

*Вплив електрогідроімпульсної обробки
розплаву на процес кристалізації та
властивості магнієвого сплаву системи
Mg – Al – Ca – Mn – Ti*

І. М. Максимчук, кандидат фізико-математичних наук

А. О. Хрипливий, кандидат технічних наук

В. Г. Ткаченко, доктор фізико-математичних наук

В. В. Фрізель

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

*Методами термографічного аналізу та ДСК встановлений гомогенний механізм кристалізації α -твердого розчину магнію з розплаву магнієвого сплаву системи Mg – Al – Ca – Mn – Ti, підданого електрогідроімпульсній обробці. Зміна фазового складу сплаву корелює зі змінами його твердості. Виявлений ефект пояснюється 7-разовим зменшенням об'ємної частки фази Mg17Al12 і 13-разовим зменшенням евтектичної компоненти сплаву в результаті пересичення α -твердого розчину магнію атомами алюмінію.**

В останні роки в різних галузях сучасної техніки пред'являються підвищені вимоги до евтектичних композицій і виготовлених із них елементів конструкцій. Зростаючий інтерес до магнієвих сплавів багатьох галузей промисловості передбачає необхідність оптимізації хімічного складу і виробничої технології з метою отримання матеріалу з найбільш вигідними механічними властивостями, а можливість управління процесом кристалізації і сегрегації в злитках, а також контролю фазових і структурних перетворень відкриває нові перспективи для створення евтектичних композицій з необхідними структурою і властивостями. За літературними даними [1 – 5] імпульсні поля є додатковим джерелом нерівноваги, яка може змінити температурні інтервали кристалізації та швидкість фазових і структурних перетворень при кристалізації розплавів. У промислових технологіях лиття алюмінієвих сплавів приділяється велика увага розробці і дослідженню способів зовнішніх енергетичних впливів (таких як ультразвук [2], вібрація [3], високотемпературний перегрів [4], електричний струм, магнітне поле [5] та ін) як на розплави, так і на процеси кристалізації зливків. Разом з тим, даних про вплив імпульсних полів різної природи на кристалізацію магнієвих сплавів в літературі надзвичайно мало.

* В роботі брали участь д.т.н. О. А. Щерецький (ФТІМС НАНУ) та П. М. Романко (ІПМ НАНУ).

Метою роботи було дослідження впливу електрогідроімпульсної обробки розплаву на кінетику кристалізації, фазовий склад та властивості магнієвого сплаву системи Mg – Al – Ca – Mn – Ti, отриманого в умовах швидкого охолодження розплаву перед його твердненням.

Магнієвий сплав Mg – 10,5 % Al – 0,4 % Ca – 0,3 % Mn – 0,2 % Ti отримували з використанням традиційної технологія плавки на основі сплаву АМ–50 та лігатур: магній – алюміній, магній – кальцій та алюміній – титан. Лігатури попередньо виготовляли в індукційній вакуумній установці. Виплавку сплавів здійснювали у лабораторній плавильній установці з донним виливом, резистивним нагрівом та контролем і автоматичним регулюванням температури при нагріванні, витримці і перегріві розплаву. В якості захисного середовища використовувався нейтральний флюс, який не тільки виконував функцію захисту розплаву від атмосферного повітря, але і перешкоджав випаровуванню розплавленого магнію, що дало можливість перегрівати рідкі магнієві сплави до температури 1000 °С. Конструкція установки також передбачає механічне перемішування розплаву та додатково, при необхідності, подачу у робочий простір інертного газу (аргон).

Розплав витримували протягом 20 хв при температурі 850 °С і виливали у спеціально виготовлений масивний мідний кокіль, конструкція якого дозволяє отримати зливки вагою приблизно 100 г та регулювати швидкість охолодження розплаву перед кристалізацією в діапазоні 20 – 80 °С/с. Температури різних стадій кристалізації фіксували за допомогою термоаналізатора, чутливий елемент якого (термопара з хромель-алюмелевого дроту діаметром 0,2 мм і діаметром спаю 0,4 мм) був введений в розплав на глибину ~ 3 мм через корпус кристалізатора. Такі характеристики термочутливого елемента забезпечили дуже низьку інерційність термопарі при вимірюванні температури середовища. Величину температури записували і обробляли за допомогою розробленого апаратно-програмного комп'ютеризованого комплексу в реальному масштабі часу, що дозволяє фіксувати 500 значень протягом 1 с. Електрогідроімпульсну обробку (ЕГІО) розплаву проводили перед розливкою з енергією в імпульсі – 18 Дж, частотою слідування – 0,5 Гц і часом обробки розплаву 80 с. Метод та пристрій для ЕГІО аналогічний описаному авторами [6]. Для дослідження впливу швидкості охолодження розплаву перед кристалізацією (V_{ox}) кокіль охолоджували до температури –8 °С ($V_{ox} = 80$ °С/с) або підігрівали до +80 °С ($V_{ox} = 60$ °С/с).

