КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ

УДК 669.017.16:537.528

А. В. Синчук, Г. В. Волков*

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев *ГП НПКГ «Зоря»-«Машпроект», Николаев

ПРЕДПОСЫЛКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕДЕНДРИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ЛИТЫХ СПЛАВАХ

Представлены экспериментальные данные, подтверждающие, что после электрогидроимпульсной обработки расплава увеличиваются дисперсность, разориентированность и химическая однородность дендритной структуры. Показано, что путем электрогидроимпульсной обработки можно реализовать соотношение кристаллизационных параметров, необходимое для образования литой структуры недендритного типа.

Наведено експериментальні дані, які підтверджують, що після електрогідроімпульсної обробки розплаву збільшуються дисперсність, розорієнтування та хімічна однорідність дендритної структури. Показано, що шляхом електрогідроімпульсної обробки можна здійснити співвідношення параметрів кристалізації, необхідне для утворення литої структури недендритного типу.

Experimental data are presented, which confirm, that dispersion and chemical homogeneity of cast dendrite structure increase and dendrites are less oriented after electrical hydro pulse treatment of melt. It is shown, that by electrical hydro pulse treatment it is possible to realize correlation of crystallization parameters, necessity for formation of cast undendrite structure.

Ключевые слова: электрогидроимпульсная обработка, дендритная структура, литые сплавы, гетерогенная кристаллизация, зародыши.

Процесс формирования литой структуры металла, согласно теории гомогенного зародышеобразования [1,2], начинается с возникновения в расплаве зародышей твердой фазы, обусловленного наличием тепловых или энтропийных флуктуаций, и последующего роста образовавшихся кристаллов. Механизм гетерогенной кристаллизации, как известно [1,2], предполагает, что возникновение зародышей происходит на уже готовых подложках, содержащихся в расплаве в виде микроскопических твердых частиц. И в том, и другом случае кинетику фазового превращения можно определить двумя параметрами, зависящими от степени переохлаждения расплава: числом центров кристаллизации ϖ , возникающих в единице объема за определенную единицу времени, и линейной скоростью роста кристаллов υ . Зависимость числа зерен N от этих кристаллизационных параметров выражается хорошо известной формулой

$$N = a\sqrt[4]{\varpi^3/x^3V_0},\tag{1}$$

где a - коэффициент пропорциональности; V_0 - первоначальный объем жидкой фазы.

Чем больше скорость зарождения центров кристаллизации и чем меньше скорость их роста, тем более мелким получается зерно. Но процесс кристаллизации, реально протекающий в ходе литья, усложняется действием различных факторов, так существенно изменяющих соотношение ϖ и υ , что роль степени переохлаждения становится

второстепенной. К их числу относятся скорость и направление отвода тепла; наличие в расплаве нерастворившихся частиц и конвекционных потоков жидкости; диффузия примеси в расплаве и т. п. В совокупности эти факторы обуславливают не только кинетику кристаллизации, но и форму образующихся кристаллов. На рис. 1 схематически представлены наиболее характерные типы литых структур, которые образуются при различных условиях кристаллизации.

В обычных процессах изготовления отливок и слитков тип литой структуры, как правило, дендритной, остается почти неизменным во всем диапазоне скоростей охлаждения. Структура просто измельчается, когда тепло отводится с большей скоростью. Но по мере уменьшения зерен до размеров, приближающихся к расстоянию между ветвями дендритов, кристаллографические закономерности в дендритной структуре проявляются

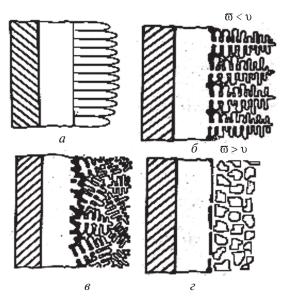


Рис. 1. Типы структур в литых сплавах: a - ячеистая структура; δ - столбчатые дендриты; δ - равноосные дендриты; δ - недендритная структура

