

Список использованных источников:

1. Гуляев А.П. *Металловедение* / А.П. Гуляев. – М. : *Металлургия*, 1986. – 542 с.
2. Структура затвердевшего металла как наследственное свойство химического состава жидкого расплава / А.М. Скребцов, В.М. Хлестов, А.С. Качиков, А.О. Секачев, В.В. Терзи // *Вісник Приазовського державного технічного університету* : Зб. наук. пр. / ДВНЗ «ПДТУ». – Маріуполь, 2014. – Вип. 29. – С. 15-20.
3. Крамаров А.В. *Производство стали в электропечах*. – М. : *Металлургиздат*. – 1969. – 440 с.
4. Яценко А.И. Структурно-концентрационные особенности $\delta(\alpha) \rightarrow \gamma$ -превращения в низкоуглеродистых сталях / А.И. Яценко, К.Ю. Доронкин, П.Д. Гришко // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1986. – № 7. – С. 18-20.

Bibliography:

1. Gulyaev A.P. *Metallography* / A.P. Gulyaev. – M. : *Metallurgiya*, 1986. – 542 p. (Rus.)
2. The structure of the solidified metal as the hereditary property of the chemical composition of the liquid melt / A.M. Skrebtsov, V.M. Khlestov, A.S. Kachicov, A.O. Sekachev, V.V. Terzi // *Reporter of the Priazovskyi state technical university : collection of scientific works / SHEE «PSTU»*. – Mariupol, 2014 - Issue 29. – P. 15-20. (Rus.)
3. Kramarov A.V. *The production of steel in electric furnaces*. – M. : *Metallurgizdat*. – 1969. – 440 p. (Rus.)
4. Yatsenko A.I. *Structural-concentration effects $\delta(\alpha) \rightarrow \gamma$ -becoming a low-carbon steel* / A.I. Yatsenko, K.Y. Doronkin, P.D. Grishko // *Metallurgy and heat treatment of metals*. – 1986. – № 7. – P. 18-20. (Rus.)

Рецензент: В.Г. Ефременко
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 03.11.2015

УДК 669.154.002.61

© Иванов Г.А.¹, Алексеева В.А.², Семеренко А.А.³

**ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ШИХТЫ
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ЕЕ РАСПЛАВЛЕНИЯ НА
НАСЛЕДСТВЕННУЮ СТРУКТУРУ ЗАТВЕРДЕВШЕГО МЕТАЛЛА**

Исследовано влияние длительности изотермической выдержки на жидкотекучесть расплава алюминия, выплавленного из мелкозернистой и крупнозернистой шихты. Установлено, что для крупнозернистого металла доплавление «генов» кристаллизации происходит в 1,4 раза быстрее по сравнению с мелкозернистой. Найдены уравнения математического описания процессов.

Ключевые слова: алюминий, квазикристалл, кластер, «ген» кристаллизации, доплавление.

Іванов Г.О., Алексєєва В.А., Семеренко О.О. Вплив початкової мікроструктури шихти алюмінієвого сплаву після її розплавлення на спадкову структуру затвердлого металу. Досліджений вплив тривалості ізотермічної витримки на рідкоплинність розплаву алюмінію, виплавленого з дрібнозернистої і крупнозернистої

¹ аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, us5iuy@mail.ru

² ассистент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, aveni@list.tu

³ инженер, ТОВ «Метинвест – Мариупольський ремонтно-механічний завод», г. Мариуполь, semerenko2013@list.ru

шихти. Встановлено, що для крупнозернистого металу доплавлення «генів» кристалізації відбувається в 1,4 рази швидше в порівнянні з дрібнозернистою. Знайдені рівняння математичного опису процесів.

Ключові слова: алюміній, квазікристал, кластер, «ген» кристалізації, доплавлення.

