



Объемная усадка металлических расплавов при кристаллизации

Установлена прямая пропорциональная зависимость между величиной относительной объемной усадки металлов (сплавов) при их переходе из жидкого в твердое состояние и соотношением удельной теплоты их плавления к теплоте кипения. Разработана методика расчета коэффициентов объемной усадки металлических расплавов (металлов, литейных сплавов) при кристаллизации. Установлено, что наряду с Si, увеличение содержания Mg в алюминиевых сплавах понижает величину коэффициента их объемной усадки при кристаллизации. Результаты работы косвенно подтверждают гипотезу, в соответствии с которой в период предплавления в структуре металла образуются только кластеры, а межкластерная разупорядоченная область возникает по окончании периода предплавления. Ил. 4. Табл. 4. Библиогр.: 3 назв.

Ключевые слова: усадка, металл, сплав, теплота, плавление, кристаллизация, кипение, расплав

Direct proportional dependence between relative value of volume shrink of metals (alloys) while their pass from liquid into solid state and correlation of latent heat of their smelting to boiling heat is established. The calculation methodology for coefficient of volume shrink of metallic smelts (metals, cast alloys) during crystallization is developed. It is determined that along with Si, the increase of Mg content in aluminum alloys decreases the value of coefficient of their volume shrink during crystallization. The results proximately confirm the hypothesis in accordance with which, during premelting period there form only clusters in metal structure, and intercluster disordered region appears in arrears of premelting.

Keywords: shrink, metal, alloy, heat, smelting, crystallization, boiling, smelt

Постановка проблемы и состояние вопроса

Величина объемной усадки является паспортной характеристикой любого металла и сплава и используется для расчета как размеров отливок и слитков, прогнозирования величины усадочной пористости в них, так и объема их прибылей. Кроме этого, данный показатель можно использовать в исследованиях структуры металлических расплавов, механизма плавления и кристаллизации металлов и сплавов.

Объемная усадка материала отливки или слитка включает его усадку в жидком состоянии, при переходе из жидкого в твердое состояние, при охлаждении в твердом состоянии. В части прогнозирования наиболее проблематичной является объемная усадка при переходе расплава из жидкого в твердое состояние (из твердого в жидкое состояние), методика расчета которой, по сути, на сегодняшний день отсутствует. Поэтому, в расчетах размеров питающих элементов для отливок и слитков используют усредненные показатели общей объемной усадки, присущие конкретному сплаву или группе сплавов, а также условиям производства литых изделий из них.

Данный подход может не только приводить к снижению выхода годного, снижению качества литых изделий, но и повлечь дополнительные финансово-временные затраты на доработку или изготовления новой модельной оснастки. Поэтому работа, направленная на разработку методики по расчету

коэффициента объемной усадки металлических расплавов при их кристаллизации – актуальна.

Постановка задачи исследования

Задача исследований – разработка методики расчета коэффициента объемной усадки металлических расплавов при их кристаллизации.

Основные результаты исследований

Поскольку величина объемной усадки при кристаллизации практически равна величине объемного расширения при плавлении и данные процессы в энергетическом (тепловом) отношении в определенной степени «симметричны», но противоположно направлены, рассмотрим процесс плавления металла.

Прежде всего следует отметить, что неравенство в величинах относительного расширения при плавлении и относительной усадки при кристаллизации является условным и является результатом чисто математического подхода в решении задачи. То есть, при плавлении относительное увеличение объема металла рассчитывают исходя из его изначально твердого состояния, а при плавлении – из его изначально жидкого состояния, используя для этого следующие формулы:

– коэффициент относительного увеличения объема при плавлении

$$\beta_{ТЖ} = \frac{V_T - V_{Ж}}{V_T} = \frac{\rho_T - \rho_{Ж}}{\rho_T}, \quad (1)$$

– коэффициент относительного уменьшения объема при кристаллизации

$$\beta_{ЖТ} = \frac{V_T - V_{Ж}}{V_{Ж}} = \frac{\rho_T - \rho_{Ж}}{\rho_{Ж}}, \quad (2)$$

где $V_T, V_{Ж}$ – объемы вещества в твердом и жидком состояниях при температуре плавления (равновесной температуре кристаллизации) соответственно; $\rho_T, \rho_{Ж}$ – плотность вещества в твердом и жидком состояниях при температуре плавления (равновесной температуре кристаллизации) соответственно.

