



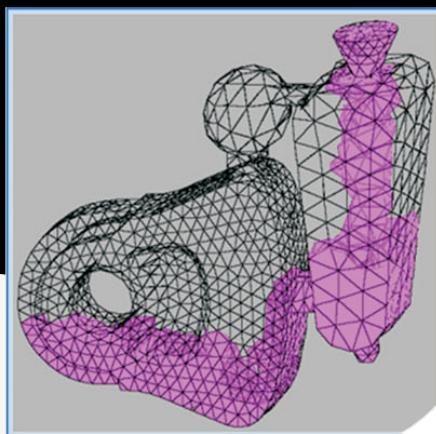
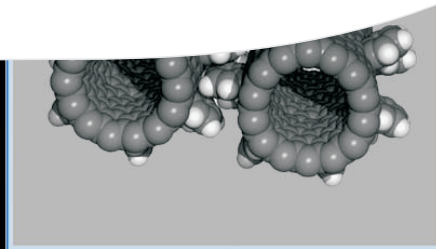
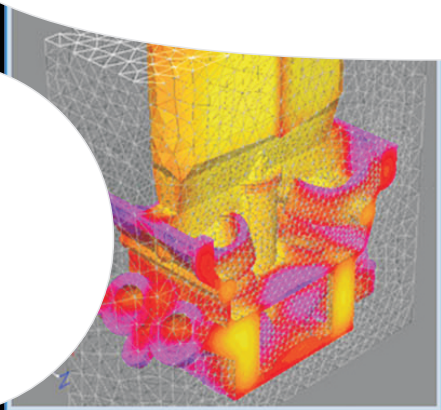
СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

SIBERIAN
FEDERAL
UNIVERSITY

Электронный учебно-методический комплекс

Теоретические основы литейного производства

- Конспект лекций
- Лабораторный практикум
- Банк тестовых заданий в системе UniTest



Красноярск
ИПК СФУ
2009

УДК 621.74(075)
ББК 34.61я73
М22

Электронный учебно-методический комплекс по дисциплине «Теоретические основы литейного производства» подготовлен в рамках реализации Программы развития федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ) на 2007–2010 гг.

Рецензенты:

Красноярский краевой фонд науки;

Экспертная комиссия СФУ по подготовке учебно-методических комплексов дисциплин

Мамина, Л. И.

М22 Теоретические основы литейного производства [Электронный ресурс] : конспект лекций / Л. И. Мамина, Е. М. Лесив, Т. Р. Гильмашина. – Электрон. дан. (9 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – (Теоретические основы литейного производства : УМКД № 1855/941–2008 / рук. творч. коллектива Л. И. Мамина). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования : *Intel Pentium* (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 50 Мб свободного дискового пространства ; привод *DVD* ; операционная система *Microsoft Windows XP SP 2 / Vista* (32 бит) ; *Adobe Reader 7.0* (или аналогичный продукт для чтения файлов формата *pdf*).

ISBN 978-5-7638-1722-5 (комплекса)

ISBN 978-5-7638-1783-6 (конспекта лекций)

Номер гос. регистрации в ФГУП НТИЦ «Информрегистр» 0320902541 (комплекса)

Настоящее издание является частью электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Теоретические основы литейного производства», включающего учебную программу дисциплины, наглядное пособие «Теоретические основы литейного производства. Презентационные материалы», лабораторный практикум, методические указания к практическим работам, методические указания по самостоятельной работе, контрольно-измерительные материалы «Теоретические основы литейного производства. Банк тестовых заданий».

Рассмотрены задачи, методы, процессы, протекающие на границе металлформа, химические взаимодействия, возникающие в процессе плавки, образующиеся дефекты и мероприятия по их устранению. Представлены задания и библиографический список.

Предназначен для студентов направления подготовки специалистов 150104.65 «Литейное производство черных и цветных металлов» укрупненной группы 150000 «Материаловедение, металлургия и машиностроение».

© Сибирский федеральный университет, 2009

Рекомендовано к изданию

Инновационно-методическим управлением СФУ

Редактор Л. Х. Бочкарева

Разработка и оформление электронного образовательного ресурса: Центр технологий электронного обучения Информационно-телекоммуникационного комплекса СФУ; лаборатория по разработке мультимедийных электронных образовательных ресурсов при КрЦНИТ

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подп. к использованию 30.11.2009

Объем 9 Мб

Красноярск: СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Оглавление

МОДУЛЬ 1 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ.....	6
Лекция 1 Структура и свойства металлических расплавов	6
Введение	6
Теория жидкого состояния расплавов	8
Температура плавления и плотность металлов и сплавов.....	10
Вязкость металлов и сплавов.....	15
Диффузия в металлических расплавах	23
Давление пара металлов.....	25
Электрическое сопротивление жидких металлов	27
Тепловые свойства жидких металлов.....	29
Поверхностное натяжение и смачиваемость	34
Контрольные вопросы и задания	38
Лекция 2 Выбор оптимального состава шихты и ее расчет	39
Состав и свойства шихтовых материалов	39
Расчет шихты, составление материального и теплового баланса.....	46
Контрольные задания.....	49
Лекция 3 Химические и физико-химические взаимодействия в процессе плавки.....	50
Основные понятия химической термодинамики.....	50
Плавление и испарение металлов.....	57
Химические процессы плавки.....	60
Физико-химические взаимодействия в процессе плавки.....	66
Контрольные задания.....	73
Лекция 4 ОБРАБОТКА СПЛАВОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ	74
Рафинирование	75
Легирование.....	80
Модифицирование	80
Контрольные задания.....	81
Лекция 5 Литейные свойства сплавов в жидком состоянии	81
Жидкотекучесть сплавов	82
Заполняемость литейной формы	87
Взаимодействие с газами.....	88
Неметаллические включения	91
Контрольные задания.....	93
МОДУЛЬ 2 ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ–ФОРМА	94

Лекция 6 Гидравлические процессы в литейной форме.....	94
Основы гидростатики и гидродинамики	94
Заполняемость литейной формы	99
Контрольные задания.....	103
Лекция 7 Литниковые системы и заполнение форм расплавом .	103
Элементы литниковых систем.....	104
Типы литниковых систем	105
Расчет основных элементов литниковых систем	106
Вихревые потоки в каналах формы	113
Особенности заполнения литниковых каналов	123
Контрольные задания.....	129
Лекция 8 Тепловые процессы в литейной форме	130
Теплофизические свойства материалов литейных форм	131
Типы литейных форм и процессы теплопередачи для каждого типа	133
Регулирование теплофизических процессов в литейной форме	134
Инженерный метод расчета тепловых процессов.....	140
Контрольные задания.....	148
МОДУЛЬ 3 ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ОТЛИВОК,	
ИХ СТРУКТУРА И КАЧЕСТВО.....	149
Лекция 9 Первичная кристаллизация металлов и сплавов	149
Термодинамическая теория кристаллизации	149
Зародышеобразование и рост кристаллов	153
Кристаллизация чистых металлов и структура слитков	159
Параметры и механизмы кристаллизации	163
Кристаллизация на примесях	166
Контрольные задания.....	167
Лекция 10 Процессы формирования структуры в отливках	168
Строение двухфазной области затвердевания	168
Типы кристаллических структур в отливках.....	174
Кристаллизация сплавов, образующих твердый раствор	177
Дендритная кристаллизация сплавов	184
Формирование равноосных кристаллов	189
Эвтектическая кристаллизация сплавов	192
Регулирование кристаллизационных процессов.....	196
Моделирование литейных процессов	204
Контрольные задания.....	208
Лекция 11 Ликвационные процессы при затвердевании отливок	208
Неравновесная кристаллизация и развитие ликвации	209
Типы ликвации в отливках	212
Контрольные задания.....	220
Лекция 12 Усадочные процессы при затвердевании отливок	221
Механизм усадки и образования усадочных дефектов.....	221
Этапы и коэффициенты усадки.....	232

Контрольные задания.....	239
Лекция 13 Регулирование работы прибылей	239
Питание отливок при усадке.....	239
Расчет прибылей	243
Контрольные задания.....	251
Лекция 14 Напряжения и трещины в отливках	251
Развитие напряжений в отливках.....	251
Развитие трещин в отливках	262
Контрольные задания.....	266
Лекция 15 Нанотехнологии и новые литейные процессы	267
Общая характеристика наноматериалов.....	267
Методы синтеза нанокристаллических порошков	268
Нанотехнологии в литейных процессах.....	272
Контрольные задания.....	275
Лекция 16 Дефекты отливок и причинно-следственные связи	
с литейными процессами	275
Классификация дефектов	275
Пригар	276
Поверхностное расширение формы и ужимины.....	280
Ситовидная пористость	281
Контрольные задания.....	284
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	285

МОДУЛЬ 1

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ

Лекция 1

Структура и свойства металлических расплавов

План лекции

1. Теория жидкого состояния.
2. Температура плавления и плотность металлов и сплавов.
3. Вязкость металлов и сплавов.
4. Диффузия в металлических расплавах.
5. Давление пара металлов.
6. Электрическое сопротивление в жидких расплавах.
7. Тепловые свойства жидких металлов.
8. Поверхностное натяжение и смачиваемость.

Введение

Расплавленные металлы и сплавы составляют группу металлических жидкостей. Межчастичные связи в них возникают преимущественно вследствие взаимодействия положительных ионов со свободными электронами.

Жидкие чистые металлы отличаются относительно простым строением, однако их композиции – сплавы – в этом отношении исключительно сложны, что и определяет разнообразие их свойств.

По своим свойствам и строению жидкости гораздо ближе стоят к твердым телам, чем к газам, особенно при температурах, близких к температуре кристаллизации. Такое заключение вытекает, в частности, из следующих экспериментальных фактов, впервые обобщенных Я.И. Френкелем и многократно подтвержденных и дополненных впоследствии практикой.

1. При плавлении твердых тел относительное увеличение объема не превышает 10 %. Следовательно, средние расстояния между частицами вещества в процессе плавления почти не изменяются. В то же время при испарении они увеличиваются в десятки раз.

2. Скрытая теплота плавления бывает значительно меньше теплоты испарения, то есть силы взаимодействия между частицами испытывают сравнительно небольшое ослабление.

3. Теплоемкость тел почти не меняется при плавлении. Это говорит о сохранении характера теплового движения частиц, которые совершают коле-



бания около временных положений равновесия. Получив в результате взаимодействия с соседями дополнительную энергию, частица скачкообразно меняет свою позицию. В жидкости частота таких скачков значительно выше, чем в твердом теле.

4. При достаточно малом времени воздействия нагрузки жидкость проявляет упругие свойства, обнаруживая даже подобие хрупкости.

5. Рентгеноструктурный анализ показывает, что при температурах, не слишком превышающих температуру плавления, расположение частиц в жидкости не беспорядочно, а весьма сходно с существующим в твердом кристаллическом теле. Однако в отличие от кристаллических тел, обладающих дальним порядком, основной характеристикой структуры жидкости является ближний порядок.

Абсолютное большинство реальных металлических жидкостей – это взаимные растворы, или сплавы многих элементов, иначе говоря, многокомпонентные системы. При их изучении особое внимание уделяется степени микронеоднородности, под которой подразумеваются различия в структуре ближнего порядка отдельных микрообъемов жидкости.

Структура, состав и технологические параметры жидких сплавов определяют и основные их свойства: плотность, вязкость, смачиваемость, диффузионные и тепловые процессы.

Состав, свойства и, следовательно, качество металлических расплавов зависят от режимов плавки. Знание физико-химических основ процесса плавки литейных сплавов и умение правильно определить режимы плавки позволяют получить расплав с требуемыми свойствами.

Чтобы обеспечить высокое качество отливки необходимо знание физических процессов, происходящих при заливке и заполнении форм расплавом. Гидравлические процессы в литейной форме зависят от свойств, сплава и формы. Правильность расчетов всех полостей формы, скорости заполнения их расплавом зависит от точности выбора режимов работы каждого элемента в системе каналов и параметров физики течения расплава.

Физико-химические процессы, происходящие на границе металл – форма определяют все основные дефекты в отливках. Умение управлять этими процессами, прогнозировать возможные виды взаимодействий позволяет литейщику разработать комплекс мер, обеспечивающих получение высококачественных литых изделий.

Для получения качественного литейного сплава заданного химического состава с высоким уровнем литейных свойств требуется предварительное решение многих вопросов. Для этого необходимо правильно выбрать нужный агрегат, который обеспечил бы оптимальный режим плавки при достаточной производительности. Следует предупреждать возможные загрязнения сплавов продуктами взаимодействия с атмосферой, материалами футеровки печи, флюсами. При необходимости важно выбрать наиболее эффективный способ легирования, рафинирования, модифицирования расплавов. Кроме то-

го, требуется обеспечить условия, при которых потери металла на испарение, окисление, шлакообразование были бы минимальными.

Управлять процессами плавки сплавов, заливки форм и кристаллизации отливок можно только при условии знания гидравлических и теплообменных процессов в форме.

Теория жидкого состояния расплавов

В теории жидкого состояния, как и в теории твердого тела, под структурой понимают пространственное расположение атомов.

Известно, что в кристалле имеется ближний и дальний порядок, а в жидкости – только ближний. Ближний порядок можно определить как упорядоченное расположение атомов, окружающих произвольно выбранный центральный атом на расстоянии порядка межатомного R_a . Дальний порядок в структуре кристалла – правильное периодическое расположение атомов в узлах трехмерной решетки, образуемой повторяющимися элементами кристалла. Дальний порядок распространяется на расстояния, по крайней мере, в десятки раз превышающие межатомное (для бесконечной идеальной решетки – на бесконечно большое расстояние). При плавлении дальний порядок исчезает. На расстоянии, в 3–4 раза превышающем межатомное, положение атома в любой точке жидкости равновероятно, как в газе, а плотность жидкости равна среднему значению ρ_0 . Упорядоченное расположение атомов в жидкости сохраняется лишь на небольших расстояниях, в области ближнего порядка.

В начале 20-х гг. Я.И. Френкель разработал квазикристаллическую модель строения жидкости. Согласно этой модели в жидкости сохраняются черты ближнего порядка, характерного для твердого тела вблизи температуры плавления $T_{пл}$. Предположение о квазикристаллическом строении жидкости Я.И. Френкель обосновал близостью ряда структурных и физических характеристик металлов в жидком и твердом состояниях вблизи $T_{пл}$ – плотности, энтальпии, теплоемкости и др. Квазикристаллическая модель позволила правильно предсказать комплекс свойств жидкости вблизи тел. Методом «размытия» кристаллической решетки удастся оценить структурные параметры жидкости – межатомные расстояния и число ближайших соседей.

Так, у твердого Fe расстояние между ближайшими соседями R_a при $t = 1500^\circ\text{C}$ равно 0,2545 нм, у жидкого Fe при $t = 1550^\circ\text{C}$ – 0,254 нм. Практически не изменяется величина R_a при плавлении Au, Pb, Cu, Al и других металлов.

При плавлении изменяются строение и свойства металлов. На рентгенограммах металлов в различных состояниях видно, что у твердых металлов имеются острые максимумы, в жидком состоянии вблизи температуры плавления наблюдаются максимумы размытые, а близко к температуре кипения максимумы исчезают ([рис. 1.1](#)).

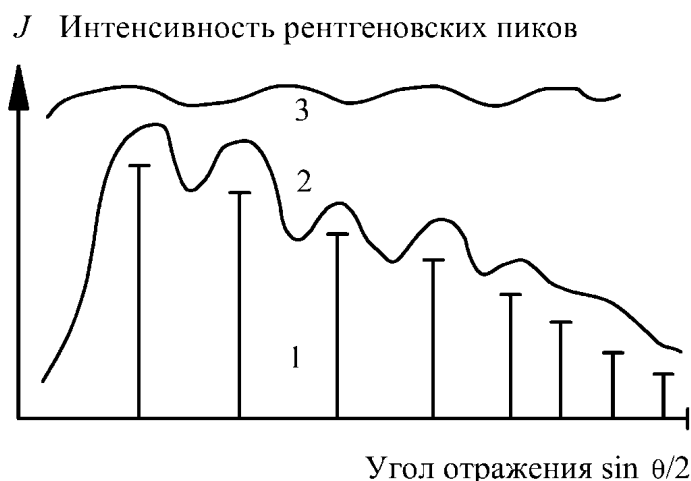


Рис. 1.1. Рентгенограммы металлов: 1 – при $T_{\text{комн}}$; 2 – при $T_{\text{пл}}$; 3 – при $T_{\text{кип}}$

Таким образом, температура плавления и температура кипения являются пороговыми величинами: при температуре плавления разрушается дальний порядок, характерный для кристаллического состояния, но сохраняется ближний порядок, то есть порядок в пределах нескольких межатомных расстояний. При температуре кипения нарушается ближний порядок и металл утрачивает свойства твердого тела.

При плавлении металлов сохраняется высокое значение координационного числа K . Так, у плотноупакованных металлов в твердом состоянии $K = 12$, а при плавлении 8–10, то есть каждый атом теряет только 2-х–3-х соседей. Следовательно, в жидком состоянии частично сохраняется расположение атомов, характерное для твердого состояния. При этом межатомное расстояние и плотность металла изменяются не более чем на 3–6 %.

Единой модели строения жидких металлов в настоящее время не существует. Современные модели развивают представления Я.И. Френкеля о квазикристаллической структуре.

Е.М. Лившиц и Л.Д. Ландау рассматривают в жидкой фазе два вида флуктуаций: гомофазные – не имеющие поверхности раздела с окружающей их матричной фазой, и гетерофазные – отделенные поверхностью раздела.

Согласно модели Г. Стюарта, отдельные группировки (флуктуации) сохраняют упорядоченное расположение атомов, характерное для твердого металла, но не имеют постоянной формы, размеров и поверхности раздела. Причем в центре существует более упорядоченное строение, а периферия постоянно обменивается атомами с неупорядоченной жидкостью.

С повышением температуры количество и размер группировок уменьшается. Ориентировочные размеры группировок составляют от 500 до нескольких тысяч атомов. Называют их в основном «кластерами». По-

видимому, в расплаве одновременно присутствуют несколько типов кластеров. Сплавы отличаются в жидком состоянии от чистых металлов рядом особенностей.

При плавлении многофазных сплавов сохраняется микрогетерогенность химического состава, то есть в сплавах сохраняются микрообъемы с повышенной концентрацией одного или нескольких компонентов. С повышением температуры перегрева сплав становится более гомогенным по химическому составу.

В сплавах отмечается наличие большого количества микроскопических и субмикроскопических частиц твердой фазы – в основном окислов, нитридов, сульфидов, интерметаллидов, а в чугунах – графита.

Например, в 1 мм³ жидкой стали содержится около нескольких миллионов твердых частиц. По существу, жидкий сплав – это коллоидная система.

Твердые частицы имеют на поверхности сольватные оболочки и могут приобретать определенный заряд. Общая поверхность раздела твердой дисперсной фазы достаточно велика. При изменении внешних условий возможно диспергирование или напротив агрегатирование частиц. Предполагают, что дисперсные частицы могут иметь оболочку из множества кластеров, образуя стойкие поликластеры.

Рассмотренные особенности строения реальных жидких сплавов оказывают существенное влияние на процессы кристаллизации и формирования структуры.

Температура плавления и плотность металлов и сплавов

От температуры плавления металла зависит способ его плавки, материал футеровки плавильной печи или тигля и линейной формы. Температура плавления и плотность всех основных металлов приведены в [табл. 1.1](#).

Плотность металлов измеряется массой в единице объема. Значение плотности используют в расчетах массы расплава или отливок по геометрическим размерам или их объемам, если известна масса.

Из приведенных в [табл. 1.1](#) металлов самым легким является литий, а наиболее тяжелым относятся вольфрам и золото, имеющие плотность более 19 г/см³. Температура плавления металлов охватывает промежуток от –39 °С у ртути до 3400 °С у вольфрама.

Из [табл. 1.1](#) видно, что по плотности металлы при комнатной температуре также имеют очень широкий промежуток значений.

Таблица 1.1

Температура плавления и плотность металлов

Металл	Атомная масса	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³		Изменение удельного объема при плавлении ΔV , %
			твердого металла при комнатной температуре	жидкого металла при температуре плавления	
Ртуть	201	–39	13,55 (жид.)	13,70	3,7
Галлий	70	29	5,90	6,10	–3,5
Литий	7	180	0,53	0,50	2,0
Олово	119	232	7,30	7,00	3,5
Висмут	209	271	9,80	10,00	–3,3
Свинец	207	327	11,35	10,60	3,2
Цинк	65	419	7,10	6,60	4,0
Сурьма	122	630	6,70	6,49	–1,0
Магний	24	650	1,70	1,59	3,0
Алюминий	27	660	2,70	2,37	6,1
Германий	73	936	5,30	5,50	–5,0
Серебро	108	960	10,50	9,35	4,0
Золото	197	1063	19,30	17,35	5,0
Медь	64	1083	8,92	8,00	5,3
Марганец	59	1240	7,40	6,75	–
Бериллий	9	1285	1,80	1,69	–
Кремний	28	1430	2,35	2,53	10,0
Никель	59	1455	8,90	7,90	5,3
Железо	56	1539	7,87	7,00	5,0
Титан	48	1670	4,50	4,10	4,0
Цирконий	91	1850	6,50	5,80	5,0
Хром	52	1880	7,20	6,30	6,0
Молибден	96	2620	10,20	9,30	4,0
Вольфрам	184	3400	19,20	17,60	3,0

В технике принято выделять группу легких металлов, служащих основой конструкционных металлических материалов. К легким металлам относят те, у которых плотность не превышает 5 г/см³, то есть в эту группу входят титан, алюминий, магний, бериллий, литий.

Температуру плавления сплава рассчитывают с учетом концентрации, атомной массы и понижения температуры плавления основного металла:

$$T_{\text{пл.спл}} = T_{\text{пл. Ме}} - (\% a \Delta T_{\text{пл } a} + \% b \Delta T_{\text{пл } b} + \dots + \% i \Delta T_{\text{пл } i}), \quad (1.1)$$

где $T_{\text{пл. Ме}}$ – температура плавления чистого металла; $\% a$, $\% b$, $\% i$ – массовые доли отдельных элементов в сплаве, %; $\Delta T_{\text{пл}}$ – снижение температуры плавления.

ления чистого металла, вызванное одним массовым процентом каждого данного элемента соответственно.

Например, температура плавления чистого железа снижается в присутствии одного массового %: Cu – 1 °C; V, Mo, Mn – 2 °C; Al – 3,5 °C; Si – 12 °C; Ti – 18 °C; P – 28 °C; S – 30 °C; C – 73 °C; B – 90 °C.

С повышением температуры от комнатной до температуры плавления плотность большинства металлов уменьшается на 3–5 % вследствие того, что переход металла в жидкое состояние сопровождается увеличением объема. Исключение составляют гелий, висмут, сурьма, германий и кремний, которые при плавлении уменьшаются в объеме при соответствующем повышении плотности расплава.

Изменение плотности сплава при переходе из жидкого состояния в твердое предопределяет объемную усадку. В отливках из сплавов с положительным значением $\Delta\rho$ усадка проявляется в виде усадочных раковин и мелких пор, а с отрицательным значением $\Delta\rho$ – в виде наростов (выдавленный на поверхность отливки расплав).

Наряду с плотностью ρ для описания свойств металлов используется обратная величина – удельный объем: $V = 1/\rho$ см³/г. С повышением температуры плотность всех металлов в твердом состоянии уменьшается, удельный объем, соответственно, увеличивается. Увеличение удельного объема твердого металла, не испытывающего полиморфных превращений, при нагреве на Δt может быть довольно точно описано линейной зависимостью $V_{\text{ТВ}}^t = V_{\text{ТВ}}^{20} (1 + \beta_{\text{ТВ}} \Delta t)$, где $\beta_{\text{ТВ}}$ – температурный коэффициент объемного расширения.

Как известно из физики, $\beta_{\text{ТВ}} = 3\alpha$, где α – температурный коэффициент линейного расширения в данном температурном интервале.

Переход металла в жидкое состояние сопровождается в основном увеличением объема и соответствующим уменьшением плотности. В [табл. 1.1](#) это выражено через изменение удельных объемов: $\Delta V = V_{\text{Т}} - V_{\text{ТВ}} / V_{\text{ж}} \cdot 100$, где $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{ТВ}}$ удельные объемы жидкого и твердого металла при температуре плавления. Можно показать, что

$$\Delta V = \frac{V_{\text{ж}} - V_{\text{ТВ}}}{V_{\text{ж}}} 100 = \Delta\rho = \frac{\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}}. \quad (1.2)$$

Уменьшение плотности при плавлении выражается несколькими процентами. Кроме того, имеется несколько металлов и неметаллов, у которых наблюдаются обратные изменения плотности и удельного объема при плавлении. Галлий, висмут, сурьма, германий, кремний уменьшаются в объеме при плавлении и поэтому у них ΔV имеет отрицательные значения. Для сравнения можно отметить, что плавление льда сопровождается уменьшением объема в 11 %, то есть для воды $\Delta V = -11$ %.

Незначительное изменение объема металлов при плавлении свидетельствует о том, что расстояние между атомами в жидком металле мало отличается от межатомных расстояний в кристаллической решетке.