Рентгенографічні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН–УМ1 в монохроматичному $Cu K_{\alpha}$ випромінюванні. В якості монохроматора використовували встановлений на дифрагованому пучку монокристал графіту. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ від 10 до 120°. Крок сканування становив 0,05° з часом експозиції в точці 3 – 9 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових Powder Cell 2.4. Експериментальні дослідження процесу плавлення та кристалізації дослідних зразків проводили з використанням синхронного термічного аналізатора

Плавлення і кристалізація

СТА 449F1 фірми NETZSCH (Німеччина) при швидкості нагріву та охолодження $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$.

Термограми, отримані при охолодженні і нерівноважній кристалізації сплаву, представлені на рис. 1 і 2. Як видно (рис. 1, крива 1), вихідна крива охолодження описує кінетику кристалізації, однак визначити температурні інтервали з достатньою точністю виявляється досить складно. Тому, відповідно до розробленої методики, для визначення часових інтервалів використовували першу похідну за часом (рис. 1, крива 2), а для оцінки характерних критичних точок і температурних інтервалів її перебудовували в координатах dT/dt (рис. 3 і 4, крива 1). Для того, щоб врахувати теплові шуми термопар, вихідну криву (масив з 50 000 точок) попередньо обробляли (згладжували) методом усереднення по 100 точках з використанням графічного пакету «Origin 7.5», а потім чисельно диференціювали за часом і перебудовували в нових координатах. Порівняльний аналіз термограм дозволяє розбити криві охолодження по температурі на три характерних ділянки за характером зміни

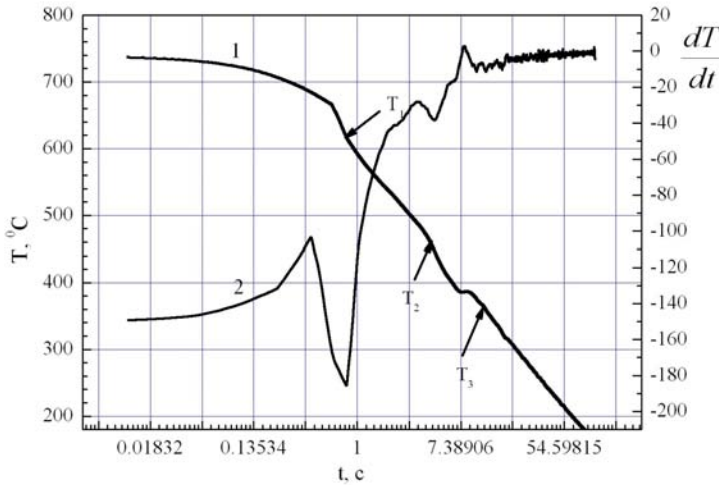


Рис. 1. Крива охолодження сплаву (1), яка отримана при $V_{\text{ох}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ та ЕГЮ обробці розплаву, з позначеннями характерних температур та її перша похідна (2).

Рис. 2. Крива охолодження сплаву (1), яка отримана при $V_{\text{ох}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ і ЕГЮ обробці розплаву, з позначеннями характерних температур та її перша похідна (2).

