

УДК 669.154:532.74

А. М. Скребцов

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В ПЛАВИЛЬНЫХ АГРЕГАТАХ. ДВЕ (!) ТЕМПЕРАТУРЫ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Путем обобщения литературных данных установлено, что в жидких металлах есть 2-3 оптимальные температуры их нагрева, которым соответствуют структурные превращения в расплавах и максимальные служебные характеристики твердого материала. Сделан вывод, что у сплавов на основе железа есть две такие температуры, имеющие практическое значение, – одна ~ при 1620-1640 °С, а вторая – при ~1700-1720 °С.

Ключевые слова: металл, температура, структурные превращения, физические свойства.

Шляхом узагальнення літературних даних встановлено, що в рідких металах є 2-3 оптимальних температури їх нагріву, яким відповідають структурні перетворення в розплавах і максимальні службові характеристики твердого матеріалу. Зроблено висновок, що у сплавів на основі заліза є дві таких температури, що мають практичне значення, – одна ~ при 1620-1640 °С, а друга – при ~ 1700-1720 °С.

Ключові слова: метал, температура, структурні перетворення, фізичні властивості.

It is set by generalization of literary information, that in liquid metals am 2-3 optimum temperatures of their heating which structural transformations in fusions and maximal official descriptions of hard material correspond. A conclusion is done, that at alloys on the basis of iron am two such the temperatures, having a practical value, – one ~ at 1620-1640 °C, and second – at ~ 1700-1720 °C.

Keywords: metal, temperature, structural transformation, physical properties.

Введение

Известно, что при нагреве жидких металлов до некоторой критической температуры T_1 на кривых физических свойств (вязкость, плотность, электропроводность и другие) могут появляться аномалии (разрывы кривых, перегибы, скачки, выход кривых на линейную зависимость и др.). При охлаждении расплава от T_1 часто возникает гистерезис свойств (кривые свойств при нагреве и охлаждении не совпадают). Разные авторы температуры T_2 называют и характеризуют по-разному. Так, например, Б. А. Баум [1] при осуществлении термовременной обработки расплавов (ТВО) считает, что при T_1 «энергия теплового движения частиц расплава становится соизмеримой с энергией разрыва наиболее прочных межатомных взаимо-

действий в неравновесных атомных ассоциациях». В. И. Никитин [2] полагает, что T_1 – это температура потери наследственных свойств шихты. По теоретическому расчету В. И. Архарова [3] величина T_1 есть температура полного разупорядочения кластеров. По А. М. Скребцову [4] (обобщение подобных температур Б. А. Баума, В. И. Никитина и других авторов, а также данных рентгенодифракционных исследований жидких металлов) температура T_1 соответствует моменту достижения расплавом равновесной микронеоднородности. При этом, начиная от T_n до T_1 и более высоких температур, размеры кластеров уменьшаются практически линейно и монотонно.

Из практики производства металлических изделий известно, что в плавильных агрегатах величина T_1 является оптимальной для нагрева расплава с целью достижения максимальных показателей качества затвердевшего металла [1-4].

Е. С. Филиппов по результатам измерений плотности расплавов методом сплюсненной капли доказал, что обсуждаемые аномалии при T_1 соответствуют температуре первого структурного превращения расплава после плавления шихты [5]. Считали, что в настоящей работе и в дальнейшем целесообразно согласиться с мнением и результатами последнего исследования, а также с терминологией автора [5].

Кроме известной в литературе температуры T_1 , опубликованы результаты других исследований, в которых определили, что при нагреве жидких металлов в них появляются еще вторые (при T_2) и даже третьи (при T_3) структурные превращения. Их наблюдали в работе [5] для расплавов свинца, олова, индия, галлия, алюминия, цезия, в работах [6, 7] – для алюминиевых, в работе [8] – для алюминия, олова, свинца, висмута, индия, кадмия, а в работе [9] – для магниевых сплавов. Самым важным вопросом для практики производства металлов является обнаруженный в работах [6, 7, 9] факт соответствия структурных превращений в расплавах и максимумов служебных свойств затвердевших отливок (предел прочности на разрушение σ_b , твердость НВ, размер зерна и др.). Поэтому задача настоящей работы – обобщить опытные величины температур всех структурных превращений в жидких расплавах и их зависимости от ликвидуса сплава T_L с целью использования полученных результатов в практике производства металлов. Возникает также интерес производства к оптимальной температуре нагрева жидкой стали в плавильных агрегатах – есть ли у этого металла (кроме первого) при T_1 температурный оптимум при T_2 ? Каково его значение?