G.O. Ivanov, V.A. Alekseeva, O.O. Semerenko. Influence of initial microstructure of aluminium alloy charge after its melting on the hard metal inherited structure. Metal properties heredity in the chain- initial hard state > liquid state > final solidified state has always been interesting for metallurgists. It is known that after the primary melting of charge there occurs microheterogeneous non-equilibrium melt with crystal-like groups of atoms and disordered area in it. With increase in temperature the melt approaches the equilibrium microhomogeneous state. The aim of this work is to study the charge microstructure influence on melt fluidity in the light of quasi-crystal model of liquid structure. Influence of isothermal heating on fluidity of aluminium melt, smelted from fine-grained and coarse-grained charge has been investigated. It has been stated that for coarse-grained metal additional melting of crystallization «genes» takes place in 1,4-quick time, as compared to fine-grained. The coefficients of exponential function for our experimental data have been calculated. It has been stated that the exponent depends on the charge microstructure, and multiplier depends on the soaking temperature. On the basis of A. Einstein equation for the calculation of liquid viscosity from the known fraction of admixtures and clean liquid viscosity an analogical equation for fluidity and calculation of quasi-crystals volume share in the melt have been derived. It has been found that the charge grain size affects the speed of quasi-crystals additional melting in the melt. The reference amount of quasi-crystals at the initial moment of large- and fine-grained charge melting has been calculated from our metallographic, experimental and estimated data.

Keywords: aluminum, quasi-crystal, cluster, «gene» of crystallization, additional melting.

Постановка проблеми. Давно известно явление структурной наследственности шихты [1]. Оно заключается в том, что исходное строение заготовок (мелко- или крупнозернистое) после расплавления и небольшого перегрева до температур, не превышающих $T_{рм}$, (равновесной микронеоднородной жидкости [2]) передается через жидкое состояние затвердевшему металлу. Авторы работы [1] и других многочисленных публикаций объясняют этот факт тем, что при температуре ликвидус металл шихты не полностью расплавляется и в ней еще находятся осколки твердой фазы или «гены» кристаллизации.

На их «доплавление» должна расходоваться часть теплоты фазового перехода. Таким образом, после плавления большей части исходной шихты в последующем происходит «доплавление» ее остаточных «генов» [3].

Анализ последних исследований и публикаций. Явление наследственности свойств металлов в цепи исходное твердое \rightarrow жидкое \rightarrow конечное твердое интересует металлургов с давних времен.

Известно, что после первоначального плавления шихты в жидком металле возникает микронеоднородное неравновесное состояние расплава, в нем имеются кристаллоподобные группировки атомов и разупорядоченная зона. С повышением температуры расплав приближается к равновесному микрооднородному состоянию.

Цель статьи – изучение влияния микроструктуры шихтовых материалов на жидкотекучесть металлического расплава в свете квазикристаллической модели строения жидкости.

Изложение основного материала. Опыты проводили в лаборатории кафедры Теории металлургических процессов и литейного производства ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет».

Плавление и выдержку силумина проводили в электропечи сопротивления мощностью 2 кВт с шахтной компоновкой рабочего пространства. Для заливки использовались цилиндрические тигли из конструкционной углеродистой стали с толщиной стенок 3,2 мм. Максимальная емкость тиглей по силумину достигала 10 кг.

Первым этапом наших лабораторных исследований является подготовка металлошихты с

заданным баллом зерна. Задача была решена, не прибегая к механической деформации, созданием различных условий охлаждения литого металла в формах.

Крупнозернистую шихту получали литьем в песчано-глинистые формы. Формы предварительно подогревали до 400°C. Диаметр слитков составлял 100 мм, а высота – 120 мм.

Мелкозернистый металл отливали в чугунные кокилы, изготовленные из чугунных болванок массой 5 кг, с просверленными в центре отверстиями диаметром 40 мм и глубиной 50 мм.

Изучение микроструктуры шихты производили по темплетам, которые подвергались травлению в 2-5% водном растворе NaOH, в зависимости от температуры в помещении, с добавлением 1% этилового спирта в качестве ПАВ для равномерного травления.