Повышение температуры жидкого металла вызывает постепенное изменение его свойств и приводит к постепенным структурным перестройкам, которые выражаются в понижении координационного числа и постепенном исчезновении ближнего порядка в расположении атомов. Вызываемое повышением температуры увеличение удельного объема расплава может быть приближенно описано линейной зависимостью $V_{\text{ж}}^t = V_{\text{ж}}^c (1 + \beta_{\text{ж}} \Delta t)$. Температурный коэффициент объемного расширения жидкого металла $\beta_{\text{ж}}$ существенно больше, чем такой же коэффициент твердого металла. Обычно $\beta_{\text{ж}} = 1,5\text{--}3 \beta_{\text{тв}}$.

Сплавы как в твердом, так и в жидком состоянии в общем случае не являются совершенными растворами и сплавление двух и более металлов всегда сопряжено с изменением объема.

Как правило, отмечается уменьшение объема сплава в сравнении с суммарным объемом чистых компонентов с учетом их содержания в сплаве. Однако для технических расчетов можно пренебречь уменьшением объема при сплавлении. В этом случае удельный объем сплава может быть определен по правилу аддитивности, то есть по значениям удельных объемов чистых компонентов с учетом их содержания в сплаве. Таким образом, удельный объем сплава, который состоит из компонентов $A, B, C, \dots, X$, содержащихся в процентах по массе в количестве $a, b, c, \dots, x$, соответственно, равен

$$V_{\text{спл}} = \frac{V_A a + V_B b + V_C c + \dots + V_X x}{100}, \quad (1.3)$$

где $V_A, V_B, V_C, \dots, V_X$ – удельные объемы чистых компонентов при той же температуре, для которой вычисляется удельный объем сплава.

Важно иметь в виду, что указанное правило аддитивности в том виде, как оно написано выше, справедливо именно для удельного объема сплава. Если заменить удельные объемы плотностями, то получается значительно более сложное выражение, поэтому целесообразнее пользоваться именно удельными объемами.

В научных исследованиях часто используется величина, называемая атомным объемом или объемом грамм-атома металла или сплава. Эту величину находят делением атомной массы на плотность. Для металлов атомный объем имеет пределы $5\text{--}20 \text{ см}^3$, чаще $8\text{--}12 \text{ см}^3$.

Плотность зависит от природы вещества (сплава), от комплекса индивидуальных свойств элементов, входящих в его состав, и вида их взаимодействия. Одно и то же вещество (металл) может иметь разную плотность в зависимости от кристаллического строения, типа кристаллической решетки.

Например, $\text{Fe}_\alpha = 768$ и $\text{Fe}_\gamma = 7,76$; $C_{\text{алм}} = 3,51$, $C_{\text{граф}} = 2,23$; $\alpha_{\text{кварц}} = 2,65$; $\beta_{\text{кварц}} = 2,51$ и др.

Важно учитывать различие понятий «плотность» и «удельный вес» материала.

Плотность – это отношение массы вещества к занимаемому объему:

$$\rho = m / V, \quad (1.4)$$

где m – масса, г (кг); V – объем, см³ (м³); ρ – плотность, г/см³ (кг/м³).

Удельный вес определяют как отношение веса вещества к занимаемому объему:

$$\gamma = P / V, \quad (1.5)$$

где P – вес, г (кг); γ – удельный вес, см³ (м³).

Вес находят по отношению

$$P = m \cdot g, \text{ или } P = k \cdot m \cdot g, \quad (1.6)$$

где g – ускорение свободного падения; k – коэффициент пропорциональности, зависящий от выбора единиц измерения входящих в формулу величин.

И, следовательно,

$$\gamma = \rho \cdot g. \quad (1.7)$$

В одной и той же системе единиц плотность и удельный вес не совпадают численно.

Например, для дистиллированной воды в различных системах единиц ρ и γ имеют разные значения ([табл. 1.2](#)).

Таблица 1.2

Свойства воды при $t = 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Система единиц	Плотность	Удельный вес
СИ, МКС	1000 кг/м ³	9806 н/м ³
МКГСС	102 кгс·с ² /м ⁴ (102, то есть м/м ³)	1000 кгс/м ³ (1 гс/см ³)
СГС	1 г/см ³	981 дин/см ³

Совпадение численных значений плотности и удельного веса, взятых из разных систем единиц измерения, является иногда причиной замены одной величины другой.

Масса тела – величина неизменная, которая является мерой гравитационных и инерционных свойств вещества, а вес – величина переменная, зависящая от ускорения свободного падения в точке наблюдения. Поэтому удельный вес не может являться справочной величиной.

Отношение масс двух тел в одной и той же точке наблюдения равно отношению весов этих тел:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_1 g}{m_2 g} = \frac{k m_1 g}{k m_2 g} = \frac{P_1}{P_2} = \left[\frac{G_1}{G_2} \right]. \quad (1.8)$$

Поэтому при взвешивании находят массу тела в сопоставлении ее с массой гирь. В результате взвешивания определяют массу материала.

На практике плотность определяют для выявления изменений в конечном металле по сравнению с исходным необработанным. Поэтому имеет значение не сам факт установления плотности, а факт разницы плотностей или, что еще более показательно, – отношение плотностей:

$$\Delta \rho = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} 100 \%. \quad (1.9)$$

Методы определения плотности классифицируются по групповым признакам: весовым, объемным, иммерсионным.

К весовым методам относятся гидростатическое взвешивание, микрометрический метод, арсометрический метод постоянного объема и массы и др. Это наиболее распространенные и точные методы.

К объемным относятся определение объема образца путем линейных измерений (образец правильной формы) с помощью газовых или жидкостных волюмометров. Объемные методы (по геометрическим размерам) дают возможность сделать точные вычисления при больших объемах образцов.

Уравновешивание плотности в жидкости называют иммерсионным методом. К нему также относится метод термоградиентной трубки и др.

Кроме перечисленных, используют еще и механические, радиационные, рефрактометрические, аналитические и другие методы определения плотности по косвенным показателям.

Чтобы расплавленный металл хорошо заполнял форму, поверхностное натяжение и вязкость его не должны препятствовать поступательному движению расплава до тех пор, пока она не будет полностью заполнена. Вязкость, поверхностное натяжение и диффузия влияют на процессы рафинирования, легирования, модифицирования сплавов.

Вязкость металлов и сплавов

Вязкость, или внутреннее трение, представляет собой внутреннее сопротивление, оказываемое взаимному перемещению смежных слоев жидкости, поэтому и определять ее можно только при движении расплава.

В то время, как твердое тело обладает свойством оказывать сопротивление самой деформации, жидкость оказывает сопротивление увеличению скорости деформации. Это свойство жидкости называется вязкостью.

Различные тела по-разному ведут себя под действием приложенной нагрузки (рис. 1.2). Модель 1 характеризуется наличием линейной связи между касательным сдвиговым напряжением τ и поперечным градиентом скорости dV/dx , или, скоростью деформации $d\varepsilon/dt$ (рис. 1.3). При этом смещение слоев происходит при любом малом приложенном сдвиговом усилии. Такая реологическая модель отвечает так называемой ньютоновской жидкости и описывается уравнением:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (1.10)$$

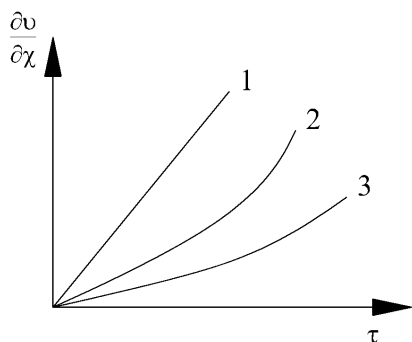


Рис. 1.2. Различные виды реологических моделей: 1 — ньютоновская жидкость; 2 — неньютоновская жидкость; 3 — тело Бингама

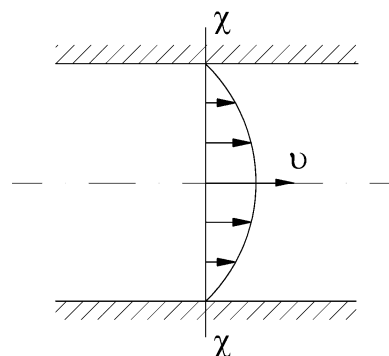


Рис. 1.3. Градиент скорости в поперечном сечении потока

Реологический коэффициент η принято называть динамической вязкостью жидкости. Кривая 2 (рис. 1.2) иллюстрирует поведение неньютоновской жидкости, где величина η зависит от скорости деформации. Зависимость 3 отвечает реологическому телу Бингама, течение которого начинается только тогда, когда нагрузка превзойдет статическое напряжение сдвига. В этом случае

$$\tau = \tau_0 + \eta \frac{dv}{dx}. \quad (1.11)$$

Исследования по течению расплавленных металлов показывают, что при температурах выше ликвидуса жидкие сплавы по реологическому состоянию близки к вязким ньютоновским жидкостям. В интервале кристаллизации, где система становится гетерофазной, сплав отвечает уже более сложной реологической модели, более близкой к зависимости 2, причем величина τ_0 увеличивается с ростом количества твердой фазы в потоке вплоть до полной потери текучести.

Величина, обратная вязкости, является мерой текучести, следовательно, чем меньше вязкость, тем больше текучесть.

Вязкость η представляет собой отношение касательного напряжения τ , действующего между слоями текущего вещества в направлении его движения, к величине градиента скорости dv/dx , перпендикулярного к потоку. Динамическая вязкость равна

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dx}. \quad (1.12)$$

Вспомогательной единицей измерения является $\text{Па}\cdot\text{с}$: $\text{Па} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Влияние внутреннего трения на скорость течения расплава лучше выражает кинематическая вязкость, учитывающая плотность расплава:

$$\nu = \eta / \rho, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (1.13)$$

Вспомогательной единицей измерения является стокс: $\text{СТ} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Вязкость зависит от удельной теплоемкости металла, от скрытой теплоты плавления и теплопередачи от металла к форме.

В значительной степени на вязкость влияют включения, присутствующие в расплаве, при этом влияет как их количество, так и их температура плавления.

При понижении температуры расплава вязкость возрастает и особенно сильно при температуре ниже температуры ликвидуса, когда сплав переходит в жидко-твердое состояние.

Динамическая вязкость металлов в 2–7 раз превышает вязкость воды при комнатной температуре, а кинематическая вязкость во многих случаях бывает меньше, чем у воды (табл. 1.3). Это позволяет рассматривать жидкие металлы как относительно маловязкие жидкости, обладающие в изотермических условиях хорошей текучестью: $\phi = 1 / \eta$.

Таблица 1.3

Вязкость жидких металлов

Материал	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta \cdot 10^3, \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$	$\nu \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$
Железо	1550	7,0	1,0
Чугун (3 % C, 2 % Si)	1330	7,4	1,1
Сталь (0,5 % C)	1500	6,0	0,9
Никель	1450	5,0	0,65
Медь	1100	3,6	0,45
Алюминий	700	2,8–3,8	1,2–1,6
Цинк	450	3,2	0,46
Свинец	350	2,6	0,25
Олово	250	1,8	0,26
Вода	20	1,05	1,05

Динамическая вязкость падает при повышении температуры металла. Так, у ртути это падение составляет около 30 % при нагреве от 0 до 100 °С. Вязкость алюминия уменьшается в 1,5 раза при нагреве от 700 до 800 °С. Температурная зависимость динамической вязкости выражается экспоненциальным законом:

$$\eta = A_{\text{exp}} Q / RT, \quad (1.14)$$

где A_{exp} – постоянная величина; R – газовая постоянная; T – термодинамическая температура, К; Q – энергия активации вязкого течения, Дж/г.

С увеличением давления уменьшается среднее расстояние между частицами и усиливается взаимосвязь между ними. В связи с этим растет сопротивление сдвигу, а, следовательно, и вязкость.

Наибольшие колебания внешнего атмосферного давления, а также металлостатический напор в ковше или в форме не могут сколько-нибудь существенно изменить величину вязкости металла. Однако в машинах для литья под давлением удельные давления достигают 3000–4000 атм. При этом вязкость металла возрастает в десятки раз.

Известно, что в сплавах энергии взаимодействия одноименных и разноименных частиц могут отличаться. Это может приводить к возникновению различных фаз, а в крайних случаях – к образованию интерметаллических соединений или к несмешиваемости компонентов.

Жидкий бинарный сплав можно рассматривать как раствор из атомов A и B . Если обозначить силы связи между одноименными и разноименными атомами как F_{AA} , F_{BB} и F_{AB} , то возможны следующие случаи:

$$F_{AA} \approx F_{BB} \approx F_{AB}, \quad (1.15)$$

$$F_{AA} < F_{AB} > F_{BB}, \quad (1.16)$$

$$F_{AA} > F_{AB} < F_{BB}, \quad (1.17)$$

$$F_{AA} > F_{AB} \geq F_{BB}. \quad (1.18)$$

Соотношение (1.15) характеризует образование идеального раствора, когда силы связи между отношениями и разноименными атомами близки. Случай (1.16) указывает на наличие мощных сил связи между разноименными атомами, то есть когда при смешении происходит выделение тепла. Соотношение (1.17) является признаком сопротивляемости компонентов смешению и обуславливает наличие химической неоднородности в расплаве. В случае (1.18) также будет химическая неоднородность, однако теплота смешения может быть и положительной и отрицательной.

На рис. 1.4 представлены основные типы диаграмм состояния бинарных сплавов, отвечающие соотношениям (1.15), (1.16), (1.17) в сопоставле-

нии с характерными для них изотермами вязкости расплавов. Для бинарных систем с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии {формула (1.18)} (рис. 1.4, а) атомы в расплаве находятся в статистическом распределении и вязкость незначительно отклоняется от правила аддитивности.

В системах с интерметаллическими соединениями {формула (1.16)} (рис. 1.4, б) действие сил притяжения между разноименными атомами вызывает увеличение вязкости расплава. На изотерме вязкости обычно имеется максимум, или изгиб {формула (1.18)}, координата которого близка к концентрационной точке, отвечающей химическому соединению. Образование химического соединения сопровождается иногда настолько значительным изменением вязкости, что это позволило М.С. Курнакову выделить системы, где подобные явления имеют место, в особый класс систем с сингулярными точками. Таким образом, существует связь между изотермой вязкости сингулярной системы и кривой ликвидуса, где также имеется сингулярная точка, отвечающая химическому соединению.

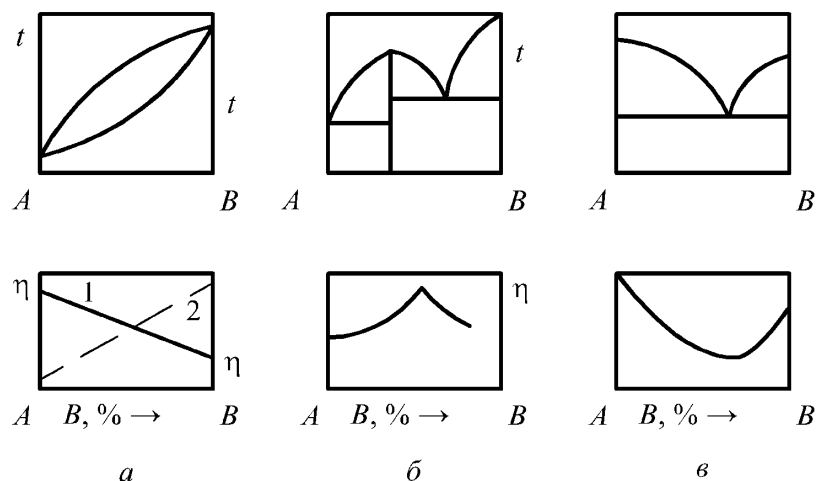


Рис. 1.4. Вид изотерм вязкости в системах: а – с неограниченной растворимостью; б – с химическим соединением; в – с эвтектикой

Несколько сложнее ведут себя эвтектические сплавы {формула (1.17)}, для которых, однако, в большинстве случаев наблюдается минимум вязкости, отвечающий эвтектической точке (рис. 1.4, в).

Таким образом, вязкость (при небольших перегревах ликвидусом) является структурно-чувствительным свойством, активно реагирующим на особенности строения жидкого сплава.

Жидкие металлы и сплавы всегда содержат большое количество взвешенных включений.

Количество, форма, состояние (жидкое или твердое) и распределение неметаллических включений влияют на вязкость сплава.

Когда в жидком металле образуются твердые включения, его вязкость существенно повышается.

Так, проведение раскисления металла в большинстве случаев приводит к образованию мелкодисперсных твердых продуктов (например, SiO_2 , Al_2O_3 в

сталих). Введение азота для уменьшения зерна в ферритную высокохромистую сталь повышает ее вязкость вследствие образования тугоплавких нитридов хрома. В чугунах текучесть может понижаться за счет твердых включений MnS , а также графитовой спели. Алюминиевым сплавам свойственно ухудшение текучести ввиду образования Al_2O_3 и т.д.

Присутствие твердых взвешенных частиц увеличивает вязкость литейного сплава и усложняет заполнение литейных форм.

Сравнивая между собой значения кинематической вязкости различных металлов, можно видеть, что величина ν связана с атомным объемом $V_{ат}$: чем больше атомный объем металла, тем меньше его вязкость (рис. 1.5). Эта зависимость приближенно характеризуется соотношением

$$\nu = K \frac{1}{V_{ат}}. \quad (1.19)$$

где $K = 4-5$.

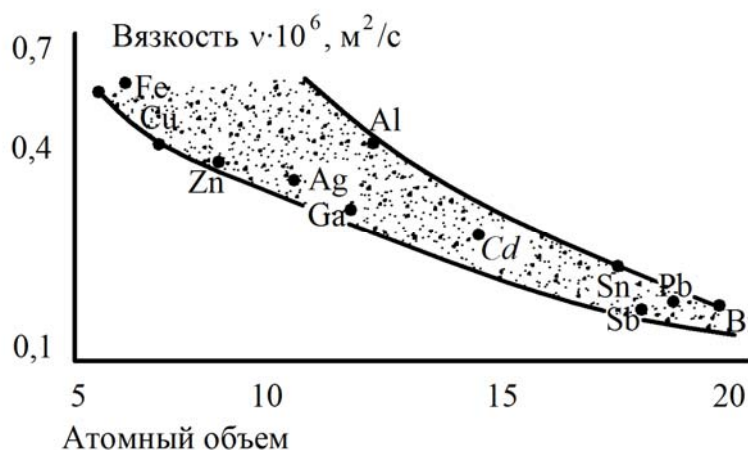


Рис. 1.5. Соотношение между вязкостью металлов и их атомным объемом



Рис. 1.6. Соотношение между вязкостью жидких металлов и стандартным значением их энтропии

Есть еще одна характеристика, проявляющая связь с величиной ν , – это энтропия, отражающая степень упорядочения атомов в системе. Кинематическая вязкость металла тем больше, чем меньше его энтропия, то есть чем слабее происходит разупрочнение структуры при нагреве ([рис. 1.6](#)).

Таким образом, два параметра могут служить средством оценки вязкости металлов: а) атомный объем как геометрический фактор; б) стандартное значение энтропии как энергетический фактор.

Сравнение характера течения расплавов в форме можно осуществить только при достижении одинакового числа Рейнольдса в обеих системах:

$$Re = \frac{V_1 D_1}{\nu_1} = \frac{V_2 D_2}{\nu_2}, \quad (1.20)$$

где D является характеристическим размером (при течении через трубку это ее диаметр D); V – скорость потока.

Если число Рейнольдса имеет большое значение (например, для серого чугуна более 7000, для литой стали более 3500), то в данной системе (в данном канале) течение становится турбулентным и количество протекающей жидкости (расплава) понижается по сравнению с приведенным уравнением для ламинарного течения в трубке.

Так как при большой вязкости движение расплава замедляется, то вязкие расплавы для заполнения формы требуют более продолжительного времени. Во время заполнения формы снижается температура расплава, ухудшается его текучесть. Очень вязкий расплав качественно не заполняет форму, что приводит к недоливу отливки.

Определение вязкости жидких металлов представляет большие трудности вследствие высокой температуры и большой реакционной способности металлических расплавов. Для измерения вязкости жидких металлов и сплавов имеют значение следующие методы: ротационный и вибрационный, затухающих крутильных колебаний и падающего шарика.

Простейшая схема ротационного метода представляет собой два соосных цилиндра, внешний из которых принудительно вращается. Вязкость определяется в зависимости от угловой скорости ω вращающегося внешнего цилиндра и крутящего момента M_k , оцениваемого по углу поворота внутреннего цилиндра по уравнению

$$\eta = \frac{M_k}{4\pi(1+C)\omega} \cdot \frac{l}{R_1^2} - \frac{l}{R_2^2}, \quad \text{Па} \cdot \text{с}. \quad (1.21)$$

где M_k – крутящий момент, Н/м; R_1, R_2 – радиусы цилиндров, м; l – длина погруженного цилиндра, м; ω – угловая скорость, рад/с; C – поправочный ко-

эффицент, учитывающий концевой эффект цилиндров (определяется опытным путем).

Можно также данный прибор проградуировать по материалу, вязкость которого известна (например, по касторовому маслу). При этом константу прибора k определяют из упрощенного уравнения

$$\eta = \frac{M_k}{\omega}. \quad (1.22)$$

Обычно приборы построены так, что внешний цилиндр вращается с постоянной скоростью $n = 0,5\text{--}50$ об/мин и измеряется крутящим моментом M_k , обусловленным трением расплава о внутренний цилиндр.

Вибрационный метод основан на определении изменений параметров вынужденных колебаний плоского тела при погружении его в вязкую среду. Метод позволяет создавать приборы для непрерывного и автоматического измерения вязкости жидкостей при высоких температурах с погрешностью до долей процента.

Вязкость рассчитывают по уравнению

$$\sqrt{\eta\rho} = \frac{C_1}{A} + C_2, \quad (1.23)$$

где A – амплитуда колебаний; ρ – плотность жидкости, кг/м^3 ; C_1 , C_2 – постоянные вискозиметра, определяемые по измерениям амплитуды колебания в жидкостях с известной вязкостью.

В практике измерения вязкости жидких металлов и шлаков наибольшее распространение получили электровибрационные вискозиметры.

Метод затухающих крутильных колебаний основан на регистрации затухания крутильных колебаний системы, сопряженной с исследуемой жидкостью. Он относится к весьма чувствительным методам, позволяющим с достаточной точностью измерять вязкости расплавленных металлов.

Основной величиной, получаемой в ходе эксперимента, является логарифмический декремент затухания δ :

$$\delta = \frac{\ln A_0 - \ln A_n}{n}, \quad (1.24)$$

где A_0 , A_n – амплитуда первого и n -го колебаний; n – число колебаний.

Одним из возможных уравнений для расчета динамической вязкости по величине декремента затухания является

$$\delta - \delta_0 = k\sqrt{\eta\rho}, \quad (1.25)$$

где δ – логарифмический декремент затухания системы с металлом; δ_0 – то же, но без металла; k – постоянная прибора, определяемая по металлам с известной вязкостью; ρ – плотность металла, кг/м³.

Метод падающего шарика не нашел широкого применения при измерении вязкости металлургических расплавов из-за трудности практической его реализации и больших ошибок измерений.

Диффузия в металлических расплавах

Диффузия – это процесс самопроизвольного выравнивания концентрации веществ по всему объему системы.

Различают внешнюю диффузию, когда массоперенос идет в газовой фазе, и внутреннюю, при которой перемещение идет через слой твердой фазы, образовавшейся в результате реакции.

Движущей силой диффузии является градиент концентрации dc/dx , то есть изменение концентрации диффундирующего вещества в соседних точках пространства; dc/dx – скалярная величина в направлении диффузии.

Явление диффузии описывается законами Фика.

Первый закон Фика гласит, что скорость диффузии V_D представляет собой массу вещества dm , продиффундировавшего через поверхность S за время $d\tau$:

$$V_D = \frac{dm}{S d\tau} = -D \frac{dc}{dx}. \quad (1.26)$$

где D – коэффициент диффузии, зависящий от природы диффундирующего вещества и температуры, см²/с.

Отсюда следует, что при известной скорости V_D можно найти количество вещества, переносимого диффузией:

$$dm = V_D \cdot S \cdot d\tau = -D \frac{dc}{dx} S \cdot d\tau. \quad (1.27)$$

Следовательно, скорость внешней диффузии зависит от градиента концентрации и температуры.

Перемешивание, или турбулизация, ускоряют диффузионные процессы.

От коэффициента диффузии, который корректируется в зависимости от среды, можно проследить влияние температуры, например, для газов:

$$D = K \cdot T^n, \quad (1.28)$$

где K – коэффициент пропорциональности; T – абсолютная температура; n – температура для газов 0,12–0,2.

При рассмотрении внутренней диффузии вместо D вводится D_3 – эффективный коэффициент диффузии,

$$D_3 = \beta \cdot D, \quad (1.29)$$

где β – показатель пористости, определяемый как отношение суммарного объема пор к общему объему тела,

$$\beta = V_{\text{пор}} / V_{\text{тела}}. \quad (1.30)$$

Следовательно, скорость внутренней диффузии зависит не только от градиента концентрации и температуры, но и от пористости твердого тела.

