

Ф. М. Котлярский

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

О ЕСТЕСТВЕННЫХ МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Известные факторы формирования центров кристаллизации дополнены давлением, возникающим внутри плавящихся шихтовых материалов, а также воздействием капиллярного давления, позволяющим обосновать возможность зарождения кристаллов на несмачиваемых расплавом тонкодисперсных частицах.

Ключевые слова: расплав, отливка, затвердевание, естественные центры кристаллизации, давление в плавящейся шихте, капиллярное давление, структура.

Відомі фактори формування центрів кристалізації доповнені тиском, який виникає усередині шихтових матеріалів під час їх плавлення, а також впливом капілярного тиску, який дозволяє обґрунтувати можливість зародження кристалів на тонкодисперсних частинках, які не зможуться розплавом.

Ключові слова: розплав, вилівок, тверднення, природні центри кристалізації, тиск в шихті під час плавлення, капілярний тиск, структура.

In this paper known factors of formation centers crystallization are complemented by that presser arises inside the melting charge materials, as well as the influence of capillary pressure that allows to substantiate the possibility of conceiving crystals on finely dispersed particles no wetted by melt.

Keywords: melt, casting, solidification, natural centers crystallization, pressure inside the melting charge, capillary pressure, structure.

Кристаллическая структура литых изделий является важным показателем их качества. Поэтому изучение механизмов образования центров кристаллизации, в том числе естественных, было и остаётся актуальным, тем более, что до настоящего времени в литературных источниках по этому вопросу имеются разные точки зрения и не согласующиеся положения.

По мнению В. И. Данилова характер кристаллизации отливок и слитков определяют нерастворимые твёрдые неметаллические включения (ТНМВ), всегда имеющиеся в технических металлах и сплавах, потому что действие таких примесей на процесс зарождения центров кристаллизации наблюдается даже тогда, когда эти ТНМВ не обладают структурным сходством с материалом отливки [1]. Такие примесные частицы получили название активных или активированных, и становятся они таковыми для данного сплава после того, как некоторое время побывают в его твёрдой фазе. В результате между примесью и сплавом образуется промежуточный слой, кристаллическое строение которого на границе с примесью приближается к строению кристаллов в примеси, а на границе со сплавом – к строению сплава. Продолжительность требуемой для активации выдержки в остывшем сплаве может достигать 1,0-1,5 месяца, а при температуре, близкой к солидусу, сокращается до 1,0-1,5 ч. После расплавления сплава переходной слой продолжает оставаться в твёрдом состоянии при температуре выше ликвидуса. В алюминиевых сплавах активация ТНМВ исчезает по данным разных источников при перегреве от 8 до 80 °С [2-4]. Реактивация дезактивированных при перегреве ТНМВ возможна при заливке, когда на стенках литниковой системы и формы вначале образуются капли или слои затвердевшего металла, которые затем расплавляются [4]. Увеличение времени

выдержки сплава при перегреве ниже дезактивации сопровождается явлениями, эквивалентными увеличению перегрева, так как такая выдержка содействует постепенному разрушению слоя деформированных кристаллов на поверхности ТНМВ [5].

Есть и другая точка зрения [6-8], согласно которой активируется не вся поверхность примесной частицы, а только имеющиеся на этой поверхности трещины, щели, царапины после их заполнения расплавом, который до некоторого перегрева переходит в твёрдое состояние. Реальность такого эффекта подтверждается данными работы [9]. Если поверхность металла шероховатая или покрыта рыхлой защитной пленкой, то ещё задолго до достижения точки росы в углублениях, порах, трещинах происходит конденсация влаги с образованием слоя воды толщиной в несколько молекулярных слоёв.

