

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.72.Mm, 68.70.+w, 81.30.Fb, 81.40.Ef, 83.60.Np, 83.80.Iz

Глобуляризація фаз у структурі ступу Cu–Fe, витопленого в індукційній печі та розлитого у валковий кристалізатор

О. В. Ноговіцин, В. О. Середенко, О. В. Середенко, А. С. Нурадинов,
І. Р. Баранов

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,
03142 Київ, Україна*

Зону сталого розшарування рідких фаз за витоплення мідного ступу з 20% мас. Fe одержано з використанням криці з 0,2% C, а методику досліджень узгоджено з особливостями діаграм стану Cu–Fe і Cu–Fe–C в зоні низьких концентрацій C. В індукційній бритвальній печі проводилося першочергове топлення криці з поступовим насиченням розтопу міддю невеликими твердими добавками за незначного перегріву розтопу над температурою ліквідусу (до 25 K) і руху металу у ламінарному режимі. Це забезпечило його постійне перебування у стані передрозшарування (зародки емульсії, які безперервно зароджувались і розчинялись), що притаманне розтопам Cu–Fe. В шарах розтопу, які оточували добавки міді в процесі розчинення їх, підвищувався вміст Cu, і вони за концентрацією входили у зону розшарування системи Cu–Fe, легованої C. Там відбувалося спонтанне емульсування та набуття сталої структури дисперсними фазами. За подальшого переходу їх у зону змішування успадкована сталість структури затримувала процес розчинення глобуляризованих утворень. Охолодження металеві рідини супроводжувало-

Corresponding author: Olena Volodymyrivna Seredenko
E-mail: mhdptima@gmail.com

*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of N.A.S. of Ukraine,
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. V. Nogovitsyn, V. O. Seredenko, O. V. Seredenko, A. S. Nuradinov, and I. R. Baranov, Globalization of Phases in the Structure of a Cu–Fe Alloy Smelted in an Induction Furnace and Poured into a Roll Crystallizer, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 12: 1431–1447 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.12.1431](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1431)

ся конкуренцією процесів глобуляризації й утворення дендритів. Це проявилось в розмірах об'ємів розтопу, які характеризувалися перевагою одного з типів фаз або їхнім паритетом в залежності від температури-концентраційних і часових умов, а також особливостей їх виникнення та розвитку. В структурі одержаного виливанням у валковий кристалізатор (швидкість охолодження — $\cong 1000$ К/с) листа виявлено 19 типів глобуляризованих утворень (0,2–250 мкм), три з яких (0,2–1,0 мкм) є замороженими мікроемульсіями. Визначено перспективні напрями застосування листових виробів зі стопів мідь–криця з мікроемульсованою структурою (одержання виробів адитивними технологіями для відповідального устаткування, екранів від електромагнетного та теплового впливів, вкладок у підшипники ковзання).

Ключові слова: стоп Cu–Fe, криця, індукційна піч, витоплення, валковий кристалізатор, структура, глобуляризація фаз.

The zone of stable immiscibility of liquid phases during the smelting of a copper alloy with 20% wt. Fe is obtained by using steel with 0.2% C; the research method is agree with the features of the state diagrams of Cu–Fe and Cu–Fe–C systems in the zone of low concentrations of C. In the induction crucible furnace, primary melting of steel is carried out with gradual saturation of the melt with copper with small solid additives in insignificant overheating of the melt above the liquidus temperature (up to 25 K) and laminar motion of metal. This ensures its constant presence in the state of pre-stratification (emulsion nucleuses that continuously nucleate and dissolve), which is characteristic of Cu–Fe melts. In the melt layers that surround the copper additives during their dissolution, the Cu content increases and they enter into the immiscibility zone of the Cu–Fe system alloyed with C. There spontaneous emulsification and acquisition of a stable structure by dispersed phases took place. During their subsequent transition to the mixing zone, the inherited constancy of the structure restrains the dissolution process of globularized formations. The cooling of the metal liquid is accompanied by competition between the processes of globularization and dendrites' formation. This manifests itself in the sizes of the melt volumes, which are characterized by the predominance of one of the types of phases or their parity depending on the temperature, concentration and time conditions, as well as the features of their nucleation and development. In the structure of the sheet obtained by casting in a roll crystallizer (cooling rate of $\cong 1000$ K/s), 19 types of globularized formations (0.2–250 μm) are found, three of which (0.2–1.0 μm) are frozen microemulsions. Prospective directions for the application of sheet products made of copper–steel alloys with a microemulsified structure (manufacture of products by additive technologies for responsible equipment, shields from electromagnetic and thermal influences, and inserts in sliding bearings) are determined.

Key words: Cu–Fe alloy, steel, induction furnace, smelting, roll crystallizer, structure, globularization of phases.

(Отримано 19 березня 2023 р.; остаточн. варіант — 13 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

В сучасних умовах науково-технічний прогрес потребує розробки матеріалів зі все більш високими властивостями й оптимізації комплексу фізико-хімічних характеристик (міцності, пластичності, тепло- й електропровідності, корозійної стійкості, інших спеціальних властивостей, зокрема, електромагнетного екранування) [1–3]. Це стимулює безперервний пошук як складів стопів, у тому числі металевих, так і створення новітніх технологій їх оброблення, що безпосередньо пов'язане з вивченням особливостей формування відповідних структур, перед усім, під дією зовнішніх впливів [4–6]. Стопи системи Cu-Fe активно досліджуються в розвинених країнах з використанням нових технологічних підходів і найсучаснішого обладнання. Проведені теоретичні дослідження та комп'ютерне моделювання під егідою Міністерства енергетики США показали, що стопи Cu-Fe можуть мати унікальні властивості, у тому числі під час застосування адитивних технологій категорії формування виробу з листових конструкційних матеріалів [7]. Для вибору та впровадження у виробництво таких технологій у першу чергу визначаються доступність матеріалу за ціною та фізико-механічні властивості [8]. В стопах на основі Cu з додаванням Fe за традиційними технологіями витошення та лиття формуються структури, що не завжди забезпечують потрібний рівень властивостей [2] і потребують додаткових оброблень (термічних, деформаційних та ін. [9]). Підвищення властивостей ряду металевих стопів забезпечується, зокрема, фазами, що мають глобулярну форму за рахунок впливу модифікаторів на другий компонент [10].