Очевидно, что по мере развития процесса и утолщения слоя, через который идет массоперенос, скорость диффузии снижается.

Различные металлы, растворенные в одной основе, имеют различные коэффициенты диффузии, но для большинства металлов они расположены в пределах $(1-5) \cdot 10^{-5}$ см²/с, если температура расплава не превышает на 20–30 °С температуру плавления.

Скорость диффузии зависит от типа соединения элемента с основной сплава в твердом состоянии. Коэффициенты диффузии компонентов, образующих с основной сплава растворы замещения, составляют около 10^{-8} см²/с, а компонентов, дающих растворы внедрения, – 10^{-5} см²/с и ниже.

Например, если в жидком железе никель и хром имеют коэффициент диффузии около $5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, то у азота и углерода коэффициент составляет около $5 \cdot 10^{-4}$ см²/с, а у водорода он имеет величину около 10^{-3} см²/с. Это объясняется малыми размерами атомов этих элементов.

С повышением температуры жидкого сплава коэффициент диффузии возрастает приблизительно вдвое при перегреве на каждые 20–30 °С, что выражается зависимостью

$$D = D_0 \exp(-Q / RT), \quad (1.31)$$

где D_0 – постоянная величина; Q – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура.

Расстояние, на которое смещается слой с заданной концентрацией X за время τ можно определить из параболического закона диффузии:

$$X = \sqrt{2D\tau}. \quad (1.32)$$

Например, глубина взаимной диффузии металлов за 1 ч составит

$$X = \sqrt{2 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 3600} = 0,6 \text{ см.}$$

Таким образом, несмотря на то что в жидких металлах коэффициент диффузии примерно в 1000 раз больше, чем в твердых, нельзя добиться усреднения химического состава сплава при плавке только за счет диффузионного массопереноса.

Кроме диффузионного, массопереносу в жидких сплавах способствует конвективное перемещение слоев в процессе плавки, когда скорость движения отдельных слоев расплава может достигать 1 м/с, однако и свободной конвекции недостаточно для выравнивания состава сплава.

Поэтому при плавке всегда прибегают к механическому или электромагнитному перемешиванию сплава.

Давление пара металлов

Как и все вещества, металлы обладают конечным значением давления собственного пара, хотя весьма незначительным. С этим свойством приходится считаться при приготовлении сплавов из компонентов с очень различными давлениями пара и особенно при плавке в вакууме.

Давление пара металлов p определяется температурой и приблизительно выражается уравнением $\lg p = A / T + B$. Повышение температуры вызывает непрерывное возрастание давления пара металла. При плавлении не наблюдается скачка на кривой $p = f(T)$, меняется лишь ее наклон.

Давление пара сплава складывается из суммы парциальных давлений компонентов и примесей, входящих в состав сплава. Если сплав рассматривать как совершенный раствор, то парциальное давление пара какого-либо компонента или примеси p_x определяется законом Рауля:

$$p_x = p_x^0 \cdot N_x,$$

где p_x^0 – давление пара чистого компонента; N_x – его атомная доля в сплаве.

При отклонении поведения жидкого сплава от закона Рауля в форму вводится коэффициент активности γ_x , который может быть меньше или больше единицы. Для совершенных растворов $\gamma = 1$.

В [табл. 1.4](#) приведены данные о давлении паров некоторых металлов при температуре плавления, а также температуры плавления и кипения. Как известно, температурой кипения является температура, при которой давление пара вещества достигает величины 0,101 МПа = 1 атм = 760 мм рт.ст.

Таблица 1.4

Свойства металлов

Металлы	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Давление пара при температуре плавления, Па (мм рт. ст.)
Hg	-39	357	10^{-4} (10^{-6})
Sn	232	2600	10^{-21} (10^{-23})
Pb	327	1900	10^{-6} (10^{-8})
Zn	419	905	13,3 (10^{-1})
Mg	650	1100	520 (4)
Al	660	2500	10^{-6} (10^{-8})
Ca	850	1500	270 (2)
Cu	1083	2500	0,13 (10^{-3})
Mn	1240	2100	133(1)
Si	1430	3200	0,13 (10^{-3})
Ni	1456	2900	1,3 (10^{-2})
Fe	1539	2900	1,3 (10^{-3})
Ti	1670	3100	1,3 (10^{-2})
Zn	1860	4300	10^{-3} (10^{-5})
Cr	1880	2600	1020 (8)
Mo	2620	4600	1,3 (10^{-2})
W	3400	5500	1,3 (10^{-2})

Из [табл. 1.4](#) следует, что температура кипения металла никак не связана с его температурой плавления. Легкоплавкое олово кипит при 2600 °C, а более тугоплавкий цинк имеет температуру кипения всего 905 °C. Точно также, как марганец, плавящийся при 1240 °C, обладает температурой кипения в 2100 °C, а медь с точкой плавления 1083 °C кипит при 2500 °C.

Для оценки поведения металла при плавке большее значение, чем температура кипения, имеет величина давления пара при температуре плавления, так как именно это свойство предопределяет, например, величину потерь за счет испарения ([табл. 1.4](#)). Металлами, у которых давление пара при температуре плавления составляет 13,3 Па (0,1 мм рт. ст.) и более, являются цинк, магний, кальций, марганец, хром. Их называют легколетучими.

Величина давления пара приобретает решающее значение в условиях, когда плавка ведется в вакууме при остаточном давлении газов над расплавом менее 0,13–0,013 Па (10^{-3} – 10^{-4} мм рт. ст.). В этих условиях меняется характер движения частиц в газовой фазе. При больших давлениях частицы в этой фазе имеют очень малую величину свободного пробега, расстояния между двумя последовательными столкновениями не превышают долей миллиметра и скорость испарения невелика, поскольку значительная доля вырвавшихся из жидкости частиц из-за частых столкновений возвращается обратно.

При давлении над расплавом менее 0,13 Па уходящие из жидкости частицы свободно перемещаются в пространстве, заполненном разреженным газом, двигаясь по прямым траекториям вплоть до стенки печи. Поэтому испарение указанных легколетучих металлов в вакууме делается столь интенсивным, что плавка становится невозможной.

В вакууме процесс испарения может быть описан формулой Ленгмюра, выведенной на основе закона молекулярно-кинетической теории газов:

$$M = P_a^0 S \tau \sqrt{A/2\pi RT}, \quad (1.33)$$

где M – масса испарившегося металла, г/моль, за время τ с площади S при температуре расплава T °С; R – газовая постоянная; P_a^0 – давление пара металла при температуре T ; A – атомная масса металла.

В большинстве случаев пары металлов, подобно инертным газам, одноатомны, именно поэтому одноатомную массу обозначают A . Некоторые элементы при испарении образуют двух-, трех-, четырехатомные комплексы. Тогда у A подставляют соответствующий коэффициент, больший единицы.

В том случае, когда рассматривается испарение металла в вакууме из жидкой ванны, представляющей собою раствор, в котором атомная доля данного металла составляет N_A , формула Ленгмюра приобретает следующий вид:

$$\frac{dm}{d\tau} = \gamma_A P_a^0 N_A S \sqrt{A/2\pi RT}. \quad (1.34)$$

Поскольку испарение данного металла A идет из раствора, то учитывается парциальное давление пара этого металла, равное произведению давления пара чистого металла P_a^0 на его атомную долю в сплаве N_A и на коэффициент активности γ_A . Кроме того, в формулу входит уже не просто масса испарившегося металла, а скорость испарения, выраженная как $dm/d\tau$.

Это объясняется тем, что основа сплава и рассматриваемый металл обладают разными атомными массами и разными давлениями пара. Поэтому они будут испаряться по-разному и содержание рассматриваемого металла в расплаве начнет сразу изменяться. Только в самый первый момент процесса испарения величина N_A известна точно – это концентрация металла в исходном сплаве.

Электрическое сопротивление жидких металлов

Способность металлов пропускать электрический ток характеризуется *удельной электропроводностью*. Однако удобнее пользоваться обратной характеристикой – удельным электрическим сопротивлением, которое принято обозначать греческой буквой ρ . Единицей удельного электросопротивления в системе СИ является 1 Ом·м. В физике обычно пользуются единицей 1 мкОм·см, а в технике – 1 Ом·мм²/м. Нетрудно показать соотношение 1 мкОм·см = 1·10⁻⁸ Ом·м, а 1 Ом·мм²/м = 1·10⁻⁶ Ом·м = 1·10² мкОм·см.

Известно, что электросопротивление твердых металлов возрастает с ростом температуры ([табл. 1.5](#)). К моменту достижения температуры плавления

ния электросопротивление большинства металлов увеличивается в 2–10 раз по сравнению со значениями при комнатной температуре. Увеличение электросопротивления отражает те затруднения, которые испытывают электроны при движении в кристаллической решетке из-за возрастающей амплитуды тепловых колебаний атомов, находящихся в узлах решетки. Плавление металла, связанное с разрушением кристаллической решетки, сопровождается существенным увеличением электросопротивления металлов примерно в 1,2–2,2 раза.

Металлы, у которых между атомами в решетке действуют ковалентные связи, при плавлении показывают снижение электросопротивления. Это снижение сравнительно невелико у сурьмы и висмута (в 1,5–3,5 раза), так как у них в решетке довольно сильно выражена металлическая связь. У германия и кремния, решетка которых целиком удерживается ковалентными силами, это снижение очень значительно (в 15–30 раз).

Падение электросопротивления у этих элементов объясняется появлением свободных электронов, способных создавать электрический ток. Повышение температуры вызывает у всех жидких металлов возрастание электросопротивления.

Таблица 1.5

Удельное электрическое сопротивление металлов

Металлы	Электросопротивление твердого металла при комнатной температуре, мкОм·см	Электросопротивление твердого металла при температуре плавления, мкОм·см	Электросопротивление жидкого металла при температуре плавления, мкОм·см
Sn	11	23	48
Bi	109	500	130
Hb	19	49	95
Zn	6.1	17	37
Sb	39	183	113
Mg	4	15	27
Al	2,6	11	24
Ge	10*	1000	70
Ag	1,6	8	17
Cu	1,7	10	21
Si	10 ³ –10 ⁶	2400	80
Ni	8	65	85
Fe	10	130	140

Электросопротивление жидких сплавов зависит от их состава. Имеются случаи, когда сопротивление жидких сплавов изменяется в пределах, определяемых значениями этого свойства у чистых компонентов. Часто, особенно если в твердом состоянии в сплавах образуются промежуточные фазы, на изотермах электросопротивления отмечаются экстремумы. Для технических расчетов электросопротивление жидких сплавов при небольшом содержании

легирующих компонентов можно принимать равным электросопротивлению основы сплава.

В твердых и зачастую в жидких металлах между электропроводностью и теплопроводностью наблюдается прямая пропорциональность.

Тепловые свойства жидких металлов

Теплота плавления q некоторых металлов указана в [табл. 1.6](#). Если сравнивать теплоту плавления различных металлов, выраженную в Дж/г, то бросается в глаза очень большая разница в величинах.

У легкоплавких металлов – олова, висмута, цинка – теплота плавления составляет несколько десятков джоулей на 1 г; у меди, никеля, железа она измеряется величиной в 200–300 Дж/г; у магния и алюминия теплота плавления приближается к 400 Дж/г. Очень большие теплоты плавления имеют кремний и бериллий – 1800 и 1590 Дж/г, что в 20–30 раз больше, чем у олова и висмута. Однако если учесть, что теплота плавления отражает энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки, в узлах которой находятся атомы (у металлов – ионы), то более правильно теплоту плавления относить не к единице массы, а к одинаковому числу атомов. Иначе говоря, надо сравнивать атомные теплоты плавления, приходящиеся на один моль металла.

Таблица 1.6

Теплота плавления металлов

Металлы	Атомная масса	Температура плавления, °С	Температура плавления, Дж/г	Атомная теплота плавления, кДж/моль
Sn	119	232	59	7,0
Bi	209	271	42	8,8
Hb	207	327	22	4,3
Zn	65	419	105	6,8
Mg	24	650	376	9,0
Al	27	660	398	10,7
Ge	73	936	482	35,0
Cu	64	1083	201	12,8
Be	9	1285	1590	14,3
Si	28	1430	1800	50,5
Ni	59	1456	297	17,5
Fe	56	1539	247	13,9

Эта энергия необходима для разрушения такого объема кристаллической решетки, в узлах которого находится совершенно одинаковое число атомов – $6,03 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро). Переход к атомной теплоте плавления,

выраженной в кДж/моль (см. последнюю строку [табл. 1.6](#)), дает возможность увидеть, что у типичных металлов, обладающих четко выраженной металлической связью в кристаллической решетке, атомная теплота плавления составляет 4–18 кДж. Бериллий теперь не выпадает из общего ряда металлов, так как у него атомная теплота плавления равна 14,3 кДж. Как видно, наблюдается заметное возрастание этой характеристики от 4,3–6,8 кДж у свинца и цинка до 13,9–17,5 кДж у железа и никеля. Это объясняется тем, что температура плавления также отражает энергию межатомных связей кристаллической решетки.

По атомной теплоте плавления из ряда металлов выпадают олово и висмут и особенно германий и кремний. Германий и кремний имеют так называемую алмазную кристаллическую решетку с очень прочными ковалентными связями между атомами. Именно поэтому у них очень большая атомная теплота плавления, превосходящая теплоту плавления металлов в 3–4 раза. Олово и висмут обладают нехарактерными для металлов рыхлыми кристаллическими структурами, в которых имеется значительная доля ковалентных связей, что и отражается в повышенных величинах атомной теплоты плавления – 7,0–8,8 вместо ожидаемых 4 кДж.

Теплоемкость жидких металлов указана в [табл. 1.7](#), где приведены значения теплоемкости вблизи точки кристаллизации. По сравнению с теплоемкостью твердого металла при точке плавления эти значения примерно в 1,1–2,5 раза больше. Какой-либо закономерности не усматривается при сравнении теплоемкости, выраженной через Дж/г. Переход к атомной теплоемкости позволяет сказать, что у жидких металлов она составляет 29–40 Дж/(моль·К) и явно возрастает с увеличением температуры плавления металлов. Причины этого те же, что и в случае атомной теплоты плавления.

Таблица 1.7

Теплоемкость жидких металлов вблизи точки кристаллизации

Свойства	Металлы						
	Sn	Pb	Zn	Al	Cu	Ni	Fe
Теплоемкость, Дж/(г·К)	0,25	0,14	0,42	1,09	0,51	0,63	0,71
Атомная теплоемкость, Дж/(моль·К)	29,8	29,0	27,2	29,4	32,6	37,2	39,8

Теплоемкость жидких металлов, как и твердых, возрастает с перегревом. Эту зависимость выражают уравнением второй степени.

Теплопроводность λ жидких металлов изучена недостаточно ([табл. 1.8](#)), и составляет примерно 0,4–0,6 от теплопроводности твердых металлов вблизи точки плавления.

Таблица 1.8

Теплопроводность металлов в жидком и твердом состояниях
вблизи точки плавления

Свойство	Металлы				
	Sn	Zn	Al	Cu	Fe
$\lambda_{\text{ж}}, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	59	96	185	300	29
$\lambda_{\text{тв}}, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	35	60	90	–	17
$\lambda_{\text{ж}}/\lambda_{\text{тв}}$	0,59	0,63	0,49	–	0,62

Теплообмен в жидких металлах осуществляется не только теплопроводностью, но и за счет свободной конвекции, которая определяется зависимостью плотности жидкого металла от температуры, вязкостью металла, его теплопроводностью и земным ускорением. Теплообмен в этом случае характеризуется коэффициентом теплоотдачи $\alpha \{ \text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К}) \}$ от жидкого металла с t_c к стенке с t_n ([рис. 1.7](#)). Вблизи стенки температура снижается от t_c к t_n . Величина $t_c - t_n = \Delta t$ называется температурным напором, который и определяет теплообмен. Зависимость между α и Δt является *критерием Нуссельта*:

$$Nu = C \cdot Gr_m^n \cdot Pr_m^{0,4}, \quad (1.35)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; λ – теплопроводность жидкого металла; l – линейный размер стенки в вертикальном направлении (см. [рис. 1.3](#)); C – постоянный множитель, величина которого выбирается по справочнику в зависимости от величины *критерия Грасгофа* Cr :

$$Cr = \frac{gl^3}{\nu^2} \beta_{\text{ж}} \Delta t, \quad (1.36)$$

где g – земное ускорение; l – характерный линейный размер стенки (ее высота); ν – кинематическая вязкость жидкого металла; $\beta_{\text{ж}}$ – объемный коэффициент теплового расширения жидкого металла.

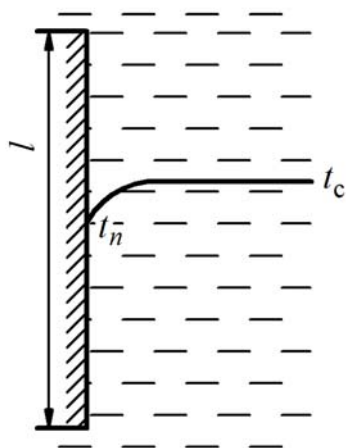


Рис. 1.7. Распределение температуры в жидком металле около холодной вертикальной стенки в условиях свободной конвекции

Показатель степени n составляет 0,25–0,33, выбирается по справочникам в зависимости от величины C и Gr и выражается формулой

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \nu \frac{cd}{\lambda}, \quad (1.37)$$

где Pr – критерий Прандтля; ν – кинематическая вязкость жидкого металла; a – его температуропроводность; c – теплоемкость; d – плотность; λ – теплопроводность.

Индекс m у критериев Gr и Pr означает, что свойства, входящие в эти критерии и зависящие от температуры, выбираются при средней температуре $t = (t_c + t_n)/2$.

При использовании критериальных зависимостей надо тщательно соблюдать правила размерностей, чтобы каждый критерий был действительно безразмерной величиной.

Теплота образования жидких сплавов измеряется той энергией, которая поглощается или выделяется при взаимном растворении двух или более жидких металлов, взятых при одинаковой температуре. В термодинамике принято считать положительной энергию, поглощенную системой, и приписывать ей знак «+». Энергия, выделившаяся из системы, считается отрицательной и обозначается знаком «–». Этот же подход будет соблюдаться и в данном случае. Количество энергии, поглощенное или выделенное при образовании сплавов, относят к 1 молю сплава и называют его интегральной молярной теплотой смешения или образования.

В двухкомпонентных сплавах указанная величина ΔH обычно меняется по кривой с экстремумом, проходящей, естественно, через нуль у чистых компонентов (рис. 1.8). Эта кривая близка к параболе. Максимум или минимум кривой приходится на сплавы приблизительно эквиатомного состава, то есть при атомной доле каждого из компонентов около 0,5 или 50 % атм. Эта наибольшая по абсолютному значению теплота образования $\Delta H_{\max}$. В табл. 1.9

приведены величины $\Delta H_{\max}$ для некоторых систем с указанием температуры и состава сплава, на который приходится эта величина.

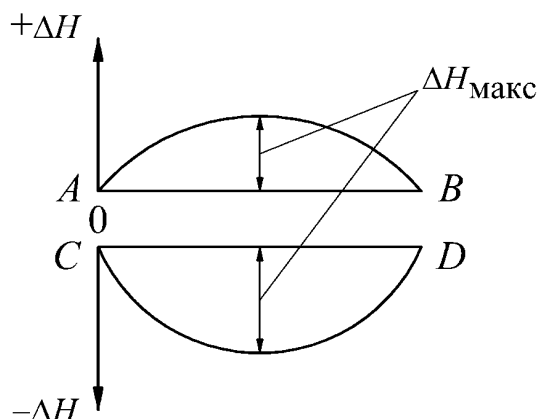


Рис. 1.8. Теплота образования ΔH сплавов системы $A-B$ и $C-D$

Таблица 1.9

Теплота образования двойных жидких сплавов

Система $A-B$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\max}$, кДж/моль	Состав сплава, (атомная доля B)
Au-Cu	1150	0	0,5
Bi-Sb	800	+1,3	0,5
Ag-Cu	1200	+3,8	0,5
Bi-Sn	350	+2,1	0,5
Pb-Sn	500	+1,3	0,5
Al-Zn	800	+0,8	0,56
Ag-Li	1000	-8,4	0,5
Mg-Sn	800	-14,4	0,38
Al-Cu	1150	-18,5	0,65
Fe-Si	1600	-37,6	0,5
Al-Y	1600	-50,0	0,45
Ni-Si	1600	-58,5	0,40
Y-Si	1600	-79,9	0,53

Теплота образования жидких сплавов может иметь в различных системах положительные и отрицательные значения, при этом в последнем случае $\Delta H_{\max}$ может достигать очень больших величин, сравнимых и даже превосходящих теплоту плавления металлов (сравни с данными [табл. 1.6](#)).

Несмотря на большую пестроту данных [табл. 1.9](#), можно делать определенные выводы. Теплота образования сплавов близка к нулю или имеет небольшую величину в том случае, если в системе наблюдаются непрерывные твердые растворы от A до B .

Примером таких систем могут служить Au-Cu, Bi-Sb. Если же в системе при переходе в твердое состояние образуются два ограниченных твердых раствора с простым эвтектическим превращением, то $\Delta H_{\max}$ имеет положительный

знак, а абсолютное значение может достигать до нескольких кДж/моль. К подобным системам относятся Ag–Cu, Bi–Sn, Pb–Sn. Наконец, если в системе в твердом состоянии имеются промежуточные фазы, то теплота образования жидких сплавов всегда отрицательна и может быть очень большой (Ag–Li и все расположенные ниже ее). Рекордной в этом отношении является система Y–Si, где $\Delta H_{\max}$ достигает величины почти 80 кДж/моль, что существенно больше атомной t плавления самого энергоемкого элемента при плавке кремния.

Необходимо напомнить еще раз, что отрицательный знак теплоты образования свидетельствует о выделении тепла при сплавлении. Так, например, при введении в жидкую медь твердого алюминия или в жидкие никель или железо твердого кремния не наблюдается захлаживания расплава от затрат тепла на нагрев и расплавление вводимой добавки. Наоборот, отмечается значительный, более чем на 100 градусов, подъем температуры из-за того, что теплота образования сплава превышает теплоту нагрева и плавления кремния. Явление подобного саморазогрева приходится учитывать во время приготовления сплавов подобного типа.

Поверхностное натяжение и смачиваемость

Отдельные атомы внутри жидкости связаны между собой взаимно уравновешенными силами, поэтому жидкость находится в покое. Равновесие атомарных сил, однако, нарушено на поверхности, где жидкость контактирует с другой средой, например со стенкой формы, воздухом и т.п. Здесь атомы металла имеют меньше соседей, чем внутри расплава. Вследствие этого силы притяжения на поверхности расплава не уравновешиваются, а возникают силы, направленные вовнутрь расплава перпендикулярно к его поверхности и называются поверхностным натяжением. В результате, на внутренние слои расплава, лежащие непосредственно под его поверхностью, действует давление, которое снижается пропорционально восьмой степени расстояния от поверхности.

Поверхностное натяжение σ_{π} соответствует силе, которую необходимо приложить, чтобы увеличить периметр поверхности расплава на единицу длины или работе, которую необходимо произвести для увеличения поверхности жидкости на единицу площади:

$$\sigma_{\pi} = \frac{dF}{dl}, \text{ или } \sigma_{\pi} = \frac{dA}{dS}. \quad (1.38)$$

Термодинамика рассматривает поверхностное натяжение как меру изменения свободной энергии системы при изменении ее поверхности:

$$dZ = \sigma dS. \quad (1.39)$$

Отсюда видно, что самопроизвольными могут быть только те процессы, которые сопровождаются уменьшением поверхности раздела фаз, поскольку только в этом случае $dS < 0$ и $dZ < 0$ (рис. 1.9).

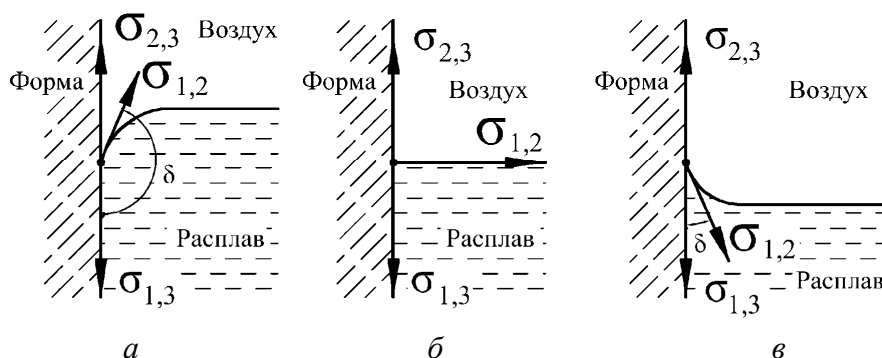


Рис. 1.9. Действие поверхностного натяжения на границе контакта двух сред: *а* – расплав не смачивает форму; *б* – расплав индифферентен к форме; *в* – расплав смачивает форму

Если силы, связывающие атомы, больше сил взаимодействия между ними и другой средой, например стенкой формы, то вследствие неуравновешенности сил поверхность жидкого металла приобретает выпуклую форму (рис. 1.9, *а*). Напряжение, возникающее на границе контакта между формой и расплавом, при этом уравнивается некоторым превышением уровня металла над местом контакта. Форма оказывает противодействие контакту металла с ней, то есть она является металлофобной – несмачиваемой.

