
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ

УДК 669.112:546.3 – 19:542.65

**Е. Д. Таранов, А. С. Нурадинов, А. С. Эльдарханов * ,
А. В. Розанов**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

* Научный центр «Новейшие материалы и технологии», Москва

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ВИБРАЦИИ НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ

Исследовано влияние нерастворимых (NaCl и сахара) и растворимых (циклогексанола и парафина) добавок, а также вибрации на зарождение центров кристаллизации, их рост и формирование кристаллической структуры слитков камфена. Установлены количественные связи между параметрами внешних воздействий и параметрами кристаллизации и структуры.

Ключевые слова: модифицирование, вибрация, кристаллизация, структура, сплав.

Досліджено вплив нерозчинних (NaCl та цукру) та розчинних (циклогексанолу та парафіну) добавок, а також вібрації на зародкоутворення центрів кристалізації, їх ріст та формування кристалічної структури зливків камфена. Встановлено кількісні зв'язки між параметрами зовнішнього впливу і параметрами кристалізації та структури.

Ключові слова: модифікування, вібрація, кристалізація, структура, сплав.

The influence of insoluble (NaCl and sugar) and soluble (cyclohexanol, paraffin) additives as well as vibrancy on the incipience of centres of crystallization, on their growth and forming of camphene bars crystalline stickers is explored. The quantitative links between outside influence and crystallization structure parameters are determined.

Keywords: modification, vibrancy, crystallization, structure, alloy.

Введение

Анализ современных представлений о кристаллизации и структурообразовании сплавов показывает, что основными факторами, определяющими указанные процессы, являются переохлаждение, наличие в расплаве примесей и внешние воздействия. Роль этих факторов в процессе кристаллизации в общем плане изучена, хотя мнения исследователей о механизме их влияния неоднозначны, а часто и противоречивы.

В связи с этим целесообразно провести дальнейшие исследования по изучению количественных закономерностей отдельного и совместного влияния модифицирующих добавок и вибрации на процессы кристаллизации и структурообразования сплавов и разработке на этой основе эффективных технологических приемов управления структурой литых изделий. Изучению этих вопросов посвящена настоящая работа.

Методика исследований

Процессы кристаллизации характеризуются многообразием и сложностью взаимодействия жидких и твердых фаз, чем вызывается необходимость подбора соот-

Кристаллизация и структурообразование сплавов

ветствующих моделирующих сред. Выбор среды при физическом моделировании зависит от преследуемой цели. В настоящей работе для исследования зарождения центров кристаллизации, их роста и формирования структуры модельных слитков использовали камфен ($C_{10}H_{16}$). Выбор данного вещества обусловлен следующими его свойствами: низкой температурой плавления ($t_{пл} = 45^\circ C$), прозрачностью, небольшой скоростью кристаллизации, дендритной структурой, воспроизводимостью результатов, интервалом кристаллизации ($\Delta t_{кр} = 3^\circ C$) и незначительной токсичностью (безопасность в работе). В качестве нерастворимых добавок использовали NaCl в количествах 1,2 и 4,0 % (по массе) и сахар в количествах 0,5; 1; 2 и 4 % (по массе), а в качестве растворимых добавок – парафин и циклогексанол ($C_6H_{12}O$) в количествах 0,5; 1,2 и 4 % (по массе).

Камфен расплавляли в стакане, добавляли в расплав нужное количество примеси и заливали в термостатируемую модель плоского слитка. Температура расплава камфена составляла $49^\circ C$, а температура стенок модели – $21-23^\circ C$. Перегрев расплава соответствует перегреву стали на $50^\circ C$, а температура стенок модели – температуре поверхности формы (в соответствии с масштабом подобия). Изменение температуры расплава в процессе его затвердевания контролировали с помощью 9-ти хромель-алюмелевых термопар, расположенных внутри модели (рис. 1). Продолжительность полного затвердевания определяли по температурной кривой, а скорость роста кристаллов и кинетику продвижения фронта кристаллизации – по изменению их линейных размеров во времени (через каждые 2 мин). Прозрачные стенки модели позволяли получать достоверные данные. Для исключения зарождения кристаллов на прозрачных гранях модели их периодически обдували теплым воздухом. Промежуточные и конечную структуру модельного слитка снимали цифровым фотоаппаратом. По окончании эксперимента затвердевший камфен снова расплавляли, добавляли следующее количество примеси и опыт повторяли. При переходе к опытам с другой добавкой модель чистили и использовали свежую порцию камфена.

