



*The theoretical concepts on crystallization of cast alloys on the basis of cluster mechanism of nucleation and growth of initial crystals are given, the technological methods of receiving of fine-grained structure of high-chromium hypercutectic cast irons are outlined.*

Н. И. БЕСТУЖЕВ, А. Н. БЕСТУЖЕВ, БНТУ

УДК 621.746.628:669.13

## КЛАСТЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ (НА ПРИМЕРЕ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ)

Настоящую статью хотелось бы начать с некоторых положений, представленных в книге профессора, доктора технических наук И.В. Гаврилина “Плавление и кристаллизация металлов и сплавов”. Владимир, 2000.

“Считается, что все тела состоят из атомов и молекул, т.е. из элементов вещества и только из них. И свойства тел полностью определяются свойствами атомов и молекул. Считается также, что вещество и пространство на макроуровне не взаимодействуют и пространство играет роль пассивного вместилища для вещества.

Новый принцип состоит в том, что все тела состоят в равной мере из элементов вещества — тех же атомов и молекул — и из элементов пространства, обладающих свойствами физического вакуума. Элементы вещества и пространства в телах находятся в непрерывном взаимодействии. И любые свойства физических тел определяются как свойствами элементов вещества, так и элементами пространства и особенностями взаимодействия элементов вещества и пространства ... Основным видом взаимодействия вещества и пространства на макроуровне является мерцание разнообразных элементов пространства внутри реальных тел в процессе тепловых колебаний элементов вещества и пространства и соответствующее мерцание связей между элементами вещества. Мерцающая форма взаимодействия вещества и пространства решающим образом определяет свойства (в том числе и агрегатное состояние) реальных тел. Применительно к процессам плавления и кристаллизации веществ (в частности металлов и сплавов) это означает, что процесс плавления (кристаллизации) подготавливается и является следствием взаимодействия элементов вещества и пространства в твердом (жидком) состоянии и сам, в свою очередь, является процессом образования новых, преобладающих

только для жидкого (твердого) состояния элементов вещества — движущихся кластеров — и преобладающих только в жидком состоянии элементов пространства — мерцающих межкластерных разрывов”.

Согласно приведенным выше рассуждениям, элементом вещества, который несет в себе не только химические свойства (атом, молекула), но и физические (вязкость, плотность, текучесть, и в целом агрегатное состояние), является группировка атомов, молекул вещества определенным образом организованная (ближний порядок) в пространстве в отношении друг друга (дальний порядок), постоянно взаимодействующая между себе подобными и элементами пространства. Применительно к металлам таким элементом вещества является кластер, а элементом пространства — мерцающее межкластерное пространство. Элементами взаимодействия между отдельными кластерами являются атомы (молекулы), входящие в их состав и обладающие максимальной энергией. Как правило, такими элементами служат атомы вещества, находящиеся на поверхности группировки (кластера). Теоретические расчеты, проведенные И.В. Гаврилиным (энергия взаимодействия, скрытая теплота испарения металлов, скрытая теплота плавления), позволили определить кластеры для железа как субмикрोगруппировки, состоящие из  $10^3 - 10^4$  атомов железа. При этом было отмечено, что ввиду его малого размера отдельный кластер не имеет в классическом понимании этого слова поверхности раздела, которая характерна для межфазовой поверхности.

Такой подход к строению веществ представляется вполне оправданным. Множество широко известных фактов указывает на то, что идеальных агрегатных состояний, т.е. состояний в чистом виде не существует. Не существует идеальных газов, не существует идеальных жидкостей, так

же как и кристаллов. Любое агрегатное состояние содержит в себе вполне определенные признаки других состояний. В качестве примера – газы вблизи точки кипения часто представляют собой взвеси мельчайших капель жидкости и называются в таком состоянии парами. В мельчайших каплях паров сохраняются элементы вещества и пространства, присущие жидкому состоянию. Но даже при температурах существенно выше точки кипения в газах обнаружены конгломераты атомов [1]. В твердом кристаллическом состоянии сохраняются многие признаки элементов вещества и пространства, характерные для жидкого состояния. В частности, элементы сходства с кластерами явно просматриваются в наличии в структуре твердых металлов таких субмикроскопических образований, как домены и блоки мозаики, дислокации, двойники, границы кристаллов и т.д. В жидкостях, как доказано многочисленными рентгеноструктурными и другими исследованиями, сохраняются признаки твердого состояния в виде ближнего порядка.

