

УДК.669.154.002.61

Скребцов А.М.¹, Иванов Г.А.², Кузьмин Ю.Д.³, Долгань В.М.⁴, Божкова Е.Г.⁵

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК
 В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ НА МОДЕЛЬНОМ СПЛАВЕ**

Разработана надежная методика изучения структурных перестроек в жидких металлах в зависимости от скорости их охлаждения. При увеличении скорости от 0,25 до 2,75 град/с увеличивается переохлаждение расплава и снижаются температуры структурных перестроек в расплаве.

В настоящее время интенсивно разрабатываются и получают распространение различные способы высокотемпературных технологий улучшения качества жидких металлов – термовременная обработка (ТВО) [1], использование явления структурной наследственности шихты (ЯСН) [2], высокоскоростная закалка металлических расплавов при получении наноматериалов [3] и др. Эти способы основываются на научных представлениях о строении жидких металлов и их изменениях при повышении температуры. [1, 4 и др.]. Считают, что расплавы состоят из кристаллоподобных группировок атомов с пониженной энергией, – кластеров (размер 2 – 5 нм, время жизни $10^{-7} \div 10^{-8}$ с) и разупорядоченной зоны с повышенной энергией. Кластеры и разупорядоченная зона постоянно обмениваются атомами друг с другом.

При изменении свойств расплавов (вязкость, плотность и др.) выше точки ликвидус T_L , очень часто обнаруживается аномальный ход кривых.

Эти аномалии появляются при некоторой температуре T_p и выражаются в разрывах кривых свойств, их перегибах и наиболее четко в появлении гистерезиса, - свойства при нагреве и охлаждении расплава изменяются по разным кривым [1]. Авторы работ [1, 5, 6 и др.] считают что при температуре T_p происходит структурное превращение в расплаве металла, при котором все кластеры полностью разрушаются, а жидкость становится однородной по своему строению, т.е. газоподобной. В технологии процессов использования ЯСН шихты расплавы нагреваются до температуры меньше T_p [2], при ТВО – больше T_p [1].

Е.С. Филиппов [7] измерял плотность и другие свойства металлических расплавов до температуры T_{cy} , составляющей 0,7 ÷ 0,9 от температуры их кипения. (Индекс «су» при температуре T означает статистически упорядоченное газоподобное состояние атомов в жидкости). Он впервые нашел, что в жидких металлах в интервале температур $T_L - T_K$ происходит до 3 – 4 структурных перестроек. По мнению Е.С. Филиппова [7], при T_L теряется дальний порядок в расположении атомов в жидкости, а при T_{cy} – ближний.

А.М. Скребцов [4], анализируя результаты рентгенодифракционных исследований жидких металлов, впервые нашел закон линейного уменьшения размеров кластера при нагреве расплавов от T_L до T_{cy} и полном их разрушении при этой температуре.

Все исследования структурных превращений в расплавах [1, 4 – 7 и др.] проводились без учета их скоростей нагрева и охлаждения.

Поэтому задачей настоящей работы является изучение закономерностей структурных перестроек в жидком металле в зависимости от скоростей его нагрева и охлаждения. Насколько нам известно из литературы, подобные исследования ранее не проводились.

¹ПГТУ, д-р техн. наук, проф.

²ПГТУ, аспирант

³ОАО «МЗТМ» инж.

⁴ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

⁵ПГТУ, студент

Методика проведения опытов

При проведении опытов в качестве моделирующего металла использовали вторичный алюминий марки АЛ-7 содержащий 0,20 %Mn; 7,13 %Si; 1,37 %Fe; 1,70 %Fe; 1,43 %Cu; 0,04 %Mg; 0,04 %Ti. Температуру металла с интервалом 1 сек. с точностью $\pm 1,0$ град измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Ее показания регистрировали прибором ТРМ-138Р и заносили в память ЭВМ вместе со временем измерений.

