

вышеприведенные условия гарантирована собираемость изделия. На Рис.7 приведена «выращиваемая» оснастка и показано расположение ее на столе построения.

Таким образом, технологии быстрого прототипирования - не исключение, и как все другие технологии тоже имеют свои особенности и возможности, учет которых поможет использовать, данные технологии, максимально эффективно совместно с традиционными

технологическими процессами изготовления литейной оснастки.



Рис. 7 Промодели для пресс-формы на изделие «Бачок оmyvatelnyy»

Список литературы: 1. Якунин В.П. Лазерная стереолитография - безотходная технология быстрого послойного изготовления изделий из жидких полимеров // Литейное производство. - 1999. № 7. - С. 5-6. 2. Вермель В.Д., Козлов В.А., Шустов А.А. Возможности применения полимерных моделей // Литейное производство. - 1999. № 7. - С. 23. 3. Гладков В.И., Подсобляев Д.С., Скородумов С.В. Технологии быстрого прототипирования в автомобилестроении // Литейное производство. - 2004. № 4, - С. 9-10. 4. Васильев Ф.В. Зачем нужна технология быстрого прототипирования // Литейное производство. - 2004. № 4. - С. 21-22. 5. Яцык С.И., Ларионов В.Н., Рудницкий С.В., Новиков В.А., Хохсман Р., Эдерер И. Ускоренное изготовление песчаных форм и стержней // Литейное производство. - 2004. № 4. - С. 26-28. 6. Сухарев М.Г., Седов А.Н. Ускоренное изготовление опытных партий отливок // Литейное производство. - 2004. № 4. - С. 28. 7. Кулагин В.В. Быстрое прототипирование и титановое литье в имплантологии // Литейное производство. - 2004. № 4. - С. 29-32. 8. Пат. 74257 UA, Украина, В22С9/00, В28В11/00, В32В18/00. Спосіб виготовлення керамічної форми Чернишов С.І., Вітязев Ю.Б., Триньов О.П., Триньова Т.Л., Конотопов В.С., Антипенко В.Ф.; ДМетАУ. - № 20031110336; Заявл. 17.11.03; Опубл. 15.11.05 Бюл. № 11. - 5 с. 9. Пат. 74183 UA, Украина, В22С7/00, В22С7/04, В22С7/06. Пристрій для оснащення в технології утворення ливарної форми / його варіанти // Чернишов С.І., Вітязев Ю.Б., Барков В.В., Триньова Т.Л.; ДМетАУ. - №2002108310; Заявл. 21.10.02; Опубл. 15.11.05, Бюл. № 11. - 8 с.

Поступила в редколлегию 23.11.2011

УДК 621.74.04:621.746.6

В. Ю.СЕЛИВЕРСТОВ, канд. техн. наук, доц., НМетАУ, Днепропетровск
Ю. В.ДОЦЕНКО, канд. техн. наук, доц., НМетАУ, Днепропетровск

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ВЛИЯНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СТАЛИ

Розглянуто дослідні дані щодо впливу дисперсних неметалевих включень на процес гетерогенної кристалізації, в тому числі, в умовах зростаючого газового тиску. Показана можливість регульованого впливу кластерної адсорбції на процес формування зародків при використанні тиску в процесі затвердіння.

Рассмотрены опытные данные о влиянии дисперсных неметаллических включений на процесс гетерогенной кристаллизации, в том числе, в условиях нарастающего газового давления. Показана возможность регулируемого влияния кластерной адсорбции на процесс формирования зародышей при использовании давления в процессе затвердевания.

Experimental information is considered about influence of dispersible non-metal inclusions on the process of crystallization, including, in the conditions of increasing gas pressure. Possibility of the managed influencing of cluster adsorption is rotined on the process of forming of embryos at the use of pressure in the process of thermosetting.

Введение

Относительно немногочисленные исследования, посвященные выявлению особенностей поведения различных дисперсных включений в жидких сталях, свидетельствуют о заметном влиянии, оказываемом включениями, как на физические, так и технологические свойства литого металла, в том числе, при изменении условий кристаллизации.