Краеугольным камнем теории кристаллизации металлов и сплавов, господствующей в XX в., была проблема образования центров кристаллизации. При образовании кристалла твердой фазы в идеальной жидкости изменение свободной энергии равно:

$$\Delta F = -V\Delta F_v + S\sigma, \quad (1)$$

где  $V$  – объем кристалла;  $S$  – его поверхность;  $\Delta F_v$  – изменение удельной объемной свободной энергии;  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

Если предположить, что кристаллик имеет форму сферы, то формула примет вид

$$\Delta F = -(4/3)\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \sigma, \quad (2)$$

где  $r$  – радиус зародыша.

Продифференцировав уравнение (2), получим

$$d(\Delta F)dr = -4\pi r^2 \Delta F_v + 8\pi r \sigma. \quad (3)$$

Выражение (3) имеет экстремум и радиус  $r$ , соответствующий точке экстремума из условия  $4\pi r^2 \Delta F_v + 8\pi r \sigma = 0$ .

Отсюда и возникает понятие так называемого критического радиуса зародыша твердой фазы:

$$r_k = 2\sigma/\Delta F_v. \quad (4)$$

Затем, используя известные значения  $\Delta F_v$  [2], находим

$$r_k = 2\sigma T_{пл}/\Delta H \Delta T. \quad (5)$$

Графически выражение можно представить в виде известной кривой (рис. 1, кривая 1).

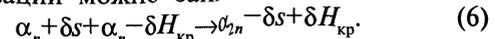
Физический смысл понятия критического радиуса центра кристаллизации состоит в том, что рост всех кристаллов с  $r \geq r_k$  сопровождается уменьшением суммарной свободной энергии системы и такие кристаллы могут свободно и неограниченно расти. Но рост всех кристаллов с  $r < r_k$  будет сопровождаться возрастанием свободной энергии системы и такие кристаллы, даже возникнув, должны распадаться. По сути, это означает термодинамический запрет на кристал-

лизацию. Согласно графику, твердая фаза может возникнуть, только преодолев скачком промежуток от 0 до  $r_k$ . Термодинамика запрещает такие скачки. Выход в преодолении запретного интервала существования зародышей кристаллизации был найден и развит в создании теории гетерогенной кристаллизации, т.е. кристаллизации на посторонних подложках (гетерогенных флуктуаций) с готовой поверхностью раздела фаз.

Общеизвестный и неоспоримый факт – выделение энергии при кристаллизации (теплота кристаллизации). Он говорит о том, что в системе в предкристаллизационный период не возникают некие новые поверхности, как считалось, а наоборот, закрываются некие существующие в жидком состоянии внутренние поверхности.

В случае моноатомной теории строения жидкости (идеальная жидкость) это обстоятельство невозможно, поскольку моноатомная жидкость однородна и никаких внутренних поверхностей раздела в ней не существует.

С позиции теории кластерного строения жидкости, предложенной И.В. Гаврилиным, выделение теплоты кристаллизации легко и естественно объясняется. В предкристаллизационный период две субмикрогруппировки схлопываются, при этом исчезает межкластерный разрыв, т.е. закрываются две из внутренних поверхностей. По И.В. Гаврилину, акт схлопывания (объединения) двух кластеров и есть процесс образования центра кристаллизации. Для наглядности акт субмикрокристаллизации можно записать в виде реакции



При этом кинетическая энергия тепловых колебаний элементов вещества (кластеров) переходит в тепловую и выделяется элементарное количество скрытой теплоты кристаллизации  $\delta H_{кр}$ .