Діаграма рівноважного стану системи Cu-Fe є перитектичною з пласким ліквідусом і ретроградним солідусом. У рідких стопах, які мають таку форму ліквідусу, за незначних перегрівів фіксуються ознаки структур типу «емульсій, що зароджуються» [11]. Такий стан відповідає явищу критичної опалесценції (передрозшарування) в бінарних металевих рідинах [12], що за певних умов може перейти у стале розшарування [13]. В розтопах на основі міді з Ферумом навіть за значних перегрівів до 1773–1873 К можливе розшарування розчинів з утворенням мікрогруповань, збагачених Ферумом, подібних емульсіям, а в розтопах на основі заліза з Купрумом розшарування в масштабі мікрогруповань з розчину Cu у Fe може виникнути безпосередньо поблизу лінії ліквідусу [14].

В останні десятиліття система Cu-Fe активно досліджується з метою одержання структури типу «замороженої емульсії». Основним засобом досягнення цього є перевід системи від рівноважного стану до метастабільного за значного переохолодження [15], але його величина постійно уточнюється [16]. Встановлено, що під плас-

кою частиною ліквідусу виникає зона незмішування рідких фаз на основі Cu і Fe, окреслена бінодаллю, яку остаточно не визначено, і зі сторони міді має тенденцію входження у перитектичну точку [17, 18]. Є дані, що бінодаль перетинає лінію солідусу перед перитектичною точкою, проходить зону твердих розчинів $\varepsilon\text{-Cu} + \gamma\text{-Fe}$ і входить у зону твердих розчинів $\varepsilon\text{-Cu} + \alpha\text{-Fe}$ [19]. Але температуру монотектичного перетворення, на лінію якої на діаграмі стану має замикатися бінодаль, не встановлено. Сучасні дослідники відображають метастабільний стан розтопу на рівноважній діаграмі стану, але в нерівноважних умовах змінюються елементи рівноважної діаграми, зокрема температурно-концентраційні координати зони перитектичного перетворення [20]. Вірогідно, це — теж причина різних даних по розташуванню лінії бінодалі відносно перитектичного перетворення, яке може накладатися на розшарування та конкурувати з ним. Таке припущення підтверджується нетиповою структурою, одержаною в роботі [6].

Для мідних стопів з Fe розробка способів глобуляризації фаз у метастабільних станах з утворенням емульсії знаходиться на початковому етапі, особливо в ливарних технологіях (2–50% мас. Fe) [6, 9]. Емульсований стан досягається шляхом охолодження розтопу зі швидкостями до 10^7 К/с [4, 5, 18]. Але, як показали результати досліджень [18] стопу міді з 20% Феруму, охолодженого зі швидкостями 50–560 К/с, в його структурі за 50–100 К/с утворилися локальні об'єми з емульсованими вкрапленнями (розмір l до 13 мкм) і дрібними дендритами на основі Fe в оточенні крупних розгалужених дендритів, а за більших швидкостей емульсовані вкраплення не виникли, проте відбулася глобуляризація чарунок дендритів. Пригнічення утворення розгалужених дендритів у стопі з 15% Fe і формування лише емульсованих сферичних вкраплень було досягнуто з використанням розпорошення розтопу газом у порошокках з розмірами у 20–180 мкм. Але стан мікроемульсії ($l = 0,15\text{--}0,63$ мкм) був досягнутий у порошокках з розмірами у 30 мкм [21]. В застиглих краплях стопу з 50% Феруму з $l = 100$ мкм виникла емульсована структура, а в порошокках (80 мкм) були дрібні округлі вкраплення та плівкоподібні утворення [6]. Таким чином, однозначних результатів по формуванню структури «замороженої емульсії» в метастабільному стані системи досі не одержано.

Одним із засобів переведення системи Cu–Fe в сталій стан незмішування рідких фаз є перетворення бінарної системи на трикомпонентну, зокрема втіленням вуглецю. Критична точка, де зона розшарування є найбільш наближеною до концентраційної лінії Cu–Fe в системі Cu–Fe–C, відповідає $\cong 50\%$ Cu та 0,05% C і 1703 К. У разі відхилення концентрації Cu від 50% істотно зростає необхідний для розшарування вміст C, зокрема для 11% Cu і 1773 К — це 2% C [22]. З пониженням температури концентрація C у критичній точці

зменшується (це 0,02% для 1398 К і 50% Cu) [23]. Тому доцільне використання дешевої низьколегованої криці, де вміст Карбону дещо перевищує концентрацію в критичних точках.

Стопи Cu–Fe переважно одержували в індукційних бритвальних печах (ІБП) малими масами з чистих компонентів [1, 4, 18]. Під час топлення необхідно враховувати, що процес змішування рідкої міді з залізом характеризується ендотермічним тепловим ефектом з максимальним значенням тепла, яке поглинається, в зоні концентрацій плаского ліквідусу [24]. У випадку витоплення стопу зі значним вмістом Феруму ($\cong 20\%$) із застосуванням лігатури доцільна розробка технологічного способу більш ефективного використання тепла, витраченого на топлення лігатури. Велику масу металу (1500 кг) Cu з 2% Fe одержано в каналній індукційній печі та розлито на машині безперервного лиття заготовок горизонтального типу. З металу було сформовано полосу з розмірами 15×400 мм. За деформації до 2 мм у полосі утворилася волокниста структура без глобулярних фаз. Після тривалої гомогенізації та загартування виникли глобулярні вкраплення на основі заліза, як з оболонкою, так і без неї з розміром у 0,1–2,4 мкм різних складів [9].

Спосіб лиття у валковий кристалізатор в порівнянні з іншими кристалізаторами є перспективним напрямом виробництва тонких металевих листових матеріалів, що уможлиблює істотно понизити енерговитрати та забезпечує інтенсивніше охолодження розтопу (до 1000 К/с) [25].