Остаётся вопрос, под действием каких сил расплав может заполнить трещины частиц Al_2O_3 , если этот оксид при рабочих температурах алюминиевых расплавов 700-800 °С практически не смачиваемый – краевой угол смачивания равен 150-160 °С [10]. Его можно сделать смачиваемым, если повысить температуру системы Al- Al_2O_3 до 1000-1200 °С, при которой краевой угол смачивания понижается до 80-60 °С, а затем быстро охладить до температуры заливки. При этом сохраняется смачиваемость, характерная для высоких температур. Это является следствием метастабильной устойчивости субоксидов при пониженных температурах, скорость распада которых с образованием стабильной Al_2O_3 определяется диффузионными процессами.

Такой эксперимент был выполнен на сплавах Al+6%Si и Al+12%Si в работе [11]. Получали отливки в виде перевёрнутого усеченного конуса высотой 168 мм и диаметрами оснований 67 и 50 мм. Кокиль чугуנית с исходной температурой 25-30 °С. При перегреве расплавов 80-90 °С выше ликвидуса ширина периферийной зоны столбчатых кристаллов составляла 5-8 мм, а максимальный размер зёрен в центральной зоне равноосных кристаллов – примерно 3 мм. После часовой выдержки расплава при температуре 1000 °С и быстрого охлаждения в промежуточном графитовом ковше до температуры заливки 650 °С зона столбчатых кристаллов исчезла, а размер кристаллов в центральной зоне уменьшился до 0,6 мм. И хотя этот эксперимент изначально был направлен на решение других вопросов, полученный результат говорит о том, что данный механизм измельчения структуры может проявляться в некоторых видах термовременной обработки с высокими перегревами.

Представляется очевидной возможность заполнения расплавом капиллярных образований на поверхности ТНМВ с помощью давления, создаваемого не только искусственным путём [12], но и естественным. Последнее выявляется при анализе процесса плавления отливок в виде возврата или металлолома, а также стандартных чушек. Но начать нужно с их формирования при затвердевании. На рисунке представлены их сечения. Известно [13-15] группирование более тугоплавкой составляющей сплава около стенок изложницы (на рисунке отмечено частыми жирными крестиками) и вытеснение легкоплавкой составляющей в центральные части (на рисунке крестики тонкие и реже). Кроме того, между прибылью и отливкой (слитком) при затвердевании обычно образуется продольный перепад температур и, как показано в работе [16], при опускании питающего расплава сквозь эту зону по мере понижения его температуры выделяется тугоплавкая составляющая (на рисунке, а жирные крестики между прибылью и отливкой), наслаиваясь на имеющиеся кристаллы, либо образуя новые, что приводит к частичной или даже полной закупорке междендритных каналов. После образования в прибыли сплошного кристаллического каркаса опускающийся в отливку или на нижние участки прибыли питающий расплав увлекает под действием капиллярных сил верхний слой этого каркаса и уплотняет его (на рисунке, а, жирные крестики в верхней части прибыли). То же самое происходит при опускании расплава в бесприбыльную отливку и чушке (рисунке 1, б, в).

Таким образом, в различных конструкциях, представленных на рис. 1 отливки (чушки) после затвердевания, образовались заполненные легкоплавкой составляющей «капсулы», закупоренные извне тугоплавкой составляющей. При нагревании этих «капсул» первой начнёт плавиться легкоплавкая составляющая. Увеличиваясь

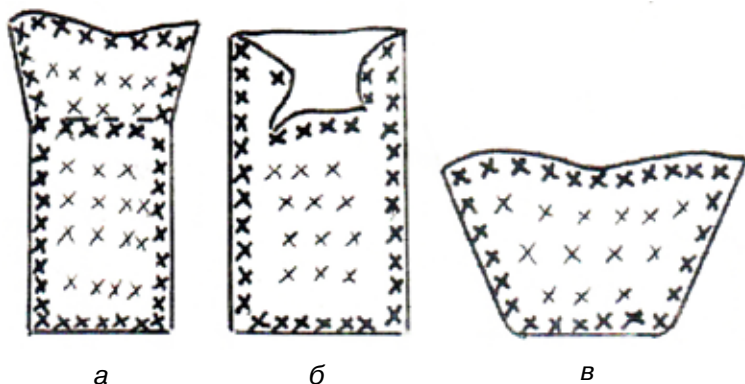


Схема распределения тугоплавкой составляющей сплава (крестики) по сечению отливки: *а* – отливка с прибылью; *б* – отливка бесприбыльная; *в* – чушка