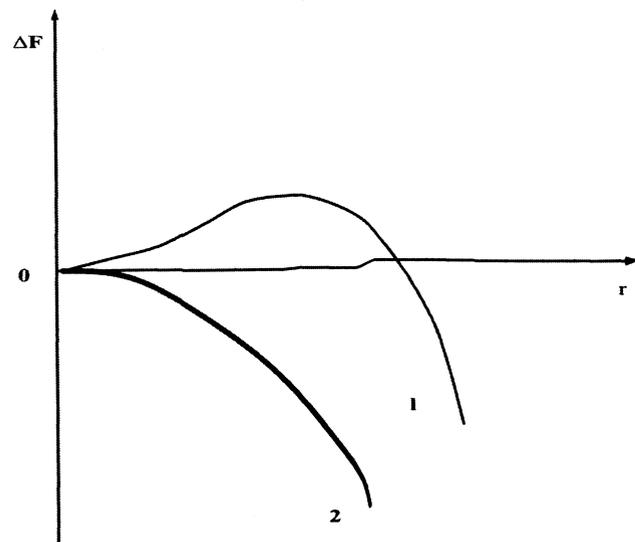


Рис. 1. Изменение свободной энергии при образовании зародыша твердой фазы: 1 – по уравнению (2); 2 – по уравнению (8)

Если это верно, то при кристаллизации путем срастания кластеров в жидкости не возникают новые поверхности раздела, а закрываются существующие межкластерные поверхности раздела.

Тогда выражение (1) примет вид

$$\Delta F = -V\Delta F_v - S\sigma, \quad (7)$$

а выражение (2) –

$$\Delta F = -(4/3)\pi r^3 \Delta F_v - 4\pi r^2 \sigma. \quad (8)$$

Известный график приобретает вид, представленный на рис. 1 (кривая 2).

Причем в последующий период, если не реализуется процесс отвода выделившейся теплоты во внешнюю среду, возможен распад образовавшегося зародыша кристаллизации. Такой “мерцающий” процесс образования и распада центров кристаллизации при условии отсутствия (идеальная теплоизоляция) отвода тепла во внешнюю среду может длиться бесконечно долго. С этой точки зрения становится понятным необходимость достижения переохлаждения расплава, как необходимого фактора внешнего стока теплоты кристаллизации и самого процесса дальнейшей кристаллизации определенного объема расплава. Понижение температуры – сброс теплоты кристаллизации во внешнюю среду приводит к диффузионному присоединению кластеров к уже образовавшемуся центру кристаллизации с закрытием все новых внутренних поверхностей. Следует подчеркнуть, что при таком подходе к процессу кристаллизации нет проблемы массового зарождения центров кристаллизации. Единственным необходимым условием массового зарождения зародышей является внешний отток скрытой теплоты кристаллизации, выделяющейся при элементарном акте образования центра кристаллизации, т.е. наличие переохлаждения расплава на фронте кристаллизации. В практике металлургического и литейного производств можно легко найти подтверждения сказанному выше. Известно наличие зоны мелкодисперсных равноосных кристаллов в поверхностных слоях реальной отливки, слитка. Области, прилегающие к стенкам литейной формы, или изложницы, характеризуются высоким переохлаждением вследствие высоких скоростей теплоотвода.

Встает естественный вопрос: “Почему при массовом зарождении центров кристаллизации в первоначальный период затвердевания в реальных слитках, как правило в их центре или тепловых узлах, мы наблюдаем крупнокристаллическую зону?”

Ответ на этот вопрос дает конкурентная теория кристаллизации, касающаяся механизма роста кристаллов из расплава [3]. Ее основное положение состоит в том, что кристаллы могут расти одновременно на различных размерных уровнях с использованием разного строительного материала. Соответственно может существовать не один, а несколько механизмов роста кристалла в отливках.

В качестве основных механизмов можно назвать моноатомный механизм роста кристаллов, когда основным строительным материалом для кристаллов являются отдельные атомы, кластерный механизм, когда строительным материалом служат кластеры, и микрокристаллический (или блочный, мозаичный) механизм, когда строительным материалом для роста крупных кристаллов служат мелкие и мельчайшие кристаллики.

