



The correlation of electrons number on the outside atoms shell of alloying elements and energy of alloy activation, calculated on the basis of Kolmogorsk model of crystallization, is shown. The data is analyzed on the basis of electronic model of donor-acceptor interaction of atoms and fact of heredity of cast alloys.

В. Ф. СОБОЛЕВ, О. И. ЧИЧКО, БНТУ

УДК 669.27:519

## О ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ, ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА И НАСЛЕДСТВЕННОСТИ

Исследованиями по формированию структурной наследственности установлено, что структура и свойства шихтовых материалов в отливках в значительной мере зависят от элементов-примесей, которые могут создавать устойчивую зародышевую фазу [1, 2]. В то же время механизм передачи наследственности элементами-примесями остается не выясненным до настоящего времени. При исследовании структурной наследственности в сплаве алюминий-кремний установлено, что кластеры, образующиеся в этой системе, влияют на скорость роста кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора [3]. Исходя из изложенного в данной работе, сформулирована гипотеза о том, что атомы элементов шихтовых материалов в результате донорно-акцепторного взаимодействия способны образовывать термически устойчивые кластеры, являющиеся носителями наследственности.

Для экспериментальной проверки этой гипотезы исследовали влияние  $d$ -элементов на термокинетические характеристики кристаллизации алюминия марки А99 и  $\alpha$ -твердого раствора сплава Al-10%Si. В качестве элементов-добавок использовали Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, содержание которых в исследуемом сплаве составляло 0,1 мас.%. В работе [4] показано, что для оценки влияния элементов на характер кристаллизации важными параметрами являются характеристики переохлаждения  $\alpha$ -твердого раствора, вычисляемые из кривых охлаждения исследуемых сплавов. Детальный анализ такого рода параметров весьма затруднен из-за того, что участки переохлаждения носят сложный характер. Кроме того, каждый из параметров отражает сущность процесса зарождения и роста кристаллов лишь частично. Поэтому для оценки характера кристаллизации сплавов необходим интегральный параметр участка переохлаждения, имеющий ярко выраженный физический смысл. Таким параметром может являться минимальная энергия активации  $E_{\min}$ . Физически величина  $E_{\min}$  определяет минималь-

ную энергию, которую необходимо затратить, чтобы осуществить обмен атомами между зародышем и расплавом [5]. Чем меньше величина  $E_{\min}$ , тем активнее идут процессы роста кристаллов из жидкой фазы.

Расчет минимальной энергии активации в области переохлаждения  $\alpha$ -твердого раствора осуществлялся на основе расчетов функций энергии активации для жидко-твердого состояния. В основу метода расчета энергии активации и роста фазы положены условия [6]:

$$\begin{cases} V(t) = V_1 \exp\left(-\frac{E_1(t)}{kT}\right), \\ n(t) = n_1 \exp\left(-\frac{E_2(t)}{kT}\right), \end{cases} \quad (1)$$

где  $V(t)$  — линейная скорость роста зародышей фазы;  $n(t)$  — интенсивность зародышеобразования;  $E_1(t)$ ,  $E_2(t)$  — функции энергии активации роста и образования зародышей фазы;  $V_1$ ,  $n_1$  — эмпирические характеристики сплава.

Определение  $V(t)$  и  $n(t)$  основывается на измерении экспериментальной термовременной зависимости процесса кристаллизации и ее обработки с помощью моделей Колмогорова и Нехендзи-Гиршовича. Модель процесса при этом имеет вид

$$V_k(t) = V_0 (1 - \exp(-W(t))),$$

$$W(t) = \varphi_1 N_s \left[ \int_{t_{кр}}^t V(\tau) d\tau \right]^3 + \varphi_2 \int_{t_{кр}}^t d\tau_1 n(\tau_1) \left[ \int_{t_{кр}}^{\tau_1} V(\tau_2) d\tau_2 \right]^3, \quad (2)$$

$$\frac{V(t)}{V_0} = \frac{C}{L} \left[ \alpha \int_{t_{кр}}^t T(\zeta) - T_0 d\zeta + T(t) - T(t_{кр}) \right],$$

$$V_k(t) = V(t),$$

где  $V_k(t)$  – колмогоровская функция роста твердой фазы (объем), см<sup>3</sup>;  $N_3$  – количество затравок в единице объема, 1/см<sup>3</sup>;  $\varphi_1, \varphi_2$  – константы формы зародыша, 1/(см<sup>3</sup>·с);  $t_{кр}$  – время начала кристаллизации, с;  $V_0$  – объем металла, см<sup>3</sup>;  $L$  – теплота кристаллизации металла;  $C$  – удельная теплоемкость;  $T(t)$  – кривая охлаждения, определяемая экспериментально;  $\alpha$  – константа Ньютона–Рихмана. Коэффициенты  $\varphi_1, \varphi_2, N_3$  определяются на основе гипотез и являются в модели Колмогорова эмпирическими параметрами. Для определения  $\alpha$  и  $C/L$  использовали метод экстраполяции термовре-

менной зависимости жидкого состояния сплава в жидко-твердую область.