То есть, например, при плавлении железа –

$$\beta_{ЖТ} = \frac{7265 - 7035}{7265} = 0,0316 \text{ или } 3,16 \%,$$

при кристаллизации железа –

$$\beta_{ЖТ} = \frac{7265 - 7035}{7035} = 0,0327 \text{ или } 3,27 \%.$$

Расчет величины $\beta_{ЖТ}$ для металлов

Плавление любого металла в условиях непрерывного подвода к нему тепловой энергии включает период повышения температуры металла, период предплавления, характеризующийся неизменностью температуры нагреваемого металла, и плавлением. По окончании периода предплавления металл изменяет свое агрегатное состояние, перейдя из твердого состояния в жидкое, а его температура снова начинает повышаться.

Результаты известных нейтронографических исследований свидетельствуют, что реальный кристалл представляет собой систему связанных осцилляторов с широким частотным интервалом колебаний атомов, ангармонизм колебаний которых возрастает с повышением температуры. Исходя из этого, а также учитывая то обстоятельство, что теплота плавления металлических сплавов может быть рассчитана по правилу аддитивности, можно предположить, что период предплавления металла завершается образованием в нем субмикроскопических кристаллоподобных областей (кластеров)

Таблица 1. Значения $Q_{Пл}$, $Q_{Кип}$, $\beta_{Рас}$, $\beta_{Эк}$ металлов и Si

Металл	$\frac{\Delta H_{Пл}}{kJ}$ моль	$\frac{\Delta H_{Кип}}{kJ}$ моль	$\beta_{ЖТ(Рас)}$, %	$\beta_{ЖТ(Эк)}$, %	Металл	$\frac{\Delta H_{Пл}}{kJ}$ моль	$\frac{\Delta H_{Кип}}{kJ}$ моль	$\beta_{ЖТ(Рас)}$, %	$\beta_{ЖТ(Эк)}$, %	Металл	$\frac{\Delta H_{Пл}}{kJ}$ моль	$\frac{\Delta H_{Кип}}{kJ}$ моль	$\beta_{ЖТ(Рас)}$, %	$\beta_{ЖТ(Эк)}$, %
Li	2,89	154,9	1,87	1,65	Fe	15,47	392,9	3,94	3,27	Al	11,30	251,0	4,52	5,36
Na	2,64	108,8	2,43	2,50	Cr	20,92	361,0	5,80	5,85	Mg	9,20	135,3	6,80	5,20
K	2,33	87,9	2,65	2,55	Ni	16,90	374,0	4,52	4,50	Ti	13,80	422,6	3,27	3,20
Rb	2,20	83,7	2,63	2,60	Co	16,30	375,0	4,33	4,26	W	35,23	766	4,60	
Cs	2,09	79,5	2,63	2,60	Mo	27,86	506,0	5,51	5,60	Y	12,13	325	3,73	
Hg	2,295	58,5	3,92	3,80	Nb	26,78	696,0	3,85	3,04	Zr	16,73	536	3,12	
Ca	8,25	193,0	4,27	3,15	Cu	13,01	306,8	4,24	5,85	V	21,13	514	4,11	
Ag	11,95	319,1	3,74	3,80	Sn	7,07	293,6	2,41	2,34	Pd	17,57	394	4,46	
Au	12,20	248,7	4,91	5,30	Pb	4,81	153,0	3,14	3,26	Re	33,05	783	4,22	
Mn	13,40	283,0	4,73	4,70	Zn	6,65	114,8	5,79	5,80	Si	50,4	315	-16,0	-9,09

Примечание. Данные, полученные автором.