Темплеты исследовали с помощью лупы Бринелля. Их фотографировали на цифровую камеру с разрешающей способностью 6 мегапикселей через окуляр лупы Бринелля. Средний размер зерен крупнозернистой шихты составил 4,5 мм, мелкозернистой – 1,0-1,5 мм.

В серии основных экспериментов плавление шихты производили в стальных тиглях, размещенных в печи с цифровым ПИД-регулятором, обеспечивающим измерение температуры с точностью +0,5°C (при использовании хромель-алюмелевой термопары).

Использованный в исследованиях алюминиевый сплав плавился при 600°C, следовательно, значение $T_{рм}$ для него – $1,50 \cdot (600 + 273) = 1309,5^\circ\text{C}$ [3]. Максимальную температуру перегрева расплава для выдержки выбрали на основании наших предыдущих работ [4], равной 750°C. Минимальную температуру выдержек (640°C) определяли опытным путем, исходя из его разумного времени, скорости полного расплавления шихты и длин получаемых спиралевидных проб.

После того, как посредством визуального наблюдения определяли время полного расплавления шихты, начинали отсчет времени выдержки. Периодически, с интервалом в 10-20 мин., тигель извлекали из печи, заливали спиральную пробу, после чего возвращали обратно в печь. Эти манипуляции повторяли до тех пор, пока не устанавливалось постоянное значение жидкотекучести (горизонтальный участок зависимости на рис. 1-3).

Жидкотекучесть расплава оценивали по измерениям длины залитого участка спиральной пробы. По полученным данным построили зависимости рис. 1-3. Точки на графиках соответствуют средней величине по нескольким опытным плавкам.

На рис. 1 представлены зависимости величины жидкотекучести сплава алюминия L , мм, от времени его выдержки τ , мин, при температуре 660°C. Кривая 1 построена для опытов с крупнозернистой шихтой, кривая 2 – плавки с мелкозернистой шихтой.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости жидкотекучести от времени выдержки расплава в печи при разных температурах и одинаковой шихте.

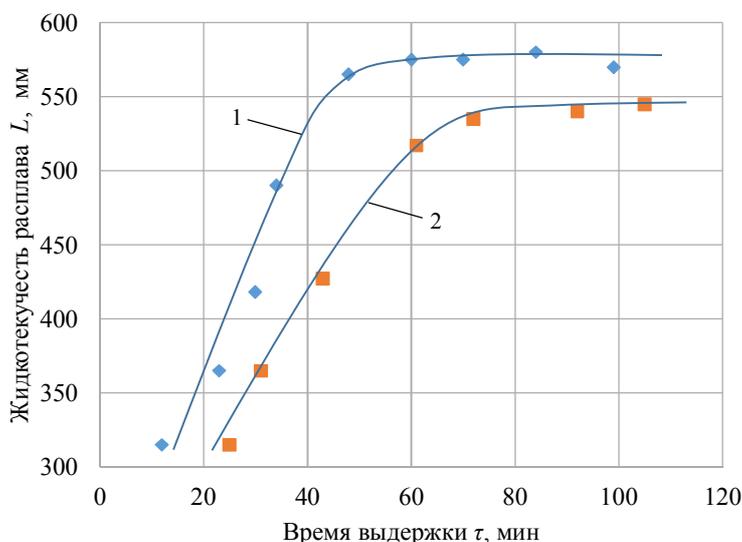


Рис. 1 – Зависимости величины жидкотекучести расплава алюминия от времени его изотермической выдержки при температуре 660°C, выплавленного из крупнозернистой 1 и мелкозернистой 2 шихты