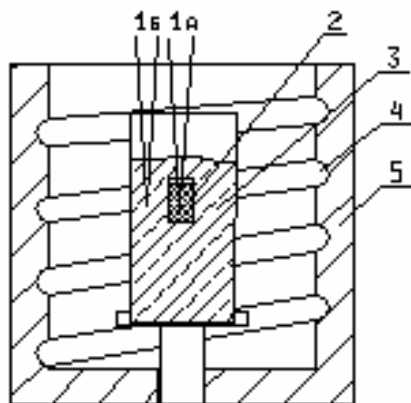


Рис. 1 – Эскиз экспериментальной установки:

- 1а, 1б – термопары ХК,
- 2 – тигель с алюминием,
- 3 – гильза с песком,
- 4 – нихромовая спираль,
- 5 – печь сопротивления.

Опыты проводили с плавкой металла в двух плавильных устройствах.

а) Первая серия опытов при малых скоростях (<0,25 град/с) нагрева и охлаждения металла.

Для достижения малых скоростей нагрева и охлаждения жидкого алюминия была сконструирована специальная установка (рис. 1) Кусочки сплава алюминиевой шихты помещали в алундовый тигель 2 с внутренним диаметром 10 и высотой 40 мм. В стальную гильзу 3 диаметром 50 и высотой 100 мм насыпали слой песка и на него ставили тигель 2. Нагрев гильзы с песком осуществляли в печи сопротивления 5 мощностью 1 кВт, где в качестве нагревательного элемента применялась нихромовая спираль 4, уложенная в пазы шамотной футеровки печи. Регулируя напряжение, подаваемое на нагреватель можно изменять скорость нагрева экспериментальной установки и достичь теплового равновесия в системе в пределах температур до 1100 °С.

Опыты проводили следующим образом – спираль нагревается электрическим током и путем излучения передает тепловую энергию на поверхность стальной гильзы 3.

Она, в свою очередь, нагревает песок до температуры, которая регистрируется второй термопарой 1б. Собранную установку с расплавом алюминия периодически нагревали и охлаждали увеличивая и уменьшая напряжение на спирали печи 4. Циклы нагрева и охлаждения можно повторять многократно в пределах температур от 300 до 1100 °С.

Собранное устройство работает по принципу дериватографа. В изучаемом интервале температур в песке есть одна перестройка структуры при 850 °С. И поэтому показания термопары 1б изменяются скачком при этой температуре. Термопара 1а расположена в жидком алюминии, в котором могут происходить структурные превращения с нарушением равномерного хода показаний термопары 1а. Изменение монотонного хода разности показаний Δt термопар 1а и 1б свидетельствует о структурном превращении в жидком алюминии.

На рис. 2, в качестве примера, показана запись разности показаний термопар в песке и в алюминии при нагреве и охлаждении расплава.

Цифры у кривых показывают найденные температуры структурных превращений в жидком алюминии. При нагреве эти температуры были равны 604, 688, 914 °С, а при охлаждении – 795, 690, 630 °С.

б) Вторая серия опытов в широком интервале скоростей охлаждения расплава.

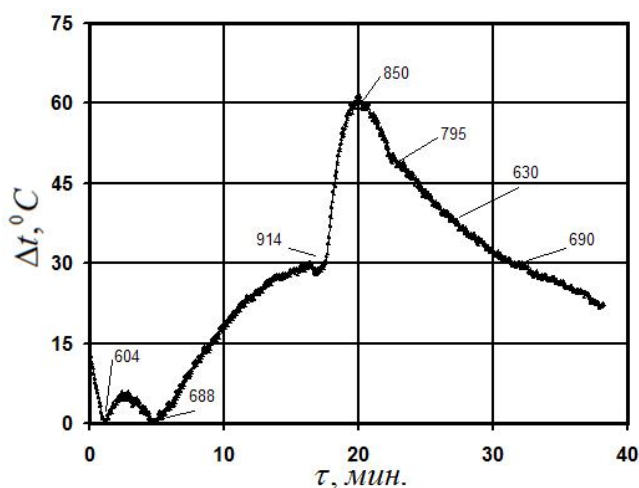


Рис. 2 – Запись разности показаний термопар в песке и жидком сплаве алюминия при нагреве печи (скорость 0,3 град/с) и ее охлаждении (0,30 град/с) в зависимости от времени. Цифры у кривой Δt – аномальный ход величины из-за структурных превращений в металле

