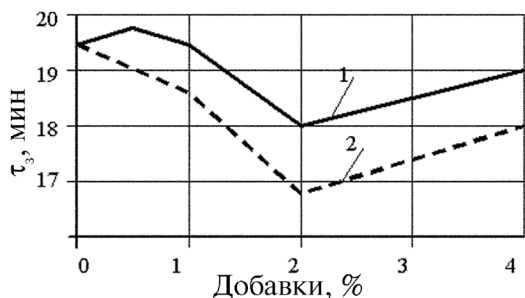


Рис. 3. Влияние нерастворимых добавок на общее время затвердевания слитка камфена, %: 1 - сахар; 2 - NaCl

вследствие прозрачности расплава камфена удалось установить и зафиксировать, что «активированные» частички использованных добавок приводят к некоторому измельчению зерна и изменению параметров кристаллической структуры слитков (рис. 4). Едва заметные изменения в структуре наблюдаются при воздействии частичек порошка сахара (рис. 4, в), что связано, по-видимому, с абсолютным несоответствием кристаллических решеток сахара и камфена и очень малой долей «активируемых» частичек. Эффективнее, чем сахар, воздействуют частички NaCl (рис. 4, б), что, вероятно, связано с их лучшей «активируемостью». Некоторые параметры затвердевания и дендритной структуры слитков камфена представлены в таблице.

### Параметры затвердевания и дендритной структуры слитков камфена

Наименование параметра	Чистый камфен	Камфен + 2 % NaCl	Камфен + 2 % сахара
Общее время затвердевания, мин	19,0	17,5	18,0
Ширина зоны транскристаллизации, мм	45	35	40
Ширина зоны равноосных кристаллов, мм	40	60	50

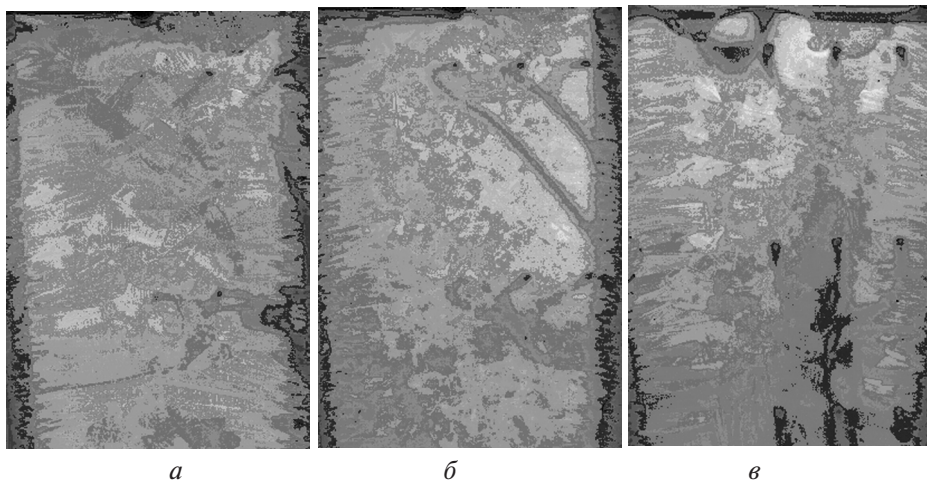


Рис. 4. Кристаллическая структура камфена с нерастворимыми примесями: а – чистый камфен; б – камфен + 2 % NaCl; в – камфен + 2 % сахара

Из представленных результатов (рис. 4, таблица) следует, что наличие в расплаве «активированных» нерастворимых частичек приводит к увеличению числа зародышей и, как следствие, к заметному измельчению структуры и изменению соотношения параметров зон

слитка. Однако степень этого воздействия на параметры структуры оказывается различной и существенно зависит от природы и наведенной активности вводимой примеси.

В настоящее время можно считать твердо установленным тот факт, что введение упругих колебаний в затвердевающий расплав существенно влияет на процессы кристаллизации и структурообразования сплавов. Поэтому для установления эффекта совместного воздействия твердых нерастворимых частичек и поля упругих волн на эти процессы все вышеописанные варианты экспериментов были продублированы под воздействием вибрации при прочих равных условиях. Выбранные нами нерастворимые примеси оказались малоактивными по их воздействию на процессы зарождения и роста кристаллов. Поэтому кристаллическое строение слитков чистого камфена и с добавками твердых нерастворимых примесей под действием вибрации практически идентичны по параметрам затвердевания и дисперсности дендритной структуры (рис. 5).

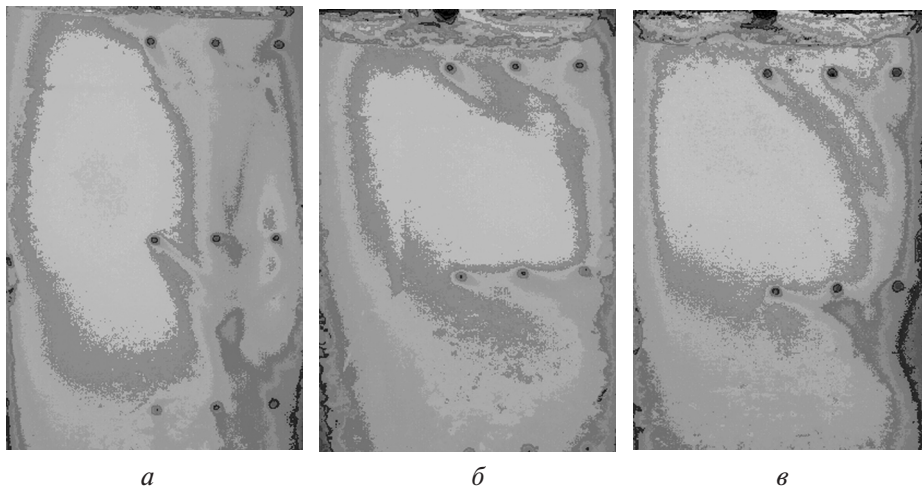


Рис. 5. Кристаллическая структура камфена с нерастворимыми примесями при действии вибрации: *а* – чистый камфен; *б* – камфен + 2 % NaCl; *в* – камфен + 2 % сахара

### Выводы

Общим свойством исследованных нерастворимых добавок является их неизоморфность с камфеном и способность к частичной активации при нахождении в контакте с затвердевшим сплавом. Приведенная таким образом активность способствует зарождению центров кристаллизации на этих поверхностях. Воздействие таких примесей на кинетику зарождения и роста кристаллов является тем внутренним фактором, который, в конечном итоге, проявляется на параметрах литой структуры сплава.

Таким образом, полученные результаты находятся в качественном согласии с основными положениями теории гетерогенного зародышеобразования. С прикладной точки зрения при подборе дисперсных частиц с целью регулирования структуры первичной кристаллизации необходимо учитывать их каталитическую активность, то есть кристаллографическое сходство и химическое взаимодействие с затвердевающим расплавом.



### Список литературы

1. Борисов В. Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. – М.: Металлургия, 1987. – 224 с.
2. Овсиенко Д. Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава. – Киев: Наук. думка, 1994. – 256 с.
3. Васильковская Н. В. Изучение гетерогенного зародышеобразования в воде и в легко переохлаждающихся жидкостях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Одесса, 1975. - 21 с.
4. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. – Киев: Изд-во АН УССР, 1956. – 568 с.
5. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности. – М.: Химия, 1979. – 343 с.
6. Эльдарханов А. С., Ефимов В. А., Нурадинов А. С. Процессы формирования отливок и их моделирование. – М.: Машиностроение, 2001. – 208 с.

Поступила 20.04.2009