Применим следующие обозначения: 1 – расплав, 2 – воздух и 3 – форма. Теоретически на границе раздела этих трех сред вследствие описанного эффекта действуют силы поверхностного натяжения. Между расплавом и воздухом поверхностное натяжение составит $\sigma_{1,2}$ между расплавом и формой – $\sigma_{1,3}$ и между воздухом и формой – $\sigma_{2,3}$. В данном случае $\sigma_{1,3} > \sigma_{2,3}$. В соответствии со схемой (рис. 1.9, *а*) можно записать, что

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{2,3} + \sigma_{1,2} \cos \delta = \sigma_{2,3} - \sigma_{1,2} \cos(180^\circ - \delta), \quad (1.40)$$

$$\cos \delta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{1,2}}, \quad (1.41)$$

где δ – краевой угол смачивания.

Несмачиваемость формы играет положительную роль, в частности, препятствует проникновению расплава в поры поверхности формы и образованию механического пригара на отливках.

Если поверхностное натяжение на границе между расплавом и формой и между воздухом и формой одинаково, то есть $\sigma_{1,3} = \sigma_{2,3}$ (рис. 1.9, *б*), то форма индифферентна по отношению к металлу. В этом случае на границе

контакта металла с формой не происходит ни подъема, ни опускания уровня расплава. В уравнении (1.40) пропадает второй член, так как $\delta = 90^\circ$, то $\cos \delta = 0$. Тогда остается:

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{2,3}. \quad (1.42)$$

Третий возможный вариант: $\sigma_{1,3} < \sigma_{2,3}$. Здесь справедливо равенство $\sigma_{2,3} = \sigma_{1,2} \cos \delta$, или

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{2,3} - \sigma_{1,2} \cos \delta, \quad (1.43)$$

$$\cos \delta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}}. \quad (1.44)$$

В этом случае уровень металла на границе контакта с формой повышается, металл поднимается на стенку формы, то есть она является смачиваемой (металлофильной). Смачивание формы способствует проникновению металла в поры ее поверхности, образованию пригара на отливках, а также более полному заполнению тонких сечений отливок и получению более точного отпечатка полости металлом.

Смачиваемость или несмачиваемость формы зависит от химического сродства металла и формы. Например, форма из смеси на основе кварцевого песка для сплавов железа является несмачиваемой. Однако из-за быстрого окисления поверхности расплава стали и чугуна на их поверхности образуется пленка из оксидов железа, которая является причиной повышения смачиваемости. Если в стали и чугуне содержится алюминий, то на их расплаве образуется пленка оксида алюминия, поверхностное натяжение повышается и форма плохо смачивается металлом.

Величина поверхностного натяжения расплава и краевого угол смачивания определяют работу адгезии W_A жидкости к твердой поверхности:

$$W_A = \sigma_{1,2}(1 + \cos \delta). \quad (1.45)$$

Работа адгезии, характеризующая сцепление жидкости с твердой фазой, например металлического расплава со стенкой литейной формы, в значительной степени определяет чистоту поверхности отливки.

Высокое поверхностное натяжение значительно облегчает разливку металлов. Оно препятствует вспениванию, затрудняет нежелательное разделение струи металла и препятствует проникновению металла в стенку песчаной формы. В то же время поверхностное натяжение препятствует затеканию металла в острые углы и кромки и делает их закругленными. Поверхностное натяжение является показателем состояния расплава и изменяется в зависимо-

сти от состава, температуры и степени засоренности его неметаллическими включениями. Металлы с высокой температурой плавления обладают, как правило, более высоким поверхностным натяжением, чем легкоплавкие металлы. Поверхностное натяжение при литье достигает еще более высоких значений вследствие неизбежного окисления металлов.

Значения поверхностного натяжения некоторых сплавов и металлов приведены в [табл. 1.10](#). Разработаны различные методы измерения формы капли в зависимости от свойств подложки.

Таблица 1.10

Поверхностное натяжение некоторых металлов и сплавов

Металл	Температура, при которой произведено измерение, °С	Поверхностное натяжение, Н/м·10 ⁻³
Олово	232	526
Алюминий	—	300
Медь	1181	1103
Сталь 0,3 % С	1520	1500
Серый чугун 3,9 % С	1300	1150
Ковкий чугун 3,1 % С	1420	1500
Вода	20	81 (для сравнения)

Метод измерения формы капли (статический) основан на том факте, что конечная форма капли расплава является результатом действия сил гравитации и поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение стремится придать капле шарообразную форму, в то время как гравитационные силы каплю сплющивают. Установившаяся форма капли соответствует равновесию между этими двумя силами.

Метод лежащей капли – наиболее распространенный метод определения смачиваемости ([рис. 1.10](#)). Уравнение равновесия поверхности капли (равенство давлений) имеет вид

$$\Delta p = \sigma(1/R_1 + 1/R_2) = (\rho_1 - \rho_2)gx + 2\sigma/R_0, \quad (1.46)$$

где R_1, R_2 – главные радиусы кривизны поверхности капли; R_0 – радиус кривизны в вершине капли; ρ_2 – плотность среды; ρ_1 – плотность капли; x – координата точки по вертикали (h); g – 981 см/с².

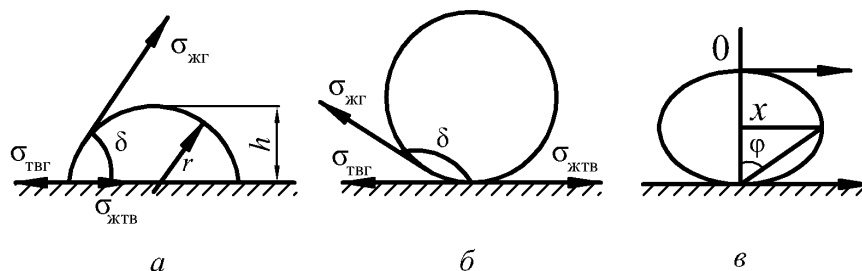


Рис. 1.10. Смачивание твердого тела жидкостью в среде газа: а – смачивание; б – несмачивание; в – параметры для расчета формы капли

Расчет состоит в графическом (приближенном) обсчете параметров капли. Необходимо определить зависимость x от размеров капли и другие параметры, а это сложно. Поэтому строят ряд кривых для капель разной величины и определяют зависимость $K = \Delta d / \sigma$ при $\Delta d = (\rho_1 - \rho_2)g$. За начало принимают произвольное значение K и находят соотношение h и L . Затем соотношения h и L определяют для новых значений K и т.д. Получив закономерность h и L в зависимости от K , можно решить обратную задачу – найти значения поверхностного натяжения.

Главный источник ошибок в расчетах – несимметричность капли, так как чем меньше капля, тем она симметричнее, но тем меньше и точность замера.

Башфорт и Адамс предложили формулу расчета смачиваемости по величине угла $\sin\varphi$:

$$\sigma(1/R_1 + \sin\varphi/x) = 2\sigma/\varphi + g(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})Z, \quad (1.47)$$

где φ – радиус в вершине капли; x – горизонтальная координата поверхности; Z – вертикальная координата поверхности; φ – угол между осью вращения в точке контакта капли с твердой фазой и радиусом кривизны ([рис. 1.10, в](#)).

Практически эксперимент выполняется на установке. Физическая оптическая скамья с усовершенствованиями по замеру t^0 , созданию атмосферы и т.д. и называется методом лежащей капли.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте теорию жидкого состояния металлов. Расскажите дальний и ближний порядок в расположении атомов в жидком металле.
2. Расскажите о классификации методов определения плотности.
3. Приведите уравнение Рейнольдса для различных систем.
4. Расскажите о диффузии, возникшей в жидких сплавах. Сформулируйте первый закон Фика.
5. Расскажите о вязкости жидких расплавов, зависимость ее от температуры и состава сплава.
6. Приведите свойства жидких металлов и сплавов: поверхностное натяжение, вязкость.
7. Сформулируйте строение жидких металлов по теории Я.И. Френкеля и современные модели жидких металлов и сплавов.
8. Какова зависимость давления пара металла от температуры плавления?
9. Перечислите тепловые свойства жидких металлов.
10. Дайте краткую характеристику методов измерения формы капли.

Лекция 2

Выбор оптимального состава шихты и ее расчет

План лекции

1. Состав и свойства шихтовых материалов.
2. Расчет шихты, составление материального и теплового баланса.

Состав и свойства шихтовых материалов

Классификация и общая характеристика материалов. В качестве основы металлических шихтовых материалов используются первичные и вторичные черные и цветные металлы и лигатуры.

Первичные металлы являются продукцией металлургической промышленности, получаемой из рудных материалов и поставляемой, как правило, в чушках.

Вторичные металлы представляют собой лом и отходы металлов и сплавов, а также сплавы цветных металлов, выплавленные из лома и отходов. Вторичные черные металлы в виде лома широко используют при плавке стали и чугуна. Вторичные цветные металлы переплавляют на специализированных заводах «Вторцветмет», продукцией которых служат сплавы в чушках. Иногда лом и отходы используются непосредственно на машиностроительных предприятиях, на которых имеется необходимое шихтоподготовительное и металлургическое оборудование, причем использование отходов дает значительный экономический эффект.

Сплавы в чушках – это практически готовые литейные сплавы. В виде готовых сплавов в чушках поставляют следующие сплавы: алюминиевые литейные; сплавы магниевые; сплавы цинковые для литья под давлением; сплавы цинковые антифрикционные; бронзы для художественного литья, безоловянные литейные и оловянные; латуни литейные.

Чушковые чугуны. Эти чугуны разделяют на литейные, пердедельные и природнолегированные. Литейные чугуны выпускают обычные (маркировка Л) и рафинированные магнием (ЛР). Их делят по содержанию кремния на марки Л1 (3,2–3,6 % Si) – Л6 (1,2–1,6 % Si); по содержанию марганца на группы I–IV (I – до 0,3 % Mn; IV – св. 0,9 до 1,5 % Mn); по содержанию фосфора на классы А, Б, В, Г, Д (А – до 0,08 % P; Б – до 0,12 % P; В – до 0,3 % P; Г – до 0,7 % P; Д – до 0,12 % P) и по содержанию серы на категории 1–4 (1 – до 0,02 % S; 4 – до 0,05 % S).

Передельный чугун выпускают десяти марок: для сталеплавильного производства П1 и П2, для литейного производства ПЛ1 и ПЛ2, фосфористый ПФ1, ПФ2, ПФ3 и высококачественный ПВК1, ПВК2 и ПВК3.

Марка, как и для литейного чугуна, определяется содержанием кремния, которого в передельном чугуне значительно меньше, чем в литейном. Передельный чугун также подразделяют на группы по содержанию марганца на классы по содержанию фосфора и на категории по содержанию серы.

Чугуны природнолегированные используют трех видов: хромоникелевый, титановый и титаномедистый. Хромоникелевый чугун выпускают десяти марок – от ЛХН1 (0,2 % Ni + Co, 0,4–1,2 % Cr) до ЛХН10 (1 % Ni + Co, 2,3–3,2 % Cr). Титановый чугун (БТЛ3–БТЛ7) содержит 0,3–1,2 % Ti, титаномедистый (БТМЛ3–БТМЛ7) – 1–3 % Cu и 0,3–1,2 % Ti. Присадка их в шихту позволяет выплавлять низколегированные конструкционные чугуны.

Металлы вторичные черные. Это чугуны и стальной лом, стружка стальная и чугунная, обрезь и т.п. Классификация вторичных металлов представлена на [рис. 2.1](#). Они подразделяются на две категории (А – углеродистые и Б – легированные), на два класса (стальные и чугунные) и на несколько видов. Вид определяется физическим состоянием и показателями качества: кусковые, прессованные, стружка, габаритные, негабаритные и т.д. ([рис. 2.1](#)). Вторичные металлы вне класса при плавке в литейном производстве не используют.

Легированные лом и отходы делят на 67 групп по составу.

Ферросплавы. Это обширная группа металлических шихтовых материалов включает сплавы Fe с одним или несколькими легирующими элементами. Основным легирующим элементом обычно приводится в названии (ферросилиций, ферромарганец, феррохром и т.д.).

Ферромарганец разделяют на низкоуглеродистый (0,5 % C), среднеуглеродистый (1–2 % C) и высокоуглеродистый (7 % C). Низкоуглеродистый и среднеуглеродистый ферромарганец содержит 85 % Mn (кроме как ФМн2,0, в котором 75 % Mn). В низкоуглеродистом ферромарганце среднее содержание углерода показано в цифровом обозначении марки (например, ФМн1,5 содержит 1,5 % C). Среднее содержание марганца в высокоуглеродистом ферромарганце показано в цифровом обозначении марки (например, ФМн75 содержит 75 % Mn). В маркировке ферромарганца буква А означает пониженное содержание фосфора (например, ФМн78А содержит 0,05 % P), буква К обозначает пониженное содержание кремния (до 1 % Si), С – повышенное содержание кремния (например, ФМн75АС6 содержит 6 % Si).

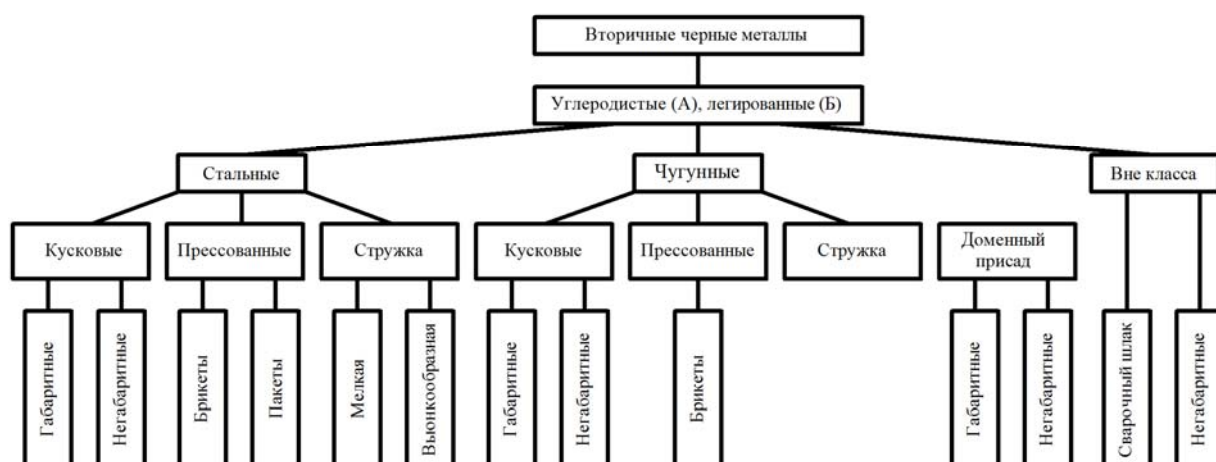


Рис. 2.1. Классификация вторичных металлов

Феррохром подразделяют на низкоуглеродистый (0,01–0,5 % С), среднеуглеродистый (1–4 % С), высокоуглеродистый (6,5–8 % С) и азотированный (1–6 % N), в маркировку которого введено буквенное обозначение Н. Во всех марках феррохрома содержание хрома составляет 60–68 %.

В маркировке низкоуглеродистого, среднеуглеродистого и высокоуглеродистого феррохрома цифры показывают содержание углерода (например, ФХ006А содержит 0,06 % С), а в маркировке азотированного феррохрома – содержание азота (например, ФХН200А содержит 2 % N). Содержание кремния в феррохроме находится в пределах 0,8–2,0 %. Буква С в маркировке указывает на повышенное до 10 % содержания кремния (например, ФХ800СА содержит 10 % Si), а буквы А и Б – на различие в содержании фосфора.

Ферросилиций выпускают одиннадцати марок. В маркировке цифры показывают среднее содержание кремния в ферросилиции (например, ФС45 содержит 41–47 % Si).

Ферротитан выпускают двенадцати марок с содержанием титана не менее 20 % (ФТн20А), то есть 68 % (ФТн68). В маркировке ферротитана буквы А и Б указывают на различие в содержании фосфора.

Ферровольфрам выпускают шести марок с содержанием вольфрама не менее 65 % (ФВ65), то есть 80 % (ФВ 80а). Буква «а» в марке показывает на присутствие алюминия в ферровольфраме.

Ферробор выпускают семи марок с содержанием бора не менее 6 % (ФБ6) и 20 % (ФБ20).

Ферросиликохром выпускают шести марок с содержанием хрома не менее 28 % (ФСХ48), то есть 55 % (ФСХ13). В марках ферросиликохрома цифры показывают среднее содержание кремния.

Ферромолибден выпускают пяти марок (от ФМо52 до ФМо60) с содержанием молибдена в пределах 52–60 %.

Ферросплавы используют для корректировки шихты, легирования и модифицирования чугуна и стали.

Металлы цветные первичные. Эти шихтовые материалы поставляют в соответствии с ГОСТами и ТУ в виде чушек, слитков, гранул, маркируют обычно в зависимости от степени чистоты. Алюминий первичный в чушках особой чистоты обозначается А999 (99,99 % Al), высокой чистоты – А995 (99,995 % Al) и т.д. до А95, технической чистоты – А85 и т.д. до А0 (99 % Al).

В чушках первичной плавки поставляют также силумин, содержащий 10–13 % Si. Цифры после букв обозначают степень чистоты от примесей. Наиболее чистый силумин имеет марку СИЛ-00. В СИЛ-2, например, содержится 0,7 % Fe, 0,5 % Mn, 0,2 % Ca, 0,3 % Cu, 0,08 % Zn.

Магний первичный в чушках маркируют в зависимости от химического состава: Мг96 (99,99 % Mg), Мг95 (99,95 % Mg), Мг90 (99,90 % Mg).

Медь маркируют в зависимости от способа изготовления: наиболее чистую бескислородную обозначают М006 (99,99 % Cu); раскисленную – М1р (99,9 % Cu), М1ф, М2р; огневого рафинирования – М2 (99,7 % Cu), М3 (99,5 % Cu).

Аналогично вышесказанным маркируют и все другие первичные цветные металлы: цинк от ЦВ00 (99,997 % Zn) до Ц2 (97,5 % Zn); олово от ОВЧ-000 (99,999 % Sn) до О4 (96,43 % Sn); свинец от С0 (99,992 % Pb) до СЗС (99,5 % Pb); никель от Н-0 (99,99 % Ni) до Н-4 (97,6 % Ni); титан от ТГ-90 до ТГ-150 (число означает твердость), ТГ-Тв (буквы Тв означают твердый); хром от 99А (99 % Cr) до Х97 (97 % Cr).

Сплавы цветные. Сплавы алюминиевые литейные в чушках выпускают 19 марок. Буквы, следующие за А, обозначают легирующие элементы (К – кремний, М – медь, Н – никель), а цифры – их среднее содержание. Например, сплав АК9 содержит 9 % Si; АК21М2,5Н2,5 – 21 % Si, 2,5 % Cu, 2,5 % Ni.

Сплавы магниевые в чушках маркируют в зависимости от химического состава. Буквы, следующие за М, обозначают легирующие элементы: М – марганец, А – алюминий, Ц – цинк, Цр – церий, Н – неодим. Например, МА5Ц1 содержит 5 % Al и 1 % Zn.

Маркировка цинковых сплавов в чушках совпадает с маркировкой самих сплавов. Например, ЦАМ 9-1,5Ч (9 % Al, 1,5 % Cu).

Бронзы в чушках – оловянные и безоловянные и латуни литейные. В чушках их маркируют в зависимости от химического состава: сразу за буквами А – Al; Ж – Fe; Мц – Mn; О – Sn; Ц – Zn; С – Pb; Н – Ni. Например, бронзы оловянные в чушках обозначаются Бр.ОЗЦ8С4Н1 и т.д.

В ГОСТ 1020-77 даны конкретные указания, для какой марки латуни применяют ту или иную марку чушки.

Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Их классифицируют (рис. 2.2) по наименованиям металлов. Лом и отходы цветных металлов и

сплавов по физическим признакам подразделяют на классы, по химическому составу – на группы и марки сплавов, по показателям качества – на сорта. Например, алюминий и алюминиевые сплавы составляют три класса: А – лом и кусковые отходы, Б – стружка, Г – прочие отходы. Каждая из десяти групп (I–X) характеризуется определенным химическим составом (I – алюминий чистый, примесей не более 1 %, II – сплавы алюминиевые деформируемые с низким (до 0,8 %) содержанием магния и т.д.).



Рис. 2.2. Классификация вторичных цветных металлов

В характеристике каждой группы оговариваются марки сплава, например, группа III включает марки Д12, Д16, АМг1 и Д16П. В характеристике сортов указывается состояние сплава (кусовой лом, проволока, обрезь труб, листов и т.п.), а также засоренность другими металлами.

Физические характеристики шихтовых материалов. При плавке литейных сплавов важное значение имеет не только химический состав компонентов шихты, но и их температура плавления, плотность, удельная поверхность и насыпная плотность ([табл. 2.1](#)).

Таблица 2.1

Характеристика основных шихтовых материалов

Шихтовый материал	Свойства			
	плотность ρ , кг/м ³	температура плавления $t_{пл}$, °С	удельная по- верхность ω , м ² /кг	насыпная плотность ρ_n , кг/м ³
Чугун чушковый	7000–7300	1150–1250	0,0074–0,013	3000–3500
Лом чушковой	7000–7600	1200–1400	0,005–0,02	1500–2500
Стружка: чугунная	7000–7600	1200–1400	0,14–0,16	1800–2200
чугунная брикетиро- ванная	7000–7600	1200–1400	0,05–0,10	2000–5000
Лом стальной	7500–8000	1400–1550	0,005–0,14	500–2000
Стружка стальная: дробленая	7500–8000	1400–1550	0,14–0,16	1800–2000
брикетированная	7500–8000	1400–1550	0,05–0,10	2000–5000
Алюминий и сплавы алюминия в чушках	2500–2700	590–665	0,014–0,025	1000–1500
Лом алюминия и алюми- ниевых сплавов	2550–2700	590–665	0,01–0,04	500–1500
Стружка алюминиевых сплавов дробленая и мелкий лом	2550–2700	590–665	0,28–0,32	400–800
Магний и сплавы магния в чушках	1740–1850	590–650	0,02–0,05	700–1000
Лом магниевых сплавов	1740–1850	590–650	0,015–0,07	600–1000
Цинк и цинковые сплавы в чушках	7000–7200	420–430	0,0074–0,013	3000–3500
Лом цинковых сплавов	7000–7200	420–430	0,005–0,02	1500–2500
Свинец чушковый	11340	327	0,0050–0,01	4500–5500
Олово чушковое	7300	232	0,0074–0,013	3500–4200
Медь и медные сплавы в чушках	7800–8950	900–1150	0,0074–0,013	5000
Лом меди и медных сплавов	7800–8950	900–1150	0,005–0,02	1500–3000
Стружка меди и медных сплавов	7800–8950	900–1150	0,14–0,16	2000–2500

Данные о насыпной плотности используются для определения объема рабочего пространства, занимаемого шихтой в плавильной печи, для расчета загрузочных устройств и т.п.

Компоненты шихты могут иметь удельную поверхность, отличающуюся на один-два порядка, что оказывает влияние на угар элементов. Большую удельную поверхность имеют стружка и мелкий лом, поэтому при плавке необходимо принимать меры к тому, чтобы избежать чрезмерного их окисления.

Топливо. В качестве топлива при плавке литейных сплавов применяют кокс, мазут и природный газ.

Кокс литейный каменноугольный в зависимости от содержания серы обозначают КЛ-1, КЛ-2 и КЛ-3 (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Характеристики литейного каменноугольного кокса

Характеристики	КЛ-1	КЛ-2	КЛ-3
Содержание серы, %:			
среднее	0,45	0,8	1,2
предельное	0,60	1,0	1,4
Зольность, %:			
средняя	10,5	9,5	10,5
предельная	12,0	11,0	12,0
Влага, %, не более	5,0	5,0	5,0
Выход летучих веществ, %, не более	1,2	1,2	1,2

Для кокса всех марок установлены классы по размеру кусков: 80 мм и более, 60 мм и более, 40 мм и более, 60–80 и 40–60 мм.

Термоантрацит литейный по размеру фракций подразделяют на два класса: 40–80 и 80–120 мм. Термоантрацит должен удовлетворять следующим требованиям: массовая доля влаги не более 2 %; зольность для первого сорта не более 6 %, для второго сорта не более 10 %; содержание серы для первого сорта не более 1 %, для второго сорта не более 1,75 %; выход летучих веществ не более 40 см³/г; мелочь не более 5 %.

Мазут, используемый в литейном производстве, подразделяют на мало-сернистый (с массовой долей серы до 0,5 %), сернистый (до 2 %) и высоко-сернистый (до 3,5 %). Теплота сгорания в пересчете на сухое топливо составляет 39800–40600 кДж/кг.