Мета роботи полягала в дослідженні особливостей формування глобулярних фаз, перед усім, мікроемульсованих, у стопі Cu з 20% Fe (криці), за взаємочину першочергово розтопленої в бритвалі індукційної печі криці з твердою міддю, що додавалась у розтоп, за температур, близьких до ліквідусу системи, з фіксацією структур об'ємів розтопу, які поступово насичувалися міддю, литтям листа у валковий кристалізатор.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Методику проведення досліджень було розроблено для визначення особливостей глобуляризації фаз на основі міді або заліза в процесі взаємодії рідкого Fe (криці) з твердою Cu за переходу системи від залізної основи до мідної. Для реалізації поставленої мети було необхідно одержати розтоп, в якому зафіксувалися стадії формування глобулярних фаз як на основі міді, так і заліза, за взаємодії компонентів стопу з послідовним нарощуванням вмісту міді. Методику витоплення такого розтопу було засновано на аналізі зміни температур ліквідусу та солідусу в системі Cu–Fe по рівноважній діаграмі. На етапі зростання вмісту Cu від 0% до 20% температура ліквідусу знижується з темпом 4,25 К/%, що потім до концентра-

ції Cu у 50% зменшується до 1,67 К/%. Далі на майже пласкій ділянці лінії ліквідусу до 72% Cu цей темп близький до 0,01 К/%. З досягненням кінцевого складу стопу (80% Cu) темп зміни температури ліквідусу збільшується до 3,1 К/%.

На етапі зростання вмісту Купруму в розтопі від 0 до 17% темп пониження температури солідусу становить 6,6 К/%. Водночас різниця між температурами ліквідусу та солідусу є вельми незначною і збільшується від 0 до 39 К. Ця різниця різко зростає в зоні концентрації Cu від 17 до 80%, де солідусом є лінія перитектичного перетворення, та змінюється відповідно від 368 К і до 281 К.

З урахуванням особливостей зміни температур ліквідусу та солідусу із збільшенням вмісту Купруму топлення розпочинали з розтоплення всієї кількості заліза з послідовним додаванням порцій твердої міді. З метою збереження етапів взаємодії компонентів і стану передрозшарування перегрів розтопу над ліквідусом підтримувався низьким (до 25 К) із забезпеченням ламінарного руху металеві рідини. Нагрівання високотеплопровідної міді супроводжувалось утворенням на ній крицевої оболонки, що наморожувалась [26], а також пониженням температури всього об'єму розтопу. Оскільки мідь є менш тяжкотопкою, вона розтоплювалася під оболонкою, збільшувалася в об'ємі та проривала її за схемою, розглянутою в роботі [27]. Воднораз процес взаємного розчинення компонентів супроводжувався ендотермічним ефектом і переважно перебігав в системі «рідина–рідина», де, як відомо, коефіцієнти дифузії значно перевищують їхні значення в системі «рідина–тверде тіло». Нагрівання та топлення крицевої оболонки понижувало температуру розтопу. В процесі взаємодії міді з розтопленими об'ємами оболонки температура всього розтопу ставала нижче температури топлення криці, і крицева фаза цих об'ємів тверднула.

Для приготування розтопу масою у 1,0 кг з 20% Fe були використані Cu високої чистоти (99,99%) і криця 3 (Fe 98,78%, C 0,20%, решта — домішки). Топлення стопу відбувалося в ІБП високої частоти (44 кГц). Індукційне нагрівання міді й її стопів традиційно здійснюється у графітових бритвах. Але через значну кількість заліза в стопі (співвідношення мас Феруму до Купруму — 0,25) для запобігання неконтрольованому насиченню заліза Карбоном і ерозії бритваля застосовано алундовий бритваль. Цей бритваль був розташований всередині графітового. Під час проведення топлення розтоп послідовно проходив поетапне насичення Купрумом від стану залізної основи до мідної. Для запобігання надмірному охолодженню розтопу під час перебування в зоні незначної різниці температур між ліквідусом і солідусом перша порція міді (30 г) вводилася дозами по 5 г. З урахуванням того, що максимальний ендотермічний ефект змішування рідкої міді з залізом має місце для 58% Cu в зоні плаского ліквідусу за істотного збільшення різниці між лікві-

дусом і солідусом, друга порція міді (450 г) вводилася в розтоп дозами по 50 г. Третя порція міді (320 г) додавалася дозами по 50 г, а остання з урахуванням пониження різниці між ліквідусом і солідусом становила 20 г.

Взаємодія компонентів супроводжувалась утворенням в розтопі локальних об'ємів з різним складом і, відповідно, різною щільністю, що приводило до їх стратифікації. З метою збереження станів розтопу, через які він проходив, і характеру їх розподілу забезпечено пониження перемішування металу електромагнетною силою, що генерувалася в частині його об'єму, прилеглий до стінки бритваля, куди переважно проникали електромагнетні хвилі. Стінкою графітового бритваля (товщиною у 5 мм) поглиналася більша частина електромагнетної енергії, завдяки чому він розігрівався та передавав тепло алундовому бритвалю. Решта електромагнетної енергії ($\cong 23\%$) проникала в розтоп і викликала його нагрів і перемішування. Питома потужність цієї енергії здебільше передавалася об'єму заліза, що вдесятеро переважало цей показник для міді. Тому нагрівання та топлення добавки міді в залізі переважно здійснювалося теплом, яке було акумульовано розтопом. Через істотне перевищення питомого електроопору рідкого заліза над цією характеристикою твердої міді ($y \cong 30$ разів) і рідкої ($y \cong 5$ разів) в ній відбувалося локальне згущення ліній електроструму, що переважно протікав по речовині з меншим питомим електроопором, аніж у оточувального розтопу [28]. Це посилювало нагрівання міді та викликало електровихрові течії локальних об'ємів розтопу, прилеглих до зон згущення ліній електроструму, що входив і виходив з об'єму міді. Через збільшення об'єму розтопу із додаванням в нього міді питома потужність нагрівання зменшувалась, і температура розтопу упродовж топлення знижувалася від 1833 К до 1673 К.

Після введення останньої дози міді через 5 хв. алундовий бритваль з розтопом виймався з печі. Далі весь розтоп за температури у 1673 К заливався у валковий кристалізатор. Метал застигав у вигляді листа товщиною у 900 мкм. Висока швидкість охолодження фіксувала стратифікацію розтопу й особливості утворення фаз в його об'ємах. Металографічна аналіза проводилася на зразках, вирізаних з початку, середини та кінця листа, полірованих і щавлених водяним розчином HCl і FeCl₃. Фази стопу якісно оцінені згідно з даними [18], одержаними зі стопу аналогічного складу і щавленого подібним реактивом.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіза показала, що структура зразків листа мала відмінності, пов'язані зі стратифікацією розтопу по концентрації міді та заліза. Мідна матриця містила розшаровані об'єми з чіткими та розмитими

