

ДНІПРОПЕТРОВСЬКА НАУКОВА ШКОЛА МЕТАЛОЗНАВСТВА І Ю. Н. ТАРАН

Дніпропетровська наукова школа металознавства була сформована в Металургійному інституті (ДМетІ) членом-кор. АН УРСР, проф. Буніним К. П. в 50-х роках минулого сторіччя. До неї входили співробітники ДМетІ та Інституту чорної металургії (ІЧМ). Це пояснюється тим, що К. П. Бунін керував як кафедрою металографії ДМетІ, так і відділом металознавства ІЧМ. Цьому сприяла і спорідненість наукової тематики досліджень, які проводили колективи цих підрозділів. Основні наукові інтереси локалізувалися навколо проблеми структуроутворення білих та відбілених валкових чавунів та їх технології. Згодом, з розширенням особового складу та технічних можливостей наукових колективів школи, до сфери наукових інтересів потрапили сірі та половинчасті і леговані чавуни зі спеціальними карбідами. Поглиблене вивчення структуроутворення дозволили К. П. Буніну оптимізувати промислову технологію цих сплавів та підвищити їх експлуатаційні властивості.

Наукова школа К. П. Буніна беззаперечно відіграла провідну роль серед інших шкіл металознавців тодішнього СРСР. Цьому сприяв життєвий шлях К. П. Буніна. Він був студентом проф. Н. М. Вітторфа, відомого металознавця, випускника Михайлівської артилерійської академії, студента, а потім найближчого співробітника проф. Д. К. Чернова. Н. М. Вітторф був також аспірантом проф. Г. Таммана, мав чин генерал-лейтенанта артилерії (1915), читав лекції з теорії сплавів курсантам Михайлівської арт. академії спеціалістам з внутрішньої балістики, написав перший в історії Російської імперії, а можливо і Європи, підручник «Теорія сплавовъ въ примененіи к металлическимъ системамъ», де вперше подавав аналіз діаграм фазових рівноваг з позиції теорії термодинамічних потенціалів Дж. Гіббса, а не за допомогою аналізу кривих охолодження, як це роблять деякі сучасні автори, плутаючи діаграми фазових рівноваг з діаграмами плавкості, тобто з діаграмами фазових перетворень.

У 1963 р. відділ металознавства ІЧМ за рекомендацією К. П. Буніна очолив канд. техн. наук Ю. Н. Таран, доцент ДМетІ і у минулому аспірант К. П. Буніна.

Основна задача, яку К. П. Бунін поставив перед новим керівником відділу, формулювалася коротко: стереоморфологія евтектики. Це означало, що на основі зіставлення великої кількості послідовних перерізів одного й того ж місця зразка евтектичного сплаву треба було побудувати просторову модель евтектичної колонії. Для того, щоб мати можливість одночасно вивчати будову евтектики в різних системах і тим виявити загальні закономірності евтектичної кристалізації К. П. Бунін виділив Ю. Н. Тарану декілька аспірантів із ДМетІ та ІЧМ. До їх числа потрапив і автор цих рядків.

Переді мною К. П. Бунін поставив задачу дослідити вплив модифікування на морфологію евтектики білого чавуну. Вважалося, що оскільки нещодавно його аспірант Я. Н. Маліночка захистив дисертацію про структуру ледебуриту, то логічно далі вивчати структурні зміни в ледебуриті під впливом модифікування. Це була дійсно актуальна задача, тому що якби вдалося в ледебуриті перетворити цементит з матричної фази в розгалужену, то це дало би змогу підвищити тріщиностійкість таких модифікованих сплавів і цим суттєво збільшити ресурс прокатних валків.

В той час для опису структури евтектичної колонії використовувались дві конкуруючі моделі.

Згідно з першою з них евтектика являє собою механічну суміш дрібних кристаліків двох фаз. Ця модель базувалась на результаті вимірювання Оффером теплоти розчинення у воді криогідратів KMnO_4 і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Оскільки теплота розчинення і евтектичних криогідратів, і механічної суміші кристалів цих евтектичних фаз була однаковою, було зроблено висновок про тотожність природної евтектики і механічної суміші.