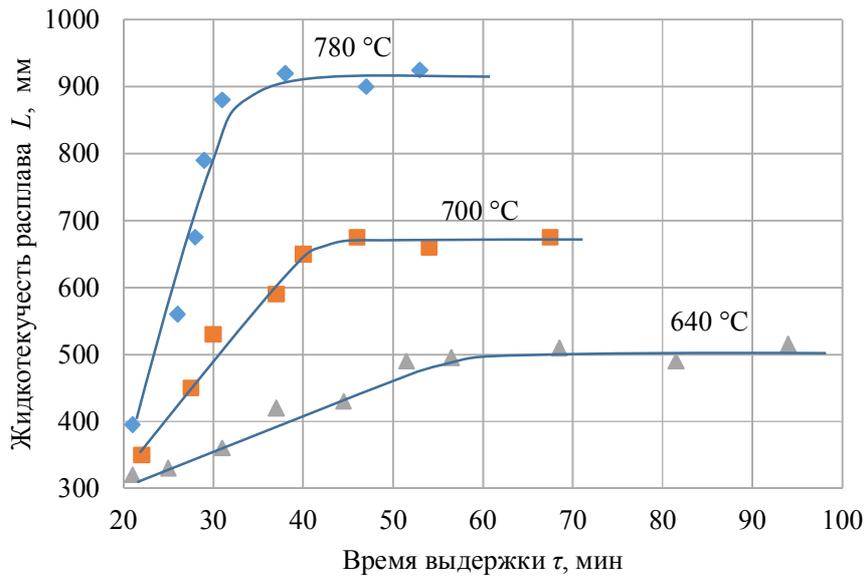


Рис. 2 – Зависимости жидкотекучести опытного расплава на основе алюминия, выплавленного из мелкозернистой шихты, от изотермической выдержки при температурах 640°C; 700°C; 780°C

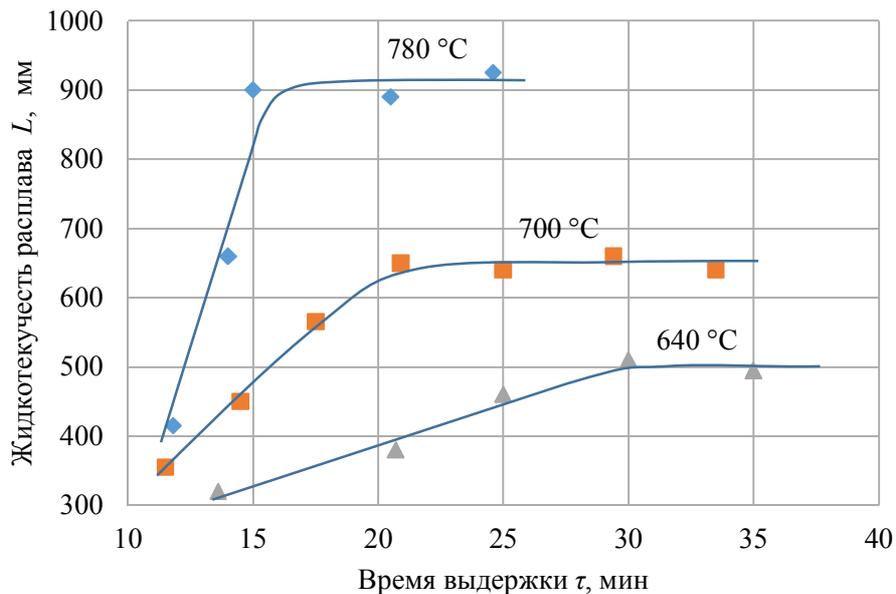


Рис. 3 – Зависимости жидкотекучести опытного расплава на основе алюминия, выплавленного из крупнозернистой шихты, от изотермической выдержки при температурах 640°C; 700°C; 780°C