в объёме, она будет поднимать давление, пока не разрушит кристаллический каркас. Прочность силуминов, содержащих 1,5-12 % Si, при температуре солидус – 420-490 г/мм² [17]. То есть максимальная величина давления может достичь 42-49 атм, и под действием этого давления расплав внутри отливки будет впрессовываться в капиллярные несплошности примесных частиц. В работе [12] резкое измельчение структуры сплава АЛ4 зафиксировано при автоклавном давлении 20 атм, а согласно данным работы [18] проникновение расплава в несплошности ТНМВ имеет место при избыточных давлениях меньше 5 атм. Следовательно, при плавлении отливок и чушек с низким перегревом может быть достигнут хороший эффект в плане образования центров кристаллизации, если эти шихтовые материалы содержат достаточное количество ТНМВ нужной кондиции.

Есть ещё один вид естественного давления – капиллярное. Информация о влиянии этого давления на структуру алюминиевых сплавов в профильных литературных источниках не обнаружена. Тем не менее, капиллярное давление интересно не столько воздействием расплава на ТНМВ, сколько обратной силовой реакцией ТНМВ на расплав – третий закон Ньютона. Если учесть возможность образования взвеси Al_2O_3 в результате химической реакции (например, $Al+SiO_2$, $Al+CuO$ [19-21]), размеры образующейся в результате реакции дисперсной фазы в пределах от 10^{-7} до 10^{-9} м [22], несмачиваемость ультрадисперсных порошков [23] (в том числе окруженных водородными атмосферами оксидов Al_2O_3 [24]) и поверхностное натяжение расплава силуминов в среднем 0,85 н/м, то величина капиллярного давления ($P_{кап} = 2\sigma/r$, где σ – поверхностное натяжение расплава, r – радиус окруженного водородом ТНМВ) при размерах ТНМВ 10^{-7} ; 10^{-8} ; 10^{-9} м составит соответственно 0,034; 0,34 и 3,4 ГПа с понижением до нормального давления расплава по мере удаления от ТНМВ на 200-800 Å. Такая толщина жидкости участвует в молекулярном взаимодействии при адгезии [25]. Согласно приведённым в работе [26] экспериментальным данным Института кристаллографии АН СССР каждый гигапаскаль повышает температуру плавления чистого алюминия на 63 °С. Следовательно для рассчитанных капиллярных давлений это повышение составит 2; 21,4 и 214 °С соответственно.

Таким образом, если перегрев расплава алюминия будет меньше повышения температуры его плавления под действием капиллярного давления, поверхностный слой расплава со стороны ТНМВ перейдет в твёрдое состояние (аналогично промежуточному слою В. И. Данилова) и может выполнять роль центров кристаллизации. С повышением перегрева в первую очередь дезактивируются наиболее крупные ТНМВ, в последнюю – самые мелкие.

С позиции последнего механизма образования центров кристаллизации под действием капиллярного давления интересно обратить внимание на имеющиеся в литературных источниках «нестыковки».

С одной стороны, одним из главных условий зарождения центров кристаллизации является смачивание расплавом ТНМВ [7, 8, 27, 28]. В работе [8] даже имеется категоричное заявление, что неметаллические примеси микроскопического и субмикроскопического размеров, не смачиваемые расплавом, не участвуют в процессе кристаллизации.