с измененным координационным числом, то есть характеризуется исчезновением дальнего порядка. В то же время, межкластерная разупорядоченная область в металле формируется по окончании периода предплавления из активированных атомов – атомов, которые потеряли металлическую связь со своими «соседями».

Поскольку [1]

$$\Delta H_{Пл} + \Delta H_{Кип} \approx \Delta H_{Субл}$$

где $\Delta H_{Пл}$, $\Delta H_{Кип}$, $\Delta H_{Субл}$ – теплота плавления (кристаллизации), кипения (испарения) и сублимации металла соответственно, то процесс плавления можно рассматривать как результат внутрикристаллической сублимации атомов. Исходя из этого можно предположить, что число активированных атомов, образующихся при температуре плавления металла, прямо пропорционально теплоте его плавления. В этом случае отношение теплоты плавления вещества к теплоте его кипения (испарения) должно быть прямо пропорционально увеличению объема вещества при его переходе из твердого в жидкое (из жидкого в твердое) состояние. То есть, теоретическую величину объемного расширения (усадки) вещества при температуре его плавления (равновесной кристаллизации) можно вычислить по формуле, %

$$\beta_{ЖТ(Рас)} = 100 \cdot \frac{\Delta H_{Пл}}{\Delta H_{Кип}} \quad (3)$$

Для проверки данной гипотезы провели расчет величин ($\beta_{ЖТ}$) ряда металлов и сравнили их с экспериментальными значениями. Величины $\Delta H_{Пл}$ и $\Delta H_{Кип}$, принятые для расчетов, а также расчетные ($\beta_{ЖТ(Рас)}$) и экспериментальные ($\beta_{ЖТ(Эк)}$) значения коэффициентов относительной объемной усадки металлов, приведены в табл. 1.

Используя данные табл. 1, построили зависимость между расчетными ($\beta_{ЖТ(Рас)}$) и экспериментальными ($\beta_{ЖТ(Эк)}$) значениями относительной объемной усадки металлических расплавов при кристаллизации,

представленную на рис. 1.

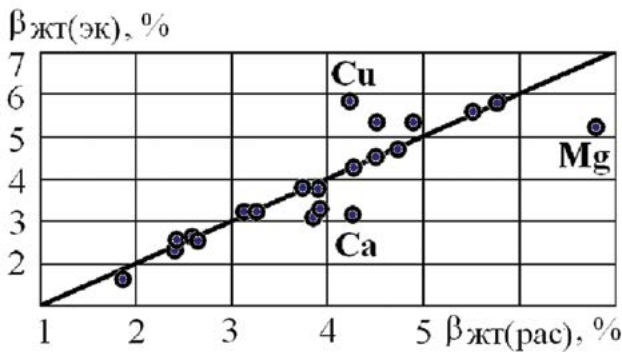


Рис. 1. Зависимость $\beta_{ЖТ(Эк)} = f(\beta_{ЖТ(Рас)})$

Анализ данных табл. 1 и хода зависимости на рис. 1 свидетельствует о достаточно плотной корреляции между $\beta_{ЖТ(Рас)}$ и $\beta_{ЖТ(Эк)}$. Наибольшие отклонения от выявленной общей зависимости наблюдается у Mg, Al и Ca. Возможно, что эти несоответствия для данных металлов обусловлены значительными погрешностями определения, как величины $\beta_{ЖТ(Эк)}$, так и параметров $\Delta H_{Пл}$ и $\Delta H_{Кип}$, используемых для вычисления $\beta_{ЖТ(Рас)}$.