менее отчетливо. В конце концов, когда измельчение зерен настолько эффективно, что дендритная структура не может образовываться, или, по крайней мере, не может сохраняться после начальных стадий затвердевания, конечная структура характеризуется мелкими компактными кристаллами. Таким образом, характерной особенностью структуры (по отношению к которой некоторые авторы употребляют термин «недендритная» [1], другие — «субдендритная» [3] или «микрокристаллическая» [4]) является формирование полиэдрического зерна без признаков членения на ветви с размером, эквивалентным размеру поперечного сечения первичной ветви дендрита (рис. 1, г). Это предельно мелкое зерно для данных условий кристаллизации может быть получено лишь тогда, когда число реализуемых центров кристаллизации настолько велико, что компенсирует выбрасывание вторичных ветвей, а кристаллизация заканчивается на стадии формирования первичной оси, то есть различные признаки формирования недендритной структуры в отличие от структур первых трех типов, приведенных на рис. 1, определяются не процессом роста, а процессом зарождения твердой фазы.

Очевидно, что равноосная структура, где зерна имеют случайную ориентировку и примерно одинаковые размеры во всех направлениях, способствует образованию макроскопически изотропного и однородного по химическому составу материала. Формирование измельченной разориентированной дендритной структуры, а в предельном случае — недендритной, обеспечивает (наряду с измельчением зерна твердого раствора) получение других дисперсных продуктов первичной и вторичной кристаллизации, понижение содержания водорода, повышение плотности и пластичности литого металла.

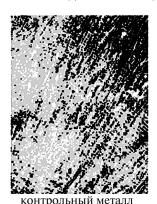
Такие явные преимущества вынуждают исследователей искать эффективные и производительные методы получения структур недендритного типа в литых сплавах. Но если не представляет труда просто измельчить дендритную структуру, то получить предельно мелкое зерно при кристаллизации довольно трудно. Например, при литье алюминиевых и магниевых сплавов до сих пор не удавалось получить предельного измельчения зерна при любых опробованных в отдельности дозах воздействия таких средств, как понижение температуры литья, введение микрохолодильников и модификаторов, механическое, электромагнитное и ультразвуковое перемешивание. Предельное измельчение зерна было получено только сочетанием ультразвуковой обработки кристаллизующегося расплава и введением в расплав малых добавок тугоплавких элементов, о чем сообщалось в работах [3, 5]. Однако этот метод нельзя считать единственно возможным, поскольку, согласно формуле (1), предельного измельчения зерна можно достигнуть и другими методами, ре-

ализующими в расплаве условие $\varpi > \upsilon$. Причем эта задача облегчается по мере увеличения докристаллизационного переохлаждения.

Одним из таких методов является электрогидроимпульсная обработка (ЭГИО) расплава, сущность которой заключается в дискретно-повторяющемся нагружении расплава широкополосными импульсами давления [6, 7]. Традиционно развивающейся разновидностью ЭГИО является обработка перегретого расплава в промежуточной емкости - ковше, что связано с высокой эффективностью дегазации и рафинирования расплава, гомогенизации по температуре и химическому составу. Очевидно, что в этом случае воздействие на структуру металла менее ощутимо, чем при обработке расплава непосредственно во время кристаллизации, хотя многочисленные экспериментальные данные показывают, что ЭГИО перегретого расплава все-таки оказывает определенное влияние на структурообразование и формы роста кристаллов.

Цель этой статьи - показать, что при ЭГИО в расплаве могут быть реализованы условия, необходимые для изменения характера кристаллизации литого сплава и образования структуры недендритного типа. Продемонстрируем это на примере обработки алюминиевых и железоуглеродистых сплавов.

Электрогидроимпульсному воздействию подвергали расплав чугуна, содержащего (в %) 3,1 C; 2,3 Si; 0,7 Мп и перегретого в интервале температур 1380-1400 °C. Металл из печи разливали на два ковша, один из которых (контрольный) отстаивался, в то время как другой (опытный) подвергался ЭГИО по стандартному для обработки чугунов технологическому режиму. После того как температура расплава в ковшах понижалась до 1300 °C, из обоих ковшей одновременно отливали образцы с целью проведения металловедческих исследований.