Анализ предыдущих публикаций и постановка задачи

Исследования особенностей поведения нерастворимых в жидких металлах дисперсий (оксидов, сульфидов, нитридов и др.) свидетельствуют о заметном влиянии последних на физико-химические и механические свойства сплавов даже при малых содержаниях [1 – 5]. По отношению к межфазным поверхностям структурные составляющие жидкости (упорядоченные кластеры и разупорядоченная зона) обладают различной адсорбционной активностью, которая обуславливает кластерную адсорбцию [6 – 8]. По мнению авторов [8 – 11], дисперсии можно рассматривать не как множество отдельных инертных частиц твердой фазы, а как диспергированные частицы в совокупности с их адсорбционными оболочками, т.е. специфические мицеллы, которые при положительной кластерной адсорбции в приповерхностных оболочках имеют плотность жидкости, значительно превышающую плотность жидкости в остальном объеме, а при отрицательной – существенно пониженную плотность приповерхностных слоев. Поэтому, при условии сохранения состояния диспергированности, а также равномерного распределения в объеме расплава, с одной стороны, и регулируемого роста – с другой, такие частицы способны обеспечивать условия модифицирования и возможность, в конечном итоге, влияния на физико-механические свойства металла. Одним из активных факторов влияния на данные процессы является давление, прилагаемое в процессе кристаллизации металла, в том числе, при использовании газодинамического воздействия [12 - 15]. Поэтому разработка теоретических и технологических основ комплексного активного воздействия на процесс формирования литой структуры представляется актуальной задачей.

Целью работы является анализ влияния дисперсных неметаллических примесей и нарастающего давления на процесс гетерогенной кристаллизации.

Основной материал

Как видно из таблицы, толщины кластерных слоев на оксидных суспензиях значительны и по порядку величины совпадают с толщинами пристеночных кластерных слоев в металлических расплавах, наблюдаемых при изучении в них диффузии с применением тонких капилляров [17 – 19]. Учитывая размеры

кластеров в жидких металлах (величина порядка нескольких десятков ангстремов), адсорбция кластеров на поверхности данных дисперсий в жидкой стали оказывается многослойной и устойчивой по сравнению со временем жизни кластера в жидком металле [20].

Таблица. Расчетные значения эффективных толщин кластерных слоев (δ) на оксидных частицах [11]

Химическая формула дисперсии	Значения δ , мкм, для температур, $^{\circ}\text{C}$					
	1450	1500	1550	1600	1650	1700
SiO_2	32	31	29	27	25	24
Al_2O_3	51	48	46	43	42	40
MgO	61	58	54	51	48	45
ZrO_2	70	66	63	59	55	52

При этом кластерные оболочки на оксидных дисперсиях устойчивы к разрушению до температуры около 2000°C [11]. Такие прочностные свойства оболочек авторы [11] объясняют не столько далекодействующими силами притяжения, возникающими вблизи поверхностей конденсированных фаз, сколько электростатическим характером взаимодействия оксидов со структурно микронеоднородными металлическими жидкостями: кластеры в жидких металлах заряжены положительно, а поверхность оксидов обладает некоторым эффективным отрицательным потенциалом, возникающим из-за того, что их поверхности состоят из больших по размерам анионов кислорода O^{2-} , экранирующих существенно меньшие катионы металла. Следствием такого взаимодействия является положительная кластерная адсорбция. Мицеллы дисперсий при этом оказываются заряженными положительно, что является дополнительной причиной их высокой устойчивости. При этом известные данные [11] свидетельствуют о том, что положительная всплываемость появляется лишь у кремнезема при размере частиц более 46 мкм и у корунда при диаметрах частиц свыше 95 мкм. Во всех остальных случаях (до размеров частиц 100 мкм) всплываемость исследованных оксидных дисперсий отрицательна. Для наблюдаемых на практике размеров оксидных дисперсий в жидких сталях в пределах 3-30 мкм, всплываемость соответствующих им мицелл всегда отрицательна, что способствует равномерному распределению включений в объеме затвердевающего расплава. С учетом плотности и температуры плавления других неметаллических включений [5], можно предположить образование подобным образом мицелл на основе сульфидов и нитридов.

Анализ экспериментальных данных [13, 15, 16] показал, что при использовании газодинамического воздействия в процессе кристаллизации цилиндрической отливки из стали 35Л с увеличением давления количество сульфидных включений возрастает, а средний размер включения уменьшается в 1,2 - 20,6 раза. При этом временное сопротивление стали возрастает на 10 – 12 %, относительное удлинение – на 30 – 40%. Увеличивается также твердость и плотность металла.