Природный газ применяют в газовых и коксогазовых вагранках, а также в печах для плавки многих видов литейных сплавов. Природный газ состоит главным образом из метана CH_4 и имеет теплотворную способность $Q_{\text{н}}^{\text{p}} = 33500\text{--}35600$ кДж/м³.

Флюсы. При плавке чугуна в вагранке в качестве флюса применяют в основном известняк CaCO_3 , который содержит CaO (52 % – 1-й сорт; 50 % – 2-й сорт; 49 % – 3-й сорт; CO_2 при нагреве улетучивается) и около 10 % других примесей (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , P_2O_5 , SO_2).

Кроме известняка при плавке используют следующие флюсы: мел, мрамор (по составу они идентичны известняку), известь (88–93 % CaO), апатитонегелиновую руду $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ (для получения чугуна с повышенным содержанием фосфора), плавленый шпат (не менее 75 % CaF_2), доломит при основном процессе (~30 % CaO , ~20 % MgO , ~45 % CO_2).

При электрошлаковой технологии применяют флюсы, содержащие окислы и фториды. Так, стандартные флюсы (АНФ-1, АНФ-6 и др.) для электрошлакового литья стали содержат 70–90 % CaF_2 и CaO , Al_2O_3 .

При плавке цветных металлов в качестве флюсов широко применяют хлористые и фтористые соединения.

Расчет шихты, составление материального и теплового баланса

Составляют и рассчитывают шихту исходя из требуемого химического состава сплава и имеющихся шихтовых материалов.

В общем случае в шихте содержится n компонентов, каждый из которых имеет определенную концентрацию i -того элемента K_i , то есть множество концентраций i -того элемента $M_K = \{M_{K(1)}, \dots, M_{K(n)}\}$. Число таких множеств равно числу расчетных элементов p . Задачей расчета шихты является определение массовой доли каждого из компонентов шихты, то есть $x_1, x_2, \dots, x_n$.

Необходимо иметь в виду, что концентрация элемента в процессе плавки изменяется, так как происходит либо угар, либо пригар элемента. В связи с этим на первом этапе расчета шихты определяют ее средний химический состав исходя из требуемого химического состава жидкого сплава. Если угар принимается по опытным данным как среднестатистический, то среднее содержание i -того элемента в шихте определяют по формуле

$$K_{i(\text{ш})} = K_{i(\text{ж})} \left(\frac{100}{100 \pm Y_i} \right), \quad (2.1)$$

где $K_{i(\text{ж})}$ – требуемое содержание i -того элемента в жидком сплаве; Y_i – угар (–), пригар (+) i -того элемента во время плавки, %, от первоначального содержания.

Затем по среднему составу шихты рассчитывают массовые доли ее компонентов $x_1, \dots, x_n$. Этот расчет можно производить тремя методами: графическим, аналитическим и методом подбора путем решения системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} x_1 K_{1(1)} + x_2 K_{1(2)} + \dots + x_n K_{1(n)} = K_{1(\text{ш})}, \\ x_1 K_{p(1)} + x_2 K_{p(2)} + \dots + x_n K_{p(n)} = K_{p(\text{ш})}, \\ x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1. \end{cases} \quad (2.2)$$

Практически при расчете шихты применяют метод подбора. При этом массовые доли компонентов обычно выражают в процентах, а решение записывают в виде [табл. 2.3](#).

Таблица 2.3

Расчет шихты методом подбора

Показатели расчета шихты	Содержание компонентов шихты, %, по массе	Элемент i , где $i = 1, 2, \dots, p$	
		Содержание в компоненте шихты	Вносится с шихтой
Компонент j^* , где $j = 1, 2, \dots, n$	x_j	$K_{i(n)}$	$a_i = K_{i(n)}x_n / 100$
Итого в шихте	100	—	$\sum_1^n a_i = K_{i(ш)} \pm Y_i$
Угар (–), пригар (+), % от первоначального содержания элемента	—	—	
Итого в жидком сплаве	—	—	$K_{i(ж)} = K_{i(ш)} \cdot \frac{100 \pm Y_i}{100}$

*Сплавы в чушках, возврат, лом и др.

Систему (2.2) легко решить с помощью ЭВМ, при этом задачу расчета шихты необходимо совместить с задачей ее оптимизации, которая выполняется методом линейного программирования. Для этого систему (2.3) обычно дополняют рядом ограничений, а каждое из уравнений системы представляют в виде неравенств

$$\begin{aligned} x_1 K_{1(1)} + x_2 K_{1(2)} + \dots + x_n K_{1(n)} &\leq K_{1(ш)}^B, \\ x_1 K_{1(1)} + x_2 K_{1(2)} + \dots + x_n K_{1(n)} &\geq K_{1(ш)}^H, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где $K_{i(ш)}^B$, $K_{i(ш)}^H$ – пределы содержания данного элемента в шихте.

Критерием оптимизации обычно выбирают стоимость шихты. Тогда задача оптимизации сводится к отысканию минимума функционала

$$Z_{\min} = \sum x_j C_j, \quad (2.4)$$

где C_j – цена j -того компонента шихты; x_j – его содержание в шихте.

В этом случае, если угары элементов из различных компонентов шихты существенно отличаются друг от друга, рассчитывают шихту не по средним угарам, а по их конкретным значениям для каждого из компонентов путем определения приведенного содержания элемента в шихте:

$$K_{i \text{ пр}(j)} = K_{i(j)} [(100 - Y_i) / 100]. \quad (2.5)$$

Затем значения $K_{ш \text{ пр}(j)}$ используют в системах (2.2) и (2.3) вместо $K_{i(j)}$.

Функцией плавки является преобразование шихты в конкретный литейный сплав, каждый из компонентов которой имеет определенный состав.

При этом в различных условиях плавки те или иные элементы переходят из одних фаз и компонентов в другие. Разумеется, что при любых превращениях, происходящих при плавке, соблюдается закон сохранения массы. Исходя из этого рассчитывают материальный баланс с целью анализа процесса плавки и расчета на его основе теплового баланса.

Для расчета материального баланса необходимо знать массу и химический состав металлических материалов, загружаемых в плавильную печь; песка и окислов, попавших с шихтой; флюсов; твердого топлива; футеровки до и после плавки; газов, поступивших в печь и ушедших из нее; жидкого сплава и жидкого шлака.

Химический состав, как правило, известен для всех составляющих, а вот массу отдельных составляющих не всегда можно определить. Например, трудно определить массу песка и окислов, попавших с шихтой. Не всегда можно точно определить количество жидкого шлака, массу оплавившейся футеровки и т.д.

В этих случаях используют косвенные методы расчета. Например, при плавке в электропечи невозможно в силу каких-либо условий определить массу шлака, но известен его состав. В этом случае целесообразно выполнить частный баланс по элементу, который переходит из металла в шлак.

Масса i -того элемента в шихте

$$M_{i(\text{ш})} = K_{i(\text{ш})} M_{\text{ш}} / 100,$$

где $M_{\text{ш}}$ – общая масса шихты.

Масса этого же элемента в жидком сплаве

$$M_{i(\text{ж})} = K_{i(\text{ж})} M_{\text{ж}} / 100. \quad (2.6)$$

В шлак перешло i -того элемента $\Delta M_i = M_{i(\text{ш})} - M_{i(\text{ж})}$. Масса окисла в шлаке $M_{i(\text{MeO})} = \Delta M_i M_{\text{MeO}} / A_{\text{Me}}$, где M_{MeO} – молекулярная масса окисла MeO; A_{Me} – атомная масса металла,

Или

$$M_{i(\text{MeO})} = K_{i(\text{MeO})} M_{\text{шл}} / 100,$$

где $K_{i(\text{MeO})}$ – содержание MeO в шлаке, %.

Отсюда масса шлака

$$M_{\text{шл}} = M_{i(\text{MeO})} 100 / K_{i(\text{MeO})} = \Delta M_i M_{\text{MeO}} 100 / (K_{i(\text{MeO})} A_{\text{Me}}). \quad (2.7)$$

Кроме метода частных балансов можно применить метод пропорции, который, например, был использован Л.М. Мариенбахом для разделения масс окислов, вносимых песком, приставшим к возврату и оплавившейся футеров-

ке. На основе разного соотношения Al_2O_3 , SiO_2 в этих материалах нетрудно составить два уравнения с двумя неизвестными и решить их.

Тепловой баланс рассчитывают на основе материального, из которого берут данные о массах компонентов, и на основе экспериментальных замеров температур.

Количество теплоты, вносимое или уходящее с каким-либо компонентом, определяется по формуле

$$Q_i = C_i t_i M_i, \quad (2.8)$$

где C_i , t_i , M_i – теплоемкость, температура и масса i -того компонента.

Итогом теплового баланса является таблица или диаграмма, показывающая, какое количество теплоты пошло на нагрев и расплавление шихты, перегрев металла, шлакообразование, окислительно-восстановительные процессы и т.д. Анализируя эти данные, можно судить об эффективности того или иного процесса плавки.

В плавильных агрегатах всех видов соблюдаются следующие уравнения материального и теплового баланса:

$$M'_m + M_y + M'_g + M_\phi + M'_{\text{фт}} = M''_m + M_{\text{шл}} + M''_g + M''_{\text{фт}}, \quad (2.9)$$

где M'_m , M''_m – массы шихты и полученного жидкого металла; M_y – масса загружаемого твердого углерода (кокса, карбюризатора); M'_g , M''_g – массы поступающих и уходящих газов; M_ϕ – масса загружаемых флюсов; $M'_{\text{фт}}$, $M''_{\text{фт}}$ – массы футеровки до и после плавки; $M_{\text{шл}}$ – масса получаемого шлака;

$$Q'_m + Q_y + Q'_g + Q_\phi + Q'_{\text{фт}} + Q_{\text{ист}} = Q''_m + Q_{\text{шл}} + Q''_g + Q''_{\text{фт}} + Q_{\text{пот}} \pm Q_{\text{вз}}, \quad (2.10)$$

где Q'_m , Q_y , Q'_g , Q_ϕ , $Q'_{\text{фт}}$, Q''_m , $Q_{\text{шл}}$, Q''_g , $Q''_{\text{фт}}$ – теплосодержания соответствующих массопотоков; $Q_{\text{ист}}$ – теплота, поступающая от источника; $Q_{\text{пот}}$ – потери теплоты в окружающее пространство; $Q_{\text{вз}}$ – теплота, выделяемая или поглощаемая при взаимодействии фаз и компонентов при плавке.

По результатам расчета теплового баланса определяют важнейший показатель экономичности процесса плавки – КПД:

$$\eta = (Q''_m - Q'_m / Q_{\text{ист}}) \cdot 100 \%. \quad (2.11)$$

Полученные таким образом данные заносятся в список компонентов шихты.

Контрольные задания

1. Приведите примеры составов шихтовых материалов и их свойства.

2. Приведите классификацию и общую характеристику материалов.
3. Приведите классификацию основных шихтовых материалов.
4. Расскажите о методике расчета шихты.
5. Расскажите о методике составления материального и теплового баланса.
6. Перечислите физические характеристики шихтовых материалов.
7. Приведите классификацию ферросплавов применяемых для расчета шихты.
8. Перечислите флюсы, применяемые при плавке и их назначение.
9. Приведите расчет шихты методом подбора.
10. Сформулируйте косвенные методы расчета шихты.

Лекция 3

Химические и физико-химические взаимодействия в процессе плавки

План лекции

1. Основные понятия химической термодинамики.
2. Плавление и испарение металлов.
3. Химические процессы плавки.
4. Физико-химические взаимодействия в процессе плавки.

Основные понятия химической термодинамики

Термодинамика изучает взаимосвязь между тепловой, механической и химической энергией и законы, управляющие взаимными превращениями этих видов энергии в процессах, протекающих в природе. Термодинамика базируется на двух началах, выведенных на основании опыта и сформулированных как законы.

Первое начало констатирует, что энергия может изменять свою форму, то есть переходить из одного вида в другой, но не может ни исчезнуть, ни возникнуть из ничего.

Второе начало термодинамики определяет пределы превращения теплоты в механическую работу или другие виды энергии при условии обратимого перехода теплоты в работу. В соответствии со вторым началом термодинамики этот переход возможен лишь в пределах используемого перепада температур, при этом оставшаяся часть энергии сохраняется в системе в виде теплоты (соответствующей более низкой температуре).

С помощью термодинамического анализа определяют, осуществим ли изучаемый процесс, не возникают ли противодействия его протеканию и до

какой степени он может пройти. Однако термодинамика не рассматривает ни механизма, ни скорости изучаемого процесса.

Под термодинамической системой понимают совокупность веществ (твердых, жидких, газообразных), выбранных для изучения и физически или мысленно обособлены от окружающей среды, между которыми происходит либо обмен энергией, либо массой, либо и то, и другое вместе.

Если в термодинамической системе не происходит никаких процессов (например, химических реакций, теплообменов, диффузий, растворов, протеканий электрического тока и т.п.) и если действие термодинамической системы на окружающую среду (например, давление системы) равно действию окружающей среды на систему, то данная система находится в термодинамическом равновесии, то есть состояние во времени не изменяется. Равновесие, однако, может относиться лишь к некоторым свойствам термодинамической системы. В таком случае говорят не о термодинамическом равновесии, а, например, о механическом равновесии, когда в системе не происходит перемещения вещества (диффузия, растворение и т.п.), о химическом равновесии, когда в системе не протекают химические реакции, о тепловом равновесии, когда в системе не происходит теплообмен и т.д. Термодинамическое равновесие, таким образом, объединяет все виды равновесия (механическое, тепловое, химическое, электрическое и т.д.).

Термодинамическим процессом называют любое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одной термодинамической величины. Термодинамический процесс может быть обратимым или необратимым.

Обратимые и необратимые процессы, протекающие при постоянной температуре, называются изотермическими: при постоянном давлении – изобарическими, при постоянном объеме – изохорическими и при постоянном теплосодержании – адиабатическими.

Первый закон термодинамики. Все вещества обладают определенным запасом внутренней энергии U , под которой подразумевается общий ее запас, включая энергию поступательного и вращательного движений, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов в атомах, внутриядерную энергию, то есть все виды энергии кроме кинетической и потенциальной энергии системы.

Внутренняя энергия определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, которая измеряется в джоулях (калориях) и обычно относится к одному молю вещества.

Если в первоначальном состоянии внутренняя энергия вещества (или система) была U_1 , а в конечном – U_2 , то величина $\Delta U = U_2 - U_1$ характеризует изменение внутренней энергии.

Первый закон термодинамики представляет частный случай выражения универсального закона сохранения энергии применительно к процессам, происходящим с выделением или поглощением тепла. Его формулировка такова: количество теплоты q , полученное системой, равно увеличению ее внутренней энергии U и произведенной ею работы A :

$$q = \Delta U + A. \quad (3.1)$$

Внутренняя энергия является функцией состояния и однозначно определяется параметрами состояния системы:

$$U = f(p, V, T), \quad (3.2)$$

где p – давление; V – объем; T – температура.

Выражение (3.1) упрощается для процессов, в ходе которых остается неизменным один из параметров состояния системы:

- в изотермическом процессе, где $\Delta U = 0$ (для идеального газа), $q_m = A$ и, следовательно, вся работа выполняется за счет подведенной теплоты;
- в изохорическом процессе, где работа не выполняется из-за неизменного объема системы,

$$q_V = \Delta U. \quad (3.3)$$

то есть теплота расходуется только на приращение внутренней энергии системы;

- в изобарическом процессе, где $A = p\Delta V$,

$$q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (3.4)$$

Энтальпия является термодинамической функцией состояния системы. Она обозначается буквой H и имеет смысл, аналогичный внутренней энергии U . Понятие энтальпии было введено для упрощения изучения изобарических процессов.

Ее определяют по выражению

$$H = U + pV. \quad (3.5)$$

Если учесть, что $q_V = \Delta U$, то в общем случае справедливо уравнение

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = q_p, \quad (3.6)$$

которое представляет собой тепловой эффект завершенного процесса, происходящего при постоянном давлении в системе.

Изобарические процессы (протекающие при постоянном давлении) для практики более важны, чем изохорические процессы (протекающие при постоянном объеме). К изобарическим процессам относятся все процессы, протекающие в открытых емкостях.

Второй закон термодинамики. Теплота не может самопроизвольно переходить от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой:

$$dQ / T = 0. \quad (3.7)$$

Это уравнение справедливо для любого замкнутого процесса.

Энтропия. Для характеристики степени необратимости энергетических переходов при различных физических и химических процессах применяется величина, называемая энтропией, которая и является мерой обесцененной энергии:

$$dS \geq dQ / T, \quad (3.8)$$

где dQ – элементарное количество теплоты, поглощенное или выделенное в ходе процесса, знак «>» отвечает необратимым процессам, знак «=» соответствует обратимым процессам.

Энтропия имеет ту же единицу измерения, что и теплоемкость (Дж/(моль·К)). Это не говорит об аналогии их физического значения. Теплоемкость характеризует количество теплоты, необходимое для нагревания массы вещества на 1 К. Энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к 1 К данной температуры.

Величина энтропии изменяется с температурой. Энтропия вещества при любой температуре T равна

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT, \quad (3.9)$$

где S_T – энтропия при температуре T ; S_{298}^0 – значение энтропии при стандартных условиях и $T = 298$ К; c_p – теплоемкость.

Свободная энергия. Свободная энтальпия. Энтропия служит критерием для оценки равновесного состояния только таких термодинамических систем, которые изолированы от окружающей среды. Однако обеспечить полное отсутствие теплового контакта между системой и окружающей средой очень трудно и в практике это встречается редко. Поэтому для определения вероятности и условий равновесия физико-химических реакций введены другие термодинамические функции, а именно: свободная энергия F (функция Гельмгольца) и свободная энтальпия G (функция Гиббса).

Свободную энергию системы определяют по уравнению

$$F = U - TS, \quad (3.10)$$

где U – внутренняя энергия системы; S – энтропия системы; T – температура системы.

Свободная энергия применяется для определения равновесия термодинамической системы при процессах, протекающих при постоянных температуре и объеме, поэтому иногда ее называют изохорно-изотермическим потенциалом системы.

Однако для большинства металлургических реакций свободная энергия не является наиболее удобной термодинамической функцией состояния, с помощью которой можно определить возможность самопроизвольного развития процесса, так как эти реакции в большинстве случаев протекают при условиях, характеризующихся постоянными температурой и давлением. Поэтому равновесие металлургических реакций наилучшим образом характеризует иная термодинамическая функция – свободная энтальпия G (или изобарно-изотермический потенциал), значение которой соответствует энтальпии (общей энергии) термодинамической системы, уменьшенной на связанную энергию:

$$G = H - TS. \quad (3.11)$$

Изменение свободной энтальпии химической реакции при произвольной температуре T рассчитывают по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (3.12)$$

где ΔH_T , ΔS_T – значения энтальпии и энтропии при температуре T .

Для расчета изменения свободной энтальпии металлургических реакций, которые всегда протекают при высоких температурах, используют приближенные методы.

Обычно при расчете ΔG предполагают, что энтальпия и энтропия веществ, участвующих в реакции, не зависят от температуры, а изменяются только вследствие их полиморфных или агрегатных превращений. Это означает, что изменение энтальпии и энтропии при химическом взаимодействии вычисляют по упрощенным уравнениям:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 \pm L_{1пр} \pm L_{2пр} \pm \dots \pm L_{nпр}, \quad (3.13)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 \pm L_{1пр}/T_{1пр} \pm L_{2пр}/T_{2пр} \pm L_{nпр}/T_{nпр}. \quad (3.14)$$

где L – теплоты соответствующих превращений.

Благодаря такому допущению не только упрощается расчет ΔG_T^0 , но и представляется также возможность просто и наглядно изобразить графически зависимость ΔG_T^0 от температуры.

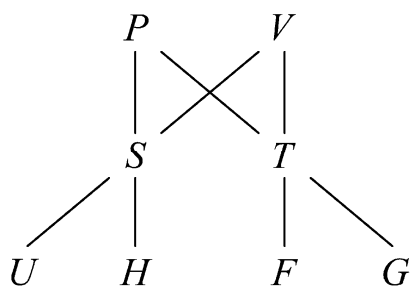


Рис. 3.1. Характеристические термодинамические функции

Зная, какие две термодинамические величины при протекании анализируемого процесса являются постоянными, выбирают функцию, которая является характеристической для процесса (рис. 3.1). Характеристической функцией изучаемого процесса является третья величина, лежащая на прямой, проходящей через обозначения постоянных параметров или функций. Так, например, химические реакции исследуются чаще всего при постоянных p и T , и характеристической функцией в этом случае является свободная энтальпия G . Если процесс протекает при постоянных T и V , то характеристической функцией является свободная энергия F . Соответственно, внутренняя энергия U является характеристической функцией при постоянных V и S , а энтальпия H – при неизменных p и S .

Термодинамические процессы (реакции) будут протекать в направлении, соответствующем записи уравнения (слева направо), если изменение характеристической функции является отрицательным. Исключение составляют адиабатические процессы (U и $V = \text{const}$ или H и $p = \text{const}$), характеристической функцией которых является энтропия. В этом случае процесс протекает, если изменение энтропии будет положительным.

Химическое сродство. Химическое сродство элементов является причиной образования из них соединений. В изобарно-изохорических процессах сродство определяется по величине изменения свободной энергии, в изобарно-изотермических – по изменению свободной энтальпии при наличии химического сродства соответственно:

$$\Delta F < 0 \text{ и } \Delta G < 0.$$

Очевидно, что чем больше сродство веществ реакции, тем большей убылью свободной энергии или свободной энтальпии она сопровождается. Чтобы можно было сравнивать сродство различных веществ, участвующих в однотипных реакциях (например, окисления, образования нитридов и т.д.), значения ΔF или ΔG рассчитывают на одинаковое количество одного вещества реакции: в реакциях окисления – на 1 моль кислорода, в реакциях нитридообразования – на 1 моль азота и т.д.

Таким образом, при $p, T = \text{const}$ (химическое сродство) P

$$T = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S. \quad (3.15)$$

Если $\Delta G < 0$, то реакция протекает самопроизвольно, при $\Delta G = 0$ – реакция находится в равновесии, при $\Delta G > 0$ – для протекания реакции необходима дополнительная энергия.

Из уравнения (3.15) следует, что при более низких температурах на величину химического сродства большое влияние оказывает тепловой эффект реакции ΔH , а при повышенных – энтропия. Если $\Delta S < 0$, то при повышении температуры сродство веществ снижается, и наоборот.

Для оценки металлургических процессов важно знать химическое сродство элементов к кислороду, сере, углероду, азоту и т.д. Каждый элемент с более высоким сродством к кислороду способен восстанавливать оксиды элементов, которые имеют более низкое сродство к кислороду. Поэтому для железа отличными восстанавливающими элементами являются Ca, Al, Mn, широко применяющиеся при производстве стали.

Если какой-либо элемент образует несколько оксидов, то всегда наиболее стабильным является низший оксид.

Особое положение занимает углерод. В то время, как у всех остальных элементов при реакции с кислородом изменение свободной энтальпии при повышении температуры возрастает, изменение свободной энтальпии реакции углерода с кислородом с повышением температуры постоянно убывает сродство металлов к кислороду при повышении температуры снижается, а углерода – возрастает. Из этого следует, что при высокой температуре углерод может восстанавливать почти все оксиды.

Подобно оксидам каждый элемент, образующий более стабильные сульфиды, карбиды или нитриды, разлагает менее стабильные сульфиды, карбиды или нитриды. Способность кальция и магния образовывать очень стабильные сульфиды на практике используют для десульфурации железа, стали и чугуна. Большое сродство V, B, Al, Zn и Ti к азоту используется в аустенитных сталях для снижения их склонности к старению и т.д.

Третий закон термодинамики. Третий закон термодинамики, в отличие от обоих предыдущих, менее общий и касается, прежде всего, поведения веществ при температурах, близких к абсолютному нулю. Он позволяет установить абсолютное значение энтропии, чего не позволяет ни первый, ни второй законы.

Третий закон термодинамики иногда формулируют следующим образом: температура абсолютного нуля не может быть достигнута при конечном числе циклов. Отсюда третье начало трактуется как принцип недостижимости абсолютного нуля.

Другая формулировка третьего начала – энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, которая при температуре абсолютного нуля равна нулю и положена в основу расчетов абсолютных значений энтропий различных веществ.

Так, энтропию вещества при комнатной температуре 298 К можно определить по формуле

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (3.16)$$

Если энтропию вещества при абсолютном нуле S_0 принимать равной нулю, то

$$S_T = \int_0^{298} \frac{c_p dT}{T}. \quad (3.17)$$

Последнее выражение справедливо для всех веществ, находящихся в интервале температур 0–298 К в твердом состоянии и не имеющих здесь полиморфизма. Зная зависимость $c_p = f(T)$, а она обычно невелика, можно определить величину абсолютной энтропии вещества при комнатной температуре (величины S_{298}^0 помещаются в справочные таблицы термодинамических величин).

Плавление и испарение металлов

Чистые металлы переходят из твердого состояния в жидкое при определенной температуре, которая является неодинаковой для различных металлов, зависит от внешнего давления и остается во время плавления постоянной. Сплавы в отличие от чистых металлов плавятся в некотором интервале температур, зависящем от состава сплава и внешнего давления.