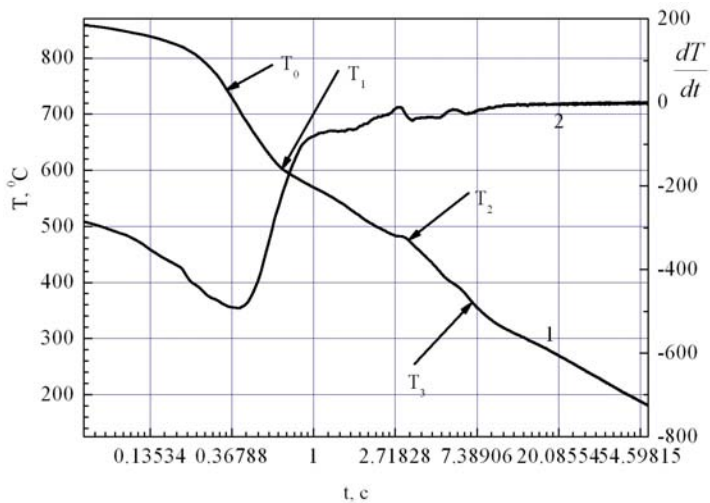


Рис. 3. Експериментальна залежність швидкості охолодження сплаву від температури з позначеннями характерних температур кристалізації (1, за даними рис. 1) та дані аналізу ДСК сплаву при його плавленні (2) та кристалізації (3).

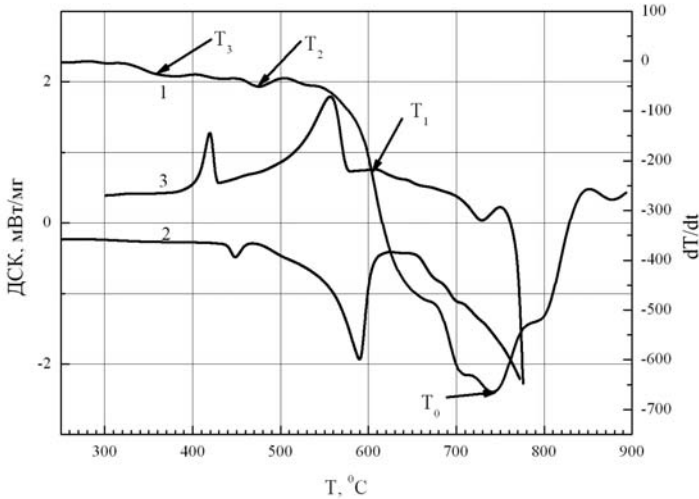
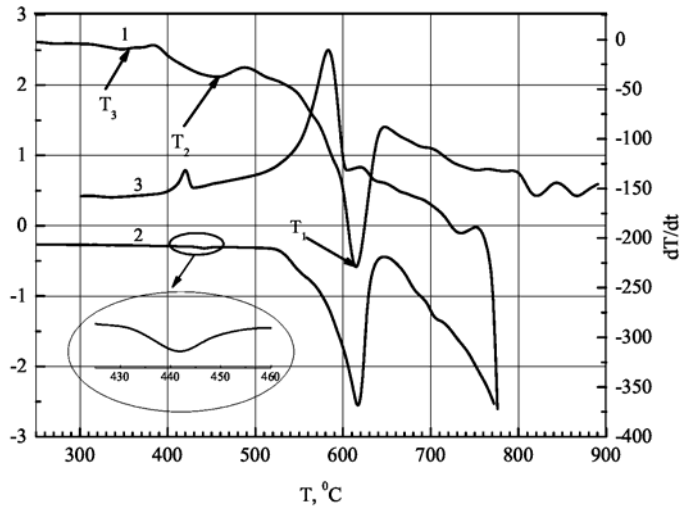


Рис. 4. Експериментальна залежність швидкості охолодження сплаву від температури з позначеннями характерних температур кристалізації (1, за даними рис. 2) та дані аналізу ДСК сплаву при його плавленні (2) та кристалізації (3).

миттєвих швидкостей в процесі кристалізації: I – температурний інтервал ($850\text{ }^{\circ}\text{C} - T_1$), який характеризує стадію охолодження розплаву до початку кристалізації; II – температурний інтервал ($T_1 - T_2$), що передує стадії евтектичної кристалізації, який характеризується монотонними або немонотонними змінами кривої миттєвих швидкостей і відповідає інтервалу кристалізації α -магнієвого твердого розчину; III – температурний інтервал ($T_2 - T_3$), який характеризується проходженням евтектичного перетворення рідкого розплаву з утворенням інтерметаліду $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Для порівняльного аналізу на рис. 3 та рис. 4 наведені відповідні ДСК криві, отримані при плавленні та кристалізації відповідних сплавів.