Влияние перегрева над ликвидусом на величину свойств алюминиевых сплавов

В таблице, по данным работ [6, 7], приведены результаты первых трех максимумов свойств в процентах (1-й принят за 100 %) в зависимости от температуры перегрева над точкой ликвидуса, начальное значение которой принято за единицу.

Вязкость расплавов измеряли только на сплаве АЛ-2 (строка 1, таблица) [6]. Из строки 1 видно, что максимумы этой величины при перегревах расплава уменьшались до 91 и 88 % соответственно над ликвидусом в 1,21 и 1,36 раза. Этот экспериментальный факт является обычным и не требует никаких комментариев.

Первый максимум предела прочности на разрушение σ_b (строки 2, 4, 6, 8, 9, 10) появляется для разных сплавов при перегреве над ликвидусом в 1,07-1,23 раза. Второй максимум σ_b – при перегревах над ликвидусом в 1,21-1,58 раза. Он изменяется от 100 до 116 %. Примечательно, что в любом случае 2-й максимум σ_b был не меньше первого.

Существует также 3-й максимум σ_b (строки 2 и 4, таблица). В одном случае он составлял 103 % от первого (строка 2), а во втором – 86 %, то есть меньше его.

В трех строках таблицы (3, 5, 7) приведены величины относительного удлинения δ . Перегревы расплава были такие же, как и в опытах с σ_b . В одном случае (строка 3) 2-й максимум δ составлял 103 %, третий – 137 %. В двух остальных слу-

Получение и обработка расплавов

Величина периодических максимумов свойств, % от первого (числитель) и их температура в долях от T_n (знаменатель). Сплавы алюминия

Номер строки	Сплав алюминия	Свойства	Максимум свойств			Температура
			1-й	2-й	3-й	
1	АЛ-2	вязкость ν , м ² /с	100/1,07	91/1,21	88/1,36	[6]
2	АЛ-2	предел прочности σ_b , МПа	100/1,10	100/1,21	103/1,35	[6]
3	АЛ-2	относительное удлинение δ , %	100/1,10	103/1,23	137/1,34	[6]
4	АД-31	предел прочности σ_b , МПа	100/1,10	100/1,36	86/1,58	[7]
5	АД-31	относительное удлинение δ , %	100/1,10	78/1,36	64/1,58	[7]
6	АЛ-26	предел прочности σ_b , МПа	100/1,10	115/1,46	—	[7]
7	АЛ-26	относительное удлинение δ , %	100/1,15	80/1,51	—	[7]
8	Al+5 % Cu (кокиль)	предел прочности σ_b , МПа	100/1,21	115/1,56	—	[7]
9	Al+10 % Cu (кокиль)	предел прочности σ_b , МПа	100/1,20	116/1,52	—	[7]
10	Al+10 % Cu (кокиль)	предел прочности σ_b , МПа	100/1,23	107/1,58	—	[7]

чаях (строки 5 и 7) 2-й максимум уменьшился по сравнению с первым до 78 и 89 % соответственно, а в строке 5 снизился до 64 %.

Следовательно, перегрев алюминиевых расплавов в большинстве случаев приводит к повышению значения σ_b и иногда уменьшению величины δ .

В работе [10, с. 80] приведены фотографии микроструктур алюминия при нагреве расплава до 700, 860, 1000, 1200 и 1400 °С (соответственно $T, K/T_n$; K равно 1,04; 1,21; 1,36; 1,58; 1,79). Из фотографий видно, что максимальный перегрев расплава до 1400° ($T_1, K/T_n, K = 1,79$) способствует получению самой мелкой структуры металла.

Авторы работы [11] проводили опыты на сплаве Al – 16 % Si. Расплав перегревали до 700, 800, 900, 1000 и 1050 °С (отношение $T, K/T_n$; K равно соответственно 1,11; 1,23; 1,34; 1,46 и 1,52). При кристаллизации образцов в кокиле с увеличением температуры расплава размер кристаллов кремния линейно уменьшался от ~ 65 до ~ 30 мкм, то есть структура металла измельчалась.