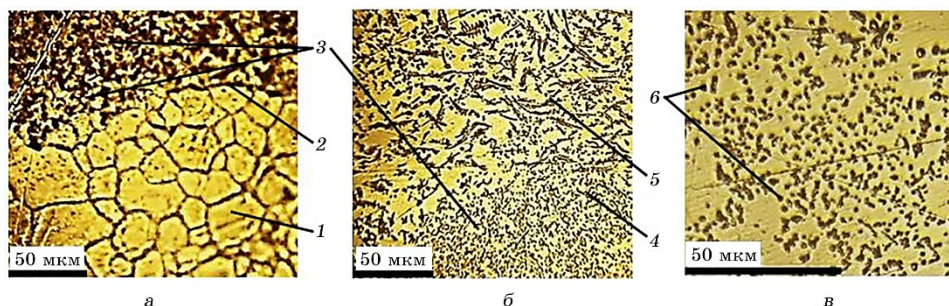


Рис. 1. Зерна та дендрити в стопі Cu–20% Fe: *a*) зерна та скупчення дендритів, *б*) скупчення дендритів, *в*) скупчення глобуляризованих чарунок дендритів; 1 — зерна, 2 — комбінація чітких і розмитих ділянок межі поділу розшарованих об'ємів, 3 — світлі округлі утворення, 4 — скупчення чарункових дендритів, 5 — скупчення дендритів різних форм, 6 — глобуляризовані чарунки дендритів.

Fig. 1. Grains and dendrites in a Cu–20% Fe alloy: *a*) grains and dendrites' agglomeration, *b*) agglomeration of dendrites, *c*) agglomeration of globularized dendrite cells; 1—grains, 2—a combination of the clear and blurred areas of the stratified volumes interface, 3—light rounded formations, 4—agglomeration of cell dendrites, 5—agglomeration of dendrites with various shapes, 6—globularized dendrites cells.

межами (рис. 1). Зерна матриці (рис. 1, *a*) характеризувалися середнім розміром у 15 мкм для початку та кінця листа, а у 17 мкм — для його середини. По довжині листа спостерігалися дендрити на основі Fe розміром до 40 мкм, що утворювали скупчення (див. рис. 1 *a*, *б*; темна фаза). Серед них були дендрити з глобуляризованих чарунок ($l \cong 1,0$ мкм) переважно у вигляді відокремлених крапель, подібних емульсії (рис. 1, *в*). Щільність їхнього розподілу в скупченнях (q [м^{-2}]) початку, середини та кінця листа була відповідно $3,1 \cdot 10^9$, $1,9 \cdot 10^9$ і $1,4 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$. Також зафіксовано світлі округлі утворення з чіткою межею $l \cong 3$ мкм (див. рис. 1, *a*) та з нечіткою $l \cong 9$ мкм (див. рис. 1, *б*).

В зернах стопу спостерігалися крапельні мікроемульсії з переважним розміром у 0,4 мкм і окремі до 0,8 мкм (рис. 2). В зонах поблизу скупчень дендритів без чіткої межі поділу q таких крапель в середньому становила $1,1 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$, з чіткою межею — $2,0 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$, а в зонах, віддалених від скупчень дендритів, зростала до $2,8 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$. Різниця в кількості крапель, вірогідно, зумовлена формуванням мікронеоднорідного стану та конкуренцією за речовину між дендритами та дисперсними крапельками. Кількість крапель, поєднаних у ланцюгові та складні форми внаслідок коалесценції, сягала 15% і зменшувалася до 5% у зонах, більш віддалених від скупчень дендритів.

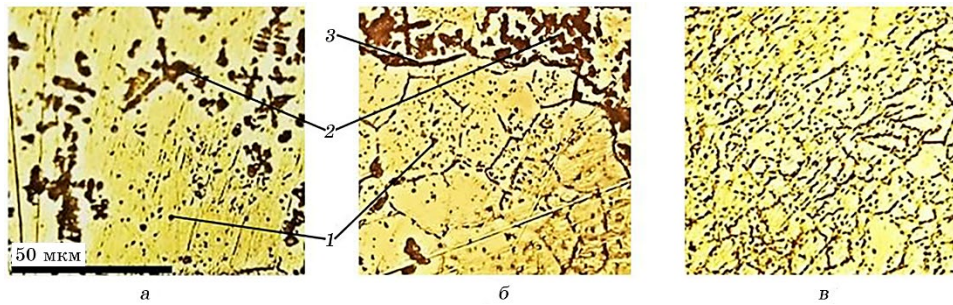


Рис. 2. Зони мікроемulsії: *a*) поблизу скупчення дендритів з розмитою межею поділу, *б*) біля скупчення дендритів з чіткою межею, *в*) мікроемulsія, віддалена від скупчення дендритів; 1 — зона мікроемulsії, 2 — скупчення дендритів, 3 — чітка межа між мікроемulsією та скупченням дендритів.

Fig. 2. Microemulsion zones: *a*) near dendrites' agglomeration with a blurred boundary, *b*) near dendrites' agglomeration with a clear boundary, *c*) a microemulsion far from dendrites' agglomeration; 1—microemulsion zone, 2—dendrites' agglomeration, 3—clear boundary between microemulsion and dendrites' agglomeration.

Щільності розподілу чарункових дендритів з $l \cong 1$ мкм і вкраплення у зернах з розміром у 0,4 мкм виявилися близькими, що вказувало на співмірність кількостей зародків цих глобуляризованих фаз. Відмінність їхніх розмірів, вірогідно, пов'язана з різницею концентрацій компонентів в об'ємах, де вони утворилися. Виявилася тенденція подрібнення зерен основи стопу в об'ємах з найбільшою щільністю вкраплення мікроемulsії (див. рис. 2, *б*, *в*).

Завдяки розробленій методиці виявлено початкові етапи взаємодії розтопленої криці з міддю. Компактні об'єми криці, які оточені матрицею на основі міді (залишки оболонки, заморожених на твердих добавках міді) розміром до 140 мкм містили вкраплення розчину Купруму в криці, що утворилися в результаті розшарування рідких фаз (рис. 3, *a*, *б*, позиція 1). Частина з них була глобуляризована повністю, а решта — частково, оскільки перебувала у стисненому стані. Деякі глобуляризовані вкраплення (5–9 мкм) були виштовхнуті в оточувальний розтоп. Це відбулося, вірогідно, в результаті «ерупції» та через ефект Маранґоні і мікротечій, що індуковані електромагнетним полем. Певна кількість об'ємів крицевої оболонки з різною насиченістю Купрумом утворила глобуляризовані вкраплення розміром у 24–45 мкм (див. рис. 3, *б*, *в*, позиції 5, 6). Також зафіксовано окремі об'єми зі структурою зворотної емulsії (див. рис. 3, *в*, позиція 7), тобто відбулась інверсія фаз в емulsії.