Критика цього висновку дана в [1]. Показано, що оскільки суміш евтектичних фаз готували методом подрібнення та перетирання в ступці спочатку відносно великих кристалів обох фаз, то в результаті отримано механічну суміш кристалів цих фаз з великою міжфазною поверхнею, співрозмірною з цим параметром для евтектики. Тому енергетична тотожність при розчиненні цієї суміші та природної евтектики з такими ж фазами може характеризувати тільки тотожність міжфазної фізико-хімічної взаємодії в обох об'єктах (наприклад, контактного плавлення або розчинення), але ніяк не тотожність просторового розміщення евтектичних фаз.

Тим не менш уява про евтектику як про механічну суміш широко розповсюдилась не тільки в 30-ті роки, але й в сучасній енциклопедійній [2] та навчальній літературі [3].

Вирішення задачі про 3D структуру евтектики було не тільки принципово важливим для теорії евтектичного перетворення, але й мало практичний вихід. Дійсно, якщо евтектика є механічна суміш кристалів двох фаз, які безперервно зароджуються на фронті кристалізації, ростуть та виклинюються, то основним методом регулювання структури, а значить і властивостей має бути регулювання швидкості зародження обох фаз на протязі всього періоду кристалізації евтектики. У випадку, коли евтектика є розгалужений бікристал евтектичних фаз, як це показано на органічних евтектиках А. А. Бочваром [4] та на ледебуриті М. Хіллертом [5], структурні параметри евтектики регулю-

ються зміною лінійної швидкості просування фронту кристалізації та переохолодженням розплаву.

Такий неоднозначний підхід до трактування просторової мікроструктури евтектичного зерна виявився і в різних системах класифікації евтектик В. Тіллера [6], Е. Шайля [7], Вайнгарда [8], Б. Чалмерса [9] та ін.

Тому в цих історичних умовах ініціатива К. П. Буніна з організації широкого фронту досліджень стереоморфології евтектик була дуже актуальною та вчасною.

Важливою особливістю методології Ю. Н. Тарана як безпосереднього керівника робіт були вимоги до виконавців пов'язувати отримані структурні моделі з головними кристалографічними індексами базової фази. Це було обумовлено нашими з ним спостереженнями, що мікроструктура евтектики, що утворилася на різних гранях базового кристалу цементиту, була принципово різною: якщо на площині $(001)_{\text{ц}}$ цементит був матричною фазою, то на площині $(010)_{\text{ц}}$ роль матриці відігравав аустеніт. Ю. Н. Таран запропонував використати розуміння Бекке про пірамідального зростання кристалів і наші дані про просторову структуру секторів евтектики, що сформувалося на різних базових гранях цементиту, разом з прив'язкою до кристалографічних напрямків цементиту і даними про ступінь гетеродесмічності міжатомних зв'язків у цій фазі. Така методика дала можливість побудувати 3D модель ледебуритної евтектики з величезним ступенем надійності (рис. 1).