Из всех графиков видно, что кривые зависимости жидкотекучести для разных температур выдержки и размеров зерна шихты носят одинаковый характер. Любую из этих кривых можно разделить на два участка – восходящий и горизонтальный. Восходящий участок начинается с полного расплавления шихты и характерен монотонным увеличением жидкотекучести. По достижении некоторой величины жидкотекучести восходящий участок резко переходит в горизонтальный, после чего величина параметра в изученных временных интервалах выдержек заметно не менялась. Подобные зависимости известны в литературе. Авторы работы [5] исследовали влияние времени выдержки расплава Ni-Sn (с 10% ат. Ni) при различных температурах. На полученных ими зависимостях наблюдается достижение стационарной величины вязкости, однако время наступления стационарного состояния не столь явно выражено на кривых. По нашему

мнению, это связано с примененной авторами [5] методикой определения динамической вязкости расплава, оказывающей влияние на кинетику процесса доплавления жидкого металла.

Был выполнен математический анализ зависимостей рис. 1. В табличном процессоре Libre Office Calc построены зависимости по данным наших опытов и встроенными средствами приложения найдены аппроксимационные зависимости видов:

$$L = 270e^{0,0155\tau}, \quad L = 270e^{0,0116\tau}, \quad (1)$$

$$L = 70\tau^{0,55}, \quad L = 65\tau^{0,50}, \quad (2)$$

$$L = 7\tau + 235, \quad L = 4,8\tau + 208, \quad (3)$$

крупнозернистая шихта

мелкозернистая шихта.

Были использованы три разных вида функций: (1) – экспоненциальная, (2) – степенная и (3) – линейная.

Анализируя линейную функцию при помощи ее производной, находим, что скорость, с которой достигается равновесное состояние расплава, для крупнозернистой шихты в $7,0/4,8 \approx 1,4$ раза больше, чем с мелкозернистой.

В работе [3] рекомендуется свойства расплавов от времени выражать уравнением вида (2):

$$\varphi = A \cdot \tau^n, \quad (4)$$

где A, n – эмпирические постоянные.

Количества полученных в нашей работе аппроксимационных уравнений явно недостаточно, чтобы утверждать какого вида уравнение, (2) или (1), более точно подходит к нашим экспериментальным данным, поэтому, опираясь на опыт автора работы [3], используем уравнение вида (2).

По полученным данным определим физический смысл коэффициентов A и n для количественного описания явления наследственности. Для этого найдем производные $\frac{dL}{dA}$ и $\frac{dL}{dn}$:

$$\frac{dL}{dA} = \tau^n, \quad (5)$$

$$\frac{dL}{dn} = nA\tau^{n-1}. \quad (6)$$

В диапазоне значений величин $\tau = 0 \dots 100$; $n \approx 0,5$; $A \approx 70$ величина (5) достигает 10, а (6) – около 3, что означает заметно меньший вклад коэффициента n в изменение жидкотекучести L , чем коэффициента A . Также кривые 1 и 2 на рис. 1 отличаются только размером микроструктуры. Анализируя уравнение (2), видим, что $65/70 = 0,920$ и $0,50/0,55 = 0,803$. Принимая, что на жидкотекучесть в условиях наших опытов влияют только микроструктура шихты и температура выдержки, очевидно, что коэффициент n характеризует влияние шихты, а величина A зависит от температуры выдержки.

Также в науке известно уравнение А. Эйнштейна для вычисления величины вязкости жидкостей. Оно ограничено применимо для металлических расплавов с количеством взвешенных частиц 3...5% по объему.

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi), \quad (7)$$

где φ – объемная доля инородных частиц в расплаве металла.

Формула (7) применима к анализу результатов нашей работы. При прочих равных условиях жидкотекучесть L обратно пропорциональна его вязкости η , следовательно, уравнение (7) можно записать для жидкотекучести:

$$L = \frac{L_p}{1 + 2,5\varphi}, \quad (8)$$

где L_p – равновесная жидкотекучесть, мм.