Таким образом, существенный перегрев над линией ликвидуса алюминиевых сплавов до определенных критических температур благоприятно влияет на улучшение свойств затвердевшего металла.

Отношение температур структурных превращений в металлах (T_1, T_2, T_3) к величине T_n в зависимости от значения T_n

В работе [5] автор изменение плотности расплавов легкоплавких металлов измерял методом сплюсненной капли с высокой степенью точности от 0,5 до 1,0 %. При различных температурах обнаружили по два структурных превращения в каждом металле. Авторы публикации [8] измеряли кинематическую вязкость для тех же металлов и нашли по три температуры подобных превращений. Однако, сравнение данных работ [5] и [8] показывает, что в зависимости от T_n их результаты совпадают только качественно. Величины найденных температур в работе [5] значительно больше по сравнению с публикацией [8]. Поэтому, не обсуждая детали методик работ [5] и [8], в данной работе при построении графических зависимостей в дальнейшем использовали только результаты работы авторов [5], которые, по нашему мнению, являются более надежными.

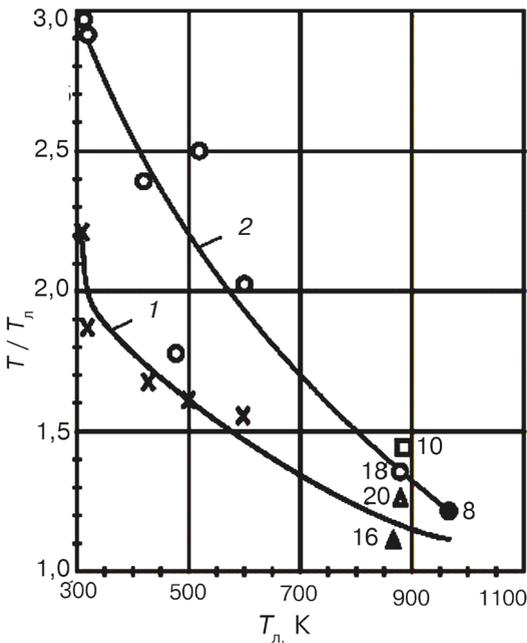


Рис.1. Отношения температур T_1 , T_2 , T_3 структурных превращений в жидких металлах к T_n , то есть T_1/T_n (кривая 1), T_2/T_n (кривая 2), T_3/T_n (значок □) для легкоплавких металлов в зависимости от T_n ; цифры у светлых значков – число опытов для алюминиевых сплавов, у темных – для магниевых

на магниевые сплавы. В литературе [9] широко распространено мнение о том, что при плавке магния в железных тиглях при температуре около 900 °С частицы железа переходят в расплав, становятся центрами его кристаллизации и измельчают структуру отливки. Не отрицая такого мнения, нужно также иметь в виду, что положение этого сплава на общей кривой 1 (рис. 1) свидетельствует о том, что измельчение структуры при 900 °С может также являться следствием структурного превращения в сплаве.

Здесь следует обратить внимание на магниевые сплавы. В литературе [9] широко распространено мнение о том, что при плавке магния в железных тиглях при температуре около 900 °С частицы железа переходят в расплав, становятся центрами его кристаллизации и измельчают структуру отливки. Не отрицая такого мнения, нужно также иметь в виду, что положение этого сплава на общей кривой 1 (рис. 1) свидетельствует о том, что измельчение структуры при 900 °С может также являться следствием структурного превращения в сплаве.

Здесь следует обратить внимание на магниевые сплавы. В литературе [9] широко распространено мнение о том, что при плавке магния в железных тиглях при температуре около 900 °С частицы железа переходят в расплав, становятся центрами его кристаллизации и измельчают структуру отливки. Не отрицая такого мнения, нужно также иметь в виду, что положение этого сплава на общей кривой 1 (рис. 1) свидетельствует о том, что измельчение структуры при 900 °С может также являться следствием структурного превращения в сплаве.

Здесь следует обратить внимание на магниевые сплавы. В литературе [9] широко распространено мнение о том, что при плавке магния в железных тиглях при температуре около 900 °С частицы железа переходят в расплав, становятся центрами его кристаллизации и измельчают структуру отливки. Не отрицая такого мнения, нужно также иметь в виду, что положение этого сплава на общей кривой 1 (рис. 1) свидетельствует о том, что измельчение структуры при 900 °С может также являться следствием структурного превращения в сплаве.