Исходя из полученного результата, предположили, что объемную усадку металлического сплава, состоящего из элементов неограниченно растворимых друг в друге, при его переходе из твердого в жидкое (из жидкого в твердое) состояние можно рассчитать по правилу аддитивности, используя при этом, например, данные табл. 1. То есть, для сплавов данного типа, величину $\beta_{ЖТ}^{СП}$ можно рассчитать по формуле, %

$$\beta_{ЖТ}^{СП} = 100 \cdot z \cdot \sum_{i=1}^n m_i \cdot \frac{\Delta H_{Пл i}}{\Delta H_{Кип i}}, \quad (4)$$

где z – безразмерный поправочный коэффициент; $\Delta H_{Пл}$, $\Delta H_{Кип}$ – теплота плавления (кристаллизации) и кипения (испарения) i -того компонента в сплаве соответственно; m_i – массовая доля i -того компонента в сплаве.

Для проверки данного предположения выполнили расчет величины $\beta_{ЖТ}^{СП}$ по формуле (4) для некоторых марок бронз, латуней, алюминиевых сплавов и сталей.

Таблица 2. Марки сплавов, химический состав, принятый в расчетах, температуры, значения $\beta_{ЖТ}^1$, $\beta_{ЖТ}^{СП}$, z , полученные экспериментально и рассчитанные по формуле (4) для некоторых марок бронз и латуней

Марка, $\beta_{ЖТ}^1$	Содержание элементов, % (по массе)								$t_L, ^\circ C$	$t_S, ^\circ C$	$t_{LS}, ^\circ C$	$\beta_{ЖТ}^{СП}, \%$	
	Cu	Sn	Zn	Pb	Al	Fe	Mn	Ni				эксп.	расч.
БрО5Ц5С5	85	5	5	5					1055	927	128	4,1-4,3	4,17
БрА9Ж3Л	88				9	3			1037	1020	17	4,3-4,6	4,33
БрА11Ж6Н6	77				11	6		6	1022	995	27	4,0-4,2	4,09
БрС30	70			30					975	950	25	3,8-4,0	3,91
ЛЦ40С	59		40	1					907	902	5	4,8-5,0	4,85
ЛЦ40Мц1,5	58,5		40				1,5		900	892	8	4,8-5,0	4,87
ЛЦ30А3	67		30		3				950	917	33	4,6-4,8	4,74
ЛЦ25С2	73		25	2					975	939	36	4,5-4,9	4,61
$\beta_{ЖТ}^1, \%$	4,24	2,41	5,79	3,14	5,36	3,94	4,73	4,52	$z = 1$				

Расчет величины $\beta_{ЖТ}^{СП}$ для бронз и латуней

Для экспериментального определения величин $\beta_{ЖТ}^{СП}$ использовали литые образцы сферической формы ($\varnothing 70$ мм) из испытуемых сплавов, изготовленные в электрокорундовых керамических оболочковых формах. При изготовлении образцов до заливки расплавом электрокорундовую керамическую оболочковую форму нагревали до температуры $t = t_L + (5-10) ^\circ C$, где t_L – температура ликвидус сплава, заливали расплавом сплава, охлаждали залитую форму в печи до температуры t_L и выдерживали при данной температуре в течение 30 ± 5 мин. По окончании изотермической выдержки со стороны литниковой системы отливки «замораживали» расплав в питателе, форму извлекали из печи и охлаждали на воздухе до комнатной температуры.

Исходные данные, принятые для расчетов, результаты расчетов, а также усредненные значения температур ликвидус, солидус, температурного интервала кристаллизации испытуемых сплавов, предельные значения $\beta_{ЖТ}^{СП}$ и величина поправочного коэффициента (z), принятого для расчетов по формуле (4), приведены в табл. 2.

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 2, а также зависимости, представленной на рис. 2, свидетельствует об удовлетворительной сходимости расчетных и экспериментальных данных $\beta_{ЖТ}^{СП}$, что подтверждает высказанное предположение и позволяет рекомендовать формулу (4) для практических расчетов данного коэффициента для бронз и латуней.