Всесторонне распространяющееся в металлической системе давление вызывает в ней напряженное состояние. В неоднородных системах, каковыми являются технические кристаллизующиеся металлы и сплавы, поле напряжений также неоднородно. Наибольшая напряженность возникает в микрообъемах металла на границе с поверхностью содержащихся в нем твердых, жидких и газовых включений. В условиях изостатического сжатия в наибольшей мере будут напряжены слои металла, контактирующие с твердыми неметаллическими включениями, которые в зависимости от их природы могут выступать по отношению к кристаллизующемуся расплаву в роли изоморфных или анизоморфных примесей. Последние при определенных условиях могут быть также активизированы и выступать в последующем в качестве готовых поверхностей роста кристаллов [21, 22]. Способность активированных примесей влиять на процесс зарождения центров кристаллизации, выражающаяся в сокращении интервала метастабильности, обусловлена, согласно теории В.И. Данилова [22, 23], образованием на поверхности анизоморфных нерастворимых примесей в процессе их «вмораживания» в металл переходного слоя. Причем активность переходного слоя на поверхности анизоморфных примесей сохраняется и после повторных переплавов при условии ограничения перегрева. Этот переходной слой, согласно современным представлениям, является слоистой кластерной оболочкой, адсорбированной на поверхности неметаллического включения.

Согласно гипотезе Г.П. Борисова о механизме процесса активизации анизоморфных примесей, формирование переходного слоя, связывающего структуры частицы (подложки) и металла, начинается еще в период ее контакта с охлаждающимся жидким металлом. В этот период у поверхности частиц возникают флуктуационные дозародышевые образования в виде скопления некоторого количества атомов со структурой твердого состояния. С учетом изложенного выше – это адсорбированные на поверхности дисперсий кластеры.

На первом этапе затвердевания в процессе «вмораживания» анизоморфной частицы в металл последний формирует на ее поверхности реплику, точно копирующую топографию поверхности частицы (слои кластеров). В результате воздействия вызванных затвердеванием усадочных явлений приповерхностные слои металла реплики, контактирующие с твердой частицей, оказываются под воздействием значительных напряжений, возрастающих при наложении давления. Действие напряжений способствует развитию в структуре кристаллизующегося металла точечных и линейных дефектов (вакансий, атомов внедрения и дислокаций), значительная часть которых концентрируется именно на поверхности раздела кристалл – примесь. Упругое сжатие внешним гидростатическим давлением кристалла приводит к повышению энергии различных дефектов и изменению модулей сдвига. Следовательно, давление должно также влиять на подвижность дислокаций, и системы скольжения, энергетически не выгодные при атмосферном давлении, при высоких давлениях могут оказаться активными. Приложение внешнего гидростатического давления к моно- или поликристаллическим твердым телам, содержащим упругие неоднородности (в данном случае – анизоморфные твердые включения) может

привести к развитию таких сдвиговых напряжений, которые окажутся достаточными для возникновения новых дефектов в материале [21]. Наличие в зоне контакта реплики металла с частицей краевых линейных дислокаций инициирует развитие в металле процессов полигонизации и рекристаллизации, сопровождающихся в гетерогенной системе образованием зародышей именно в контактной зоне. Существование отдельных общих атомов на границе раздела кристалла и подложки [21], а также развитие процесса локального растяжения параметра решетки кристалла непосредственно под лишней полуплоскостью краевой дислокации [21], способствуют состыковыванию посредством переходного слоя кристаллических решеток кристалла и подложки, несоответствие параметров которых может значительно превышать пределы, ограниченные известным правилом Данкова [21]. Прилагаемое к системе давление, увеличивая степень деформации кристаллизующегося металла, способствует протеканию в нем активационных процессов, включая рекристаллизацию, энергия активации которой также зависит от степени деформации. При повторном расплавлении металла того же химического состава и наличии тех же анизоморфных частиц у поверхности последних, при условии смачиваемости, также образуется многослойная пленка кластеров, названная Г.П. Борисовым «жесткой жидкостью», которая стремится сохранить наследственную структуру твердого металла. С последующим снижением температуры системы эти слои металла на поверхности анизоморфных частиц примесей могут выступать в роли активных центров при кристаллизации.