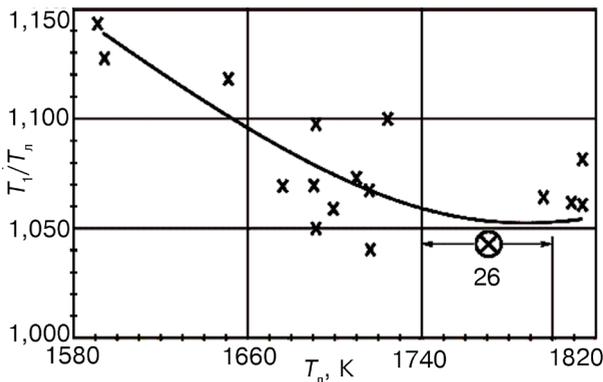


Рис. 2. Относительная оптимальная температура T_1/T_n сплавов на основе железа в зависимости от T_n ; символ ⊗ означает среднее значение T_1/T_n для 26-ти опытов в интервале температур 1740-1810 К

единичные результаты некоторых других исследователей. Как видно из рис. 2, при увеличении температуры ликвидуса сплава с 1580 до 1810 К отношение T_1/T_n уменьшается от 1,150 до ~ 1,04-1,05.

Зависимость T_1/T_n для сплавов на основе железа представлена на рис. 2. Для ее построения использовали опытные данные по оптимальной температуре нагрева металла для получения максимальных показателей его качества. Их выполнили авторы следующих работ: [1] – при проведении плавки в электропечах; [14, 15] – при выплавке стали в мартеновских печах; [16] – при выборе режимов температурой обработки металла в установках печь-ковш. Кроме этого использовали результаты лабораторных работ [17, 18] по изменению вязкости стали при различных температурах, а также

Кривая отношения температур второго при T_2 и первого при T_1 , то есть T_2/T_1 , структурных превращений в жидких металлах в зависимости от $T_л$ и ее значение для сплавов на основе железа

Для построения такой зависимости (рис. 3) использовали опытные данные для легкоплавких сплавов из работы [5], для магниевых сплавов – из работы [9], для алюминиевых – из работ [6-8, 12, 13 и др.]. Для сплавов на основе железа заимствовали опытные данные из работы [18], а также одно значение T_2/T_1 , для чистого железа – из публикации [5]. Из рис. 3 видно, что отношение T_2/T_1 для легкоплавких металлов сильно уменьшается от 2,60 до ~ 1,10 в интервале температур от 300 до 900 К, а затем слабо уменьшается и достигает значения ~ 1,04 при $T_л \sim 2000$ К. Например, для стали, по данным авторов [14], максимальные свойства металла соответствовали температуре нагрева расплава $T_1 = 1630$ °С (1903 К). Отсюда вытекает, что второй максимум свойств должен ожидать при $T_2 = 1903 \cdot 1,04 = 1979$ К (1706 °С).

Подтверждением такого следствия из проведенной работы может быть публикация [19]. В ней отмечается, что «имеются рекомендации для осуществления перегрева расплавов ряда сталей (например, ванадийсодержащих) до 1700 °С, что по некоторым данным обеспечивает стабильность их механических свойств в литом состоянии». Очевидно, что температура расплава определяет его строение и структурное состояние. Автор работы [19] отмечает, что «даже кратковременный перегрев струи расплава каким-либо источником плазмы может оказать резкое влияние на первичную структуру твердого металла, получаемого в виде отливки или порошка». В. И. Явойский утверждает, что в зоне продувки конверторной ванны кислородом достигается температура расплава ~ 1800-1900 К. То же самое наблюдается в электросталеплавильных агрегатах в зоне электрической дуги.

В качестве примера влияния значительного перегрева расплава на качество готовых изделий из металла можно привести исследование, результаты которого приведены в работе [4]. В ней изучали удаление водорода из алюминиевого сплава АК-7 в тиглях массой 200 кг. Сплав предвзвешенно искусственно насыщали водородом до предельной его растворимости. Начальное значение температуры расплава составляло 730-740 °С. Металл продували аргоном в одном из ковшей холодной струей, а во втором – высокотемпературной плазменной. Оказалось, что степень удаления водорода в первом ковше составила не более 50 %, а во втором она достигла 80 %. При измерениях температур нашли, что в зоне действия плазменной струи она на 260-470 °С выше среднемассовой, а при продувке холодной струей – на 30-180 °С меньше начальной средней. Перегрев расплава плазмой представляет собой его термовременную обработку; этот процесс привел к возможности получения из него «качественных изделий» [4].