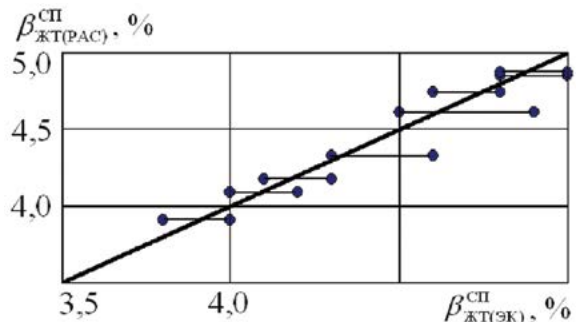


Рис. 2. Зависимость между расчетными и экспериментальными значениями $\beta_{ЖТ}^{СП}$ для бронз и латуней
Следует отметить, что существует ряд сплавов,

один или несколько компонентов которых приводят к решающему увеличению объема затвердевающего сплава, в состав которого они входят. В частности, при расчетах $\beta_{ЖТ}^{СП}$ по формуле (4) для алюминиевых сплавов следует учитывать влияние на усадку Si – материала, затвердевающего с увеличением объема и, соответственно, понижающего усадку этих сплавов, у магниевых сплавов следует учитывать аналогичное влияние на усадку Zn и Al, у серых чугунов – C, у легкоплавких цветных сплавов – Вi и т. д.

Расчет величины $\beta_{ЖТ}^{СП}$ для алюминиевых сплавов

Содержание основных химических элементов в алюминиевых сплавах, принятых в расчетах, приведено в табл. 3.

В табл. 3 указаны величины $\beta_{ЖТ}^1$, принятые по результатам расчетов по формуле (4). Знак минус у зна-

механическая смесь металлов, входящих в его состав.

В алюминиевых сплавах, содержащих Si и Mg, помимо интерметаллидов типа Al_mMg_n при температуре эвтектического превращения образуется и химическое соединение Mg_2Si . Из справочных данных известно, что удельная плотность Mg_2Si в жидком состоянии (при температуре кристаллизации) составляет 2 270 кг/м³ и в твердом состоянии при той же температуре – 1 840 кг/м³ [3]. То есть, при переходе из жидкого в твердое состояние объем Mg_2Si увеличивается на 18,9 %, что при выделении кристаллов Mg_2Si в виде самостоятельной фазы и характеризует магний как материал, понижающий объемную усадку алюминиевых сплавов при их кристаллизации.

Анализ данных табл. 3 и зависимости на рис. 3 по-

Таблица 3. Марки сплавов, химический состав, принятый для расчетов, температуры, значения $\beta_{ЖТ}^1$, $\beta_{ЖТ}^{СП}$, z, полученные экспериментально и рассчитанные по формуле (4) для некоторых алюминиевых сплавов

Марка, $\beta_{ЖТ}^1$	Содержание основных химических элементов, % (по массе)							$t_L, ^\circ C$	$t_S, ^\circ C$	$\Delta t_{LS}, ^\circ C$	$\beta_{ЖТ}^{СП}, \%$	
	Al	Si	Mg	Cu	Mn	Zn	Ni				эксп. ¹	расч.
АЛ1	92		1,5	4			2	629	535	94	6,2-6,4	6,3
АЛ2	87	11,5			0,3			600	577	23	3,0-3,5	3,1
АЛ3	89	6	0,8	2	0,3			627	577	50	4,0-4,2	4,5
АЛ4	88	10	0,3		0,3			600	577	23	3,2-3,4	3,4
АЛ5	92	5	0,4	1,2				627	570	57	4,5-4,9	4,9
АЛ6	92	5		2,5				620	570	50	4,8-5,0	5,0
АЛ7	95			4,2				650	545	105	6,5-6,8	6,5
АЛ8	88		10					600	515	85	4,8-5,0	4,8
АЛ9	91	9	0,3					610	577	33	3,7-3,9	3,8
АЛ11	81	7	0,2				10	575	545	30	4,0-4,5	4,5
АЛ12	89			10				620	540	80	6,3-6,7 ²	6,4
АЛ19	93			4,6	0,7			650	560	90	6,1-6,5 ²	6,4
$\beta_{ЖТ}^1, \%$	4,52	- 16	- 6,8	4,25	4,73	5,79	4,52	$z = 1,45$				

Примечание: ¹ – данные работы [2]. ² – данные автора.