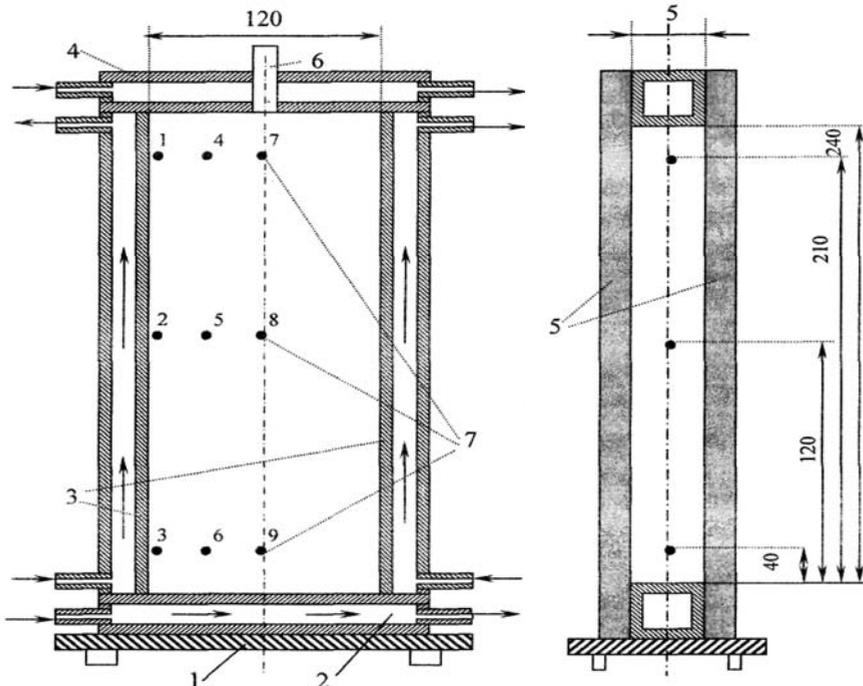


Рис. 1. Плоская модель для изучения процессов кристаллизации и структурообразования модельных слитков: 1 – основание; 2 – поддон; 3 – боковые грани; 4 – крышка; 5 – прозрачные стекла; 6 – патрубок для вакуумирования или создания давления; 7 – термопары

Кристаллизация и структурообразование сплавов

В опытах с вибрацией модель устанавливали на жесткую резиновую подложку. Действие вибрации осуществляли в осевой вертикальной плоскости модели сверху вниз как наиболее эффективное (по предварительным результатам). Изменение частоты вибрации осуществляли в диапазоне 37-95 Гц, а амплитуду – 1-2 мм. Исследования с вибрацией проводили как на чистом камфене, так и с добавками.

Результаты исследований

Переходя к анализу результатов данного исследования, прежде всего, целесообразно отметить влияние примесей на время затвердевания расплава, на что мало внимания обращали другие исследователи. Как видно из рис. 2, влияние нерастворимых добавок на продолжительность затвердевания камфена имеет экстремальный характер (кривые 1 и 2), а добавки циклогексанола и парафина существенно сокращают время затвердевания камфена (кривые 3 и 4). Так как интенсивность теплоотвода от расплава во всех опытах была одинаковой, то отмеченный факт обусловлен различным влиянием добавок на процесс кристаллизации камфена. Попытаемся объяснить этот результат с точки зрения теории зарождения и роста центров кристаллизации.

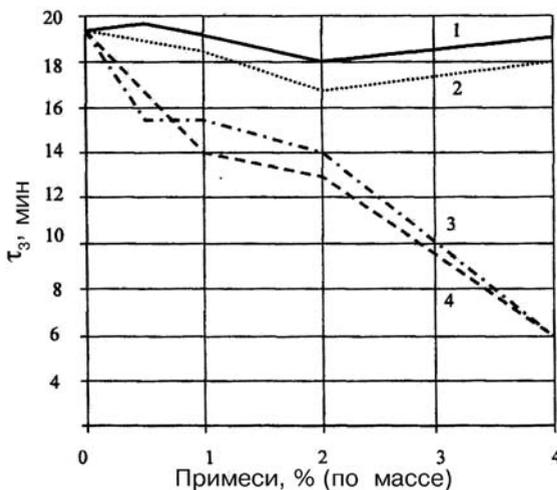


Рис. 2. Изменение времени затвердевания слитка камфена от содержания примеси: 1 – сахар; 2 – NaCl; 3 – циклогексанол; 4 – парафин