Значительное влияние оказывают возникающие при деформации растущих кристаллов напряжения на их последующее развитие. Это положение доказано исследованиями Г.А. Алфинцева и Д.Е. Овсиенко [21], которые на примере чистого галлия установили, что осуществление деформации растущих кристаллов практически полностью устраняет наличие пороговых переохлаждений (критического переохлаждения), ниже которых скорость роста кристаллов оказывается пренебрежимо малой. При сохранении постоянной величины переохлаждения, например $0,63^{\circ}\text{C}$, скорость роста кристалла после деформирования увеличилась с $1,28 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$, т.е. в 160 раз. Более того, установлено, что под действием деформации, вызывающей появление и развитие дефектов, не только снимается порог переохлаждения и резко увеличивается скорость роста, но и меняется характер температурной зависимости скорости роста с экспоненциальной на квадратичную, что можно трактовать как изменение зародышеобразующего механизма роста с двухмерного на дислокационный [21]. Например, заметный рост кристаллов висмута даже при отсутствии деформации начинается при переохлаждениях порядка нескольких десятых градуса ($0,3 - 0,4$). На примере олова показано, что даже при достижении значительных скоростей роста кристалла (около $2 \cdot 10^{-4}$, т.е. таких, как в случае деформированного кристалла галлия) переохлаждения на фронте сравнимы с погрешностью измерения и не превышают $0,06^{\circ}\text{C}$ [21].

Деформация под действием давления кристаллов твердой фазы в зонах их контакта при заклинивании или соударении в процессе течения металлической суспензии также будет влиять на скорость их роста [21].

В зоне твердожидкого состояния по мере сокращения в процессе кристаллизации сечения междендритных каналов резко возрастает гидравлическое сопротивление каркаса непрерывной твердой фазы. Это приводит к деформации кристаллов каркаса под давлением фильтрующейся в нем питающей жидкой фазы. Как показали эксперименты [21], уже в пределах действия низкого давления в ряде случаев деформация каркаса непрерывной твердой фазы становится значимой.

Приведенные примеры свидетельствуют о существенном влиянии напряженности силового поля кристаллизующихся металлов и сплавов на зарождение и рост кристаллов, а в конечном итоге – на структуру формирующейся отливки.

К основным направлениям дальнейшего повышения эффективности методов литья с применением давления можно отнести разработку технологий, предусматривающих повышение его величины, а также оптимизацию теплосиловых параметров процессов литья, основанных на поиске путей достижения уровня свойств деформированного металла в литых заготовках при использовании минимального избыточного давления за счет повышения эффективности его воздействия на процесс формирования отливки.

Выводы

1. Развитая межфазная граница в системах "расплавы – неметаллические включения" обуславливает необходимость учета структурной микронеоднородности расплавов в приповерхностных слоях. В соответствии с природой адсорбции кластеров на поверхности дисперсных включений могут преимущественно адсорбироваться либо кластеры жидкости (при положительной кластерной адсорбции), либо атомы разупорядоченной зоны (при отрицательной кластерной адсорбции). В обоих вариантах неметаллическое включение оказывается заключенным в оболочку расплава со структурой и свойствами, значительно отличающимися от таковых в объеме металла.

2. Повышая напряжения в контактирующем с поверхностью анизоморфных частиц слое затвердевающего металла, давление способствует формированию в зоне их контакта активного переходного слоя из кластеров, благодаря которому эти частицы приобретают способность в последующем выступать в роли активных центров при гетерогенной кристаллизации.

3. Актуальной представляется разработка технологического обеспечения процесса деформационного ускорения роста кристаллов, реализуемого наиболее эффективно при условии передачи нарастающего давления непосредственно через жидкую фазу к фронту кристаллизации.

Список литературы: 1. Явойский В.И. Теория процессов производства стали /В.И. Явойский. – М.: Металлургия. – 1967. – 792 с. 2. Есин О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. II. /О.А. Есин, П.В. Гельд. – М.: Металлургия. – 1966. – 703 с. 3. Элиот Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов: Пер. с англ. / Д.Ф. Элиот, М. Глейзер, В. Рамакришна – М.: Металлургия. – 1969. – 252 с. 4. Малиночка Я.Н. Сульфиды в сталях и чугунах /Я.Н. Малиночка, Г.З. Ковальчук. – М.: Металлургия. – 1988. – 248 с. 5. Шульте Ю.А. Электрометаллургия стального литья /Ю.А. Шульте. – М.: Металлургия. – 1970. – 222 с. 6. Ярошенко И.В. Определение удельного электрического сопротивления металлических жидкостей в приповерхностных слоях с учетом кластерной адсорбции /И.В. Ярошенко,