чений $\beta_{ЖТ}^1$ для Si и Mg означает, что данные химические элементы понижают величину объемной усадки алюминиевых сплавов при их переходе из жидкого в твердое состояние.

Закономерность снижения величины усадки алюминиевых сплавов при увеличении в них содержания кремния – известный факт, обусловленный увеличением объема кремния при его затвердевании (см. табл. 1). Для однозначного объяснения установленного аналогичного характера влияния Mg на величину $\beta_{ЖТ}^{СП}$ алюминиевых сплавов необходимо проведение соответствующих исследований. Тем не менее, поскольку у магниевых сплавов помимо Zn, усадку понижает и Al, а в алюминиевых сплавах, как установлено в настоящей работе, помимо Si, усадку понижает и Mg, можно предположить, что в алюминиевых и магниевых сплавах, образующийся при эвтектической температуре интерметаллид типа Al_mMg_n , имеет удельную плотность меньшую, чем

казывает, что расхождение между расчетными и экспериментальными данными величинами коэффициента $\beta_{ЖТ}^{СП}$ у алюминиевых сплавов несущественно, что также косвенно подтверждает принятое выше предположение и допустимость упрощений, принятых для расчетов.

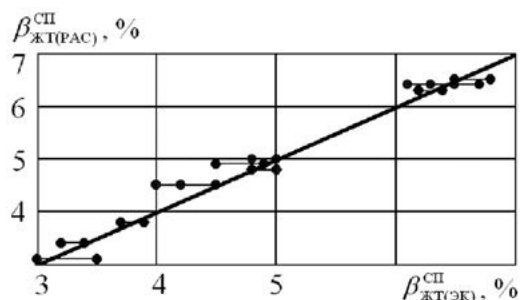


Рис. 3. Зависимость между расчетными и экспериментальными значениями $\beta_{ЖТ}^{СП}$ для алюминиевых сплавов

Таблица 4. Марки сталей, температуры, значения $\beta_{ЖТ}^1$, $\beta_{ЖТ}^{СП}$, z , полученные экспериментально и рассчитанные по формуле (6) для некоторых сталей

Марка, $\beta_{ЖТ}^1$	Содержание элементов, % (по массе), (остальное – Fe)							$t_l, ^\circ\text{C}$	$t_s, ^\circ\text{C}$	$t_{LS}, ^\circ\text{C}$	$\beta_{ЖТ}^{СП}, \%$	
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V				эксп. ¹	расчёт
30Л	0,30	0,7	0,4					1505	1446	59	4,2	4,1
45Л	0,45	0,7	0,4					1493	1414	80	4,6	4,5
70Л	0,70	0,7	0,4					1474	1359	115	5,4	5,2
30ХМЛ	0,30	0,7	0,3	1		0,25		1502	1435	67	4,4	4,2
30ХГСЛ	0,30	1,2	0,7	0,7				1496	1427	69	4,4	4,2
15ХМФЛ	0,15	0,7	0,4	1,1		0,6	0,25	1512	1465	48	3,9	4,0
15Х13НЛ	0,15	0,7	0,4	13	1			1481	1447	34	4,9	4,7
08Х14Н7МЛ	0,08	0,7	0,4	14	7	0,8		1482	1440	42	5,0	5,0
10Х18Н9Л	0,10	0,7	0,4	18	9			1493	1444	53	5,2	5,3
20Х25Н2Л	0,20	0,7	0,4	25	2			1441	1416	25	5,6	5,5
20Х24Н18С2Л	0,20	0,7	2	24	18			1400	1378	22	6,9	6,9
110Г13Л	1,12	13	0,7					1380	1180	200	6,9	6,9
У13	1,30	0,2	0,2					1430	1270	160	6,2	6,2
$\beta_{ЖТ}^1, \%$	$\Delta\beta_C$	4,73	16	5,80	4,52	5,51	4,11	$z = 1$				

Примечание. Во всех сталях содержание: P < 0,015 %; S < 0,01 %. ¹ – данные автора.