Тепло, необходимое для расплавления, расходуется на преодоление межатомных сил притяжения и на увеличение его объема. Это тепло, которое называется скрытой теплотой плавления, выделяется при твердении металлов.

Различают молекулярную скрытую теплоту плавления $\Delta H_{пл}$ и удельную скрытую теплоту плавления $l_{пл}$. Под понятием «мольная скрытая теплота плавления» понимают количество тепла, необходимое для расплавления одного моля вещества, а под понятием «удельная скрытая теплота плавления» – количество тепла, необходимое для расплавления 1 кг вещества. Взаимосвязь между мольной скрытой теплотой плавления и удельной скрытой теплотой плавления описывается соотношением

$$\Delta H_{пл} = l_{пл} M, \quad (3.18)$$

где M – мольная масса данного металла.

Как правило, скрытая теплота плавления металла тем больше, чем выше его температура плавления. На теплоту плавления влияют как внешнее

давление, так и присутствие других элементов. Зависимость теплоты плавления от внешнего давления выражается уравнением Клаузиуса:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{т}})}{\Delta H_{\text{пл}}}, \quad (3.19)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная скрытая теплота плавления; $(V_{\text{ж}} - V_{\text{т}})$ – разность молярных объемов в жидком ($V_{\text{ж}}$) и твердом ($V_{\text{т}}$) состоянии; dT/dp – дифференциальный коэффициент, отражающий изменение температуры плавления от давления.

Влияние присутствия других элементов на снижение теплоты плавления зависит, прежде всего, от концентрации этих элементов, от их атомной массы и склонности к ликвации.

Температуру плавления сплава рассчитывают по уравнению

$$T_{\text{пл. спл}} = T_{\text{пл. м}} - (\%a\Delta T_{\text{пл } a} + \%b\Delta T_{\text{пл } b} + \dots + \%i\Delta T_{\text{пл } i}), \quad (3.20)$$

где $T_{\text{пл. спл}}$ – температура плавления сплава; $T_{\text{пл. м}}$ – температура плавления чистого металла; $\%a$, $\%b$, $\%i$ – массовые проценты отдельных элементов в сплаве; $\Delta T_{\text{пл } a}$, $\Delta T_{\text{пл } b}$, $\Delta T_{\text{пл } i}$ – снижение температуры плавления чистого металла, вызванное одним массовым процентом данного элемента.

Примеры влияния некоторых элементов на снижение температуры плавления чистого железа приведены в [табл. 3.1](#).

Таблица 3.1

Снижение температуры плавления чистого железа, вызванное присутствием массового процента растворенного элемента

Элемент	ΔT , °C	Элемент	ΔT , °C	Элемент	ΔT , °C
Хром	1	Алюминий	3	Фосфор	28
Ванадий	2	Никель	3,5	Сера	30
Молибден	2	Кремний	12	Углерод	73
Марганец	2	Титан	18	Бор	90

Плавление веществ связано с изменением энтропии. Поскольку процесс является изотермическим, то есть протекает при постоянной температуре, то изменение энтропии выражается соотношением

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}, \quad (3.21)$$

где $\Delta S_{\text{пл}}$ – изменение энтропии при плавлении вещества; $\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная скрытая теплота плавления; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, К.

Такое же уравнение справедливо для твердения веществ. При плавлении энтропия возрастает (снижается степень упорядоченности частиц структуры вещества), при твердении энтропия падает.

Плавление металлов всегда сопровождается их испарением. Для испарения металлов расходуется энергия в форме тепла, необходимого как для преодоления межатомных сил, так и для выполнения внешней работы, затрачиваемой на увеличение объема при переходе расплава в пар.

Количество тепла, необходимое для испарения одного моля расплава, называется молярной скрытой теплотой испарения. Соответственно, количество тепла, необходимое для испарения 1 кг расплава, называется удельной скрытой теплотой испарения. Молярная скрытая и удельная скрытая теплота испарения связаны между собой соотношением

$$\Delta H_{\text{и}} = M l_{\text{и}}, \quad (3.22)$$

где M – молярная (атомная) масса вещества.

Испарение расплава происходит до тех пор, пока давление его паров над расплавом не достигнет давления насыщенного пара. В этот момент между расплавом и его парами наступает равновесие: количество молекул, переходящих из расплава в пространство над ним, равно количеству молекул, переходящих в расплав из окружающего пространства.

Давление насыщенного пара для различных веществ различно. Чаще всего его измеряют в паскалях. Давление зависит от температуры. При повышении температуры давление пара увеличивается. Однако величина скрытой теплоты испарения с повышением температуры снижается.

Если давление насыщенного пара достигает величины внешнего давления, то происходит кипение во всем объеме расплава. При повышении внешнего давления растет и температура кипения расплава и наоборот.

Зависимость между мольной скрытой теплотой испарения и изменением давления насыщенного пара от температуры выражает уравнение Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{и}}}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}, \quad (3.23)$$

где T – температура; $\Delta H_{\text{и}}$ – мольная скрытая теплота испарения; $V_{\text{п}}$ – мольный объем пара; $V_{\text{ж}}$ – мольный объем расплава.

Если, учитывая большой объем пара, пренебречь объемом расплава и предположить, что пары по своему поведению при данных условиях приближаются к идеальному газу, то можно, используя уравнение состояния идеальных газов $pV = RT$, подставить в уравнение (3.23) вместо мольного объема пара выражение $V = RT/p$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{и}} p}{RT^2}. \quad (3.24)$$

После преобразования этого уравнения получим

$$d \ln \frac{p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{и}}}{RT^2}. \quad (3.25)$$

После интегрирования и перевода натуральных логарифмов в десятичные, а также, выразив R (в Дж/(моль·К)), получим

$$\log p = -\frac{\Delta H_{\text{и}}}{19,12T} + C. \quad (3.26)$$

Приняв $\Delta H_{\text{и}} / 19,12 = A$ и $C = B$, получим уравнение Августа:

$$\log p = -A / T + B. \quad (3.27)$$

С помощью этого уравнения можно с достаточной точностью рассчитывать давление насыщенного пара в определенных интервалах температуры. Значения констант A и B для некоторых металлов приведены в [табл. 3.2](#).

Таблица 3.2

Давление насыщенного пара металлов

Элемент	Справедливо для интервала температур, °С	Твердое состояние		Справедливо для интервала температур, °С	Жидкое состояние	
		A	B		A	B
Al	—	1845	1,25	—	1770	1,14
Fe	—	2562	1,10	2220–2240	2458	1,13
Ca	500–700	1130	1,05	960–1110	1065	1,00
Si	1200–1320	1185	0,8	—	1152	0,84
Mg	—	1010	1,12	—	947	1,07
Mn	—	1702	1,12	1501–1900	1966	1,04
Zn	250–419	925	1,22	600–985	820	1,08

Химические процессы плавки

Межфазные взаимодействия при плавке. Отдельные вещества (компоненты) и однородные совокупности веществ, ограниченные поверхностью раздела (фазы) вступают между собой в различные взаимодействия.

В общем случае можно выделить следующие фазы: газ, твердый металл, твердый углерод, флюс, футеровка, жидкий металл, жидкий шлак.

Взаимодействовать могут компоненты двух и более фаз. Число взаимодействий B_m^n определяется числом сочетаний из m по n :

$$B_m^n = m! / [n!(m - n)!]. \quad (3.28)$$

Таким образом, для общего случая процесса плавки, то есть когда присутствуют все семь фаз, возможно следующее количество взаимодействий:

$$B_7^2 = 21, \quad B_7^3 = 35, \quad B_7^4 = 35.$$

Большое число возможных сочетаний фаз свидетельствует об исключительной сложности процесса плавки. В реальных условиях на число взаимодействий накладывается ряд ограничений. Наиболее вероятно вступление во взаимодействие двух фаз.

Следующим ограничением, обычно имеющим место, является отсутствие достаточно развитого контакта участвующих фаз и компонентов. Следует отметить, что в плавильном агрегате почти все вещества присутствуют не в одной, а в нескольких фазах и могут вступать в гомогенные и гетерогенные взаимодействия.

Наибольшее влияние на конечный результат плавки оказывает взаимодействие газов, шлака и металла между собой.

Твердые фазы. Для описания строения твердых фаз обычно используют хорошо разработанную в физике твердого тела теорию кристаллического строения вещества. Строение металла как в твердом, так и в жидком состоянии характеризуется наличием металлических связей, что определяет его свойства: электро- и теплопроводность, прочность и т.д. (см. [табл. 2.3](#)).

Значительное влияние на качество и свойства полученного сплава может оказать строение исходной металлической шихты, так как при плавлении сохраняется ближний порядок в расположении атомов и поэтому, например, грубая структура чушкового чугуна может при недостаточном перегреве «перейти» в готовый сплав. Это один из признаков наследственности. В связи с этим очень важным является вопрос о степени сохранности структуры исходных твердых фаз. Ее можно приблизительно оценить по размерам кластеров, сохраняющих структуру твердого металла в жидком.

Температура плавления различных составляющих шихты неодинакова: например, чугун эвтектического состава плавится при 1150 °С, а низкоуглердистая сталь, входящая в состав той же шихты, при 1500 °С. Это оказывает влияние на степень разупорядоченности кристаллической структуры. С ростом степени перегрева жидкого сплава над температурой плавления разупорядоченность возрастает, вероятность перехода исходной структуры в структуру сплава при затвердевании уменьшается. Это относится не только к структуре самого сплава, но и к неметаллическим включениям.

Наследственность определяется следующими характеристиками: исходной структурой и составом шихтовых материалов; содержанием, составом, формой и распределением неметаллических включений; содержанием газов; степенью сохранности структуры исходного материала при плавке, то есть строением уже жидкого сплава.

Углерод в процессах плавки участвует как в виде отдельной фазы, так и в составе металлической фазы. Характеризуется он кристаллическим строением, наличием нелокализованных химических связей, чем объясняется его электриче-

ская проводимость. Плотность графита составляет 1700–2300 кг/м³, температура плавления равна 3540 °С и температура сублимации ~5000 °С.

Футеровки выполняют из огнеупорных материалов (табл. 3.3). Окислы, как правило, составляющие основную массу футеровки, переходят в шлак в результате ее оплавления и оказывают влияние на металлургические процессы плавки. Основой кислых огнеупоров является окись кремния SiO₂. Глиноземистые огнеупоры (основа Al₂O₃) по своим свойствам близки к нейтральным. В смеси с SiO₂ они являются полукислыми. Основные огнеупоры содержат MgO, CaO и другие основные или амфотерные окислы.

Таблица 3.3

Классификация и характеристика огнеупоров

Тип	Группа	Содержание основных компонентов, %	Огнеупорность, °С
Кремнеземистые	Динасовые	93–96 SiO ₂	1680–1730
	Кварцевые	> 98 SiO ₂	1750–1800
Алюмосиликатные	Полукислые	65–80 SiO ₂ ; 30–17 Al ₂ O ₃	1600–1700
	Шамотные	50–65 SiO ₂ ; 45–30 Al ₂ O ₃	1600–1700
	Высокоглиноземистые	46–99 Al ₂ O ₃ ; < 50 SiO ₂	1800–2000
Магнезиальные	Магнезитовые (периклазовые)	90–95 MgO	2300–2500
	Доломитовые	45–60 MgO; 30–35 CaO; 15–5 SiO ₂	1750–1850
	Фостеритовые	50–55 MgO; 40–35 SiO ₂	1800–1850
	Шпинельные	25–30 MgO; 65–60 Al ₂ O ₃	> 2000
Хромистые	Хромомагнезитовые	10–20 Cr ₂ O ₃ ; 70–50 MgO	> 2200
	Хромитовые	30–45 CrO ₃	2100–2200
Цирконосодержащие	Цирконовые	60–65 ZnO ₂ ; 40–45 SiO ₂	> 2000
	Циркониевые	> 90 ZnO ₂	> 2400
Карборундовые	Карборундовые	30–95 SiC	–

В индукционных печах применяют в основном кислую футеровку из кварцита в смеси с борной кислотой. Поверхностный слой футеровки, соприкасающийся с жидким металлом, спекается, образуя борсиликаты.

В вагранках применяют обычно кислую футеровку из шамотных кирпичей. Основную футеровку (из хромомагнезита) используют редко. В сталеплавильных печах применяют как кислую (динас), так и основную (магнезит) футеровку.

В состав флюсов входят окислы, фториды и хлориды (табл. 3.4).

Жидкие шлаки. В составе шлаков обычно содержатся окислы кремния, алюминия, кальция, магния, железа, марганца и других элементов и соединений, входящих в состав сплава, футеровки и флюсов.

Существует несколько теорий строения шлаковых расплавов. Согласно молекулярной теории шлак состоит из молекул окислов SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO , MgO , MnO и др. В то же время опытные данные свидетельствуют о том, что в шлаке присутствуют электрически заряженные частицы и на этой основе развивается ионная теория строения шлаков. В соответствии с этой теорией шлаки представляют собой ионный раствор, содержащий катионы Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} и анионы O^{2-} , SiO_4^{4-} , AlO_3^{3-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MnO_4^- , MnO_4^{2-} , FeO_4^{2-} и др.

Таблица 3.4

Характеристика основных соединений, входящих в состав флюсов

Класс соединений	Химическая формула соединения	Температура плавления, °C	Плотность, кг/м ³
Окислы	CaO	2587	3370
	MgO	2800	3650
	MnO	1758	5430–5460
	FeO	1374	5870
	Al_2O_3	2046	2400–3970
	SiO_2	1610–1720	2320–2650
Фториды	CaF_2	1378	3180
	MgF_2	1369	2470
	NaF	992	2770–1950*
Хлориды	CaCl_2	744	2150–2060*
	MgCl_2	715	2180
	AlCl_3	183**	2440–1330*
	NaCl	805	2170–1550*
	KCl	772	1990–1530*

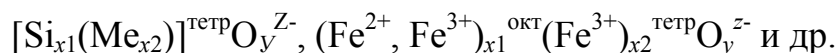
* В расплавленном состоянии.

** Температура сублимации.

Возможность существования тех или иных ионов надо рассматривать исходя в первую очередь из характера химических связей. Химическая связь тем полярнее, чем больше разность электроотрицательностей ΔE участвующих в ней атомов. Иначе говоря, с увеличением ΔE увеличивается степень ионности связи, то есть возрастает эффективный заряд q на атомах. Если абсолютное значение q в долях заряда электрона e больше 0,5, то считают, что атомы превратились в ионы, а связь становится ионной.

Это происходит при $\Delta E = 1,9$. Окислы FeO ($\Delta E = 1,7$), MnO ($\Delta E = 2,0$), Al_2O_3 ($\Delta E = 2,0$) и SiO_2 ($\Delta E = 1,7$) находятся как бы на грани между ионными и ковалентными соединениями. Окислы MgO ($\Delta E = 2,3$) и CaO ($\Delta E = 2,5$) можно отнести к соединениям с ионной связью.

Шлаки, в составе которых присутствует большое количество окиси кремния, могут рассматриваться как силикаты, являющиеся самыми многочисленными минералами в природе (их около четырехсот). Основной структурной единицей всех силикатов и силикатных шлаков является кремнекислородный тетраэдр SiO_4^{4-} . Тетраэдры SiO_4^{4-} могут различным образом сочленяться между собой, образуя различные структурные группы. В жидких силикатах сохраняются весьма значительные группировки (кластеры), имеющие ближайший порядок. В шлаке, образующемся при плавке стали и чугуна, имеются кластеры переменного состава



Естественно, оперировать в обычных химических расчетах такими громоздкими формулами анионов затруднительно, поэтому для общей характеристики состава и свойств применяются понятия молекулярного строения шлаков, в соответствии с которыми шлаки содержат кислотные окислы, например SiO_2 , основные окислы CaO , MgO , FeO , MnO и амфотерные окислы Al_2O_3 и др.

Кислотность шлака характеризуется степенью кислотности:

$$C_k = \sum \text{КО} / \sum \text{ОО}, \quad (3.29)$$

где $\sum \text{КО}$ – сумма кислотных окислов, % по массе; $\sum \text{ОО}$ – сумма основных окислов, % по массе.

При этом считают шлак сильноосновным при $C_k \leq 0,5$, основным при $C_k = 0,5-1,0$, средним при $C_k = 1,0-1,5$, кислым при $C_k = 1,5-3,0$ и сильнокислым при $C_k \geq 3,0$.

Величина, обратная C_k , называется степенью основности:

$$C_o = 1 / C_k = \sum \text{ОО} / \sum \text{КО}. \quad (3.30)$$

Для определения основности шлака иногда применяют упрощенные выражения $C_o = \% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$ или $C_o = N_{\text{CaO}} / N_{\text{SiO}_2}$, где N_{CaO} и N_{SiO_2} – мольные доли окислов.

Свойства шлаков (температура плавления, вязкость и др.) в зависимости от их состава изображают в виде двойных, тройных, а в отдельных случаях даже шестикомпонентных диаграмм.

Вязкость шлаков вторичной плавки литейных сплавов еще мало изучена, например, при плавке чугуна шлаки, имеющие вязкость менее $0,9 \text{ Па}\cdot\text{с}$, относятся к очень жидкотекучим; $0,9-1,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ – к жидкотекучим; $1,5-1,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$ – к недостаточно жидкотекучим (для сравнения напомним, что вязкость жидкого железа составляет $0,005-0,006 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Вязкость шлаков в значительной степени зависит от температуры. Так, для шлака, содержащего 40 % SiO_2 , 10 % Al_2O_3 , 35 % CaO и 15 % MgO , при $t = 1325^\circ\text{C}$ $\eta = 10 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а уже при $t = 1500^\circ\text{C}$ $\eta = 0,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Вязкость шлака за-

метно снижается с увеличением содержания FeO и MnO в шлаке. Значительное снижение вязкости наблюдается при введении в состав шлаков фторидов (CaF_2 , MgF_2). Поверхностное натяжение для жидких окислов составляет 200–500 кДж/м². Электрическая проводимость расплавленных шлаков обычно находится в пределах 10–100 Ом⁻¹·м⁻¹.

Газовая фаза. В газовой фазе могут присутствовать простые двухатомные газы O_2 , N_2 , H_2 , газы-окислы H_2O , CO_2 , CO , SO_2 , NO и другие газы – CH_4 , H_2S .

Плотность компонентов газовой фазы (1,43 кг/м³ для O_2 , 1,98 кг/м³ для CO_2 и 0,09 кг/м³ для H_2) на несколько порядков ниже, чем плотность компонентов конденсированных фаз. Вязкость на два-три порядка ниже, чем вязкость металлов (0,0194·10⁻³ Па·с для O_2).

Для газов характерны ковалентные связи, электрическая проводимость появляется лишь при высоких температурах, близких к температурам перехода газов в состояние плазмы, то есть ионизированного газа.

Газовая фаза может быть специально создаваемой, активно участвующей в металлургическом процессе, например, в качестве теплоносителя или химического реагента либо присутствующей при плавке в силу сложившихся условий (например, газовая фаза в индукционной печи).

Источником образования активной газовой фазы является, как правило, горение топлива, главными составными частями которого является углерод и водород, а также сера:



Углеводороды также сгорают с образованием CO_2 и H_2O , например,



При температуре выше 1700–1800 °С процесс горения оказывается в значительной степени незавершенным, а в газовой фазе присутствуют наряду с CO_2 и H_2O продукты неполного сгорания CO и H_2 .

В плавильных печах может присутствовать твердый углерод, например, в виде кокса. В этом случае CO_2 и H_2O реагируют с углеродом:



В формировании газовой фазы участвуют углерод, кислород, водород и азот. Углерод и водород являются восстановителями, а их соединения CO_2 и H_2O – окислителями.

Наиболее активный окислитель – кислород. Это объясняется тем, что для электронного строения молекулы кислорода характерно наличие двух неспаренных электронов. Как известно, частицы (атомы, ионы, молекулы), содержащие неспаренные электроны, обладают высокой реакционной способностью. В молекулах H_2 и CO неспаренные электроны отсутствуют.

Физико-химические взаимодействия в процессе плавки

Состав литейного сплава формируется в результате ряда последовательно или параллельно протекающих гетерогенных взаимодействий компонентов различных фаз, участвующих в процессе плавки. Гетерогенное взаимодействие в общем случае состоит из следующих стадий (рис. 3.2): диффузии исходных компонентов к поверхности раздела; адсорбции на этой поверхности; химическом взаимодействии; десорбции продуктов реакции; диффузии продуктов реакции в одну или обе фазы. Вместо химического взаимодействия может быть переход компонентов поверхности раздела (растворение).

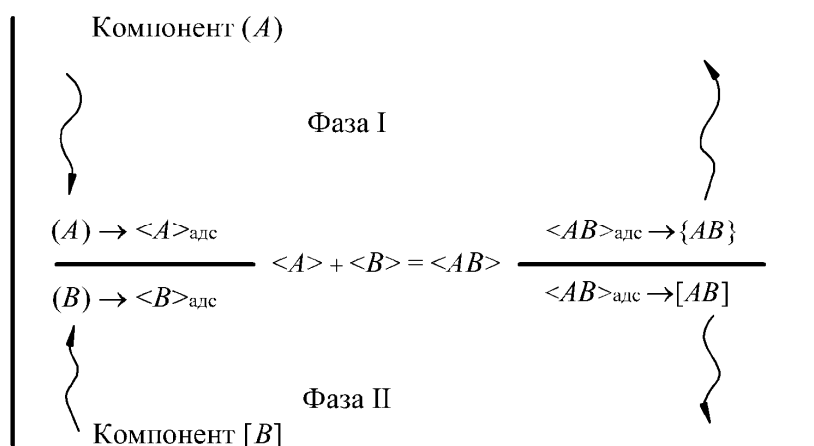


Рис. 3.2. Общая схема механизма взаимодействия двух фаз

Диффузия происходит в объеме фазы. Переход границы раздела фаз связан с поверхностными явлениями и механизмом химического взаимодействия или растворения.

Состав поверхностных слоев реагирующих фаз также отличается от их состава в объеме фаз. Здесь большую роль могут играть явления адсорбции.

Адсорбцию на поверхности раздела описывают формулой Гиббса:

$$\Gamma_i = \frac{-C_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3.36)$$

где Γ_i – количество адсорбированного вещества, моль/м²; C_i – концентрация, моль/м³; σ – поверхностное натяжение, Дж/м²; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Чтобы вычислить количество адсорбированного вещества по уравнению (3.35), необходимо определить концентрационную зависимость поверхностного натяжения и найти $d\sigma/dC_i$. В.А. Григорян рекомендует решать эту задачу методом графического дифференцирования. Для этого требуется построить график зависимости поверхностного натяжения от концентрации и определить угловой коэффициент $d\sigma/dC_i$ в требуемой точке C_i .

Из уравнения (3.36) следует, что для компонентов, снижающих поверхностное натяжение, то есть при $\Gamma_i > 0$, концентрация C_i на поверхности будет больше, чем в объеме. Итоговая поверхностная концентрация определяется равновесием между силами диффузии, стремящимися ее уравнять, и молекулярными силами на поверхности, стремящимися создать энергетически выгодный поверхностный слой.

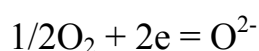
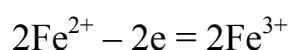
Поверхностную концентрацию i -того компонента в растворе можно вычислить по формуле

$$N_i^{\omega} = N_i + \omega \Gamma_i, \quad (3.37)$$

где N_i^{ω} , N_i – мольные доли i -того компонента в поверхностном слое и в объеме раствора; ω – поверхность, приходящаяся на 1 моль раствора.

Поверхностная концентрация может весьма существенно отличаться от объемной. Так, для раствора 10 % Mn в Fe $C_{mn}^{\omega} = 45$ %.

Для процессов плавки существенное значение имеет образование жидких растворов – металлического и шлакового. Механизм растворения может быть различным в зависимости от природы растворителя и растворяемых компонентов. Различают химическое, дисперсное и сольватационное растворение. При химическом растворении растворитель и растворяемое вещество вступают в химическую реакцию, в результате которой один из ее компонентов оказывается в растворе. Например, растворение кислорода в шлаковом расплаве, содержащем ионы переменной валентности, основано на этом механизме. Тогда



Если растворяемое вещество и растворитель образуют ассоциированные группы частиц, то процесс называют сольватацией. При этом частицы растворяемого вещества как бы обволакиваются частицами растворителя,

образуя комплексы. Например, при растворении извести в кислых шлаках ион Ca^{2+} попадает в окружение ионов $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ и образуются комплексы $\text{Ca}_{x1}\text{Si}_{x2}\text{O}_y^{z-}$.

Химическое взаимодействие происходит на поверхности раздела и является центральным моментом механизма взаимодействия фаз. Многие гетерогенные реакции являются электрохимическими по своей природе. Механизм окисления металла газом через пленку окисла показан на [рис. 3.3](#). Реагирующий газ X служит катодом, в то время как металл Me – анодом, пленка окисла сульфида или галогенида между газом и металлом – электролитом. Катионы, анионы, так же, как и электроны, способны диффундировать через эту пленку.