Емulsовані вкраплення на основі Fe були двох типів: з розміра-

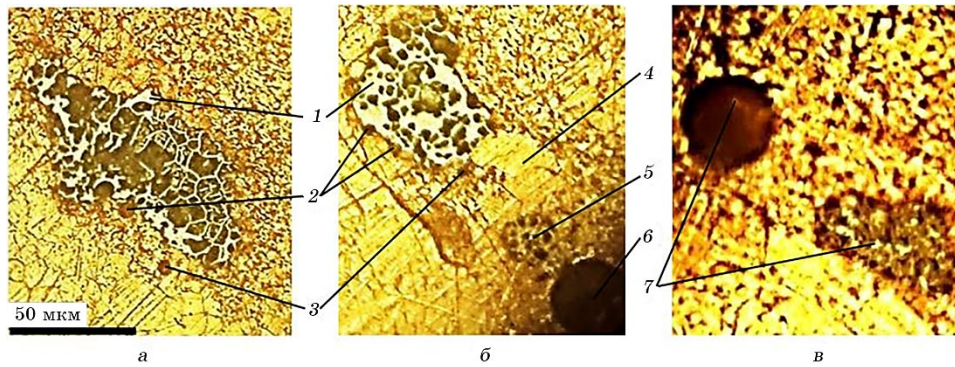


Рис. 3. Глобуляризовані фази на початку листа: *а)* утворення глобуляризованих вкраплень у крицевому об'ємі та вихід їх в оточувальний розтоп, *б)* глобуляризація об'ємів на основі криці з різним вмістом Купруму й об'ємів на основі міді, *в)* зона з об'ємами зворотньої емульсії; 1 — криця, 2 — насичені Купрумом глобулярні вкраплення на межі об'єму криці, 3 — вкраплення, відокремлені від об'єму криці, 4 — об'єм на основі міді, що глобуляризується, 5 — глобуляризований об'єм на основі криці з емульсованими вкрапленнями, насиченими Купрумом, 6 — глобуляризований об'єм розчину Купруму в криці, 7 — об'єми зі зворотньою емульсією.

Fig. 3. Globularized phases at the sheet beginning: *a)* formation of globularized inclusions in the steel volume and their release into the surrounding melt, *b)* globularization of steel-based volumes with different copper content and copper-based volumes, *c)* a zone with reverse emulsion volume; 1—steel, 2—globular inclusions saturated with copper at the steel volume boundary, 3—inclusions separated from the steel volume, 4—globularizing volume based on copper, 5—globularized volume based on the steel with emulsified inclusions saturated with copper, 6—globularized volume of copper solution in steel, 7—volumes with reverse emulsion.

ми у 12–35 мкм (рис. 4, *а)*) і дрібніші — 2–7 мкм (рис. 4, *б)*). Також наявні глобуляризовані комбіновані об'єми з фаз на основі Cu і Fe з розмірами у 50–85 мкм, всередині яких відбулося розшарування фаз. Об'єм на основі міді складався з зерен (середній розмір — 12 мкм) і вкраплень мікроемульсії 0,4–0,8 мкм (рис. 4, *в)*).

Всередині листа зафіксовано дрібні емульсовані вкраплення на основі Fe, аналогічні початку (див. рис. 4, *б)*). Спостерігалися частково глобуляризовані утворення на межі поділу з локальним об'ємом мідної фази. Вони склалися зі скупчення чарункових ($l \cong 1$ мкм) дендритів (рис. 5, *а)*). Виявлено округлі оболонкові утворення з осердя на основі Cu та двошарової оболонки на базі Fe (рис. 5, *б)*) та глобуляризовані дисперсні утворення (у 5–7 мкм) з чіткими межами, з тенденцією розташування у ланцюжки (рис. 5, *в)*).

У кінці листа зафіксовано глобуляризовані об'єми з осердям зі скупчення чарункових дендритів, оточених фазою на основі міді з

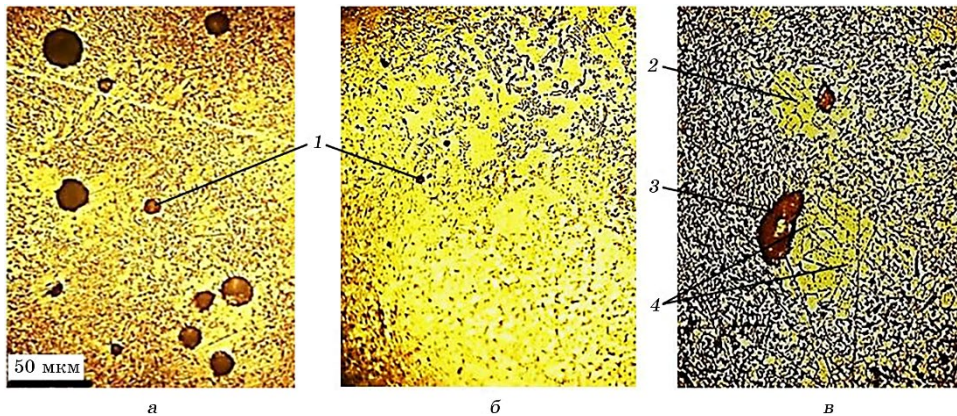


Рис. 4. Глобуляризовані вкраплення на основі Fe та комбіновані з фаз на основі Cu і Fe на початку листа: *a*) крупні емульсовані вкраплення, *б*) дрібні емульсовані вкраплення; *в*) комбіновані вкраплення з фаз на основі Cu і Fe, 1 — вкраплення емульсії на основі Fe, 2 — фаза на основі Cu, 3 — фаза на основі Fe, 4 — мікроемульсія.

Fig. 4. Globularized inclusions based on Fe and combined ones with phases based on Cu and Fe at the sheet beginning: *a*) large emulsified inclusions, *b*) small emulsified inclusions, *c*) combined inclusions of Cu- and Fe-based phases, 1—Fe-based emulsion inclusions, 2—Cu-based phase, 3—Fe-based phase, 4—microemulsion.