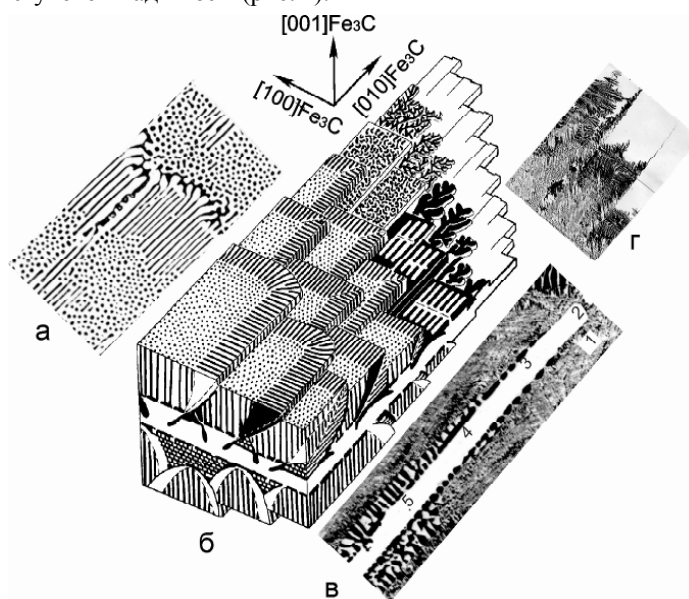


Рис. 1. Зміна характеру мікроструктури ледебуриту залежно від типу площини перерізу (*a* – (001) , *б* – (100) , *г* – (010)) та 3D модель евтектичної колонії (*б*) з прив'язкою до головних кристалографічних напрямків кристалу цементиту

У дослідженнях легованих білих чавунів зі спеціальними карбідами на основі Cr, W, V, також силікокарбідів, боридів заліза теж будувалися просторові моделі евтектичних колоній, що вміщали інформацію не тільки про мікро-, але й про макроморфологію.

В сучасній теорії евтектичної кристалізації важливе місце посідає проблема форм росту кристалів евтектичних фаз. Вирішення її значною мірою спрощує прогнозування морфології евтектики в цій системі і уможливорює оцінити очікуваний рівень властивостей. І компактні, і розгалужені кристали евтектичних фаз можуть зростати скругленими або ограненими. Ці дві форми росту пов'язують з особливостями кристалохімічної природи даної фази. Згідно з [10] форма росту кристалів визначається величиною ентропії плавлення даної фази. При малій величині ентропійного критерію (до 2 кал/(моль·К)) ростуть скруглені кристали з атомно шорсткою поверхнею поділу. Ця форма росту характерна для типових металів. Високоентропійні фази ($\Delta S_{\text{пл}} \geq 7$ кал/моль·К) утворюють огранені кристали (алмаз, карбіди, бориди, силіциди металів та ін.). Для огранених кристалів характерна атомно-гладка поверхня поділу та пошировий механізм росту. Оскільки класифікація Джексона встановлена для рівноважних умов, вона не враховує переохолодження розплаву при кристалізації. Цей недолік виправлено в [11].

Обидва ці критерія широко використовувались при аналізі форм росту як первинних, так і евтектичних кристалів обох фаз.

Потім було проведено системні дослідження у сплавах на основі кольорових металів, в тому числі в силумінах, припаях, низці модельних сплавів. Розглядалося як стаціонарні, так і нестаціонарні процеси кооперативної кристалізації. Результати опубліковано в монографії [12].

Разом із проблемами, що традиційно дискутувалися в теорії евтектичного перетворення, такими, як мікро- та макроморфологія евтектичного зерна, безперервність евтектичних фаз, на порядок дня була поставлена низка абсолютно нових питань, а саме атомна будова і роль материнської рідкої фази в реалізації того чи іншого атомного

механізму евтектичного перетворення, можливість не тільки «поатомної» дифузії атомів компонентів, а й «колективної» дифузії атомів в рамках кластера як цілого до фронту кристалізації евтектичної фази. Розглянуто також зміну атомної структури рідкої фази в перебігу фізико-хімічного впливу на розплав. На цій основі розроблено новий механізм модифікування евтектичних сплавів, в тому числі, силумінів, що базується на уявленні про вплив локалізації електронної густини міжатомного зв'язку у різних кристаліграфічних напрямках.

Термодинамічний аналіз трифазної евтектичної рівноваги ускладнюється в разі мікрогетерогенної будови рідкої фази. На прикладі системи Al-Si, атомна будова рідкої фази якої вивчалася в [13, 14], показано [15], що крива термодинамічного потенціалу рідкої фази в певних випадках може утворювати замість одного – два мінімуми, як в старіючих твердих розчинах [16]. При цьому кожний з мінімумів має свою дотичну до мінімумів термодинамічних потенціалів кристалічних фаз евтектики. Отже, ускладнення полягає в тому, що величини хімічних потенціалів атомів цього компонента в кластері та дисперсійному середовищі рідкої фази принципово не можуть бути рівними і тому в умовах макроскопічної трифазної рівноваги зберігаються локальні дифузійні мікропотоки, які обумовлені наявністю кластерів.