Основной входной параметр модели (2) – кривая охлаждения сплава  $T(t)$ . С помощью установки термоанализа были измерены термовременные характеристики для указанных выше сплавов и по ним произведен расчет  $n(t), V(t)$  и  $E_{min}$ . Как показали проведенные исследования, функция  $V(t)$  через  $T(t)$  позволяет неявным образом учитывать сложные диффузионные процессы, происходящие при кристаллизации. За счет  $T(t)$  происходит учет числа зародышей. Таким образом, получаемая из модели (2) энергия активации  $E_{min}$  описывает реальный процесс зарождения и роста кристаллов. Результаты расчетов представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Влияние добавки d-элементов (0,1 мас.%) на энергию активации и размер зерна алюминия

Параметр	d-элемент						
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$E_{min}, \text{эВ}$	0,21	0,31	0,29	0,37	0,325	0,31	0,28
Размер зерна, мм	2,0	4,0	11,0	14,2	6,5	–	4,1
Число s+d-электронов	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0

Таблица 2. Влияние добавки d-элементов (0,1 мас.%) на энергию активации сплава Al–10%Si

Параметр	d-элемент						
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$E_{min}, \text{эВ}$	0,22	0,29	0,34	0,35	0,33	0,31	0,27
Число s+d-электронов	4	5	6	7	8	9	10

Данные по влиянию d-элементов на размер зерна алюминия взяты из работы [7]. Анализ табл. 1 свидетельствует о хорошей корреляции размера зерна и энергии активации в алюминии. Минимальная энергия активации наблюдается у сплава с титаном. Подобная тенденция наблюдается и у сплава Al–10%Si (табл. 2).

Как и для двойных сплавов, минимум энергии активации наблюдается у титана, максимум – у марганца. Минимальный размер зерна наблюдается у алюминия при введении добавки титана. При введении титана в сплав между атомами компонентов устанавливается межатомное взаимодействие, вызванное стремлением атомов алюминия и элемента-добавки приобрести энергетические устойчивые оболочки. В частности, при взаимодействии титана с алюминием может образовываться кластерный комплекс  $s^2p^0(\text{Al})-d^3s^2(\text{Ti})$ . Донорно-акцепторные кластеры, имеющие низкую энергию активации, способствуют формированию наследственно мелкозернистой структуры. Необходимо отметить, что образование того или иного типа кластера зависит от концентрации элементов и температуры расплава.

Титан, как известно, является модификатором первого рода для алюминия и его сплавов. Мно-

гие исследователи модифицирующее действие титана объясняют кристаллографическим сходством решетки  $\text{TiAl}_3$  и решетки алюминия. Считается, что для обеспечения наибольшего модифицирующего эффекта необходимо минимальное различие в межатомных расстояниях интерметаллида и алюминия. Для титана, по данным различных авторов, эта разница составляет 12–15 % [7]. В то же время для соединения  $\text{ZrAl}_3$  и алюминия разница в межатомных расстояниях составляет 7–8 %, а модифицирующий эффект циркония проявляется при содержании его более 0,2 %. Следует отметить, что модифицирующее действие титана в различных сплавах оказывает не одинаковый модифицирующий эффект.

Таким образом, установленные закономерности о влиянии кластеров на процесс кристаллизации хорошо согласуются с современными представлениями о механизме модифицирования [7], которые основаны на анализе межатомного взаимодействия в расплавах, обрабатываемых тугоплавкими металлами. Образующиеся в результате донорно-акцепторного взаимодействия в расплаве кластеры являются зародышами кристаллизации и носителями структурной наследственности в сплавах. Температура и химический состав распла-

ва определяют тип кластера, который влияет на характер кристаллизации сплава и, как следствие, на его свойства.