Характеристичні температури кристалізації та швидкості кристалізації α -твердого розчину магнію (V_1), евтектики $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (V_2) і швидкість кристалізації сплаву в інтервалі $T_1 - T_3$ (V) приведені в табл. 1. В табл. 2 визначені характеристичні температури та теплоти плавлення та кристалізації α -твердого розчину магнію та евтектики $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ за даними ДСК аналізу

Плавлення і кристалізація

Таблиця 1

Дані термографічного аналізу сплаву, отриманого при швидкості охолодження перед кристалізацією 60 °С/с

ЕГЮ розплаву	Характерні температури			Швидкість охолодження		
	T ₁ , °С	T ₂ , °С	T ₃ , °С	V ₁ , °С/с	V ₂ , °С/с	V ₃ , °С/с
Наявна	620	460	360	48.9	13.2	23.9
Відсутня	605	474	361	56.5	29.0	37.9

V – позначення швидкості охолодження в інтервалі кристалізації сплаву

Таблиця 2

Дані аналізу ДСК процесу плавлення та кристалізації сплавів

Температури та питомі теплоти плавлення та кристалізації	Швидкість охолодження розплаву			
	60 °С/с, ЕГЮ	60 °С/с	80 °С/с, ЕГЮ	80 °С/с
T ₁ ^{пл}	529,1	477,7	487,3	491,7
T ₂ ^{пл}	435,8	440,8	440,3	442,4
T ₁ ^{кр}	600,3	573,3	574,6	563,6
T ₂ ^{кр}	422,6	424,1	428,1	425,1
Q ₁ ^{пл}	-262,8	-204,6	-204,0	-170,6
Q ₂ ^{пл}	-0,6062	-8,058	-14,86	-18,34
Q ₁ ^{кр}	207,7	156,8	154,0	150,0
Q ₂ ^{кр}	8,462	29,38	29,38	38,35

сплавів, які виготовлені при швидкості охолодження 60 і 80 °С/с в т.ч. без і в умовах ЕГЮ розплаву. За даними термографічного аналізу кривих охолодження (рис. 3, крива 1 і рис. 4, крива 1) очевидний вплив ЕГЮ розплаву на характер кристалізації α -магнієвої складової сплавів: у випадку звичайної кристалізації вона проходить за гетерогенним, а при ЕГЮ розплаву – за гомогенним механізмом кристалізації. Про гетерогенний механізм кристалізації свідчить величина температури T₀ (рис. 4), яка відповідає не початку кристалізації α -магнієвої складової, а початку утворення зародків кристалізації, ймовірно за участю високотемпературної сполуки алюмінію і/або титану. Температуру початку кристалізації T₁ визначали за характером кривої охолодження і даними аналізу ДСК. За даними розрахунків з використанням програми Thermo-Calc в інтервалі температур 550 – 625 °С в рівноважних умовах кристалізації фазовий склад сплаву може включати наступні інтерметаліди: Al₂Ti, Al₈Mn₅, Al₃Ti, Al₈Mn₅, які і можуть спричинити в нерівноважних умовах такий характер кристалізації. ЕГЮ в значній мірі приводить до більш гомогенного розподілу легуючих елементів в розплаві, тобто зменшує ймовірність утворення інтерметалідів при високих температурах через незначну їх концентрацію в рідкому розчині. Така відмінність в механізмах кристалізації α -магнієвої складової в подальшому впливає на

Плавлення і кристалізація

кристалізацію евтектики $Mg_{17}Al_{12}$, яка проходить майже в тих же температурних інтервалах, проте швидкості кристалізації суттєво відрізняються (табл. 1), і проявляється в величинах прихованих теплот плавлення компонентів сплавів (табл. 2). Ефект впливу ЕГЮ розплаву виявляє високу чутливість до швидкості охолодження перед кристалізацією: зі збільшенням швидкості кристалізації на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 2) він проявляється в значно меншій мірі. Дані рентгеноструктурного аналізу (табл. 3) знаходяться у повній відповідності з даними ДСК. Так, об'ємна частка фази $Mg_{17}Al_{12}$ виявляється найменшою у випадку гомогенного механізму кристалізації, що проявляється в зменшенні на 160 МПа твердості сплаву. При цьому параметри ГЦУ ґратки α -магнію свідчать про відносну пересиченість твердого розчину легуючими елементами, найбільш ймовірно, атомами алюмінію. Слід підкреслити, що характер співвідношення між об'ємами складових евтектики сплаву (рис. 3, 4 і 5, табл. 2) зберігається і при повторній його кристалізації навіть і в більш рівноважних умовах (швидкість охолодження $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$).