примеси в закристаллизованном камфене при повторных перекристаллизациях приводит к приобретению ими заметной дополнительной активности, вследствие чего немного увеличивается число центров кристаллизации, возникающих при тех же переохлаждениях. Подтверждением того, что некоторые частички приобретают активность, является изменение параметров кристаллической структуры и уменьшение общего времени затвердевания слитков.

В реальных условиях зарождение центров кристаллизации всегда имеет гетерогенный характер и здесь можно говорить лишь о влиянии растворимых примесей на «поведение» твердых поверхностей или частиц [1]. Растворимая добавка может как способствовать зарождению центров кристаллизации, так и затруднять этот процесс. Так, адсорбируясь на поверхности частиц-подложек, они могут изменять кристаллические свойства последних, изменяя критическое переохлаждение, необходимое для зарождения центров кристаллизации.

Согласно работе [2], возникновение слоя у границы растущего зародыша с повышенной концентрацией примесей препятствует обмену молекулами между зародышем и переохлажденной жидкостью, что смещает границу метастабильности в сторону больших переохлаждений, то есть увеличивается интервал температур, в котором наблюдается зарождение. Если примесь является поверхностно-активной,

При кристаллизации камфена, находящегося в контакте с нерастворимыми примесями (соль и сахар), установлено, что они оказывают ограниченное воздействие 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 довольно широкой, а именно при изменении концентрации примесей от 1 до 4 % скорость зарождения кристаллов увеличивается незначительно. Этот факт говорит о том, что эти примеси не обладают заметной естественной активностью. Нахождение частичек

то вследствие понижения поверхностного натяжения на границе зародыш-переохлажденная жидкость, граница метастабильности смещается в сторону малых переохлаждений. Таким образом, в области температур, близких к температуре плавления, кристаллы могут зарождаться не только на готовых поверхностях, но и в объеме при наличии растворимых примесей [2]. Такие примеси обычно называют модификаторами.

Модифицирующее их действие, по мнению авторов [3], заключается не в том, что они создают дополнительные зародыши, а в изменении кинетики кристаллизации за счет уменьшения работы образования критического зародыша. Последняя уменьшается из-за увеличения разницы между свободной энергией кристалла и переохлажденного расплава. Изменение же свободной энергии расплава происходит вследствие специфического влияния примесных атомов на строение сплава-растворителя. Это влияние связано с образованием примесных кластеров, в которых характеристики атомного упорядочения близки к таковым для кристалла. Переохлаждение расплава, содержащего такие добавки, должно уменьшаться по сравнению с наблюдаемым для чистого сплава. Вводимые в расплав добавки, приводящие к противоположным изменениям, являются демодификаторами.

Так, в наших опытах парафин и циклогексанол можно отнести к поверхностно-активным примесям по отношению к камфену, так как при добавке их 0,5 % и более с самого начала кристаллизации в объеме возникал «туман» из мельчайших кристаллов. С увеличением их добавок в камфен этот эффект усиливается. Возникающие в объеме центры кристаллизации приводят к объемной кристаллизации и, соответственно, сокращают время полного затвердевания.

Влияние примесей на кинетику кристаллизации проявляется не только в увеличении или уменьшении скорости образования центров кристаллизации, но и в изменении скорости роста и морфологии кристаллов [1]. Визуальное наблюдение за кристаллизацией чистого камфена в модели показало, что его кристаллы имеют хорошо выраженную огранную морфологию, весьма устойчивую в наших опытах.

Введение в расплав камфена NaCl и сахара практически не изменило морфологию кристаллов, но заметно снизило линейную скорость роста кристаллов камфена (рис. 3, кривые 2 и 3). Снижение линейной скорости роста кристаллов камфена связано, по нашему мнению, с уменьшением величины переохлаждения, что было зафиксировано опытами. Другим фактором снижения скорости роста кристаллов является, по-видимому, повышение вязкости расплава при больших добавках этих примесей, что затрудняло послойный рост кристалла.