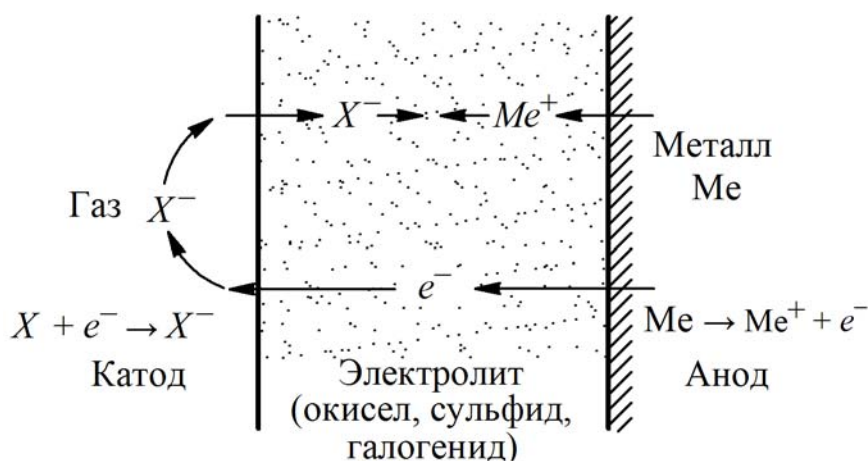
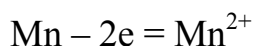
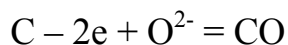


Рис. 3.3. Схема окисления металла газом

Например, реакция окисления железа $\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 = \text{FeO}$ состоит из двух стадий: катодной $1/2\text{O}_2 + 2e^- = \text{O}^{2-}$ и анодной $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$.

Наличие ионов Fe^{2+} в шлаке позволяет развиваться ионообменным реакциям угара C , Si , Mn . При этом катодной стадией является уже восстановление железа: $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$, а анодной – окисление примеси с меньшим значением ΔG при данной температуре:



Для каждого электродного процесса $\text{Me} - ze^- \rightarrow \text{Me}^{z+}$ существует определенное значение электродного потенциала:

$$\varepsilon_{\text{Me}} = \varepsilon_{\text{Me}}^{\circ} + RT / zF \ln a_{\text{Me}}^{z-} / a_{\text{Me}}, \quad (3.38)$$

где ε_{Me} – стандартный электродный потенциал для данного металла; F – число Фарадея, равное 96491,4 К; a_{Me}^{z-} , a_{Me} – активности ионов и атомов металла соответственно в шлаке и металле.

Электродные потенциалы связаны со свободной энергией следующим выражением:

$$\Delta G^{\circ} = -zF(\varepsilon_{\text{O}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Me}}^{\circ}), \quad (3.39)$$

где $\varepsilon_{\text{O}}^{\circ}$ – электродный потенциал кислорода. Для практических целей принимают $\varepsilon_{\text{O}}^{\circ} = 0$ и относительно него рассчитывают шкалу $\varepsilon_{\text{Me}}^{\circ}$.

Значение $\varepsilon_{\text{Me}}^{\circ}$ для конкретных условий плавки связано с переходом элементов из шлака в металл или обратно, поэтому кроме ΔG° образования окисла должна быть учтена ΔG° – для процесса $\text{Me} \rightarrow [\text{Me}]$, то есть перехода элементов в расплав.

В состоянии электрохимического равновесия на границе раздела фаз появляется скачок электрического потенциала, а в ионном расплаве шлака создается двойной электрический слой. Притяжение между ионами приводит к появлению за первым слоем избыточных зарядов противоположного знака. Процесс повторяется несколько раз, распространяясь в глубь расплава и постепенно затухая по мере ослабления электростатических сил и выравнивания распределения ионов за счет естественного теплового движения.

Таким образом, механизм гетерогенных взаимодействий весьма сложен и зависит от диффузионных характеристик фаз, поверхностных явлений и явлений, связанных с переходом границы раздела. Механизм процессов тесно связан с их кинетикой.

Окисление элементов газовой фазой. Металлы и сплавы окисляются, контактируя с газовой фазой, содержащей кислород или другие газы-окислители (CO_2 , H_2O , SO_2). Окисляются как твердые металлы и сплавы, так и жидкий расплав. Этот процесс при плавке литейных сплавов играет важную роль, так как в большинстве случаев плавка производится в окислительной атмосфере и практически для всех металлов ΔG° реакции $\text{Me} + 1/2\text{O}_2 = \text{MeO}$ меньше нуля.

Реакции $\text{Me} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{MeO} + \text{CO}$ и $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MeO} + \text{H}_2$ протекают менее интенсивно. Например, никель этими газами не окисляется. Кроме того, изменение ΔG надо рассматривать применительно к конкретным сплавам и с учетом a_{Me} , a_{MeO} , p_{CO} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

П р и м е р. Требуется провести термодинамический анализ окисления железа из чугуна, содержащего 3,2 % С, 1,8 % Si и 0,6 % Mn, в различных условиях плавки.

Реакции окисления для железа таковы:



$$\Delta G_{(58)} = \Delta G_{(58)}^0 + RT(\ln a_{\text{Fe}} - \ln p_{\text{O}} - \ln a_{\text{Fe}}), \quad (3.42)$$

$$\Delta G_{(59)} = \Delta G_{(59)}^0 + RT(\ln a_{\text{FeO}} + \ln p_{\text{CO}} + \ln a_{\text{Fe}}). \quad (3.43)$$

Для различных печей давление газов-окислителей различно и соответственно ему подбирается состав шлаков (табл. 3.5).

Однако термодинамического анализа не всегда достаточно для полной оценки условий плавки. Например, при переплаве небрикетированной стружки благодаря ее большой поверхности, даже в менее окислительных условиях плавки в коксовой вагранке она окисляется больше, чем в электропечах, так как здесь уже играют роль механизм и кинетика процесса.

Таблица 3.5

Состав шлаков для плавильных печей

Плавильная печь	Парциальное давление газов $p_i/p_{\text{общ}}$			Состав шлака, %					
	O ₂	CO ₂	CO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Mn	CaO	MgO
Вагранка	–	0,15	0,1	45	10	10	5	25	5
Дуговая печь	0,07	0,11	0,015	60	10	10	2	15	3
Индукционная печь	0,21	0,0003	–	60	5	8	7	2	8

Механизм процесса включает следующие стадии: адсорбцию молекул O₂ и их диссоциацию O₂ → 2O[–] катодную стадию O + 2e → O^{2–}; диффузию анионов кислорода в пленке окисла; анодную стадию Me – 2e → Me²⁺; диффузию катионов металла в пленке окисла; образование



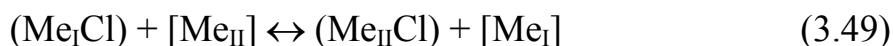
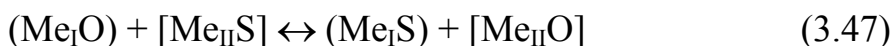
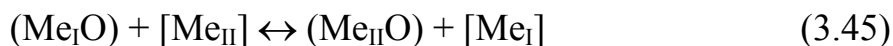
В начальной стадии химическая реакция определяет скорость процесса. Затем, когда образуется пленка, контролирующей стадией может стать диффузия частиц в окисной пленке, то есть процесс переходит из кинетического режима в диффузионный.

Окисление элементов на поверхности металлов и сплавов существенно зависит от строения образующейся окисной пленки. Если пленка пористая, то в металл легко проникают частицы кислорода (ионы или даже молекулы) и пленка не препятствует окислению металла. Если же окисная пленка покрывает поверхность металла сплошным плотным слоем, то она обладает защитными свойствами. Например, алюминий имеет высокое сродство к кислороду ($\Delta G \ll 0$). Однако в атмосферных условиях видимой коррозии не наблюдается. Это объясняется наличием защитной пленки из Al₂O₃. Обычно рассматривают механизм образования пленок исходя из условия сплошности. Если

объем образующегося окисла V_O больше объема металла V_M , израсходованного на его образование, то пленка сплошная и является защитной, если же $V_O / V_M < 1$, то пленка не может быть сплошной.

Только щелочные и щелочноземельные металлы не удовлетворяют условиям сплошности. При плавке или введении в сплавы нужно принимать особые меры по защите их от окисления. Однако условие сплошности является необходимым, но недостаточным для защиты металлов от окисления. Если в пленке возникают большие внутренние напряжения, то она может разрушаться. Считают, что если $(V_O / V_M)_{\max} \geq 2,5$, то пленка не будет защитной (MoO_3 , WO_3). Окисление твердых металлических составляющих шихты при их нагреве, а затем и жидкого сплава влияет на угар элементов, являющихся одним из важнейших показателей плавки.

Взаимодействие металла в шлаке. Между металлом и шлаком возможны, например, следующие реакции:



Термодинамический анализ взаимодействия металла и шлака необходимо выполнять путем расчета значений ΔG с учетом активности всех компонентов для конкретных литейных сплавов.

Механизм процессов окисления металла шлаком связан с переносом кислорода из атмосферы через шлак к металлу. Простые и комплексные ионы могут иметь переменную валентность, что способствует переносу кислорода из атмосферы к металлу. В связи с этим для обеспечения защитных свойств шлака в его составе не должно быть ионов переменной валентности. Кислород, находящийся в шлаке в виде CaO , MgO , не является окислителем.

Распределение элементов или соединений между металлом и шлаком подчиняется закону распределения, согласно которому при постоянной температуре отношение концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся жидкостях является величиной постоянной:

$$C_1 / C_2 = L, \quad (3.51)$$

где L – константа распределения.

Значение константы определяется природой растворителей, растворенного вещества и температурой. Зависимость L от температуры равна

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (3.52)$$

где ΔH – изменение энтальпии при переходе растворенного вещества из одной жидкости в другую.

Закон распределения используется для описания ряда важных процессов, протекающих при плавке литейных сплавов.

Взаимодействие расплавов с углеродом. Углерод может растворяться в металле или вступать с ним во взаимодействие, образуя карбиды или восстанавливая окислы. Большинство металлов при высоких температурах могут быть восстановлены углеродом по реакции



Для условий восстановления чистого окисла ($a_{\text{MeO}} = 1$) термодинамический анализ легко произвести непосредственно по диаграмме $\Delta G^\circ - T$. При температурах, расположенных правее точки пересечения линий $\Delta G^\circ - T$ для реакций $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ и $2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO}$, металлы восстанавливаются. Если окисел находится в растворе, нужно учитывать его активность.

Механизм и кинетика взаимодействия углерода с расплавами зависят от того, в каких условиях оно происходит. Возможны следующие варианты:

- углерод восстанавливает окислы, растворенные в металле; этот процесс называют раскислением, его механизм и кинетика связаны с образованием и удалением газовых пузырей CO;
- углерод восстанавливает окислы из шлака; эти реакции, как все реакции с участием окислов в шлаках, относятся к электрохимическим и рассматриваются аналогично реакциям на поверхности металл–шлак;
- углерод растворяется в металле; тогда необходимо рассматривать два момента: предельную растворимость углерода и условия его растворения.

Растворимость углерода в железе определяется следующей зависимостью: $[\% \text{C}]_{\text{нас}} = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} t$.

Условия растворения углерода могут быть различными в зависимости от вида плавильного агрегата. Скорость процесса зависит от интенсивности перемешивания, температуры и состава расплава вида карбюризатора.

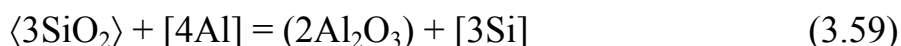
Взаимодействие расплава с футеровкой печи. Шлак и металл взаимодействуют с футеровкой печи, обычно выполняемой из окисных огнеупоров $\langle \text{MeO} \rangle$. При этом возможны реакции:





Реакции (3.54), (3.55), (3.56), (3.57), (3.58) описывают взаимодействие футеровки с окислами шлака. При этом возможно либо химическое взаимодействие по реакции (3.54), либо растворение окисла в шлаке (3.58). Такое взаимодействие широко распространено в вагранках. Футеровка вагранок «выгорает», так как шлак, стекая по стенкам, разъедает футеровку.

Взаимодействие футеровки с металлами (3.55), (3.56), (3.57) также приводит к износу футеровки и переходу в металл различных элементов. Например, алюминий может реагировать с огнеупорами:



Компоненты железоуглеродистых сплавов также взаимодействуют с футеровкой. Большое значение имеет равновесие тигельной реакции



которое в зависимости от температуры характеризуется диаграммой равновесных значений $[\text{Si}]$ и $[\text{C}]$.

Перегрев расплава выше равновесных температур и благоприятные условия образования пузырьков CO могут привести к тому, что реакция (3.60) будет протекать весьма интенсивно, что нежелательно. В связи с этим при ведении плавки необходимо соблюдать определенный режим перегрева, соответствующий составу сплава, или подбирать состав футеровки так, чтобы по возможности исключить взаимодействие расплава с футеровкой.

Правильный выбор футеровки и режима плавки обеспечивает минимальное развитие реакций (3.54), (3.55), (3.56), (3.57), (3.58). Полностью исключить взаимодействие футеровки с расплавом можно только при плавке в водоохлаждаемых тиглях на гарнисаже. В данном случае «футеровкой» является сам сплав, застывший в виде гарнисажа. К этому методу плавки прибегают лишь в тех случаях, когда расплав очень активен и интенсивно взаимодействует с любыми огнеупорами, загрязняя сплав и резко ухудшая его качество.

Контрольные задания

1. Сформулируйте основные понятия химической термодинамики.
2. Сформулируйте термодинамическую теорию кристаллизации.
3. Сформулируйте первый закон термодинамики.

4. Сформулируйте второй закон термодинамики.
5. Свободная энергия. Свободная энтальпия.
6. Какого химическое средство элементов и образования из них соединений.
7. Сформулируйте третий закон термодинамики.
8. Расскажите о плавлении и испарение металлов.
9. Расскажите о скрытой теплоте плавления, уравнение Клаузиуса (влияние внешнего давления).
10. Перечислите химические процессы плавки. Межфазные взаимодействия при плавке.
11. Расскажите о физико-химических взаимодействиях в процессе плавки.

Лекция 4

Обработка сплавов в жидком состоянии

План лекции

1. Рафинирование.
2. Легирование.
3. Модифицирование.

Сплавы обрабатывают вводом добавок или методами внешнего воздействия ([рис. 4.1](#)) с целью модифицирования, легирования, раскисления, рафинирования.

Добавки могут быть газообразными (О, N, НТ – нейтральные газы), твердыми (М – металлы или другие чистые вещества, элементы или соединения, С – смеси, Л – лигатуры, Ф – флюсы) и жидкими (Ф – флюс, Ш – шлак).

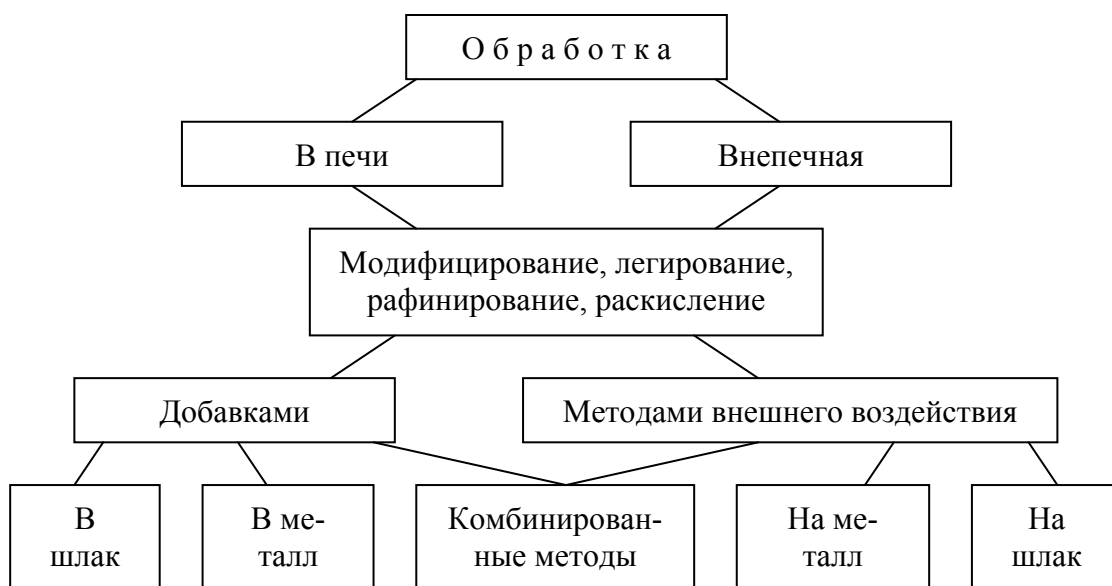


Рис. 4.1. Классификация процессов обработки расплавов

Устройства для ввода добавок таковы: дозаторы (Д), труба для продувки сверху (ПГВ), пробка для продувки снизу (ПГН), устройство механического ввода, например прутка (МВ), зарядная камера (ЗК), испаритель (И), колокол (К), в которые помещают модификатор.

Местами, где осуществляется обработка, являются следующие: печь (П) и внепечные желоб печи (ВЖ), открытый ковш (ОК), герметичный ковш (ГК), литейная форма (Ф), рабочая камера в литниковой системе (РК).

Для внешнего воздействия применяют специальные устройства (СУ): для фильтрации (УФ); вакуумкамеры (ВК); автоклав (А); вибрационные (ВУ); ультразвуковые (УЗ); перемешивающие (МП); электрические (ЭУ).

Число возможных сочетаний очень большое. Например: Л U РК U Ф (модифицирование лигатурой в форме), Л U Д U ВЖ (лигатурой через дозатор на желобе) и т.д.

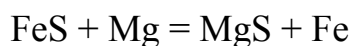
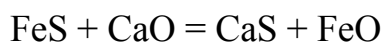
Рафинирование

Рафинирование – это очистка от вредных примесей. Даже при точном выполнении процесса плавки в расплаве остаются примеси, попавшие с шихтой, образующиеся в результате взаимодействия расплава с футеровкой, атмосферой, шлаком и т.д. Примеси бывают трех видов: растворимые металлические; взвешенные неметаллические; газообразные.

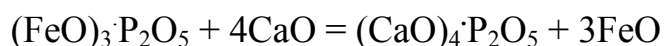
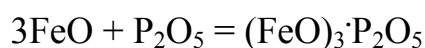
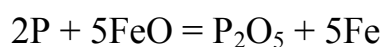
Способ рафинирования выбирают в зависимости от состава сплава, вида примесей. Основными способами являются: окисление, флюсование, дегазация, фильтрация или комбинированные методы.

Окислением очищают расплавы в печи от растворимых металлических примесей (медь от Pb, Fe, Ni, As, V, Sb, а никель – от Si, S, Mg, Mn и др.). Продувкой воздухом очищают сплавы железа от C, Si, P, Mn.

Добавка должна иметь большее сродство к кислороду (S, Cl, F), чем рафинируемый расплав. Например, для удаления серы из стали и чугуна вводят добавки, лучше взаимодействующие с серой, чем с железом:



При удалении фосфора из стали и чугуна протекают следующие реакции:



При продувке печи воздухом, кислородом или вводом окисляющихся флюсов (наведением шлака заданного состава) проходит реакция рафинирования методом окисления.

Для внепечной обработки применяют синтетические шлаки (отдельно выплавленный и перелитый в ковш, в который затем переливают расплав).

Флюсование. *Ф л ю с ы* – это в основном материалы минерального происхождения. *П о к р о в н ы е* флюсы предохраняют твердую шихту от окисления, а расплав от контакта с атмосферой. *Р а ф и н и р у ю щ и е* флюсы содержат химически активные компоненты, которые образуют с примесями нерастворимые соединения, и ошлаковывающие вещества, которые обволакивают твердые примеси и выносят их в шлак. Иногда используют покровно-рафинирующие флюсы, как например смесь хлоридов и фторидов для алюминиевых сплавов.

Флюсование может быть верхнее, нижнее и по всему объему в зависимости от плотности примесей. Очень важно, чтобы флюсы лучше смачивали примеси, чем расплав, при этом поверхностное натяжение флюсов должно быть минимальным.

Дегазация. Если газ с металлом при кристаллизации образует твердые растворы, то на качество отливок это сильно не влияет. Если же газ с металлом образует жидкие растворы, то затем он выделяется, образуя поры или раковины.

Поэтому проводят дегазацию шихтовых материалов, жидкого металла вакуумированием, продувкой расплава газами, обработкой хлоридами, выдержкой в атмосфере инертных газов, физическим воздействием на жидкий металл, а также предупреждают выделение газов при кристаллизации.

Вакуумирование. По закону Сивертса

$$S = K\sqrt{P}, \quad (4.1)$$

где S – растворимость газов; K – коэффициент пропорциональности; P – давление над металлом: чем больше P , тем меньше S .

Создание разрежения над металлом сопровождается понижением температуры кипения и усилением выделения газа из металла. С пузырьками газов из расплава выносятся в шлак и твердые включения.

Вакуумирование широко применяют для дегазации медных, алюминиевых, никелевых и специальных сплавов. Сплавы с легкоиспаряющимися компонентами не вакуумируют, так как они испаряются вместе с газами.

Продувка газами. Промывные газы делятся по отношению к сплаву на инертные (например, N, Ar, He) и активные (хлор). В пузырьки промывного газа диффундируют растворенные в металле газы. Чем мельче пузырьки промывного газа, тем медленнее они всплывают и больше собирают газовых пузырьков из металла, а заодно и твердых включений.

Продувка азотом используется для рафинирования Al, Cu, Mg.

Алюминиевые сплавы эффективнее рафинируются хлором. Образуются газообразные AlCl_3 и HCl . Однако хлор токсичен и из-за опасности процесса применение его ограничено.

После продувки сплав выдерживают 10–15 мин для окончательного выхода на поверхность расплава даже очень мелких пузырьков газов. Продувкой газами обрабатывают, главным образом, алюминиевые сплавы.

Обработка хлоридами. Механизм обработки тот же, что и при продувке газами, только используют хлориды Zn , Al , Mn , V и др. Твердые хлориды вводят на дно ванны, жидкие – в объем. Самый дешевый – хлористый аммоний. В результате реакции между металлом и хлоридом ванна «закипает» и происходит механический выброс оксидов и газов на поверхность ванны.

Выдержка расплава в атмосфере инертных газов. Процесс также основан на законе Дальтона о выравнивании парциальных давлений газа в расплаве и атмосфере над ним (вакуум или другой газ) за счет диффузии газа из расплава. Применяется для обработки сплавов, на поверхности которых не создаются плотные и прочные пленки оксидов, затрудняющих диффузию (как например, алюминиевые сплавы и медные сплавы на основе Al , Si , Be и т.д.).

Дегазация физическим воздействием. Она осуществляется путем вибрации или обработки сплава ультразвуком. Возникают разрывы сплошности расплава, то есть микроскопические полости с глубоким вакуумом, в которые устремляется газ в атомарном состоянии и благодаря вакууму переходит в молекулярное состояние. Пузырьки накапливаются, увеличиваются в размере и удаляются в атмосферу, унося заодно и твердые включения примесей. Провзаимодействовать с металлом вновь газ не может, так как находится уже в виде молекул. Такая обработка способствует и измельчению структуры металла, что повышает его механические свойства.

Фильтрация. Даже после лучших способов рафинирования в расплаве остаются неметаллические включения в виде оксидных плен и шлака. Для окончательной очистки расплав подвергают фильтрации через инертные, активные фильтры или жидкие солевые растворы.

Инертные фильтры – это сетки из окалиностойкой стали, титана, стеклоткани, а также кусковые фильтры (бой графитшамотных тиглей, флюсовая и магнезитовая крошка, стальные шарики и т.д.).

Активные фильтры – фтористые соли и флюсы с большей температурой плавления, чем у сплава (криолит Na_3AlF_6 – $T_{\text{пл}} - 1000^\circ\text{C}$; плавиковый шпат $\text{CaF}_2 - 1378^\circ\text{C}$; $52\% \text{MgF}_2 + 48\% \text{CaF}_2 - 948^\circ\text{C}$; $80\% \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 20\% \text{CaF}_2 - 900^\circ\text{C}$) в виде кусковых однородных или послойных фильтров.

Эффективность способа зависит от смачиваемости фильтра, толщины его, размера ячеек сетки или кусков, гидродинамических процессов и т.д.

Через кусковые фильтры пропускают Al , Mg , Ni , Zn , Cu -сплавы.

Наиболее эффективной является фильтрация через жидкие солевые растворы (адсорбенты неметаллических включений).

Кроме перечисленных применяют и другие способы рафинирования.

Перегрев применяют для низкотемпературных сплавов (цинковых, латуни и т.д.).

Отстаивание используют для Al и Mg сплавов в тех случаях, когда разница плотностей сплава и неметаллических (крупных) включений значительная.

Электрические методы обработки. Жидкие шлаки и солевые растворы имеют электрохимическую природу, а примеси находятся в ионном состоянии. Наложение электрического тока и сочетание его с различными пирометаллургическими процессами позволяет производить рафинирование расплавов на основе электролиза расплавов и движения ионов в электрическом поле (электрофлюсовый метод: $\text{ЭФР} = \Phi \text{ U } \text{ЭУ}$ и электрохимический: $\text{ЭХР} = \text{ЭУ U } \text{Ш}$).