розмірами $y \cong 250$ мкм (рис. 6, *a*). Присутні глобуляризовані об'єми на основі міді без чіткої межі поділу між ними та зі скупченням дендритів (рис. 6, *б*) і з чіткою межею (рис. 6, *в*) з розмірами від 50 до 230 мкм. У вказаних мідних об'ємах виявлено мікроемульсію. В об'ємах без чіткої межі поділу вкраплення мікроемульсії мали переважний розмір y 0,4 мкм і $q = 6,5 \cdot 10^8$ м⁻² (див. рис. 6, *a*, *б*). Вкраплення в об'ємі на основі міді з чіткою лінією поділу (рис. 6, *в*) були меншими ($l = 0,2-0,4$ мкм); найбільші з них (до 0,8 мкм) утворені через коалесценцію, а q становила $1,0 \cdot 10^9$ м⁻².

Топлення в ІБП за безперервної зміни температурних і концентраційних параметрів, макро- та мікронеоднорідного стану розтопу, інверсії фаз в умовах ламінарного руху й електромагнетного впливу сприяло появі та збереженню в розтопі фаз, що виникали на всіх етапах взаємодії криці і міді та зафіксовані у валковому кристалізаторі. Аналіза структур листа показала, що в періодах топлення, охолодження та твердіння металу відбувалася конкуренція глобуляризації фаз і формування дендритів.

На стратифікацію розтопу вказувало розташування глобуляризованих об'ємів на основі Fe і Cu, притаманних відповідним частинам листа. Спостерігалася тенденція зменшення кількості та роз-

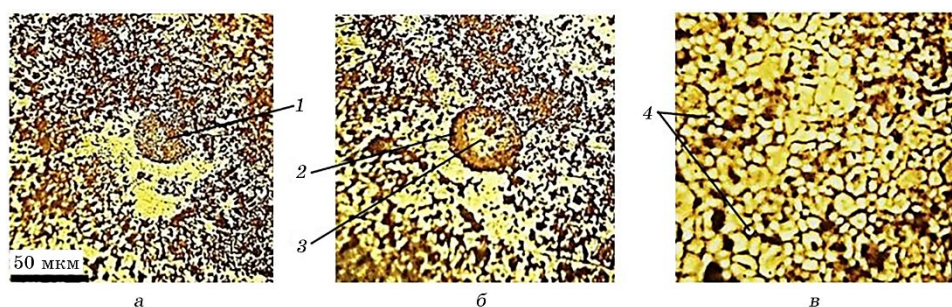


Рис. 5. Глобуляризовані об'єми всередині листа: *а*) глобуляризація об'єму на основі міді з чарунковими дендритами у контакті з мідною фазою, *б*) утворення з осердя на основі Cu з двошаровою оболонкою, *в*) зона дисперсних утворень; 1—утворення зі скупчення чарункових дендритів, 2—оболонка, 3—осердя, 4—дисперсні утворення.

Fig. 5. Globularized volumes in the sheet middle: *a*) globularization of a copper-based volume with cellular dendrites in contact with the copper phase, *b*) formation of a Cu-based core with a two-layer shell, *c*) dispersed formations' zone; 1—formation of a cellular dendrites' agglomeration, 2—shell, 3—core, 4—dispersed formations.

мірів об'ємів на основі Fe від початку до кінця листа та зворотня тенденція для об'ємів на основі Cu, що пов'язане з різною щільністю об'ємів розтопу, чому сприяло його малоінтенсивне електромагнетне перемішування.

В зразках металу з різних зон безперервно литого листа виявлено, як в крицевій, так і в мідній матрицях, 19 типів глобуляризованих утворень (діапазон розмірів — 0,20–250 мкм). Три з них з розмірами у 0,2–1,0 мкм зі щільністю розподілу до $3,1 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$ можна віднести до заморожених емульсій.

Однією з причин виникнення та розвитку різних фаз у розтопі є конкуренція, заснована на особливостях міжатомових зв'язків компонентів розтопу. Найсильніша взаємодія притаманна Fe з C, потім Fe–Fe і Cu–Cu, а найслабша у Cu–Fe. З цим пов'язують виникнення мікрогруповань заліза у рідкій міді [14, 23]. Вірогідно, поява в стопі об'ємів на основі міді з різними розмірами (від 3 до 250 мкм; див. рис. 1, *а* і *б, а*), має аналогічну причину.

Розшарування розтопу та виникнення крапель відбулося, вірогідно, в процесі проходження локальними об'ємами рідкої міді концентраційної зони незмішування під час розчинення спочатку у розтопленій криці, а згодом, по мірі накопичення міді у розтопі, вже в розчині на основі Cu. Генерація в різних зонах розтопу об'ємів з глобулярними фазами та включення в цей процес метастабільного стану передрозшарування через вихід цих уособлених фаз із зони сталого існування, вірогідно, забезпечило тривалу релаксацію ему-

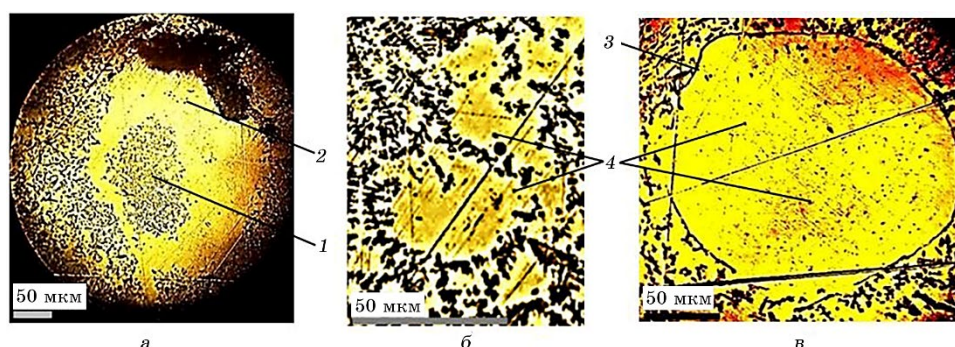


Рис. 6. Глобуляризовані фази у кінці листа: *а)* комбінований об'єм зі скупченням чарункових дендритів, *б)* об'єм на основі Cu без чіткої межі поділу, *в)* об'єм на основі Cu з чіткою межею поділу; *1*—скупчення чарункових дендритів, *2*—фаза на основі Cu з вкрапленнями мікроемульсії, *3*—межа поділу між об'ємом на основі Cu і скупченням дендритів, *4*—мікроемульсія.

Fig. 6. Globularized phases at the sheet end: *a)* a combined volume with a cellular dendrites' agglomeration, *b)* a Cu-based volume without a clear interface, *c)* a Cu-based volume with a clear interface; *1*—a cellular dendrites' agglomeration, *2*—the Cu-based phase with microemulsion inclusions, *3*—the interface between the Cu-based volume and the dendrites' agglomeration, *4*—microemulsion.