Из выражения (8) мы можем найти $\varphi = \frac{L_p - L}{2,5L}$. Так, для кривых на рис. 1 в начальный

момент времени количество нераспавшейся твердой фазы вычислили равным 33% от объема

расплава, что, по мнению авторов настоящей статьи, является завышенным значением. По нашим расчетам для рис. 1 формула А. Эйнштейна применима, начиная со значений $L > 470$ мм.

На рис. 4 построены зависимости общего количества квазикристаллов твердой фазы, т. н. «генов» наследственности [1], вычисленные нами теоретически по формуле А. Эйнштейна (8). Кривая 1 построена по результатам плавки с крупнозернистой шихтой, 2 – с мелкозернистой.

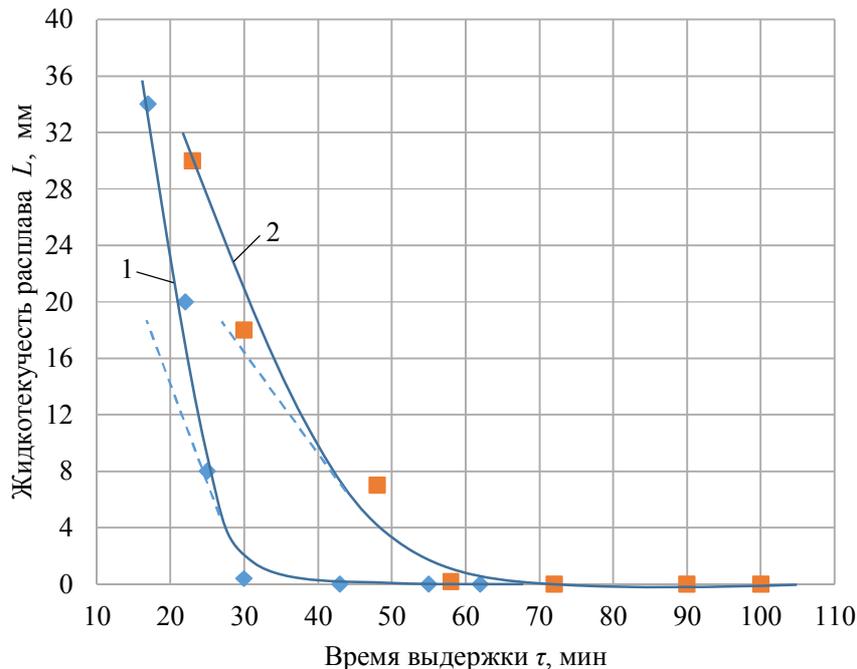


Рис. 4 – Зависимости количества объемной доли квазикристаллов в расплаве, рассчитанные нами по данным рис. 1 с использованием формулы (8): 1 – крупнозернистая шихта; 2 – мелкозернистая шихта

На зависимостях рис. 4 различие между мелкозернистой и крупнозернистой шихтой сильнее выражено при временах выдержек при достижении разупорядоченного состояния расплава. Очевидная тому причина – погрешность уравнения (7) в области с $\varphi > 5\%$.

С учетом последнего для кривых 1 и 2 рис. 4 провели более корректные, по нашему мнению, кривые (штрих-пунктир), продолжив существующие в области с $\varphi > 5\%$.

Анализируя полученные в ходе экспериментов данные, мы построили графики, вычислили коэффициенты аппроксимирующих уравнений и вычислили содержание твердой фазы квазикристаллов («генов» кристаллизации) в расплаве.

Также, обобщая, нашли, что микроструктура шихты оказывает влияние на скорость доплавления квазикристаллов. Согласно квазиполикристаллической модели строения металлических расплавов [6-9] последние состоят из квазикристаллов, взвешенных в жидкости, которая состоит из газоподобных атомов, находящихся в равновесии с микрогруппировками – кластерами. Размеры кластеров, согласно работам [8, 10, 11], составляют несколько сотен атомов, в зависимости от типа построения кристаллической решетки, теплот плавления и испарения достигает 2-3 мм.