Нерастворимые добавки существенно влияют на формирование кристаллической структуры слитка камфена. Для чистого камфена параметры структуры на среднем уровне имели следующие значения: зона транскристаллизации – 45 мм, зона равноосных кристаллов – 40 мм. Общее время затвердевания составило 19,5 мин. Для варианта, когда добавили частички NaCl (2 %) параметры структуры следующие: зона транскристаллизации – 35 мм, зона равноосных кри-

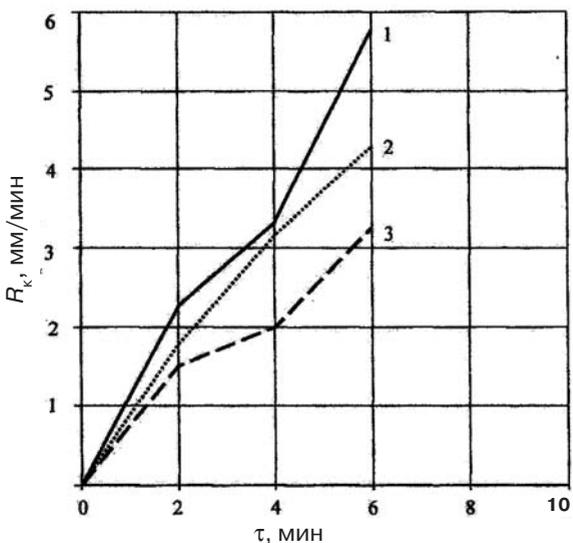


Рис. 3. Влияние сахара и NaCl на изменение линейной скорости роста кристаллов камфена во времени: 1 – камфен; 2 – камфен + 2 % сахара; 3 – камфен + 2 % NaCl

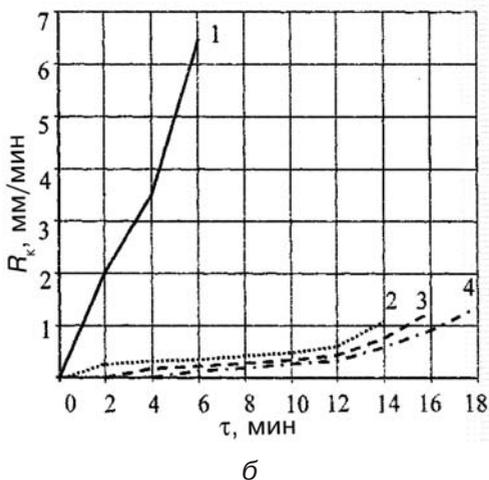
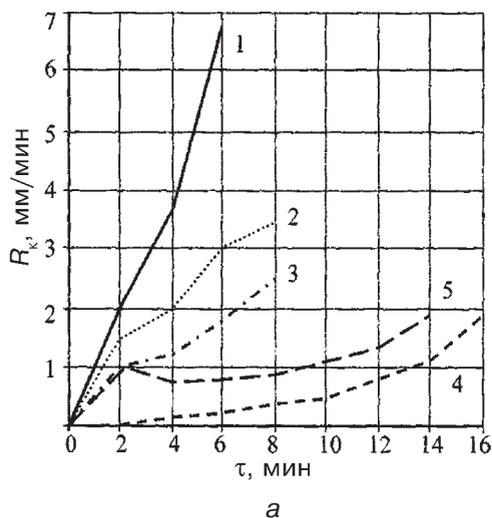


Рис. 4. Влияние растворимых добавок на изменение линейной скорости роста кристаллов во времени: а – циклогексанола, в % (1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4); б – парафина, в % (1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4)

сталлов – 60 мм, а время затвердевания снизилось до 17,5 мин. При добавке 2 % сахара структурные зоны следующие: зона транскристаллизации – 40 мм, зона равноосных кристаллов – 50 мм, общее время затвердевания снизилось до 18 мин.

Введенные в расплав камфена добавки циклогексанола и парафина существенно замедляют линейную скорость роста кристаллов (рис. 4). Эти добавки, будучи поверхностно-активными к кристаллизующемуся камфену, вследствие повышения энергии активации из-за адсорбции примеси на гранях кристаллов уменьшают скорость их роста. Характерно, что добавка циклогексанола (4 % об.) приводит к обратному эффекту, то есть увеличению скорости роста кристаллов камфена (рис. 4, а, кривая 5). По-видимому, здесь имеет место хорошо известное явление перемодифицирования (снижение эффективности действия модификатора при определенной его концентрации). Как показали исследования [4], при определенной концентрации добавок начинается взаимодействие между примесными кластерами. Это приводит к тому, что характер атомного упорядочения в примесных кластерах становится близким к исходному расплаву.