И.А. Новохатский //Тр. Одес. политехн. ун-та. – О., 2003. – Вып. 1 (9). – С. 235 – 237. **7. Новохатский И.А.** Связь строения расплавов с фазовым составом многокомпонентных сплавов /И.А. Новохатский, В.З. Кисунько //Наследственность в литых сплавах: Тез. докл. III обл. науч. – техн. семинара, г. Куйбышев, 9 – 10 сент. 1987 г. – Куйбышев, 1987. – С. 15-18. **8. Новохатский И.А.** О проявлении структурной микронеоднородности жидких металлов в поверхностных явлениях /[Новохатский И.А., Кисунько В.З., Мороз Ю.Г., Мелих А.Г.] //ЖФХ. – 1986. – Т.60. – № 9. – С. 2256 – 2261. **9.Новохатский И.А.** Особенности кластерной адсорбции на неметаллических включениях в жидкой стали /И.А. Новохатский, И.В. Ярошенко //Тр. Одес. Политехн. ун-та. – О., 1998. – Вып. 1 (5): Машиностроение. Энергетика. Химия и химтехнология. – С. 241 – 244 **10.** Новохатский И.А. Кластерная адсорбция на оксидных включениях в жидкой стали /И.А. Новохатский, И.В. Ярошенко //Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – Т. 35, № 5. – С. 53 – 58. **11.Новохатский И.А.** Формы существования и всплываемость оксидных дисперсий в жидких металлах /И.А. Новохатский, А.Ю. Шульте, И.В. Ярошенко //Изв. вузов. Черная металлургия. – 2001. – № 9. – С. 3 – 7. **12.Селиверстов В.Ю.** Технология газодинамического воздействия на расплав в литейной форме – один из перспективных способов повышения качества металла отливок /В.Ю. Селиверстов //Сучасні проблеми металургії. Наукові праці. – 2007. – Том 10. – С. 25 – 35. **13. Селівьорстов В.Ю.** Дослідження газодинамічного впливу на властивості литої вуглецевої сталі /В.Ю. Селівьорстов //Теорія і практика металургії. – 2007. – № 4 – 5. – С. 22 – 25. **14.** Декларацийный патент, Украина МПК (2006) B22D 18/00 Способ отримання виливків/ Селівьорстов В.Ю., Хричиков В.Є., Доценко Ю.В. № 28858 заявл. 03.08.2007, опубл. 25.12.2007 Бюл. № 21. **15.Селиверстов В.Ю., Михайловская Т.В., Доценко Ю.В., Мушенков Ю.А.** Влияние газодинамического воздействия на распределение сульфидных включений в цилиндрической отливке из углеродистой стали, затвердевающей в кокиле // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2009. - №5. - С. 40 – 43. **16.Селівьорстов В.Ю., Хричиков В.Є., Куцова В.З., Носко О.А., Доценко Ю.В., Куц П.Д.** Особливості структуроутворення литої вуглецевої сталі при газодинамічному впливі // Теорія і практика металургії. – 2009. - № 5-6. – С. 80-85. **17.Новохатский И.А.** Влияние кластерной адсорбции на свойства металлических жидкостей в приповерхностных слоях /И.А. Новохатский, И.В. Ярошенко //Сучас. пробл. фіз. хімії: Матеріали міжнар. симпоз., м. Донецьк, 31 серп. – 2 верес.2002 р. – Донецьк, 2002. – С. 100. **18.Ярошенко И.В.** Определение коэффициентов диффузии в жидких металлах с учетом межфазной кластерной адсорбции /И.В. Ярошенко, И.А. Новохатский //Тр. Одес. политехн. ун-та. – О., 1999. – Вып. 1 (7). – С. 138 – 141. **19. Новохатский И.А.** Определение коэффициентов диффузии в жидких металлах капиллярными методами /И.А. Новохатский, И.В. Ярошенко //Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74. № 10. – С. 1832 – 1838. **20. Ладянов В.И.** Оценка времени жизни кластеров в жидких металлах /В.И. Ладянов, И.А. Новохатский, С.В. Логунов //Изв. РАН. Металлы. – 1995. – №2. – С. 13 – 22. **21. Борисов Г.П.** Давление в управлении литейными процессами /Г.П. Борисов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 272 с. **22. Данилов В.И.** Влияние условий кристаллизации на структуру алюминиевого слитка /В.И. Данилов, В.Е. Неймарк //Металлург.– 1938. – № 10. – С. 34 – 44. **23. Данилов В.И.** Вибрані праці /В.И. Данилов. – К.: Наук. думка. – 1971. – 452 с.

Поступила в редколлегию 28.11.2011