Таким образом, высокие температуры нагрева стали (1700 °С и больше) представляют собой мало изученную и перспективную область металлургии для улучшения качества стали. В настоящее время по этому направлению экспериментальных работ еще не очень много и появление их весьма желательно.

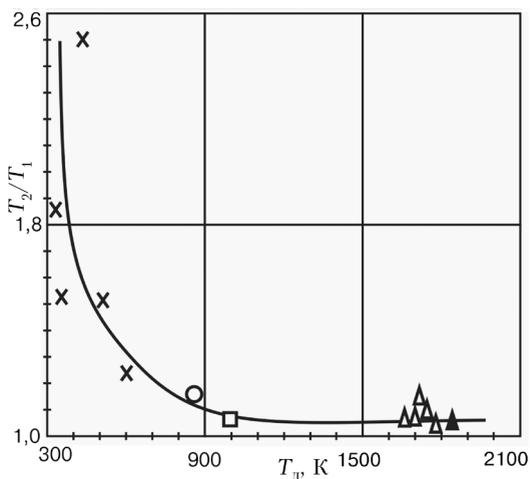


Рис. 3. Отношение температур второго и первого структурных превращений в жидкой стали, то есть T_2/T_1 в зависимости от температуры ликвидуса $T_л$: о – среднее для 18-ти опытов с алюминиевыми сплавами; □ – то же для 8-ми опытов с магниевыми; × – легкоплавкие металлы из работы [5]; Δ – стали различных марок; ▲ – чистое железо [5]

Выводы

- Перегрев жидкого алюминия и его сплавов, а также свинца, олова, индия, галлия, цезия и других металлов до определенных критических температур T_1 , T_2 , T_3 способствует достижению максимальных служебных свойств твердых металлов и измельчению их микроструктуры.
- Отношение температур структурных превращений и оптимума свойств (T_1 , T_2 , T_3) и $T_{\text{л}}$ (то есть $T_1/T_{\text{л}}$, $T_2/T_{\text{л}}$, $T_3/T_{\text{л}}$) в зависимости от $T_{\text{л}}$ уменьшается от 2,5-3,0 до 1,04-1,07 при увеличении $T_{\text{л}}$ от 300 до 1800 К.
- Для жидких сплавов на основе железа есть две критические температуры, имеющие практическое значение для максимума свойств твердого металла, – одна при ~ 1620 - 1640 °С, а вторая – при ~ 1700 - 1720 °С. Высокие температуры нагрева жидких металлов представляют собой не достаточно изученную область металлургии. Экспериментальные и теоретические работы в этом направлении весьма желательны.
- Обсуждаемые материалы и полученные на основе зависимости могут быть использованы в практике производства металлов при выборе оптимальных температур их нагрева в плавильных агрегатах.