Интерес представляет тот факт, что добавки циклогексанола или парафина в количестве 4 % об. снижают температуру начала кристаллизации камфена на 4–5 °С, что установлено авторами путем термометрирования расплава и визуального наблюдения за процессами кристаллизации камфена. Специально проведенные опыты показали, что это не связано с увеличением переохлаждаемости расплава камфена. Снижение температуры начала кристаллизации камфена можно объяснить взаимодействием и усложнением состава кластеров при увеличении концентрации примесей в расплаве.

Добавки циклогексанола и особенно парафина существенно изменили морфологию растущих кристаллов камфена, что хорошо видно на рис. 5. Вероятно, результатом этого влияния является и существенное изменение хода кривых линейной скорости роста кристаллов камфена (рис. 4) при малых переохлаждениях. Скорость продвижения фронта кристаллизации отставала от скорости роста отдельных кристаллов, но закономерность влияния примесей сохранялась и для фронта кристаллизации. За счет воздействия добавок растворимых примесей на процессы кристаллизации камфена обеспечивалось формирование более мелкой кристаллической структуры модельных слитков.

Растворимые поверхностно-активные примеси, способные оказывать такое комплексное воздействие на процессы кристаллизации и структурообразования, являются модификаторами 1 рода, которые специально вводятся в расплав с целью

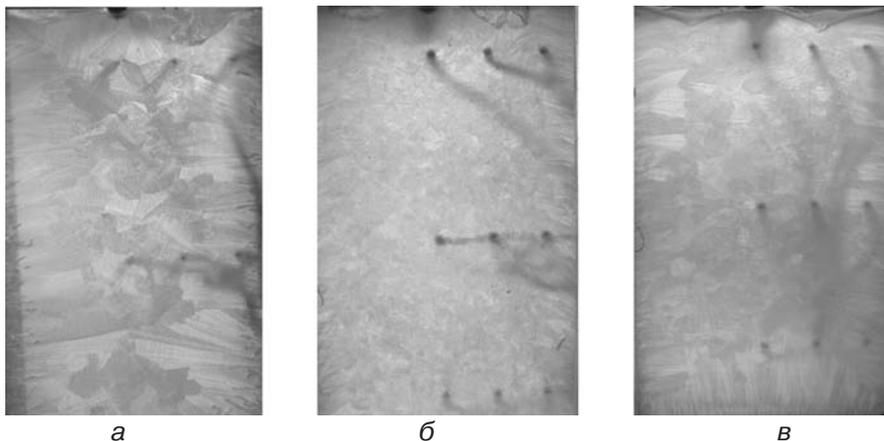


Рис. 5. Влияние парафина и циклогексанола на морфологию кристаллов камфена: а – чистый камфен; б – камфен + 2 % парафина; в – камфен + 2 % циклогексанола

измельчения зерна в слитках и отливках. Например, натрий, калий, литий, висмут являются модификаторами 1 рода для алюминия и некоторых сплавов алюминия с кремнием; олово, сурьма – для меди; бор – для сталей и т. д. [5].

Возвращаясь к общему времени затвердевания камфена (см. рис. 2), отметим, что влияние на него примесей обусловлено их суммарным воздействием на процессы зарождения и роста кристаллов, а также на морфологию растущих кристаллов. Это подтверждается и температурными кривыми затвердевания расплава.

Полученные на модельном материале (камфене) закономерности влияния нерастворимых и растворимых добавок на кристаллизацию и структуру слитков могут быть использованы для разработки соответствующих критериев эффективного модифицирования металлических расплавов добавками разных химических элементов и определения оптимального количества модификаторов.