### Литература

1. Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах. Самара, 1995.
2. Садовский В.Д. Происхождение структурной наследственности в стали // Физика металлов и металловедение. 1984. Т.57, №2. С. 213–223.
3. Соболев В.Ф., Чичко А.Н. Об электронных механизмах наследственности в литейных сплавах и возможнос-

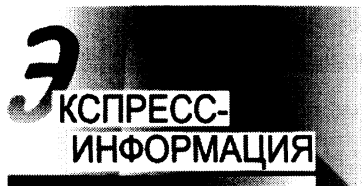
ти ее клеточно-автоматного моделирования // Литье и металлургия. 2004. №2. С. 6–8.

4. Бялик О.М., Ментковский Ю.П. Вопросы динамической теории затвердевания металлических отливок. Киев: Вища школа, 1983.

5. Мелешко Л.О. Определение температурной зависимости энергии активации роста новой фазы // Кристаллизация и фазовые переходы. Мн.: Изд-во АН БССР, 1962. С. 66–70.

6. Баландин Г.Ф. Основы теории формирования отливки. Ч.2. М.: Машиностроение, 1979.

7. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002.



### Новые патенты по металлургии из патентного фонда Республиканской научно-технической библиотеки

**Патент 2208054 РФ, МПК7 C21C 7 / 072. Способ перемешивания стали в ковше.**

Изобретение относится к способам внепечной обработки жидкого металла в ковше в черной металлургии. В предлагаемом способе существенно расширена активная зона охвата газом / газопорошковой смесью объема металла, за счет чего сокращено время достижения гомогенизированного состава металла без увеличения количества подаваемого газа, т.е. расширена техническая задача интенсификации перемешивания стали в ковше при ее продувке газом / газопорошковой смесью.

**Патент 2208055 РФ, МПК7 C21D 8 / 12. Способ получения кристаллографической кубической ориентационной текстуры рекристаллизационного отжига в холоднокатаной железокремнистой текстурованной стали в сплавах.**

Изобретение относится к области металлургии, в частности к выплавке стали в мартеновских печах скраб-процессом. Технический результат – сокращение продолжительности завалки и плавки, увеличение усвоения углерода жидким металлом из материалов шихты, уменьшение содержания серы в металле, увеличение производительности печей и сокращение брака металла на пределах прокатного производства.

**Патент 2208061 РФ, МПК7 C22C 38 / 00. Сталь ободная.**

Изобретение относится к металлургии, в частности к стали, предназначенной для изготовления ободов колес автомобилей. Задача изобретения – создание стали, обладающей повышенными механическими свойствами, хорошим сочетанием прочности с высокой пластичностью.

**Патент 2208062 РФ, МПК7 C22C 38 / 16. Сталь.**

Изобретение относится к металлургии, в частности к разработке состава стали для изготовления тяжелонагруженных изделий, работающих в условиях атмосферной коррозии. Технический результат – повышение прочности и коррозионной стойкости при сохранении технологической пластичности, достаточной для проведения холодного деформирования при поточно-массовом производстве изделий.

**Патент 2208053 РФ, МПК7 C21C 7 / 06. Способ обработки стали.**

Изобретение относится к металлургии, в частности к способам раскисления и легирования жидкой стали, алюминия. Технический результат – повышение эффективности обработки жидкой стали за счет более быстрого растворения алюминия, лучшего его усвоения и равномерного распределения.

**Патент 2208063 РФ, МПК7 C22F 1 / 00. Метод получения полуфабрикатов из металлов и сплавов псевдопорошковой металлургией.**

Изобретение относится к металлургии, к получению полуфабрикатов с заданными микроструктурой и свойствами, в том числе регламентированно распределенными по объему из отдельных однородных или разнородных заготовок с применением интенсивной пластической деформации. Полученные полуфабрикаты могут быть использованы при изготовлении деталей и узлов в машиностроительной, авиационной и космической промышленности.

### Документы не продаются!

Ознакомиться с рефератами и описаниями отечественных и зарубежных заявок и патентов, сделать копии всего документа или его отдельных страниц, осуществить тематический поиск в патентном фонде и в Internet, получить квалифицированную консультацию и помощь в проведении патентного поиска можно по адресу: г. Минск, пр. Машерова, 7, РНТБ, читальный зал патентного фонда (503 к.). Тел.: 226-65-05.

Для организаций, которые заключили Договор на библиотечно-информационное обслуживание, предусмотрена такая услуга, как выдача изданий на рабочее место специалиста. Издания можно заказать по телефону 223-32-41.

Справки по вопросам электронной доставки документов по телефону 223-32-41.