Таблиця 3

Фазовий склад, параметри ґраток та твердість сплавів

Швидкість охолодження розплаву	α -твердий розчин магнію			$Mg_{17}Al_{12}$		Твердість за Вікерсом HV, МПа
	a, нм	c, нм	Об'ємна частка, %	a, нм	Об'ємна частка, %	
60 $^{\circ}\text{C}/\text{c}$, ЕГЮ	0,3192	0,5185	98,16	1,0584	1,84	500 \pm 10
60 $^{\circ}\text{C}/\text{c}$	0,3179	0,5169	87,59	1,0585	12,41	660 \pm 30
80 $^{\circ}\text{C}/\text{c}$, ЕГЮ	0,318	0,5171	90,71	1,0589	9,29	660 \pm 20
80 $^{\circ}\text{C}/\text{c}$	0,3181	0,5172	88,21	1,0591	11,79	660 \pm 20

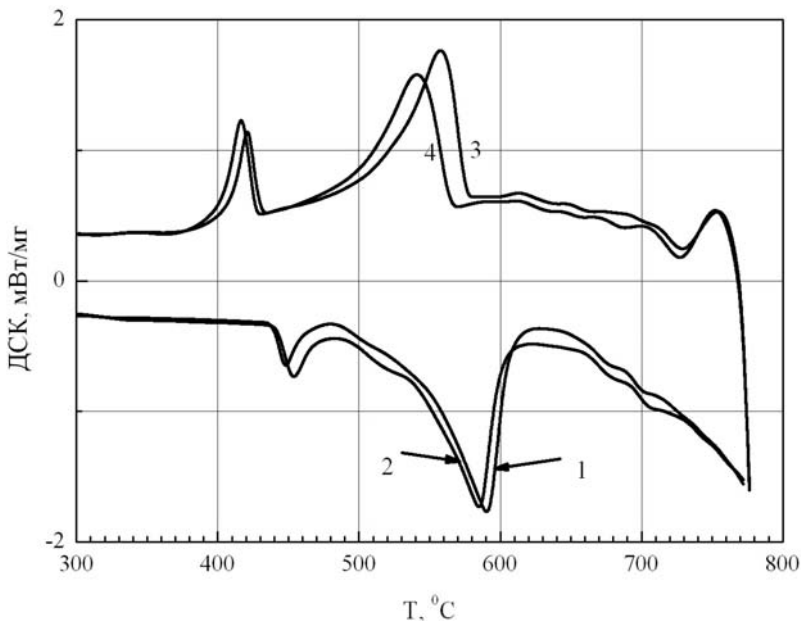


Рис. 5. Криві ДСК плавлення (1, 2) та кристалізації (3, 4) сплаву, отриманого при охолодженні розплаву зі швидкістю $80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ при ЕГЮ (1, 3) та без (2, 4).

Таким чином, на основі проведених досліджень вперше встановлено вплив ЕГІО на процес кристалізації сплаву $Mg - 10,5 \% Al - 0,4 \% Ca - 0,3 \% Mn - 0,2 \% Ti$, що проявляється в зміні гетерогенного механізму кристалізації α -магнієвого твердого розчину на гомогенний, суттєвому зменшенні швидкості кристалізації евтектичної компоненти, що, як наслідок, приводить до значних змін фазового складу сплаву. Ефект пояснюється більш однорідним розподілом легуючих елементів (гомогенізацією) в розплаві, що при високих температурах зменшує ймовірність утворення зародків кристалізації – інтерметалідів, ймовірно на основі алюмінію і/або титану, через незначну їх концентрацію в рідкому розчині. Дані рентгеноструктурного аналізу та ДСК добре узгоджуються між собою в описі фазового складу сплаву і дозволяють пов'язати зменшення твердості сплаву на 160 МПа зі зменшенням майже в 7 разів об'ємної частки фази $Mg_{17}Al_{12}$ і 13 разів евтектичної складової сплаву. Збільшення швидкості охолодження перед кристалізацією подавляє вплив ЕГІО розплаву на характер кристалізації сплаву і фазовий склад закристалізованих зливків. Результати роботи дозволяють впливати на об'ємну частку фази $Mg_{17}Al_{12}$ в сплаві і відповідно прогнозувати його властивості.