Моноатомный механизм роста преобладает при росте кристаллов из газовой фазы. Кластерный механизм преобладает при зарождении и росте мелких кристаллов из расплавов металлов и сплавов. Основой этого механизма является бикластерная реакция. Элементарный акт образования центра кристаллизации (объединение двух кластеров) и дальнейший рост его в первоначальный период за счет диффузионного присоединения к образовавшемуся центру кристаллизации последующих кластеров проходит как раз по кластерному механизму. Такая реакция кристаллизации в зависимости от подвода или отвода тепла носит обратимый характер. Реакция взаимодействия соседних кластеров в жидкостях при  $T > T_{пл}$  идет непрерывно в обе стороны и составляет основу мерцательного механизма взаимодействия элементов вещества и пространства в жидких металлах и сплавах.

Кластерный механизм роста характерен для быстрого роста кристаллов из расплава при высоком исходном переохлаждении, или напротив, для очень медленного роста в условиях высокого градиента температур в жидкой зоне перед фронтом кристаллизации, а также для чистых металлов.

Механизм роста кристаллов за счет присоединения мелких кристаллов к более крупным кристаллам характерен для условий медленного роста при наличии малого переохлаждения в твердожидкой зоне в отливках, что наиболее характерно для широкоинтервальных сплавов, кристаллизующихся в условиях объемного затвердевания. Особенностью этого механизма роста является то, что мелкие кристаллы могут объединяться и конкурировать в процессе так, что более крупные кристаллы могут поглощать менее крупные (конкурентная теория кристаллизации). В условиях массового зарождения центров кристаллизации, типичных для обычных условий литья, именно конкурентный механизм роста в конечном итоге отвечает за нежелательное для литейщиков укрупнение первичной кристаллической структуры отливок.

Следует подчеркнуть, что корреляция структур и срастание соседних кристаллов термодинамически выгодны, поскольку в этом случае свободная энергия системы уменьшается (закрываются поверхности раздела фаз). Следовательно, это естественный процесс, идущий с уменьшением свободной энергии, и он характерен для

практики литейного производства реальных отливок. И если такая корреляция имеется, то кристаллы могут объединяться без образования границ раздела, т.е. образовывать единый крупный кристалл из двух или более мелких кристаллов.

Неподвижные, фиксированные кристаллы не в состоянии подстраиваться друг к другу. Поэтому процесс срастания мелких кристаллов может проходить только до тех пор, пока эти кристаллы сохраняют подвижность, т.е. пока они витают в жидкой среде и участвуют в тепловом движении. Это возможно только в отливке твердо-жидкой фазы.

Срастание кристаллов может иметь место не всегда и зависит от множества факторов как внешних, так и внутренних. Но в основном возможность процесса конкурентного срастания кристалла определяется наличием твердо-жидкой зоны, временем и условиями контактов кристаллов в этой зоне отливки. Фактор времени для подгонки структур соседних витающих кристаллов имеет решающее значение. Чем больше время витания кристаллов в твердо-жидкой зоне, тем более крупными вырастают кристаллы, тем меньше их количество в отливке. Напротив, если отливка охлаждается быстро, то времени на корреляцию структур соседних кристаллов не хватает, они не успевают срастись и образуют в отливке самостоятельные кристаллы с собственной границей раздела. Отливка в этом случае имеет мелкозернистую первичную структуру.

В качестве практического подтверждения сказанных выше теоретических выводов приведем примеры металлографических исследований и фазового количественного анализа высокохромистого заэвтектического чугуна (С - 3,7—3,8%; Si - 0,8-1,0; Cr - 18%).