льшованого стану рідкометалевої системи. Тобто затримувався процес розчинення дисперсних фаз після переходу їх зі стабільного стану розшарування в зоні незмішування до зони змішування. Таку затримку можна розглядати як передачу структурної інформації (прояв спадковості). Формування оболонки, навіть двошарових (див. рис. 6, б), на глобулярних утвореннях свідчить про виникнення вираженого структурованого перехідного шару, який сприяє збереженню стабільного стану крапель. Завдяки пришвидшеному охолодженню у валковому кристалізаторі рідкого ступу, з одного боку, зафіксовано неоднорідний макро- та мікростан розтопу в бригвалі печі перед розливанням, а з другого, створено умови для формування ще одного типу мікроемульсії в мідних об'ємах з малою концентрацією Fe, що, можливо, виникла в зоні перитектичного перетворення у метастабільних умовах (див. рис. 6, в).

4. ВИСНОВКИ

Визначено, що мідні стопи із Ферумом всебічно досліджуються з метою ефективного використання у найсучасніших напрямках розвитку техніки. Особливу увагу вчених спрямовано на процес фор-

мування структури стопів Cu–Fe з мікроточками, які забезпечують особливі властивості металопродукції. Але умови одержання таких структур у литих виробках остаточно не визначено, що унеможливило досягти сталих результатів.

Розроблено методику досліджень, засновану на проведенні послідовних операцій, узгоджених з особливостями діаграм стану Cu–Fe та Cu–Fe–C. Її основні стадії включали розтоплення криці (вміст Карбону — 0,2%) в ІВП, поступове насичення розтопу Cu невеликими добавками у твердому стані за незначного перегріву розтопу над температурою ліквідусу (до 25 К) і ламінарного руху рідкого металу. Це забезпечило його постійне перебування у стані передрозшарування. В локальних зонах навкруги мідних добавок, які з розчиненням міді по концентрації входили в зону незмішування рідких фаз, розтоп розшаровувався та відбувалися процеси глобуляризації та надбання структур уособлених утворень. За виходу їх із зони незмішування ця успадкована структура збільшувала час існування таких фаз у зоні змішування з ефектом передрозшарування. Фінальна стадія реалізовувалась у валковому кристалізаторі зі швидкістю охолодження у $\cong 1000$ К/с всього розтопу та формуванням листа товщиною у 900 мкм, в якому були зафіксовані структурні особливості стопоутворення.

Виявлено, що в крицевій і мідній матрицях виникло 19 типів глобуляризованих утворень (діапазон розмірів — 0,2–250 мкм), три з яких з l від 0,2 до 1,0 мкм є замороженими мікроемulsіями. Основні причини виникнення глобулярних фаз — різні енергії міжатомових зв'язків компонентів розтопу (Cu, Fe, C) та наявність у розтопі зон передрозшарування та незмішування рідких фаз. Визначено, що розшарування розтопу з утворенням крапель відбулося завдяки виникненню локальних об'ємів навкруги добавок Cu за розчинення їх у розтопі, які за концентрацією та температурою відповідали зоні незмішування. Встановлено, що за швидкого охолодження у валковому кристалізаторі створено умови формування одного з типів мікроемulsії в мідних об'ємах з малою концентрацією Феруму, яка могла виникнути в зоні перитектичного перетворення у метастабільному стані розтопу.

Показано, що під час топлення в ІВП мідних стопів зі значним вмістом заліза застосування його першочергового розтоплення є ефективнішим, аніж використання твердої лігатури або додавання твердого заліза у розтоплену мідь. Визначено, що зафіксовані в листі мікроемulsізовані структури ($l \cong 0,2-0,4$ мкм) перспективні в листових матеріалах, які використовують для одержання виробів адитивними технологіями для відповідального устаткування. Підвищену міцність листових екранів від теплового або електромагнетного впливу може забезпечити структура з глобуляризованими утвореннями із $l \cong 5,0-7,0$ мкм. Для листових вкладень у підшип-

ники ковзання, що експлуатуються в умовах високих температур і навантажень, підходить комбінована структура зі скупчень дрібних чарункових дендритів на основі Fe в локальних об'ємах (до 250 мкм) з розчину Fe у Cu, що додатково містять мікроемальсовані вкраплення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. X. Luo, D. Yuan, H. Wang, H. Chen, X. Peng, X. Bao, J. Han, H. Huang, and B. Yang, *J. of Magnetism and Magnetic Mater.*, **556**: 15 (2022).
2. M. Wang, R. Zhang, Z. Xiao, S. Gong, Y. Jiang, and Z. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **820**: 153323 (2020).
3. K. Liu, X. Sheng, Q. Li, M. Zhang, N. Han, G. He, J. Zou, W. Chen, and A. Atrens, *Materials*, **13**: 3464 (2020).
4. Y. Yan, C. Wei, Y. He, C. Li, P. Zhang, J. Li, and J. Wang, *China Foundry Res. and Develop.*, **19**, No. 4: 335 (2022).
5. X. Dai, M. Xie, S. Zhou, C. Wang, M. Gu, J. Yang, and Z. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **740**: 194 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.007>
6. X. Y. Lu, C. D. Cao, and B. Wei, *Mater. Sci. and Eng. A*, **313**, Iss.1: 198 (2001).
7. A. Chatterjee, D. Popov, N. Velisavljevic, and A. Misra, *Nanomater.*, **12**: 1514 (2022).
8. L. Yang, K. Hsu, B. Baughman, D. Godfrey, F. Medina, M. Menon, and S. Wiener, *Additive Manufacturing of Metals. The Technology, Materials, Design and Production* (New York: Springer International Publishing AG: 2017).
9. Z. M. Rdzawski, J. Stobrawa, and W. Chuchavski, *J. of Achiev. in Mater. and Manuf. Eng.*, **33**, Iss. 1: 7 (2009).
10. X. Liang, Y. Wang, X. Guo, L. Zhang, and H. Li, *J. Metals*, **12**, Iss. 3: 337 (2022).
11. Д. Р. Вилсон, *Структура жидких металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1972) (пер. з англ.).
12. G. Wignall and P. Egelstaff, *J. of Phys. C: Solid State Phys.*, **1**, No. 4: 1088 (2002).
13. А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, *Труды XVI совещания по теории литейных процессов* (1974), с. 15.
14. В. М. Чурсин, *Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы)* (Москва: Металлургия: 1982).
15. Y. Nakagawa, *Acta Metallurgica*, **6**, Iss. 11: 704 (1958).
16. Y. Chen, F. Liu, G. Yang, X. Q. Xu, and Y. H. Zhou, *J. of Alloys and Comp.*, **1-2**: 427 (2006).
17. R. Shi, Y. Wang, and D. Whuler, *Acta Materiala*, **61**: 1229 (2013).
18. S. Liu, J. Jie, Z. Guo, G. Yin, I. Wang, and T. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **742**: 99 (2018).
19. L. Soldi, A. Laplace, M. Roskosz, and S. Gosse, *J. of Alloys and Comp.*, **803**: 61 (2019).
20. М. В. Пикунов, *Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок* (Москва: МИСиС: 1977).
21. J. He and J. Zhao, *Mater. Sci. and Eng. A*, **404**: 85 (2005).
22. V. K. Löhberg und K. Röhring, *Giesserei*, Heft 3, Jahr.17: 92 (1965).