Література

1. Брехаря Г.П., Гиржон В.В., Танцюра И.В. // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 1. – С. 78.
2. Jian X., Meek T.T., Han. Q. // Scr. Mater. – 2006. – 54. – P. 893.
3. Pillai N.R. // Metall. Trans. – 1972. – 31. – P. 1313.
4. Mazlee M.N., Shamsul J.B., Kamarudin H. // Int. J. Mech. & Mat. Eng. – 2009. – 4, N 2. – P. 181.
5. Tie Liu., Qiang Wang., Hong-Wei Zhang // J. Mater. Sci. – 2011. – 46. – P. 1628.
6. Цуркин В.Н., Грабовый В.М., Синчук А.В. // Электронная обработка материалов. – 2006. – № 5. – С. 55.

Одержано 11.07.12

И. Н. Максимчук, А. А. Хрипливый, В. Г. Ткаченко, В. В. Фризель

Влияние электрогидроимпульсной обработки расплава на процесс кристаллизации и свойства магниевого сплава системы $Mg - Al - Ca - Mn - Ti$

Резюме

Методами термографического анализа и ДСК установлен гомогенный механизм кристаллизации α -магниевого твердого раствора из расплава магниевого сплава системы $Mg - Al - Ca - Mn - Ti$, подвергнутого электрогидроимпульсной обработке. Изменение фазового состава сплава коррелирует с изменением его твердости. Обнаруженный эффект объясняется 7-кратным уменьшением объемной доли фазы $Mg_{17}Al_{12}$ и 13-кратным уменьшением евтектической компоненты сплава в результате пересыщения α -магниевого твердого раствора атомами алюминия.

I. M. Maksimchuk, A. O. Khripliviy, V. G. Tkachenko, V. V. Frizel

Effect of the electro–hydro-pulse melt treatment on crystallization process and properties of Mg – Al – Ca – Mn – Ti magnesium alloy

Summary

By using the methods of thermal and DSC analyses it is established a homogeneous mechanism of crystallization of α -Mg solid solution for Mg – Al – Ca – Mn – Ti magnesium alloy melt, subjected to hydro-electric-pulse treatment is established. The change of phase composition of the alloy correlates with changes in its hardness. The observed effect is the most likely to explain by a 7 times decrease in the volume fraction of $Mg_{17}Al_{12}$ phase and 13 times decrease in the eutectic of components alloy as a result of α -Mg solid solution supersaturation with the aluminium atoms.

УДК 669.162.21.001.573

Температура чавуну та шлаку на випуску при роботі доменної печі на різному паливі

І. В. Мішин,
Ю. Л. Курбатов, кандидат технічних наук
С. Л. Ярошевський, доктор технічних наук

Донецький національний технічний університет, Донецьк

Запропоновано методику розрахунку температури чавуну і шлаку з урахуванням ступеня чорноти фурменної зони при роботі доменної печі на різному паливі.

Відомо, що в доменних печах з різними технологічними параметрами (витрати коксу, режим дуття, видом сировини тощо) температура чавуну на випуску знаходиться в межах 1450 – 1500 °С, а шлаку – на 50 °С вище. Температура чавуну залежить від вмісту в ньому кремнію, основності шлаку (b), ступеня прямого відновлення заліза (r_d) та інших параметрів.

Взаємозв'язок температури чавуну з технологічними параметрами печі вперше обґрунтував професор Б. І. Кітаєв, використовуючи рівняння теплообміну у нижній зоні доменної печі [1]:

$$t = \frac{W_g}{W_{ш}} \cdot (t_2 - t_0) + t_0 - \Delta t - \frac{Q_c + Q_u \cdot G_{шл} + a \cdot r_d \cdot \sum_{i=1}^n b_i \cdot X_i}{W_{ш}} \quad (1)$$

де W_g і $W_{ш}$ – водяні еквіваленти потоку газу та чавуну і шлаку відповідно, Дж/(°С · кг); t_r – теоретична температура горіння коксу, °С; t_o – температура