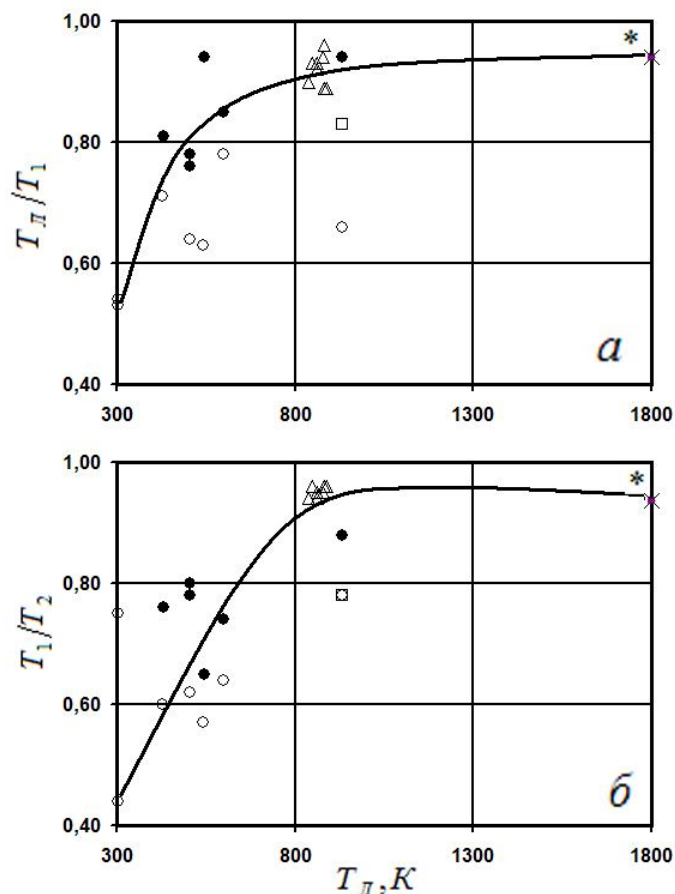


Рис. 3 – Отношение температур полиморфных превращений в различных сплавах $T_{л}/T_1$ (а) и T_1/T_2 (б) в зависимости от температуры ликвидус сплава $T_{л}$. Обозначения точек: Δ – наши эксперименты; \circ – автор работы [7]; \bullet – [10]; \times – [11]; \square – [12]; $*$ – [13]

дереватографический метод, t °C	650	700	780	880
метод температур, t °C	630	690	795	860

Из приведенных цифр видно, что оба метода дают примерно одинаковые результаты. Разность в определении температур превращений сплава алюминия различными методами составляет $\sim(5 - 10 \text{ }^\circ\text{C})$ или в процентах не более $0,6 - 1,0 \%$. Следовательно по этому признаку оба метода определения температур превращения структуры жидких металлов можно считать достаточно надежными.

О надежности разработанной методики определения температур превращений в расплаве металла свидетельствует рис. 3. При построении этого рисунка использовались методические подходы к анализу экспериментального материала из работы [7]. Ее автор характеризовал положения 1-го и 2-го превращений в металле соотношениями $T_{л}/T_1$ и T_1/T_2 . С другой стороны в работе [9] было показано, что температура ликвидус металла $T_{л}$ К, является фундаментальной характеристикой металла, от которой зависит многие его свойства. Поэтому, в настоящей работе, по собственным экспериментальным данным и литературным мы построили графики величин $T_{л}/T_1$ и T_1/T_2 в зависимости от $T_{л}$ – см. рис. 3. При построении графиков рис. 3 использовали кроме наших экспериментальных результатов, данные по изучению кинематической вязкости жидких Al, Sn, Sb, Pb, In, Cd из работы [10]; кинематическая вязкости железа из работы [11];

Плавку металла производили в лабораторной печи сопротивления шахтного типа мощностью 2кВт. Расплавленный металл заливали в сырые песчаноглинистые формы. Скорость охлаждения залитого в форму металла регулировали диаметром отливки, который составлял 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 мм; высота отливок – 150 мм. Было проведено 2 варианта опытов. Начальная температура расплава в печи составляла

а) $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (около T_p) или б) $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (заметно ниже T_p). За время заливки расплава в форму температура снижалась соответственно до $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ или $\sim 690 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты опытов и их обсуждение

а) Достоверность принятых методик проведения опытов.