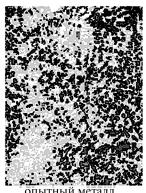


Рис. 2. Микроструктура литых образцов чугуна, х250

Анализ образцов, закаленных в кварцевых трубках из жидкого состояния, показал, что после ЭГИО расплава изменяется дендритное строение чугуна. По микроструктурам, приведенным на рис. 2, видно, что немногочисленные вытянутые в направлении теплоотвода дендриты, характерные для контрольного металла, в опытном металле заменяются большим количеством мелких разориентированных кристаллов по всему сечению образца, что свидетельствует об объемном затвердевании расплава. Исходя из изложенных выше

положений теории кристаллизации, можно сказать, что обработка расплава инициировала массовый рост зародышей, а это способствовало устранению транскристаллизации металла даже в условиях интенсивного направленного теплоотвода, характерного для закалки расплава в кварцевых трубках диаметром 3 мм.

Данные по распределению химических элементов, полученные методом микрорентгеноспектрального анализа (табл. 1), показали, что в обработанном чугуне химические элементы более равномерно распределены между осями дендритов и межосными участками: дендритная ликвация углерода уменьшается на 40 %, кремния - на 13 % и несколько уменьшается ликвация марганца. Таким образом, опытный металл, помимо структурной однородности, характеризуется более высокой степенью химической однородности. Поскольку скорость кристаллизации расплава в тонких кварцевых трубках достаточно велика для того, чтобы произошло заметное диффузионное перемещение элементов, можно предположить, что такая химическая однородность создавалась в самом расплаве как результат ЭГИО, а это не могло не повлиять на изменение условий локального концентрационного переохлаждения во время дендритного роста кристаллов.

Данные металлографического анализа образцов, отлитых в песчаные формы и затвер-

Таблица 1. Коэффициенты дендритной ликвации элементов (К) в чугуне

Металл	Зона измерения	Интенсивность рентгеновског излучения, имп/с			K _c	K _{si}	K _{Mn}
		С	Si	Mn			
Контрольный	ось дендрита	92,3	708,7	67,7	1,71	-1,72	1,23
	межосная зона	157,7	413,3	83,3			
Опытный	ось дендрита	106,3	736,0	63,7	1,05	-1,50	1,21
	межосная зона	112,0	490,7	77,3			

девших с образованием структуры серого чугуна, представлены в табл. 2. Видно, что после ЭГИО увеличивается дисперсность микроструктуры чугуна, измельчаются эвтектическое зерно, включения графита и расстояние между пластинками цементита в перлите. Влияние обработки на структуру ослабевает по мере повышения температуры расплава, так как самая большая степень измельчения структуры соответствует чугуну, незначительно перегретому над температурой ликвидуса T_L , то есть эффективность воздействия ЭГИО на структуру литого металла возрастает по мере того, как расплав приближается к началу затвердевания.

Таблица 2. Данные металлографического анализа чугуна

Металл	Температура	Диаметр эвтек-	Включения	Дисперсность	
	расплава, °С	тического зерна, мкм	графита, мкм	перлита, мкм	
Контрольный	1380	768	108	1,1	
Опытный		674	91	0,6	
Контрольный	1390	701	107	1,1	
Опытный		621	87	1,0	
Контрольный	1400	537	88	0,8	
Опытный		467	81	0,7	

Аналогично электрогидроимпульсному воздействию подвергали алюминиевый расплав в ковше, перегретый до 660 °С, который по химическому составу соответствовал силумину АК5М2. На рис. 3 представлена микроструктура опытных образцов, полученных после ЭГИО расплава с различными удельными энергозатратами, и указаны значения докристаллизационного переохлаждения, установленные методом дифференциальнотермического анализа. Как видно из рисунка, обработанный металл сохраняет склонность к дендритной кристаллизации, хотя в подвергнутом ЭГИО металле ориентированность дендритной структуры менее выражена. С ростом переохлаждения, что соответствует увели-