Особый интерес представляет изучение совместного влияния модифицирования и вибрации на процесс кристаллизации камфена. На рис. 6 приведены данные по влиянию нерастворимых и растворимых добавок и параметров вибрации на среднюю скорость роста кристаллов камфена. Как видно, вибрация заметно снижает скорость роста кристаллов (дендритов) в связи с обламыванием их ветвей под действием ударных волн и дроблением растущих в объеме расплава кристаллов под действием кавитации. Эффект влияния вибрации возрастает с частотой (амплитуда не менялась) в случае обработки расплава чистого камфена и с нерастворимыми примесями (рис. 6 а, б), в меньшей степени при обработке расплава камфена с растворимыми примесями (в особенности с примесью парафина) в количестве свыше 1 % (рис. 6 в, г). Приведенные данные показывают, что динамика изменения скорости кристаллизации камфена определяется не столько параметрами кристаллизации, сколько количеством введенных в расплав растворимых и нерастворимых примесей, что можно объяснить эффектом модифицирования. Максимальный эффект от совместного воздействия модифицирования и вибрации достигается при вводе в расплав камфена 4 % добавок и последующей его виброобработкой с частотой 95 Гц. Указанные технологические параметры химического и физического воздействий на расплав камфена сокращают время его затвердевания на 15 % в случае нерастворимых добавок и в 2,8-3,3 раза в случае растворимых добавок.

Благодаря совместному воздействию на расплав модифицирования и вибрации по всему поперечному сечению и высоте затвердевающего слитка формируется дисперсная кристаллическая структура, характерная для объемной кристаллизации. С увеличением частоты вибрации дисперсность структуры возрастает как для чистого камфена, так и камфена с примесями.

Рассматривая вопрос формирования кристаллической структуры в поле упругих волн, нельзя не отметить влияние вибрации на межфазный теплообмен. Затвердева-

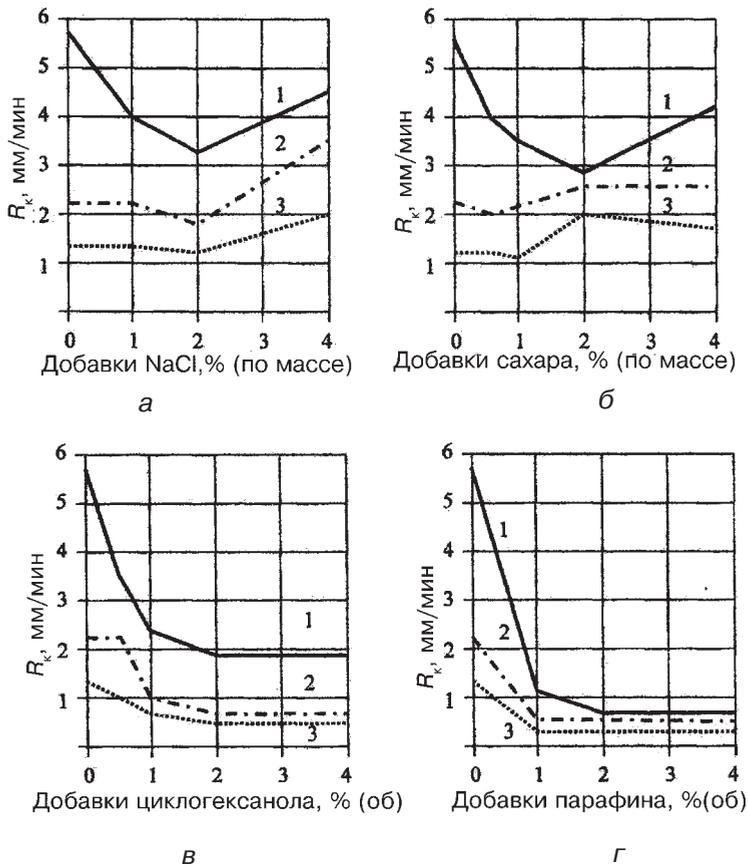


Рис. 6. Влияние модифицирующих добавок и частоты вибрации на среднюю скорость роста кристаллов камфена (в Гц): а – 1-0; 2-70; 3-95; б – 1-0; 2-70; 3-95; в – 1-0; 2-70; 3-95; г – 1-0; 2-70; 3-95

ние слитка обусловлено двумя видами теплоотвода: передача тепла перегрева через твердую фазу (корочку); теплоотвод от плавающих кристаллов в зоне двухфазного состояния через жидкую фазу. Наложение упругих волн низкой частоты влияет на оба вида отвода тепла от расплава. В первом случае за счет интенсивного пульсационного перемешивания перегретых объемов расплава вдоль границы затвердевания увеличиваются значения критерия Нуссельта и коэффициента теплопередачи. Поэтому при одном и том же перепаде температур расплава интенсивность тепловых потоков от перегретых объемов расплава существенно увеличивается. По этой же причине увеличивается и скорость кристаллизации. Устанавливаемый в процессе вибрации одинаковый температурный градиент обеспечивает получение идентичной структуры по всему сечению слитка.