Опытные данные обеих серий опытов обрабатывали по методике работы [8], которая дает возможность найти точки перехода (превращений) по кривой зависимости температуры от времени.

В качестве примера приведем следующие данные по температурам превращения в расплаве алюминия при его охлаждении в одном из опытов:

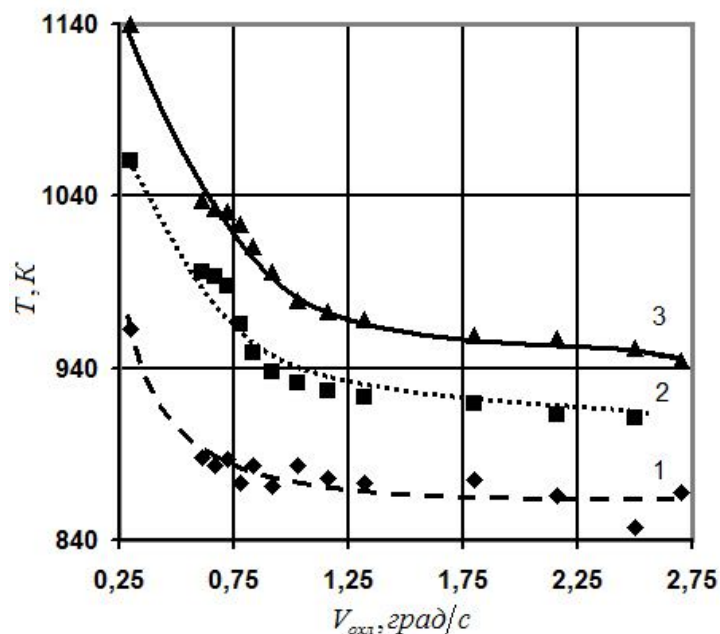


Рис. 4 – Температура ликвидус металла (1), первого превращения (2) и второго превращения в расплаве (3) в зависимости от скорости его охлаждения.

данные хорошо согласуются с литературными по этому же вопросу. Последнее свидетельствует о надежности разработанной методики исследования по изучению полиморфных превращений в жидком металле. С другой стороны, график зависимости рис. 3 еще раз подтверждает фундаментальность характеристики ликвидус металла при формировании его различных свойств, что уже ранее подчеркивалось в литературе [9]

б) Итоговые зависимости работы

На рис. 4, в зависимости от скорости охлаждения расплава, представлены следующие величины, – измеренная термопарой температура ликвидус расплава (кривая 1), температура первого после ликвидуса структурного превращения расплава (кривая 2) и второго превращения (кривая 3). Нумерация кривых превращения заимствована из работы [7], в которой опыты производили только при нагреве сплава. Малые скорости охлаждения расплава (0,25 град/сек и менее) были достигнуты в установке по измерению разности температур между двумя термопарами расположенными в алюминии и песке (см. рис. 1). Из рис. 4 видно, что с увеличением скорости охлаждения расплавленного металла от 0,25 до 2,75 град/сек температура фактического ликвидуса сплава из-за его переохлаждения уменьшается от 960 К (687 °С) до 868 К (595 °С), т.е. на 92 град. Также при увеличении скорости охлаждения металла уменьшаются температуры I и II структурного превращения соответственно на 160 и 196 градусов.

Для сравнения отметим, то по литературным данным равновесная температура кристаллизации чистого алюминия составляет 933К (660 °С), а максимальное переохлаждение достигает 195 град. [14].

Из литературы известно, что большем перегреве жидкого металла над линией ликвидус, при его кристаллизации достигаются большие переохлаждения расплава. Так, например, С.С. Затуловский [14] вводил стальную дробь в расплав стали. При перегреве расплава до 200 °С его переохлаждение достигало такой же величины. Из рис. 4 работы можно установить, что в наших опытах при перегреве алюминиевого сплава на 250 – 300 °С над линией ликвидуса переохлаждение расплава при его затвердевании достигает 80 – 100 градусов.

плотности различных расплавов из работы [7]; плотности алюминия из работы [12]; средних значений свойств железа (15 опытов) из обзора [13].