#### Методика проведения эксперимента

В силитовой печи в алундовых тиглях выплавляли высокохромистый заэвтектический чугун. Затем исходный расплав ступенчато охлаждался вместе с печью с температур 1360 °С до полной кристаллизации при 5-минутной выдержке на каждой ступени. После охлаждения расплава и его выдержки, достаточной для достижения равновесного состояния, производили отбор проб кварцевой трубкой диаметром 5 мм (расчетная скорость охлаждения порядка 10<sup>4</sup> °С/с) с последующей фиксацией структуры закалкой в воде. Из отобранных проб изготавливали шлифы и проводили металлографический анализ. Микроструктура проб, отобранных при различных температурах, и распределение карбидов хрома приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что при температурах T<sub>c</sub><sup>ж</sup> + 50-60 °С происходит резкое укрупнение карбидов хрома, при этом ниже указанной температуры расплав теряет жидкоподвижность (невозможность отбора проб). Следует также отметить, что микроструктура последней отобранной пробы была идентична микроструктуре полностью закристаллизовавшегося и охлажденного до комнатной температуры образца.

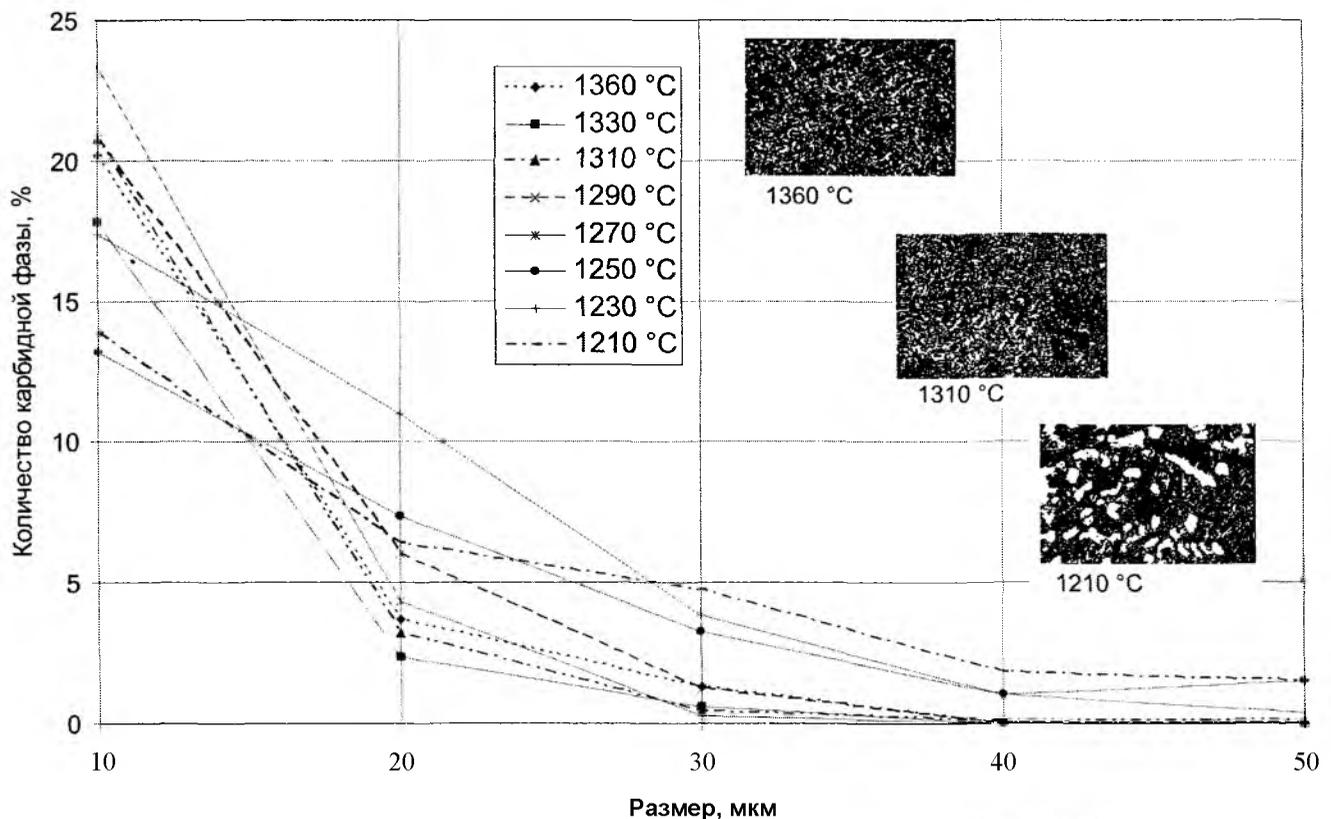


Рис. 2. Влияние температуры на размер карбидных включений (С - 3,8%, Cr - 18%)