Ще до недавня вважали, що перегрів рідини над ліквідусом монотонно впливає на зменшення кластерів. Однак з підвищенням чутливості приладів фізики-хімічного аналізу рідких сплавів було показано, що на політермах щільності, в'язкості та інших властивостей спостерігається їх гістерезис, а також стрибкоподібний розрив безперервності кривих при фіксованих (для даного сплаву) температурах [17, 18]. Характерно, що на політермах залежності механічних властивостей від перегріву розплаву перед кристалізацією теж виявляються стрибки при таких же, або близьких температурах [1].

Ці ефекти свідчать про наявність структурних перетворень в рідкій фазі, а також про активну роль рідкої фази у формуванні структури та властивостей відливки. Це відкрило можливість для подальшого розвитку теорії металургійної спадковості з використанням її закономірностей в технології кристалізаційних процесів не тільки евтектичних, але й сплавів інших типів.

Прикладом може слугувати використання рідкофазної обробки білого чавуну з метою ліквідації монолітності ледебуритної матриці, тобто вирішення найпершої задачі щодо модифікації структури білого чавуну, яку поставив переді мною К. П. Бунін (рис. 2).

Наведені структурні ряди для доевтектичного (а–в) та заевтектичного чавунів (г–д) показують, що завдяки рідкофазній обробці можлива не тільки часткова (б, д), але й повна (в, е) ліквідація монолітності цементитної фази. При цьому цементит формує пакет рейок, розділених аустенітними проміжками. Напрямок росту – [010] Fe₃C. Доречно вказати, що саме така структурна складова зафіксована на 3D схемі евтектичної колонії як продукт росту евтектики у напрямку [010] Fe₃C (рис. 1б).

Отже, стратегічна задача щодо виявлення закономірностей утворення мікро- та макроструктури евтектичних сплавів та розробки основних положень формування 3D структури евтектичного зерна у сплавах з різною кристалохімічною природою фаз, що була поставлена К. П. Буніним перед вченими Дніпропетровської наукової школи металознавців, успішно виконана.

Загальний висновок по усіх роботах: евтектика в загальному випадку є двофазний дендритний бікристаліт (для бінарної системи) з розгалуженими гілками, що взаємно проросли одне в інше в перебігу кооперативної евтектичної кристалізації. Конкретна мікро- і макроструктура визначається кристалохімією фаз (форми росту) та кінетикою кристалізації (геометричні параметри фази і колонії в цілому і можливістю утворення метастабільних фаз).

Вирішальну роль в багаторічному процесі цих досліджень без сумніву відіграв Ю. Н. Таран. Його талант наукового керівника та демократичного адміністратора («У нас демократія на грані анархії» – Ю. Н.) дозволив йому за допомогою власного прикладу (міг працювати за мікроскопом цілу ніч, коли вібрація від транспорту була значно меншою) запалювати відносно не чисельний науковий колектив на виконання стратегічних задач металознавства.

Список літератури

1. Мазур В. И. Введение в теорию сплавов / В. И. Мазур, А. В. Мазур. – Днепропетровск : Лири ЛТД. – 2009. – 264 с.
2. Инденбаум Г. В. Эвтектика / Инденбаум Г. В. // Большая Советская Энциклопедия (БСЭ). – М. : 1969. – 1978.
3. Солнцев Ю. П. Материаловедение : Учебник для вузов / Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И., Войткун Ф. – М. : МИСИС. – 1999. – 600 с.