Соотношение количества атомов, сгруппированных в кластеры и находящихся в виде газоподобной жидкости, по наиболее достоверным сведениям, для расплава алюминия приведено в таблице [12].

Из таблицы видно, что даже при максимальных температурах выдержки в опытах, доля атомов расплава, связанного в кластерах, составляет 91% и от времени выдержки заметно не меняется. В наших опытах величина жидкотекучести увеличивается в процессе выдержки, следовательно, изменения претерпевают не кластеры, а квазикристаллы.

По нашим расчетам доля квазикристаллов в расплаве колеблется от 0 до 30% в зависимости от времени выдержки, причем верхнее значение является недостоверным и, по нашему

мнению, не должно превышать 10-15% для начального момента времени. Таким образом, в начальный момент времени расплав неоднороден и состоит из 13% квазикристаллов, 79% кластеров и 8% газоподобной жидкости.

Таблица

Доля кластеров в расплаве алюминия				
T, °C	730	810	1000	1270
$\varphi_{кл}$	0,96	0,91	0,77	0,74

На основании всех полученных и рассчитанных данных провели расчет количества квазикристаллов («генов» кристаллизации) в расплаве. Для этого сделали предположение, что зерно при плавлении либо расплавляется полностью, либо остается в расплаве в виде квазикристалла, в зависимости от состояния границ, поверхностной энергии и формы. Примем, что с наибольшей вероятностью сохраняются зерна сферической формы. Из металлографических исследований экспериментальной шихты известно, что размеры зерен крупнозернистой шихты в среднем составили 4,5 мм, а мелкозернистой – 1,25 мм. Опуская элементарные расчеты, приводим объем одного микрокристаллита крупнозернистой – 44,4 мм³, мелкозернистой – 8,2 мм³. Исходя из цифры в 13% объема расплава в квазикристаллах, нашли, что в 1 см³ расплава в начальный период времени после плавления у крупнозернистой шихты будет находиться не менее 3-х квазикристаллов, а у мелкозернистой – 16.

Выводы

1. Микроструктура шихты влияет на время доплавления расплава алюминия при его изотермической выдержке.
2. Найденны величины эмпирических констант *A* и *n* в уравнении $L = A \cdot \tau^n$ для наших экспериментальных данных. Предложено описание их физического смысла: *n* характеризует влияние шихты, а *A* – температуры выдержки.
3. Используя уравнение А. Эйнштейна, предложена новая формула для вычислений объемной доли квазикристаллов в расплаве по известным величинам жидкотекучести *L* и *L_p*:

$$L = \frac{L_p}{1 + 2,5\varphi} \Rightarrow \varphi = \frac{L_p - L}{2,5L} .$$

4. Выполнен расчет количества квазикристаллов по данным измерений и вычислений настоящей работы.
5. Найдена величина скоростей распада квазикристаллов мелкозернистой и крупнозернистой шихты. В нашей работе крупнозернистая шихта плавилась в 1,4 раза быстрее.

Список использованных источников:

1. Никитин В.И. Перспективы технологий геновой инженерии в расплавах / В.И. Никитин // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 5-9.
2. Скребцов А.М. Поведение кластеров металлического расплава при его нагреве до высоких температур / А.М. Скребцов // Научные проблемы современной металлургии. – Мариуполь : ПГТУ, 2007. – С. 36-55.
3. Скребцов А.М. Жидкие металлы. Их свойства и строение : учебное пособие для ВУЗов / А.М. Скребцов. – Мариуполь, ПГТУ, 2010. – 252 с.
4. Изучение структурных перестроек в жидких металлах на модельном сплаве / А.М. Скребцов [и др.] // Вісник Приазовського державного технічного університету : Зб. наук. пр. / ПДТУ. – Мариуполь, 2008. – Вип. 18. – С. 61-65.
5. Готгильф Т.Л. Исследование влияния гистерезиса вязкости в металлических расплавах / Т.Л. Готгильф, А.П. Любимов // Физическая химия металлургических процессов и систем. МИСиС, сб. 41. – М. : Металлургия, 1966. – С. 160-170.
6. Еланский Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов / Г.Н. Еланский. – М. : Металлургия, 1991. – 158 с.
7. Жидкая сталь / Б.А. Баум [и др.]. – М. : Металлургия, 1991. – 158 с.
8. Ершов Г.С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Г.С. Ершов, В.А. Черняков. –

М. : Metallurgiya, 1978. – 248 с.