На рис. 3 приведены микроструктуры отобранных образцов из расплава высокохромистого чугуна того же химического состава, но дополнительно обработанного поверхностно-активным элементом. Заметна существенная разница в размерах

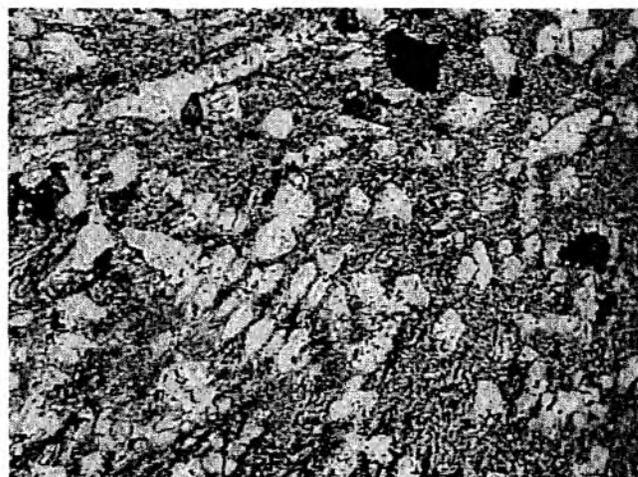
карбидных включений в последних отобранных пробах. Вероятно, ввод поверхностно-активного элемента изменяет условия кристаллизации, а именно затрудняет конкурентный механизм межкристаллитной кристаллизации.



Немодифицированный (1360 °С)



Модифицированный (1360 °С)



Немодифицированный (1210 °С)



Модифицированный (1210 °С)

Рис. 3. Влияние модифицирования поверхностно-активными элементами на дисперсность карбидной фазы. x500

### Выводы

Первичная кристаллизация литейных сплавов (на примере заэвтектических высокохромистых чугунов) — многостадийный процесс. Можно вычлени следующие стадии зарождения и роста кристаллов.

1. Стадия кластерного зарождения центров кристаллизации. Эту стадию удобно назвать предкристаллизационный период. Можно предположить, что температурный интервал этой стадии  $T_{ликв} = +50-150$  °С.

2. Стадия массового кластерного диффузионного роста зародышей кристаллизации, при которой рост кристаллов происходит за счет присоединения к центру кристаллизации элементов вещества — кластеров. Температурный интервал условно можно определить от температуры ликвидус до температуры потери расплавом жидкоподвижного состояния.

3. Стадия межкристаллитного конкурентного роста кристаллов, происходящего за счет коагуляционного присоединения мелких и мельчайших кристаллов к более крупным. Температурный интервал этой стадии для различных литейных сплавов различен и зависит как от внутренних, так и внешних факторов, воздействующих на кристаллизующийся расплав. В высокохромистых заэвтектических чугунах эта температура находится в пределах;  $T_{сол} = +50-60$  °С.

Последняя стадия первичной кристаллизации для реальных отливок нежелательна, так как приводит к крупнокристаллической микроструктуре, что ухудшает весь комплекс физико-химических свойств отливки.

Стадию межкристаллитного конкурентного роста кристаллов можно подавить различными методами, в частности, как показано в настоящей

статье, вводом поверхностно-активных элементов, а также ускоренным охлаждением отливки на последней по времени стадии ее кристаллизации. Очевидно, этой же цели можно добиться различными энергетическими воздействиями на расплав в процессе кристаллизации, а именно электромагнитным перемешиванием, вибрацией, ультразвуковой обработкой расплава и применением

других известных в практике литейного производства технологических приемов.