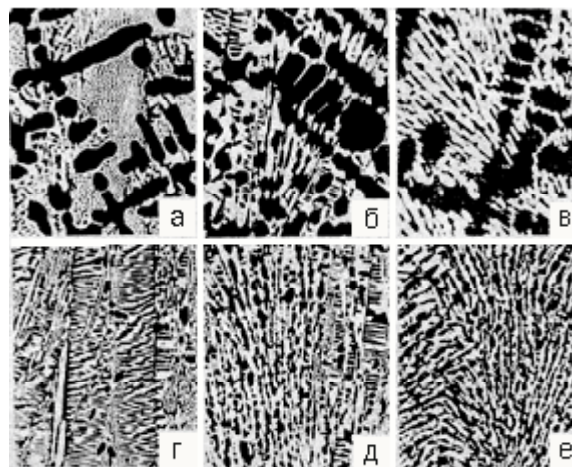


Рис. 2. Зміна мікроструктури ледебуритного цементиту, що закристалізувався при переохолодженні: 5 °С (а, с), 20 °С (б, д), 35 °С (е, е) ×100

4. Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа / Бочвар А. А. – М.-Л., 1935. – 81 с.
5. Hillert M. The structure of white cast iron / Hillert M., Steinhduser H. // *Jernkontorets Annaler*. – 1960. – Vol. 144. – Н. 7. – P. 520–559.
6. Тиллер В. А. Многофазная кристаллизация / Тиллер В. А. // В кн. Жидкие металлы и их затвердевание. – М. : Metallurgizdat, 1962. – С. 305–354.
7. Scheil E. Uber die eutektische Kristallization / Scheil E. // *Z. Metallkunde*. – 1954.- –Bd. 45. – P. 298–309.
8. Kerr H.W. and Winegard W.C. // *Journal Inst. of Metals*. – 1966. – Vol. 206. – 563 p.
9. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Чалмерс Б. – М. : Metallurgiya. –1968. – 228 с.
10. Джексон К. А. Механизм роста кристаллов / Джексон К. А. // В кн. Жидкие металлы и их затвердевание. – М. : Metallurgizdat. – 1962. – С. 200–214.
11. Салли И. В. Кристаллизация сплавов / Салли И. В. – К. : Наукова думка. – 1974. – 136 с.
12. Таран Ю. Н. Структура эвтектических сплавов / Таран Ю. Н., Мазур В. И. – М. : Metallurgiya. – 1978. – 312 с.
13. Исследование строения жидких сплавов Al-Si. Ч.1. Доэвтектические и эвтектические расплавы / Пригунова А. Г., Таран Ю. Н., Романова А. В. и др. // *Металлофизика*. – 1983. – Т. 5. – № 1. – С. 88–94.
14. Исследование строения жидких сплавов Al-Si. Ч. 2. Заэвтектические расплавы / Пригунова А.Г., Романова А.В., Таран Ю.Н. и др. // *Металлофизика*. – 1983. – Т. 5. – № 3. – С. 54–57.
15. Mazur A. V. The features of the phase equilibria in the system with micro-heterogeneous liquid phase / Mazur A. V., Mazur V. I., Gasik M. M. // *Металознавство та обробка металів*. – 2017. – № 2. – С. 12–19.
16. Чуистов К. В. Модулированные структуры в стареющих сплавах / Чуистов К. В. – К. : Наукова думка. – 1975. – 231 с.
17. Замятин В. М. Методы и результаты исследований неравновесных состояний алюминиевых расплавов / Замятин В. М., Баум Б. А. // В кн. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов, т. 2. – Челябинск, 1998. – 6 с.
18. Ладьянов В. И. О вязкости микронеоднородных жидких сплавов / Ладьянов В. И., Кузьминых Е. В., Логунов С. В. // *Металлы*. – 1997. – № 4. – С. 22–27.

Одержано 21.06.2017

© **Д-р техн. наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України В. І. Мазур**

Національний технічний університет України «КПІ» ім. І. Сікорського, м. Київ

Mazur V. Dnipropetrovsk scientific school of metallurgy and Yu. N. Taran