Из рис. 3а и 3б видно, что с повышением температуры ликвидус сплава по восходящей кривой увеличивается соотношение $T_{л}/T_1$ и T_1/T_2 . Наши экспериментальные точки лучше всего согласуются с опытами работы [7]. Повышенные значения отношений температур $T_{л}/T_1$ и T_1/T_2 для опытов в работе [10], по сравнению с результатами работы [7], можно объяснить разной методикой и точностью получаемых

величин. По нашему мнению, более высокую точность имели результаты работы [7], по сравнению с [10].

Из рис. 3 видно, с одной стороны, что наши экспериментальные

Выводы

1. На модельном сплаве вторичного алюминия разработана методика обнаружения по кривой охлаждения структурных перестроек в жидком металле при его охлаждении и нагреве.
2. При повышении температуры ликвидус сплава T_L от 300 до 1800 К по литературным данным отношение T_L/T_1 (T_1 – первая перестройка структуры жидкости) увеличивается от 0,50 до 0,95. Наши опытные данные согласуются с литературной зависимостью, что свидетельствует о надежности разработанной методики.
3. При увеличении скорости охлаждения расплава от 0,25 до 2,75 град/сек температура его переохлаждения достигает 92 град, температура первой и второй структурных перестроек снижаются, соответственно на 160 и 196 град.

Перечень ссылок

1. Жидкая сталь / *Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др.* – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
2. *Никитин В.И.* Перспективы технологий генной инженерии в расплавах / *В.И. Никитин* // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 5 – 9.
3. *Молотилов Б.М.* Нанотехнологии – новое направление в прецизионной металлургии / *Б.М. Молотилов* // Сталь. – 2005. – № 1. – С. 97 – 100.
4. *Скребцов А.М.* Поведение кластеров металлического расплава при его нагреве до высоких температур / *А.М. Скребцов* // Научные проблемы современной металлургии. Сб. науч. тр. К 100-летию проф. К.Н. Соколова. – Мариуполь: ПГТУ. – 2007. – С. 36 – 55.
5. *Архаров В.И.* О внутренней адсорбции в расплавах / *В.И. Архаров, И.А. Новохатский* // ДАН СССР. – 1969. – т. 185. – № 5. – С. 1069 – 1071.
6. *Ладьянов В.И.* Термодинамический метод оценки степени микронеоднородности жидких металлов / *В.И. Ладьянов, И.А. Новохатский, Е.В. Кузьминых* // Металлы. – 1997. – № 1 – С. 17 – 23.
7. *Филиппов Е.С.* Строение, физика и химия металлургических расплавов / *Е.С. Филиппов.* – М.: Металлургия, 1995. – 304 с.
8. *Скребцов А.М.* Кривая охлаждения металлического расплава, как источник информации о его температуропроводности и изменения строения охлаждающейся жидкости / *А.М. Скребцов, А.О. Секачев* // Процессы литья. – 1997. – № 1. – С. 3 – 13.
9. *Скребцов А.М.* Температура ликвидус сплава как характеристика кинетики распада кластеров в жидком металле / *А.М. Скребцов* // Процессы литья. – 2004. – № 2. – С. 22 – 28.
10. *Новохатский И.А.* К механизму структурных превращений в жидких металлах / *И.А. Новохатский, В.И. Архаров, В.И. Ладьянов* // ДАН СССР. – 1982. – Т. 267. – № 2. – С. 367 – 370.
11. *Новохатский И.А.* Особенности проявления различных типов структурных превращений в металлических расплавах / *И.А. Новохатский, В.З. Кисунько, В.И. Ладьянов* // Известия вузов. Черная металлургия. – 1985. – № 9. – С. 1 – 8.
12. *Филиппов Е.С.* Структурно-перитектическое превращение в жидких сплавах с каскадом перитектических превращений / *Е.С. Филиппов, А.Н. Крестовников* // Известия вузов. Черная металлургия. – 1974. – № 9. – С. 125 – 131.
13. *Островский О.И.* О структурных превращениях в металлических расплавах / *О.И. Островский, В.А. Григорян* // Известия вузов. Черная металлургия. – 1985. – № 5. – С. 1 – 12.
14. *Затуловский С.С.* Суспензионная разливка / *С.С. Затуловский.* – К.: Наукова думка. – 1981. – 260 с.

Рецензент: М.А. Шумилов
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 17.03.2008