Список литературы

1. Жидкая сталь / Б. А. Баум, Г. А. Хасин, Г. В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
2. Никитин В. И. Наследственность и технология генной инженерии в литых сплавах // Литейн. пр-во. – 2002. – № 10. – С. 8-10.
3. Новохатский И. А., Архаров В. И. Количественная оценка структурной микронеоднородности жидких металлов // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 201, № 4. – С. 905-908.
4. Скребцов А. М. Жидкие металлы, их свойства и строение. – Мариуполь: ПГТУ, 2010. – 252 с.
5. Филиппов Е. С. Строение, физика и химия металлических расплавов. – М.: Металлургия, 1995. – 304 с.
6. Влияние термоскоростной обработки жидкого сплава АЛ2 на свойства отливок / Ю. Н. Таран, И. А. Новохатский, В. И. Мазур и др. // Литейн. пр-во. – 1985. – № 7. – С. 8.
7. Баранов Е. М., Хосен Ри. Зависимость механических свойств алюминиевых сплавов от термоскоростной обработки жидкой фазы // Там же. – 1986. – № 11. – С. 8-9.
8. Новохатский И. А., Архаров В. И., Ладьянов В. И. К механизму структурных превращений в жидких металлах // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 267, № 2. – С. 367-370.
9. Портной К. И., Лебедев А. А. Магниево-алюминиевые сплавы (свойства и технология). – М.: Металлургиздат, 1952. – 736 с.
10. Нехендзи Ю. А. Стальное литье. – М.: Металлургиздат, 1948. – 766 с.
11. Исследование наследственного влияния структуры шихты и перегрева расплава на структуру силуминов / Ли Пыцзе, В. И. Никитин, К. В. Никитин, Н. Г. Кандалова // Литейн. пр-во. – 2010. – № 5. – С. 15-16.
12. Кисунько В. З., Новохатский И. А., Погорелов А. И. Влияние структурных превращений в алюминиевых расплавах на их свойства // Там же. – 1986. – № 11. – С. 10-12.
13. Термоскоростное модифицирование алюминиевых расплавов / В. З. Кисунько, И. А. Новохатский, А. И. Погорелов и др. // Металлы. – 1980. – № 1. – С. 125-130.
14. Еланский Г. Н., Кудрин В. А. Строение и свойства жидкого металла. Технология плавки – качество металла. – М.: Металлургия, 1984. – 239 с.
15. Непрерывный контроль температуры жидкой стали / В. С. Кочо, Г. В. Самсонов, А. Г. Стрельченко, П. С. Кислый. – Киев: Техника, 1965. – 227 с.
16. Меркер Э. Э., Харламов Д. А., Кочетов А. И. Энергосберегающая технология внепечной обработки стали в агрегате ковш-печь. – Старый Оскол, 2007. – 223 с.
17. Исследование особенностей температурной зависимости вязкости жидких сталей / Б. Ф. Белов, И. И. Борнацкий, И. А. Новохатский и др. // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1978. – № 2. – С. 29-34.

18. Цепелев В. С., Баум Б. А., Тягунов Г. В. Некоторые особенности политерм вязкости промышленных расплавов: аномалии, гистерезис, критические температуры // Расплавы. – 1998. – № 5. – С. 13-19.
19. Ивахненко И. С., Кашин В. И. Современные представления о структуре металлических расплавов и о роли жидкого состояния в формировании первичной структуры литого металла // Сталь. – 1981. – № 9. – С. 27-29.

Поступила 02.07.2010

УДК 536.7:669.162.275

Ю. А. Агеев, В. И. Шкуркин, С. В. Булдыгин*, В. Н. Власов*

ОАО «Научно-исследовательский институт металлургии», Челябинск

*ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет», Челябинск

РАСТВОРИМОСТЬ МАГНИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПРИМЕСНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ЧУГУНА

Дана оценка растворимости магния в промышленных чугунах. Определены параметры взаимодействия кислорода и азота с магнием. Выполнен термодинамический анализ реакций взаимодействия магния с примесными элементами чугуна – азотом и кислородом.

Ключевые слова: магний, чугун, кислород, азот.

Дано оцінку розчинності магнію в промислових чавунах. Визначені параметри взаємодії кисню та азоту з магнієм. Виконано термодинамічний аналіз реакції взаємодії магнію з елементами домішки чавуну – азотом та киснем.

Ключові слова: магній, чавун, кисень, азот.

Solubility of magnesium in industrial cast iron was estimated. Interaction parameters of oxygen and nitrogen with magnesium were determined and the thermodynamical analysis of magnesium interaction reactions with impurity elements of cast iron was made.

Keywords: magnesium, iron, oxygen, nitrogen.

Для теории и практики литейного производства большое значение имеет информация о растворимости магния в промышленных чугунах и равновесных характеристиках его взаимодействия с примесными элементами чугуна: кислородом, азотом, серой, фосфором и углеродом.

В настоящей работе рассчитана растворимость жидкого магния в чугунах и определено ее значение при давлении пара магния, равном одной атмосфере. Значения растворимости при атмосферном давлении пара магния позволяют судить о максимально возможных его концентрациях, которые могут быть достигнуты в промышленных условиях при обработке чугуна магнием или магниесодержащими модификаторами и лигатурами. По данным о растворимости жидкого магния, которая является предельной ($x_{[Mg]}^{пред}$) можно оценить его коэффициент активности (γ), так как в этом случае активность магния равна единице и $\gamma_{Mg} = 1/x_{[Mg]}^{пред}$.