С другой стороны, о смачиваемых ТНМВ (оксидах Al_2O_3), в том числе микроскопического и субмикроскопического размеров, информация отсутствует (разве что при нагревании до температур выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$). А согласно имеющейся информации, такие ТНМВ не смачиваются из-за образования вокруг них больших количеств адсорбированных газов [23, 29] или обогащённых растворённым водородом объёмов и атмосфер [24]. Об этом говорит и установленный [30] факт, что 55 % водорода в расплаве приходится на оксидные включения размером менее $0,3\text{ }\mu\text{m}$. Исследования последних лет всё с большей очевидностью указывают, что основная роль в образовании комплексов $Al_2O_3 \cdot nH$ принадлежит тонкодисперсным включениям [31]. Природу этих образований можно объяснить тем, что оксиды, попадающие в расплав с поверхности шихты, всегда содержат воду (до $900\text{ }^\circ\text{C}$) [10], которая взаимодействует с алюминием, образуя оксид и водород [32]. Наконец, сам оксид Al_2O_3 без водорода практически не смачивается расплавом при рабочих температурах.

С третьей стороны, установлено [19], что присутствие в технических металлах и сплавах взвеси Al_2O_3 ведёт к резкому измельчению зерна, хотя из огромного числа включений, содержащихся в расплаве, лишь очень немногие даже при самом дисперсном строении оказываются центрами кристаллизации [33]. В число таких включений входят те, которые удовлетворяют известному правилу П. Д. Данкова – различие в идентичности кристаллического строения подложки и кристалла не более 15 % [5]. Чем больше различие, тем при большем переохлаждении зарождаются кристаллы. Зародыши, образовавшиеся на подложках первыми при меньших переохлаждениях, будут подавлять действие тех частиц, которые могли бы стать зародышами при больших степенях переохлаждения [10, 34]. Интервал метастабильности будет равен нулю, если в расплав данного вещества ввести частички твёрдых кристаллов того же вещества [4].

Не трудно заметить, что приведенные три «нестыковки» хорошо стыкуются в механизме зарождения кристаллов под действием капиллярного давления, в котором именно на несмачиваемом твёрдом включении с газовой оболочкой величина капиллярного давления будет максимальной. Смачиваемое включение для этого не годится. Хорошо согласуется этот механизм и с тем известным положением, что с увеличением перегрева дезактивация примесных частиц происходит постепенно. Требуется объяснение влияния затвердевания поверхностного со стороны ТНМВ слоя расплава на величину капиллярного давления. Возможно, образуется не твёрдый, а твёрдо-жидкий слой.



Список литературы

1. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей / В. И. Данилов. – Киев: АН УССР, 1956. – 424 с.
2. Баландин Г. Ф. Основы теории формирования отливки / Г. Ф. Баландин. – М.: Машиностроение, 1979. – Ч. 2. – 335 с.
3. Данилов В. И. Влияние условий кристаллизации на структуру алюминиевого слитка / В. И. Данилов, В. Е. Неймарк // Металлург, 1938. – № 10. – С. 34-44.
4. Баландин Г. Ф. Формирование кристаллического строения отливок / Г. Ф. Баландин. – М.: Машиностроение. – 1965. – 256 с.
5. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов / И. Б. Куманин. – М.: Машиностроение. – 1976. – 216 с.
6. Флемингс М. Процессы затвердевания / М. Флемингс. – М.: Мир. – 1977. – 424 с.

7. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
8. Эскин Г. И. Ультразвуковая обработка расплавленного алюминия / Г. И. Эскин. – М.: Металлургия, 1988. – 232 с.
9. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов / Г. В. Акимов. – М.: АН СССР, 1945. – 415 с.
10. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А. В Курдюмов., С. В. Инкин, В. С. Чулков, Н. И. Тарасевич. – М.: Металлургия, 1980. – 196 с.
11. Котлярский Ф. М. Качество отливки после термовременной обработки алюминивно-кремниевых расплавов / Ф. М. Котлярский, В. И. Белик // Литейн. пр-во. – 1985. – № 6. – С. 9-11.
12. Белоусов Н. Н. Влияние условий затвердевания на структуру и свойства отливок из алюминиевых сплавов / Н. Н. Белоусов, Л. Я. Кашевник // Тепловые процессы в отливках и формах. – М.: Наука, 1972. – С. 60-71.
13. Лавров А. С. О приготовлении стальных орудий / А. С. Лавров // Артиллерийский журнал. – 1866. – № 10. – 527 с.
14. Нехендзи Ю. А. Стальное литье / Ю. А. Нехендзи. – М.: Металлургиздат, 1948. – 767 с.
15. Ефимов В. А. Влияние некоторых особенностей затвердевания на развитие химической и физической неоднородности сплавов / В. А. Ефимов // Пробл. стального слитка. – 1976. – № 6. – С. 12-22.
16. Котлярский Ф. М. Формирование отливок из алюминиевых сплавов / Ф. М. Котлярский. – К.: Наук. думка, 1990. – 216 с.
17. Новиков И. И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов / И. И. Новиков. – М.: Наука, 1966. – 299 с.
18. Котлярский Ф. М. Влияние давления на характер газоусадочных дефектов в непропитуемых узлах отливок / Ф. М. Котлярский // Процессы литья. – 2013. – № 1. – С. 29-32.
19. Спасский А. Г. Очистка металлов от неметаллических включений / А. Г. Спасский, Н. С. Клягина // Изв. ВУЗов. цв. мет., 1959. – № 3. – С. 118-122; Лит. пр-ство, 1959. – № 4. – С. 30-32.
20. Пименов Ю. П. Изучение чистоты алюминия по неметаллическим включениям при обработке его в жидком состоянии / Ю. П. Пименов // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1967. – № 2. – С. 29-36.
21. Иванов В. П. Рафинирование алюминия от окислов и газа / В. П. Иванов, А. Г. Спасский // Изв. вузов. Цветная металлургия – 1963. – № 1. – С. 141-143.
22. Борнацкий И. И. Основы физической химии / И. И. Борнацкий. – М.: Металлургия, 1979. – 240 с.
23. Никитин В. И. Наследственность в литых сплавах / В. И. Никитин. – Самара: СТТУ, 1995. – 248 с.
24. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В. И. Добаткин, Р. М. Габидуллин, Б. А. Колачев. – М.: Металлургия, 1976. – 263 с.
25. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
26. Белоусов Н. Н. Кристаллизация отливок из цветных сплавов в условиях приложения давления / Н. Н. Белоусов, А. А. Додонов // Кристаллизация металлов. – М.: АН СССР, 1960. – С. 279-297.
27. Ершов Г. С. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного литья / Г. С. Ершов, Ю. Б. Бычков. – М.: Металлургия, 1979. – 192 с.
28. Ефимов В. А. Перспективы развития работ по применению внешних воздействий на жидкий и кристаллизующийся расплав / В. А. Ефимов // Влияние внешних воздействий на жидкий и кристаллизующийся металл. – Киев.: ИПЛ АН УССР, 1983. – С.3-21.
29. Перепелкин К. Е. Газовые эмульсии / К. Е. Перепелкин, В. С. Матвеев. – Л.: Химия, 1979. – 197 с.
30. Пименов Ю. П. Отстаивание и центрифугирование алюминиевых расплавов // Технология легких сплавов (ВИЛС) / Ю. П. Пименов, А. Н. Деменков. – 1972. – № 6. – С. 33-37.
31. Курдюмов А. В. Очистка сплавов цветных металлов от взвешенных неметаллических включений и растворенного водорода / А. В. Курдюмов // Литейн. пр-во. – 1970. – № 5. – С. 4-6.
32. Альтман М. Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах / М. Б. Альтман. – М.: Металлургия, 1965. – 128 с.
33. Вакуумирование алюминиевых сплавов / М. Б. Альтман, Е. Б. Глотов, В. А. Засыпкин. – М.: Там же. – 1977. – 240 с.
34. Оно А. Затвердевание металлов / А. Оно. – М.: Там же. – 1980. – 152 с.

Поступила 06.04.2015