Расчет коэффициентов $\beta_{ЖТ}^{СП}$ для сталей

Для расчета $\beta_{ЖТ}^{СП}$ использовали только величины содержания в сталях основных химических элементов, а влияние углерода учитывали посредством коэффициента $\Delta\beta_C$, рассчитываемого по эмпирической формуле, %

$$\Delta\beta_C = 6,8 - \frac{3,1}{\exp(1,21 \cdot [C]^2)}, \quad (5)$$

где [C] – содержание углерода в стали, % (по массе).

С учетом формулы (5), формула (4) для сталей приобретает вид

$$\beta_{ЖТ}^{СП} = 6,8 - \frac{3,1}{\exp(1,21 \cdot [C]^2)} + 100 \cdot z \cdot \sum_{i=1}^n m_i \cdot \frac{\Delta H_{пл i}}{\Delta H_{кип i}} \quad (6)$$

Исходные данные, принятые для расчетов, результаты расчетов, а также данные о температурах ликвидус, солидус, интервале кристаллизации данных материалов и величине поправочного коэффициента (z) приведены в табл. 4. В расчетах величину $\beta_{ЖТ}^1$ для Si приняли со знаком «+», поскольку в рассматриваемых сталях данный элемент присутствует в количествах, близких к уровню элементов-примесей, и в основном находится в виде оксидов.

Сравнительный анализ данных табл. 4, а также хода зависимости на рис. 4 показывает достаточно хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными значениями $\beta_{ЖТ}^{СП}$ при величине $z = 1$.

Следует отметить, что высокая степень сходимости расчетных и экспериментальных значений $\beta_{ЖТ}^{СП}$ для исследованных сплавов получена при использовании в вычислениях величин $\beta_{ЖТ}^1$, полученных не экспериментальным, а расчетным путем. Это обстоятельство подтверждает высказанные выше предположения и дает основание рекомендовать данную методику расчета для использования в инженерных расчетах.

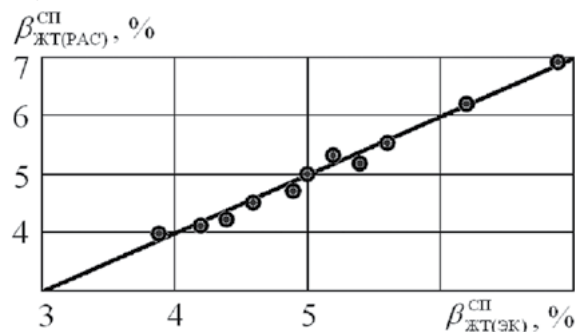


Рис. 4. Зависимость между расчетными и экспериментальными значениями $\beta_{ЖТ}^{СП}$ для сталей

Выводы

Установлено, что между величиной относительной объемной усадки металлов (сплавов) при их переходе из жидкого в твердое состояние и соотношением удельной теплоты их плавления к теплоте кипения существует прямая пропорциональная зависимость. Результаты работы являются косвенным подтверждением гипотезы, согласно которой в период предплавления в структуре металла образуются только кластеры, а межкластерная разупорядоченная область возникает по окончании периода предплавления.

Разработана методика расчета коэффициентов объемной усадки металлов и литейных сплавов.

Библиографический список

1. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты / М. М. Викторов. – Л.: Химия, 1977. – 860 с.
2. Справочник литейщика / И. Ф. Колобнев, В. В. Крымов, А. П. Тюляский; Под общ. ред. Н. Н. Рубцова. – М.: Машгиз, 1957. – 482 с.
3. Физические свойства электронных расплавов / А. Р. Регель, В. М. Глазов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.

Поступила 04.11.2013