Влияние вибрации на внутренний теплообмен проявляется в развитии пульсирующего движения плавающих кристаллов относительно жидкой фазы, что способствует повышению значений критерия Нуссельта и коэффициента теплопередачи. В связи с этим увеличивается интенсивность отвода тепла от индивидуальных кристаллов и повышается скорость кристаллизации расплава. Вибрационное перемешивание и разрушение двухфазной зоны разносит центры кристаллизации по всему объему слитка, обеспечивая этим получение дисперсной, равномерной кристаллической структуры.

Переходя от общих факторов воздействия вибрации на затвердевающий расплав к анализу выбора оптимального места приложения импульса, прежде всего, следует отметить, что этот параметр зависит от тех задач, которые ставятся перед этим методом обработки, и распределения сил, которые действуют на объемы

несущей жидкости, и находящиеся в ней дисперсные фазы. Силы и ускорения, вызываемые вибрационной волной при формировании слитка и отливки, действуют на центры кристаллизации и плавающие кристаллы; неметаллические включения, модификаторы и тугоплавкие дисперсные частицы; газообразные пузырьки; ликвационные выделения и неоднородности, находящиеся на границе затвердевания и поверхности растущего дендрита .

Центры кристаллизации и плавающие в двухфазной зоне кристаллы желательно перемещать вибрационными силами для уплотнения структуры к границе затвердевания и донной части слитка. Неметаллические включения, газы и ликвационные выделения, наоборот, желательно убирать от зоны затвердевания и перемещать вверх к открытой поверхности расплава. Поэтому в зависимости от преследуемых целей желательно применять вибрацию с круговой амплитудой в горизонтальной либо вертикальной плоскости.

Выводы

Общими свойствами исследованных нерастворимых добавок являются их неизоморфность с камфеном и способность к частичной активации при нахождении в контакте с затвердевшим сплавом. Наведенная 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.

Влияние растворимых добавок на процессы кристаллизации камфена обусловлено образованием в расплаве примесных кластеров с характеристиками ближнего порядка, которые лучше соответствуют кристаллу по сравнению с чистым сплавом. Эти добавки наряду с понижением поверхностного натяжения на границе «кристалл–переохлажденная жидкость» уменьшают работу образования критического зародыша и, соответственно, способствуют увеличению числа центров кристаллизации, что приводит к формированию более дисперсной кристаллической структуры.

Виброобработка затвердевающего расплава камфена (чистого и с добавками) обеспечивает дальнейшее диспергирование кристаллической структуры слитков за счет разрушения фронта кристаллизации под действием упругих волн и дробления отдельных кристаллов в объеме расплава за счет развития кавитации. Поэтому кристаллическое строение слитков указанного сплава (чистого или с добавками нерастворимых и растворимых примесей) под воздействием вибрации практически идентично по параметрам затвердевания и дисперсности кристаллической структуры.

Полученные на модельном материале закономерности влияния нерастворимых и растворимых добавок на кристаллизацию и структуру слитка могут быть использованы при разработке оптимальных параметров модифицирования и вибрации при производстве металлургических заготовок с прогнозируемой структурой и свойствами.



Список литературы

1. *Овсиенко Д. Е.* Зарождение и рост кристаллов из расплава. – Киев: Наук. думка, 1994. – 256 с.
2. *Данилов В. И.* Строение и кристаллизация жидкостей. – Киев: Наук. думка, 1956. – 568 с.
3. *Базин Ю. А., Баум Б. А.* О механизме модифицирования сплавов растворимыми добавками // Цв. металлы. – 1994. – № 7 – С. 55-58.
4. *Базин Ю. А., Медведев Б. А., Баум Б. А.* Взаимосвязь структуры ближнего порядка и кинематической вязкости расплава ванадия в железе // Укр. физ. журнал. – 1991. – Т. 36, № 2. – С. 220-222.
5. *Баландин Г. Ф.* Формирование кристаллического строения оливок. – М.: Машиностроение, 1965. – 256 с.

Поступила 13.04.2010