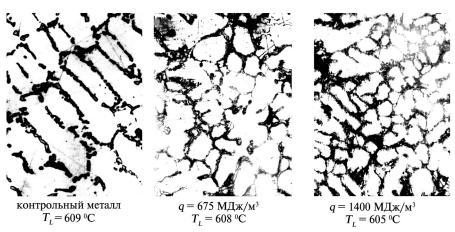


Рис. 3. Микроструктура литых образцов сплава АК5М2, х250

чению удельной энергии, затраченной на обработку q, дендриты в опытном металле измельчаются, дробятся и дезориентируются, зачастую не имеют осей второго и высших порядков, что в целом свидетельствует о трансформации структуры в направлении недендритного роста.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что метод ЭГИО, даже если воздействие оказывается на перегретый расплав в промежуточной емкости, является эффективным инструментом влияния на процессы структурообразования, которое выражается в изменении условий зародышеобразования и форм роста кристаллов. Механизм такого воздействия, в котором ключевая роль отводится кавитационным явлениям, предложен и обоснован нами в работах [5, 6]. Краткая формулировка основных его положений сводится к тому, что во время обработки в расплаве достигается высокая степень однородности по температуре и распределению химических элементов не только на макро-, но и на микроуровне. Макрооднородность обеспечивается действием развивающихся в объеме расплава гидропотоков, а микрооднородность (изменение позиционной энтропии) - как результат схлопывания кавитационных пузырьков. Началу кристаллизации такого расплава соответствуют более низкие температуры $T_{\scriptscriptstyle I}$, то есть созданное искусственно дополнительное докристаллизационное переохлаждение (например, по данным рис. 3, в 1-4 °С), так как для появления устойчивого зародыша твердой фазы в расплаве требуется не только флуктуация свободной энергии, но и флуктуация химического состава. Как следствие, в объеме расплава инициируется массовое образование зародышей.

Задаваясь целью получить предельно мелкое недендритное зерно с помощью ЭГИО, размеры зерна в обработанном металле можно прогнозировать, подставляя величину дополнительного докристаллизационного переохлаждения, которое обозначим как $\Delta T_{\rm e}$, в выражения для скорости зарождения $\varpi(T)$ и скорости роста $\upsilon(T)$ зародышей. В рамках статистической теории кристаллизации [1, 2] можно записать

$$\varpi(T) \sim \exp\left[-\frac{A}{T(\Delta T_i + \Delta T_e)^2}\right];$$
(2)

$$v(T) \sim \exp\left[-\frac{B}{T(\Delta T_i + \Delta T_e)}\right],\tag{3}$$

где ΔT_i - докристаллизационное переохлаждение необработанного металла, обусловленное естественными условиями теплоотвода; А и В - параметры, характеризующие расплав и не зависящие от ЭГИО.

Разлагая показатели экспонент в выражениях (2) и (3) в ряд по малому параметру $\Delta T_{\rm e}$, выражения для скорости образования зародышей и линейной скорости роста можно преобразовать к виду

$$\varpi(T) \approx \varpi_0(T) \exp\left\{\frac{2\Delta T_e A}{T\Delta T_i^3}\right\};$$
(4)

$$v(T) \approx v_0(T) \exp \left\{ \frac{\Delta T_e B}{T \Delta T_i^2} \right\} ,$$
 (5)

где $\overline{\varpi}_{_0}$ и $\upsilon_{_0}$ - соответствующие кристаллизационные параметры для необработанного металла.

Из уравнений (4), (5) видно, что при любых значениях $\Delta T_i \neq 0$ ЭГИО расплава уве-34 *ISSN 0235-5884. Процессы литья. 2009. № 2*

личивает скорость образования зародышей и линейную скорость кристаллизации. При этом в условиях малых естественных переохлаждений ($\Delta T_i < A/B$) обработка сильнее влияет на образование центров кристаллизации σ , а при $\Delta T_i > A/B$ - на скорости роста кристаллов υ . Этим, очевидно, объясняется, почему степень измельчения структуры в обработанном металле возрастает по мере того, как температура расплава приближается к температуре ликвидуса.