23. А. С. Затуловський, В. О. Щерецький, О. А. Каранда, *Процеси лиття*, № 6: 59 (2019).
24. А. Котб, А. А. Вертман, А. М. Самарин, *Изв. Акад. наук СССР. Металлы*, № 3: 23 (1966).
25. О. В. Ноговіцин, В. Л. Лахненко, І. Р. Баранов, *Металознавство та обробка металів*, 1: 3 (2021).
26. В. О. Середенко, *Металознавство та обробка металів*, 2: 14 (2006).
27. В. О. Середенко, *Металознавство та обробка металів*, 1: 35 (2004).
28. В. А. Середенко, *Процеси лиття*, 2: 7 (2003).

REFERENCES

1. X. Luo, D. Yuan, H. Wang, H. Chen, X. Peng, X. Bao, J. Han, H. Huang, and B. Yang, *J. of Magnetism and Magnetic Mater.*, **556**: 15 (2022).
2. M. Wang, R. Zhang, Z. Xiao, S. Gong, Y. Jiang, and Z. Li. *J. of Alloys and Comp.*, **820**: 153323 (2020).
3. K. Liu, X. Sheng, Q. Li, M. Zhang, N. Han, G. He, J. Zou, W. Chen, and A. Atrens, *Materials*, **13**: 3464 (2020).
4. Y. Yan, C. Wei, Y. He, C. Li, P. Zhang, J. Li, and J. Wang, *China Foundry Res. and develop.*, **19**, No. 4: 335 (2022).
5. X. Dai, M. Xie, S. Zhou, C. Wang, M. Gu, J. Yang, and Z. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **740**: 194 (2018).
6. X. Y. Lu, C. D. Cao, and B. Wei, *Mater. Sci. and Eng. A*, **313**, Iss. 1: 198 (2001).
7. A. Chatterjee, D. Popov, N. Velisavljevic, and A. Misra, *Nanomater.*, **12**: 1514 (2022).
8. L. Yang, K. Hsu, B. Baughman, D. Godfrey, F. Medina, M. Menon, and S. Wiener, *Additive Manufacturing of Metals. The Technology, Materials, Design and Production* (New York: Springer International Publishing AG: 2017).
9. Z. M. Rdzawski, J. Stobrawa, and W. Chuchavski, *J. of Achiev. in Mater. and Manuf. Eng.*, **33**, Iss. 1: 7 (2009).
10. X. Liang, Y. Wang, X. Guo, L. Zhang, and H. Li, *J. Metals*, **12**, Iss. 3: 337 (2022).
11. J. R. Wilson, *Struktura Zhidkikh Metallov i Splavov* [Structure of Liquid Metals and Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1972) (Russian translation).
12. G. Wignall and P. Egelstaff, *J. of Phys. C: Solid State Phys.*, **1**, No. 4: 1088 (2002).
13. A. A. Zhukov and R. L. Snezhnoy, *Trudy XVI Soveshchaniya po Teorii Litnykh Protsesov* [Proceedings of the XVI Meeting on the Theory of Foundry Processes] (1974), p. 15 (in Russian).
14. V. M. Chursin, *Plavka Mednykh Splavov (Fiziko-Khimicheskie i Tekhnologicheskie Osnovy)* [Melting of Copper Alloys (Physical-Chemical and Technological Bases)] (Moskva: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
15. Y. Nakagawa, *Acta Metallurgica*, **6**, Iss. 11: 704 (1958).
16. Y. Chen, F. Liu, G. Yang, X. Q. Xu, and Y. H. Zhou, *J. of Alloys and Comp.*, **1–2**: 427 (2006).
17. R. Shi, Y. Wang, and D. Whuler, *Acta Materiala*, **61**: 1229 (2013).
18. S. Liu, J. Jie, Z. Guo, G. Yin, I. Wang, and T. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **742**: 99 (2018).
19. L. Soldi, A. Laplace, M. Roskosz, and S. Gosse, *J. of Alloys and Comp.*, **803**: 61

- (2019).
20. M. V. Pikunov, *Plavka Metallov, Kristallizatsiya Splavov, Zatverdevanie Otlivok* [Melting of Metals, Crystallization of Alloys, Solidification of Castings] (Moskva: MISiS: 1977) (in Russian).
 21. J. He and J. Zhao, *Mater. Scien. and Eng. A*, **404**: 85 (2005).
 22. V. K. Löhberg und K. Röhring, *Giesserei*, Heft 3, Jahr.17: 92 (1965) (in German).
 23. A. S. Zatulovskiy, V. O. Shcheretskiy, and O. A. Karanda, *Protsesy Lyttya*, No. 6: 59 (2019) (in Ukrainian).
 24. A. Kotb, A. A. Vertman, and A. M. Samarin, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Metally*, No. 3: 23 (1966) (in Russian).
 25. A. V. Nogovitsyn, V. L. Lakhnenko, and I. R. Baranov, *Metalozn. Obrobka Met.*, **1**: 3 (2021) (in Ukrainian).
 26. V. O. Seredenko, *Metalozn. Obrobka Met.*, **2**: 14 (2006) (in Ukrainian).
 27. V. O. Seredenko, *Metalozn. Obrobka Met.*, **1**: 35 (2004) (in Ukrainian).
 28. V. A. Seredenko, *Protsessy Lit'ya*, **2**: 7 (2003) (in Russian).