9. Ершов Г.С. Структурообразование и формирование свойств металлов и сплавов / Г.С. Ершов, Л.А. Позняк. – К. : Наукова думка, 1993. – 380 с.
10. Епифанов Г.И. Физика твердого тела / Г.И. Епифанов. – М. : Высшая школа, 1965. – 276 с.
11. Рыжиков А.А. Некоторые особенности процесса плавления и структуры жидких металлов / А.А. Рыжиков, И.В. Гаврилин // Прогрессивная технология литейного производства. – Горький: Волго-Вятское книжное издательство, 1969. – С. 3-10.
12. Арсентьев П.П. Metallurgical расплавы и их свойства / П.П. Арсентьев, Л.А. Коледов. – М. : Metallurgiya, 1976. – 376 с.

Bibliography:

1. Nikitin V.I. Prospects of technologies of the genic engineering are in smelts / V.I. Nikitin // Foundry. Technologies and Equipment. – 1999. – № 1. – P. 5-9. (Rus.)
2. Skrebtsov A.M. Behavior of clusters of metal fusion at its heating to high temperatures / A.M. Skrebtsov // Scientific problems of modern metallurgy. – Mariupol: PSTU, 2007. – P. 36-55. (Rus.)
3. Skrebtsov A.M. Liquid metals. Their properties and structure. Manual for higher education institutions / A.M. Skrebtsov. – Mariupol, PSTU, 2010. – 252 p. (Rus.)
4. Study of structural alterations in liquid metals on the model alloy / A.M. Skrebtsov [et al.] // Reporter of the Priazovskyi state technical university : Collection of scientific works / PSTU. – Mariupol, 2008. – Issue 18. – P. 61-65. (Rus.)
5. Gotgilf T.L. Research of influence of a hysteresis of viscosity in metal smelts / T.L. Gotgilf, A.P. Lyubimov // Physical chemistry of metallurgical processes and systems. MISandAS, col. 41. – М. : Metallurgiya, 1966. – P. 160-170. (Rus.)
6. Elansky G.N. Structure and properties of metal smelts / G.N. Elansky. – М. : Metallurgiya, 1991. – 158 p. (Rus.)
7. Liquid stee / B.A. Baum [et al.] – М. : Metallurgiya, 1991. – 158 p. (Rus.)
8. Yershov. G.S. Structure and properties of liquid and solid metals / G.S. Yershov, V.A. Chernyakov. – М. : Metallurgiya, 1978. – 248 p. (Rus.)
9. Yershov G.S. Structurization and formation of properties of metals and alloys / G.S. Yershov, L.A. Poznyak. – К. : Naukova dumka, 1993. – 380 p. (Rus.)
10. Yepifanov G.I. Physics of a solid / G.I. Yepifanov. – М. : Vysshaya shkola, 1965. – 276 p. (Rus.)
11. Ryzhikov A.A. Some features of process of melting and structure of liquid metals / A.A. Ryzhikov, I.V. Gavrilin // Progressive technology of foundry. – Gorky : Volga-Vyatka book publishing house, 1969. – P. 3-10. (Rus.)
12. Arsentyev P.P. Metallurgical smelts and their properties / P.P. Arsentyev, L.A. Koledov. – М. : Metallurgiya, 1976. – 376 p. (Rus.)

Рецензент: А.М. Скребцов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 12.10.2015