Приведенные рассуждения вполне обоснованы в рамках гомогенного механизма зародышеобразования в расплавах. Для описания более вероятного в промышленных расплавах гетерогенного механизма зародышеобразования следует отметить, что ЭГИО как и другие методы внешнего динамического воздействия на расплав оказывает положительное влияние на зародышеобразующие примеси. В частности, имеются данные работы [8], в которой показано, что наложение внешнего электрогидроимпульсного воздействия на перегретый и предварительно модифицированный тугоплавкими добавками алюминиевый расплав интенсифицирует процессы фрагментации и растворения частиц модификатора, способствуя его более полному усвоению расплавом и образованию мелкозернистой структуры.

В процессе кристаллизации регулятором изменения величины поверхности и формы частиц твердой фазы является, как уже оговаривалось, переохлаждение на фронте растущих кристаллов. И если макроскопическое переохлаждение определяется только скоростью теплоотвода (напомним, что она одинаковая как для контрольного, так и опытного металла), то микроскопическая картина переохлаждения весьма сложная. Оно уменьшается в участках роста твердой фазы, что препятствует образованию новых дендритных ветвей на определенном отрезке и регулирует размеры этих отрезков. Повидимому, специфика образования предельно измельченных недендритных структур состоит в том, что благодаря наличию в расплаве большого количества зародышей расстояние между ними не превышает длины указанных отрезков, а растущие кристаллы приходят в соприкосновение друг с другом раньше, чем успевают развиться вторичные ветви.

Приведенные выше экспериментальные и расчетные данные показывают, что такие условия, а именно массовое образование зародышей кристаллизации в объемно переохлажденном расплаве, могут быть созданы, особенно если ЭГИО подвергать не перегретый, а кристаллизующийся расплав с момента попадания в форму или изложницу и до полного затвердевания. При этом вероятность образования недендритной структуры возрастает с увеличением мощности внешнего воздействия на расплав и уменьшением скорости теплоотвода, например, при ЭГИО расплавов, кристаллизующихся в теплоизолированных формах. Поэтому получение недендритных структур в сплавах промышленного значения на сегодняшний день относится к приоритетным задачам в развитии метода ЭГИО расплавов.

Список литературы

- 1. *Флемингс М*. Процессы затвердевания: Пер. с англ. / Под ред. А. А. Жукова, Б. В. Рабиновича. М.: Мир, 1977. 423 с.
- 2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 487 с.
- 3. Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов / О. В. Абрамов, В. И. Добаткин, В. Ф. Казанцев и др. М.: Наука, 1986. 277 с.
- 4. Patterson R.J., Cax A. R., van Reuth E. C. Rapid Solidification Rate Processing and Application to Turbine Engine Materials //Journal of Metals. -1980. V. 72, № 9. P. 34-55.
- 5. *Боровикова С. И.*, *Эскин Г. И.*, *Исаев В. И.* Промышленное производство слитков с субдендритной структурой сплава В96Ц1 // Технология легких сплавов. 1982. № 5. С. 41-46.
- 6. *Цуркин В. Н., Синчук А. В.* Термодинамический анализ внешнего электрогидроимпульсного воздействия на состояние расплава перед разливкой и кристаллизацию металлов // Процессы литья. 2004. № 1. С.6-9.
- 7. *Цуркин В. Н., Синчук А. В.* Влияние электрогидроимпульсной обработки на термодинамическое состояние расплава и процесс кристаллизации // Там же. 2007. № 1-2. С. 70-74.
- 8. *Цуркин В. Н., Волков Г. В.* Особенности морфологии интерметаллидных включений в жидком алюминиевом сплаве при обработке акустическим полем // Там же. 2006. № 3. С. 8-12.

Поступила 17.07.2008