#### Литература

1. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966.
2. Чалмерс Б. Физическое металловедение. М.: Металлургия, 1963.
3. Гаврилин И.В. О конкурентной теории кристаллизации // Литейное производство. 1998. №10.



#### ИЗДАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ ИЗ ФОНДА РЕСПУБЛИКАНСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БИБЛИОТЕКИ

Республиканская научно-техническая библиотека, один из крупнейших центров научно-технической информации Беларуси, предлагает специалистам ознакомиться с новыми изданиями по металлургии.

**Кудрин В.А. Теория и технология производства стали: Учеб. для вузов / В.А. Кудрин. М.: Мир: АСТ, 2003. 528 с., ил. (232240 669 К 88).**

Дано систематическое описание теоретических основ традиционных и новых сталеплавильных технологий получения стали и принципиальных конструкционных различий сталеплавильных агрегатов. Рассмотрены термодинамические особенности основных реакций, протекающих в сталеплавильных агрегатах. Изложены основы технологий выплавки стали в конвертерах, мартеновских и двухванных печах, в электропечах и агрегатах непрерывного действия. Логически переходит в описание современных технологий получения стали высокого качества, включающих методы внепечной обработки металлов вакуумом, кислородом, инертными газами, синтетическими шлаками и т.д., а также ряда переплавных процессов – вакуумно-индукционного, вакуумно-дугового, электрошлакового, электроннолучевого, плазменно-дугового и т.д. В завершение технологической цепочки изложены основы существующих технологий разлива стали и проблемы, связанные с кристаллизацией стального слитка и качеством металла. Представлены основные сведения о сырых материалах (чугуне, металлоломе, продуктах прямого восстановления, новых видах металлошихты) и о методах их подготовки, а также основные сведения об огнеупорах, топливе, флюсах и окислителях. Значительное внимание уделено вопросам организации работы сталеплавильных цехов, охране труда, технике безопасности. Изложены проблемы создания безотходных, ресурсосберегающих технологий, технологий переработки отходов с целью защиты окружающей среды, правовые аспекты проблемы охраны природы.

**Производство высокоуглеродистой катанки на металлургических агрегатах высшего технического уровня / В.И. Тимошпольский, Н.В. Андрианов, С.М. Жучков и др. Мн.: Беларуская навука, 2004. 238 с. (246542 669 П 80).**

На примере Белорусского металлургического завода рассмотрено совершенствование технологии выплавки и непрерывной разливки стали для производства высококачественной катанки, нагрева и прокатки заготовки на обжимном стане 850 и непрерывном проволочном стане. Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов затвердевания и охлаждения заготовок на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Представлены методика расчета температурно-деформационных и силовых параметров прокатки в блоках, а также эффективные режимы двухстадийного охлаждения катанки высокоскоростными воздушными потоками, на основании которых осуществлена реконструкция линии охлаждения катанки на стане 150.

**Теоретические основы теплофизики и термомеханики в металлургии / В.И. Тимошпольский, Ю.С. Постольник, Д.Н. Андрианов. Мн.: Беларуская навука, 2005. 560 с. (247334 669 N 41).**

Сформулированы основы металлургической теплофизики и термомеханики как самостоятельной инженерной науки. Разработаны и изложены приближенные методы решения краевых задач линейной и нелинейной теплопроводности. Получены приближенные аналитические решения задач прикладной термомеханики. Разработаны методики расчета полей температур и температурных напряжений в телах базовой геометрии. Путем сравнения с точными и численными методами показана точность предложенных расчетных методик и формул. На конкретных примерах проиллюстрированы широкие возможности использования результатов работы для исследования и расчета температурного и термонапряженного состояния металлургических объектов. Предназначена для научных и инженерно-технических работников металлургических, литейных, сварочных, теплоэнергетических специальностей, а также может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов.

**Издаются не продаются!**

(В скобках указаны шифры хранения изданий в библиотеке).

Ознакомиться с литературой можно в Республиканской научно-технической библиотеке по адресу: г. Минск, проспект Победителей, 7. Тел.: (017) 203-34-80.