Выбор способа рафинирования. В зависимости от химического состава и свойств сплавов применяют один или два способа рафинирования. Так, рафинирование от *растворенных металлических включений* проводят окислением, флюсованием, отстаиванием или фильтрацией и вакуумированием.

Дегазацию осуществляют выдержкой в вакууме или инертных газах, продувкой газами, обработкой хлоридами, физическим воздействием.

Очистку от *взвешенных неметаллических включений* осуществляют продувкой газами, обработкой хлоридами или флюсами, отстаиванием и фильтрацией.

Некоторые методы, применяемые для очистки от неметаллических включений, заодно и дегазируют сплав.

Кинетика и термодинамика процессов рафинирования. Термодинамическим условием эффективности рафинирования является достаточно высокое отрицательное значение ΔG реакции удаления примеси. Механизм процесса зависит от способа рафинирования и определяет кинетику процесса.

Различают два принципиально отличающихся процесса ([рис. 4.2](#)).

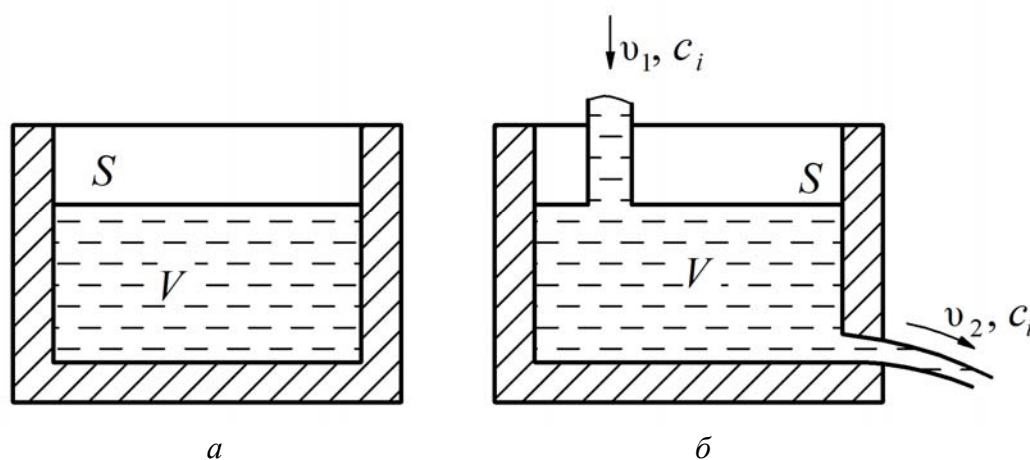


Рис. 4.2. Схемы кинетического (а) и квазиравновесного (б) рафинирования

На [рис. 4.2, а](#) показана схема процесса рафинирования, который назвали *кинетическим*. Конечную концентрацию i -того компонента C_i определяют по формуле

$$C_i = C_i \exp(\beta^3 S \tau_p / V), \quad (4.2)$$

где C_i – начальная концентрация i -того компонента; β^3 – эффективный коэффициент массопереноса; τ_p – время рафинирования в объеме сплава V .

Следовательно, при постоянном V и C_i требуемое C_i достигается изменением τ_p и S .

При непрерывном процессе, который назвали *квазиравновесным* ([рис. 4.2, б](#)), эффективность очистки зависит от удельной производительности, то есть производительности на единицу поверхности V/S . Остаточный уровень примеси C_i определяется из соотношения $C_i / C_i = 1 + (\beta^3 S / V)$.

Процесс рафинирования включает в себя две стадии: перенос включений из объема к поверхности и переход ими межфазной границы.

Перенос включений к межфазной границе может осуществляться за счет всплывания, за счет выноса их газовыми пузырями и под действием конвективных потоков. Первые два процесса необратимы, а конвективный перенос обратим, то есть конвективные потоки могут и выносить и вносить в расплав неметаллические включения. Так, алюминиевые сплавы в индукционных печах в результате интенсивного перемешивания могут захватывать защитную пленку Al_2O_3 с поверхности расплава.

Переход границы раздела фаз связан с поверхностными явлениями. Самопроизвольный перенос включений из металла в шлак возможен при условии $\sigma_{M-B} + \sigma_{M-Ш} > \sigma_{Ш-B}$.

Плохо смачиваемые включения (Al_2O_3 , ZnO_2 и др.) переходят границу беспрепятственно, а хорошо смачиваемые (FeO , MnO , SiO_2 для стали) накапливаются на границе раздела и конвективные потоки могут их занести снова в объем расплава. Самая высокая скорость конвективных потоков отмечается в индукционных печах (3–8 м/с), а самая низкая – в пламенных (0,1–1,0 м/с).

Образование и удаление из расплава газовых пузырей связано, кроме того, и с давлением. Минимальное давление, необходимое для выделения газа внутри расплава в пузырек радиусом r , определяют по формуле

$$P_{\min} = P_{\text{атм}} + \rho_{\text{Ме}} \cdot h_{\text{Ме}} \cdot g + \rho_{\text{шл}} \cdot h_{\text{шл}} \cdot g + 2\sigma / r, \quad (4.3)$$

где $P_{\text{атм}} = 98065$ Па; ρ , h – плотность и высота слоя металла и шлака; $g = 9,8$ Н/м³; σ – поверхностное натяжение, Н/м.

Следовательно, правильный учет термодинамических и кинетических факторов позволяет повысить эффективность рафинирования сплавов.

Легирование

Легирование – это введение в состав сплавов легирующих элементов (Cr, Ni, Mo, W, Ti и др.) для придания сплавам определенных физико-химических или механических свойств. По количеству введенных элементов различают низколегированные (суммарное содержание легирующих до 5,0 %), среднелегированные (5,0–10 %) и высоколегированные (более 10 %) стали.

Видами лигатур являются:

- лигатуры в жидком виде;
- лигатуры в твердом виде;
- порошки легирующих элементов.

Модифицирование

Важнейшим методом физико-химического воздействия на кристаллизацию является модифицирование. Оно сводится к введению в сплав веществ (модификаторов), вызывающих измельчение размеров и благоприятное изменение формы структурных составляющих. Модификаторы не изменяют «сущности» сплава, так как вводятся в небольших количествах, но изменяют его структуру. Многие из них активно взаимодействуют с компонентами сплава в жидком состоянии, в результате чего эффект модифицирования при выдержке в таком состоянии ослабляется.

Введение модификаторов в ряде случаев сопровождается благоприятным воздействием на вредные примеси (раскислением, дегазацией, связыванием серы в устойчивые сульфиды).

По воздействию они делятся на два рода.

Модификаторы первого рода непосредственно образуют центры кристаллизации. Они должны либо сами обладать высокой температурой плавления и создавать твердые частицы, вызывающие гетерогенные образования зародышей, либо образовывать с компонентами сплавов тугоплавкие соединения, играющие такую же роль.

И.В. Мальцев предложил следующие критерии для выбора модификаторов первого рода: добавка должна образовывать устойчивое тугоплавкое соединение с одним из компонентов сплава (желательно с его основой) или же сам модификатор должен иметь более высокую температуру плавления, чем основа сплава.

Гораздо большее значение имеют модификаторы второго рода, являющиеся поверхностно активными веществами. При кристаллизации они концентрируются на поверхности растущих кристаллов и тормозят их рост. Это должно вызывать увеличение переохлаждения перед фронтом кристаллизации и создавать условия для ускорения возникновения новых центров кристаллизации.

При выборе модификаторов второго рода можно использовать следующие положения.

Добавка должна иметь низкий коэффициент распределения в кристаллизующиеся вещества. Это вызовет концентрацию атомов добавки вблизи поверхности кристалла. Растворимость добавки в твердой фазе должна быть небольшой – в пределах 0,01–0,1 ат.%. Добавка должна образовывать с основой сплава эвтектику с температурой, близкой к температуре плавления основы сплава.

Модификаторы второго рода не только измельчают зерно, но и изменяют формы роста кристаллов. Они препятствуют развитию игольчатых или пластинчатых кристаллов, придавая им округлые формы. Обычно они имеют невысокие температуры плавления, часто более низкие, чем температура плавления основы сплава.

Размер зерна при увеличении количества добавки модификаторов обоих родов первоначально уменьшается пропорционально ее концентрации.

Контрольные задания

1. Перечислите способы обработки сплавов в жидком состоянии.
2. Приведите классификацию процессов обработки расплавов.
3. Расскажите о способах рафинирования.
4. Расскажите о применении и назначении фильтров.
5. Расскажите о выборе способа рафинирования.
6. Расскажите о кинетике и термодинамике процессов рафинирования.
7. Расскажите о легировании.
8. Расскажите о модифицировании.
9. Расскажите о модификаторах 1-го и 2-го рода.
10. Приведите легирующие элементы.

Лекция 5

Литейные свойства сплавов в жидком состоянии

План лекции

1. Жидкотекучесть сплавов.
2. Заполняемость литейной формы.
3. Взаимодействие с газами.
4. Неметаллические включения.

Литейными свойствами называются такие технологические свойства сплавов, которые непосредственно влияют на качество отливок.



Оценивают их технологическими пробами, то есть на стандартных отливках. Свойства эти нельзя однозначно определить какой-либо одной физической или физико-химической характеристикой сплава, так как между ними существует сложная взаимосвязь.

К основным свойствам относят: жидкотекучесть, усадку, склонность к образованию пористости и раковин, склонность к образованию литейных напряжений и холодных трещин, трещиноустойчивость, ликвацию, газопоглощение, образование неметаллических включений, пленкообразование, склонность к образованию грубозернистой и столбчатой структур.

Жидкотекучесть сплавов

Течение расплава происходит под действием гравитационной силы. Поскольку это постоянно действующая и для каждой массы при условиях заливки неизменная сила, то такое течение называем самопроизвольным. Способ заливки, при котором полость формы заполняется только под действием сил гравитации, называют гравитационным (свободным).

С целью ускорения течения можно при заливке воздействовать и другими силами, например, центробежной силой при центробежном литье, давлением поршня при литье под давлением, пониженным по отношению к атмосферному давлением при вакуумном литье.

Для практики литейного производства особенно большое значение имеет текучесть расплавов, измеренная в среде, отвечающей условиям при заливке (заполнении) формы, так называемая жидкотекучесть.

Жидкотекучесть характеризует способность сплава заполнять форму и точно воспроизводить конфигурацию полости под отливку. Если она низкая, то для крупных тонкостенных отливок течение металла может прекратиться раньше, чем будет заполнена форма. В отливке возникает дефект «недолив». Если при низкой жидкотекучести в форме образуются встречные потоки, то они могут не слиться и тогда образуется дефект «неслитина».

Различают три вида жидкотекучести. Для различных диаграмм состояния двойных сплавов можно нанести линии жидкотекучести и определить зависимость ее от вида диаграммы ([рис. 5.1](#)).

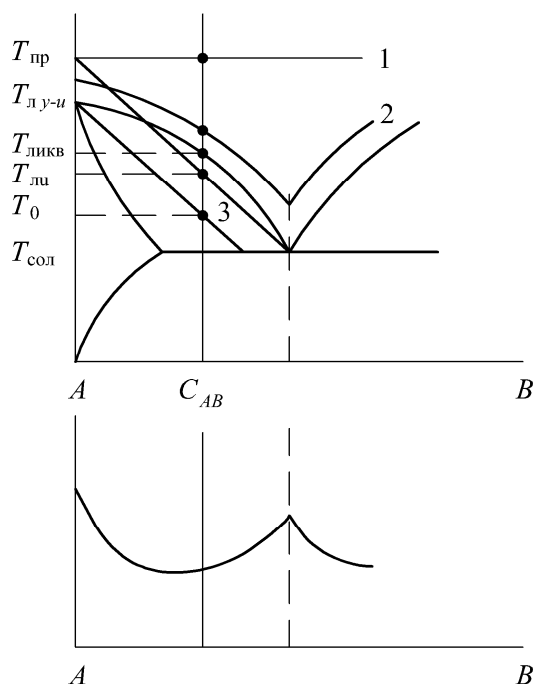


Рис. 5.1. Жидкотекучесть сплавов:
1 – практическая жидкотекучесть;
2 – условно-истинная; 3 – истинная

Практическая жидкотекучесть определяется в условиях постоянной $T_{зал}$ (и, следовательно, неодинакового перегрева) для всех сплавов данной группы. Это удобная оценка жидкотекучести, например, в зависимости от химсостава сплава, когда температура в печи поддерживается постоянной.

Истинную жидкотекучесть определяют в условиях одинакового перегрева над температурой линии нулевой жидкотекучести. Однако положение этой линии трудно найти и определить. Оценить истинную жидкотекучесть также трудно. Поэтому определяют в условиях одинакового перегрева сплавов над линией ликвидуса условно-истинную жидкотекучесть.

Рассмотрим три механизма остановки потока жидкого металла в каналах формы ([рис. 5.2](#)).

1. Перемерзание – образование сужения между растущими от стенок корками твердой фазы и последующее их смыкание вне головной части потока. Такое явление характерно для узкоинтервальных сплавов с малой теплопроводностью, затвердевающих в форме с высокой теплоаккумулирующей способностью (например, титановые сплавы в графитовой форме). Остановка происходит при образовании 40–60 % твердой фазы.

2. Образование пробки – смыкание корок в головной части или затвердевание носика истока. Такой механизм характерен для сплавов с повышенной температурой плавления, с небольшим интервалом кристаллизации, а также для большинства эвтектических сплавов. Остановка происходит при образовании 60–80 % твердой фазы.

3. Объемная остановка – прекращение течения металла в твердожидком состоянии из-за образования множества дендритов, их обломков и резкого повышения вязкости. Такой механизм характерен для широкоинтервальных сплавов с высокой теплопроводностью, затвердевающих в форме с малой ак-

кумулятивной способностью. Остановка происходит при образовании 20–35 % твердой фазы.

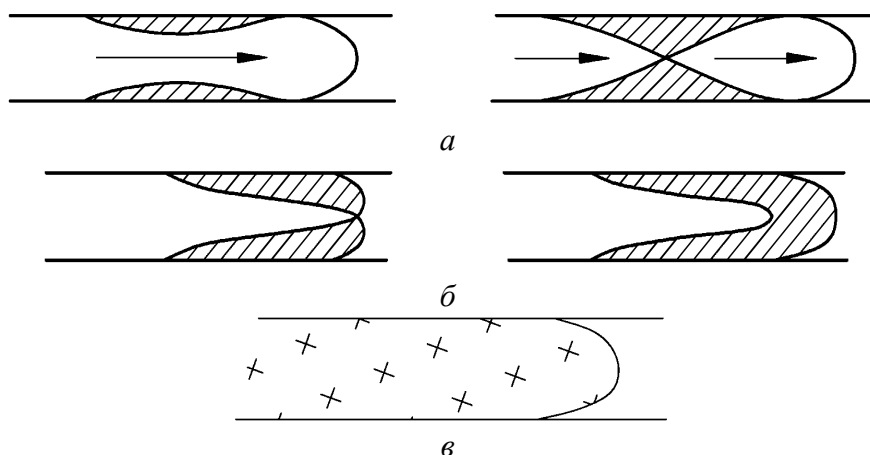


Рис. 5.2. Механизм остановки сплава в каналах формы: *а* – последовательная кристаллизация; *б* – кристаллизация на фронте процесса; *в* – объемная кристаллизация

Жидкотекучесть зависит от свойств сплава и от свойств формы. В большей степени жидкотекучесть зависит от температурного интервала кристаллизации, причем установлено, что, главным образом, влияет эффективный интервал кристаллизации, расположенный между линией ликвидуса и линией нулевой жидкотекучести. Минимум жидкотекучести отмечается вблизи точек $C_{н.ж}$ (заэвтектические сплавы), что соответствует максимально-эффективному интервалу кристаллизации $\Delta t_{кр}^{эф}$. Это объясняется тем, что широкоинтервальные сплавы склонны к объемной кристаллизации и образованию разветвленных дендринов, затрудняющих течение расплава. При объемной кристаллизации по всему объему одновременно зарождаются кристаллы и при образовании 25–30 % твердой фазы происходит остановка расплава.

При смешении концентрации сплава к чистому компоненту уменьшается $\Delta t_{кр}^{эф}$, возрастает склонность к последовательной кристаллизации и жидкотекучесть увеличивается. Максимальная жидкотекучесть наблюдается у эвтектических сплавов, что обеспечивается последовательным затвердеванием и уменьшением вязкости расплава.

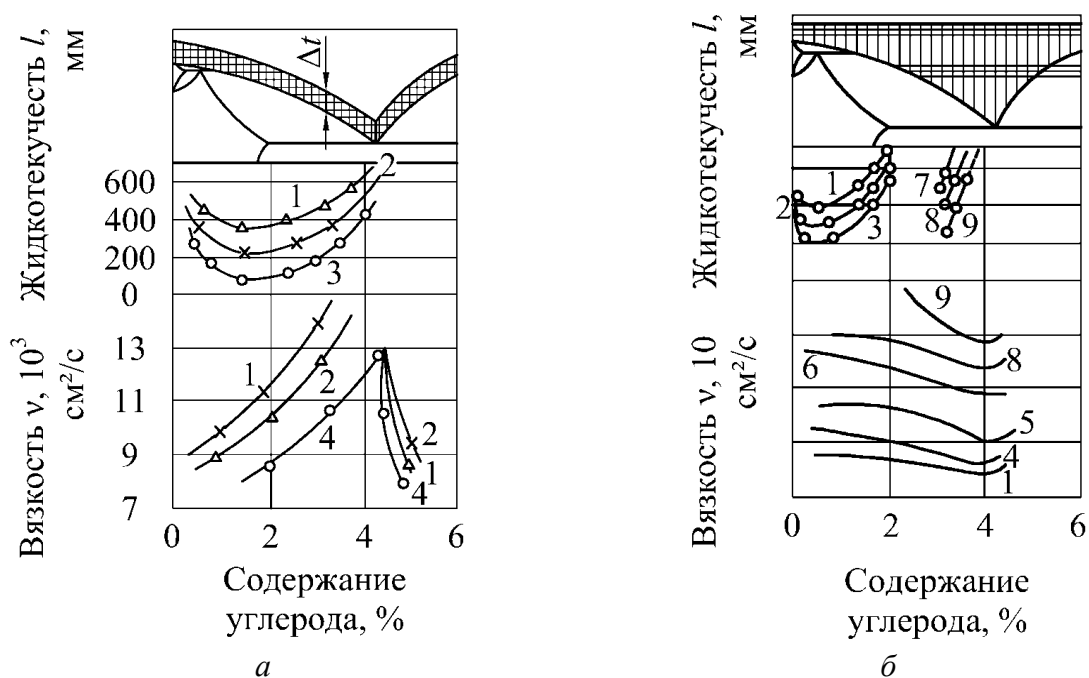


Рис. 5.3. Взаимосвязь жидкотекучести и вязкости с диаграммой состояния Fe–Fe₃C: а – при перегреве Δt над ликвидусом: 1 – 120 °C; 2 – 80 °C; 3 – 40 °C; 4 – 200 °C; б – при температуре: 1 – 1600 °C; 2 – 1580 °C; 3 – 1560 °C; 4 – 1555 °C; 5 – 1500 °C; 6 – 1450 °C; 7 – 1435 °C; 8 – 1400 °C; 9 – 1350 °C

На участке диаграммы Fe–Fe₃C (рис. 5.3) нанесены жидкотекучесть и кинематическая вязкость. Эти свойства практически определяются как при постоянном перегреве над ликвидусом ($\Delta t = 40, 80$ и 120 °C), так и при постоянной температуре ($t_3 = 1350$ – 1600 °C). Как видим, что жидкотекучесть доэвтектического сплава в обоих случаях с повышением содержания углерода до эвтектической концентрации увеличивается. Это объясняется тем, что скорость затвердевания расплава при приближении содержания углерода к эвтектическому снижается.

Интересным является изменение вязкости. При постоянной температуре перегрева вязкость при повышении содержания углерода снижается, однако это снижение обусловлено увеличением перегрева. В действительности при постоянном перегреве над температурой ликвидуса ($\Delta t = 80, 120, 200$ °C) вязкость при повышении содержания углерода до эвтектической концентрации возрастает, так как при этом повышается количество микрогетерогенных зерен в расплаве (рис. 5.3, а).

Кроме интервала кристаллизации на жидкотекучесть влияют физические и химические свойства металлов и сплавов.

С повышением содержания в расплаве оксидов, нитридов, сульфидов жидкотекучесть уменьшается. От их содержания зависит и вязкость, следовательно, с повышением вязкости жидкотекучесть также снижается, хотя прямой зависимости не существует. Однако с повышением температуры вязкость снижается и жидкотекучесть улучшается (рис. 5.3, б).

С увеличением поверхностного натяжения жидкотекучесть ухудшается. Образование оксидных пленок на поверхности расплава резко повышают

поверхностное натяжение. В связи этим рекомендуется разрушать такие пленки химическим путем, например, созданием восстановительной атмосферы на границе металл–форма при литье чугунов или повышением содержания в них фосфора, образующего легкоплавкую эвтектику и уменьшающего вязкость и поверхностное натяжение чугунов.

Зависимость жидкотекучести от теплоемкости сплавов определяют по уравнению

$$Q_{\text{тепл}} = C(T_{\text{зал}} - T_{\text{ликв}}) + xl, \quad (5.1)$$

где $Q_{\text{тепл}}$ – количество отводимой (выделяемой остывшим сплавом) теплоты до момента прекращения течения металла (нулевая жидкотекучесть), Дж; C – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); x – содержание частиц в расплаве при нулевой жидкотекучести; l – удельная скрытая теплота плавления, Дж/кг.

Из уравнения следует, что чем больше теплоемкость, тем больше жидкотекучесть сплавов.

При кристаллизации скрытая теплота плавления металла или сплава отдается окружающей среде и преобразуется в скрытую теплоту кристаллизации. Из уравнения следует, что количество тепла, выделяемое кристаллизующимся сплавом, состоит из скрытой теплоты перегрева над $T_{\text{ликв}}$, то есть $T_{\text{зал}} - T_{\text{ликв}}$. Единственным переменным членом уравнения является для конкретного сплава температура заливки.

Следовательно, количество тепла, которое можно отвести от металла, а значит, и время заливки, и величину жидкотекучести можно регулировать температурой перегрева над $T_{\text{ликв}}$, то есть регулированием $T_{\text{зал}}$.

Однако использование перегрева ограничено, так как при значительном перегреве повышается газопоглощение, образуется грубозернистая структура, возникают усадочные дефекты. Поэтому недостающий перегрев металла можно компенсировать подогревом формы.

Жидкотекучесть зависит и от свойств формы.

Теплоотдача с поверхности расплава форме оценивается через коэффициент, предлагаемый А.И. Вейником:

$$L = B_{\phi} \left(\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{\tau} \right), \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{1/2} \cdot \text{К}), \quad (5.2)$$

где B_{ϕ} – коэффициент теплоаккумулирующей способности литейной формы, $B_{\phi} = \sqrt{C\lambda\rho}$; C – теплоемкость, Дж/(кг·К); λ – теплопроводность, Дж/(м·К·с); ρ – плотность формы, кг/м³.

С увеличением B_{ϕ} увеличивается L , следовательно, теплоотдача увеличивается, а жидкотекучесть ухудшается.

Между стенками формы и расплавом возникает трение и коэффициент трения будет тем выше, чем больше шероховатость стенки, и тем хуже жидкотекучесть. В песчаной форме, чем больше d зерна, тем меньше жидкотекучесть, чем окатаннее зерна, тем больше жидкотекучесть.

Снижают шероховатость нанесением покрытий, созданием газовой прослойки на границе металл–форма. Однако если газов и паров образуется много, форма не успевает их отводить или сама дополнительно выделяет газы и пары, то в форме создается газовое противодействие движущемуся расплаву и жидкотекучесть ухудшается. В таких случаях необходимо устраивать выпоры на всех выступающих частях отливки.

Заполняемость литейной формы

Заполняемость является более общим понятием, чем жидкотекучесть. Зависит она от жидкотекучести, от конструкции формы, ее размеров, расположения отдельных элементов, способа подвода металла и условий литья (рис. 5.4, рис. 5.5).

Особенно важную роль играет заполняемость при заполнении тонких стенок толщиной менее 5 мм, (табл. 5.1).

При низком гидростатическом напоре (рис. 5.4, а) в литнике образуется выпуклый мениск и металл не сразу может преодолеть поверхностное натяжение. При повышении H поверхностное натяжение преодолевается, металл стремительно затекает в форму (рис. 5.4, б). При выравнивании уровней металла в стояке и в форме движение замедляется и на переднем крае образуется корочка (рис. 5.4, в). При увеличении напора корочка может прорваться, и жидкий металл будет вытекать дальше в виде отдельных языков, однако в результате быстрого охлаждения и насыщенности кристалликами течение быстро прекращается (рис. 5.4, г).

Следовательно, чем тоньше стенка, тем больше должен быть перегрев металла.

Литниковая система должна обеспечить минимальные потери температуры и напора, то есть должна иметь минимум поворотов и изменений сечений каналов, минимальную длину и максимально разумное сечение элементов.

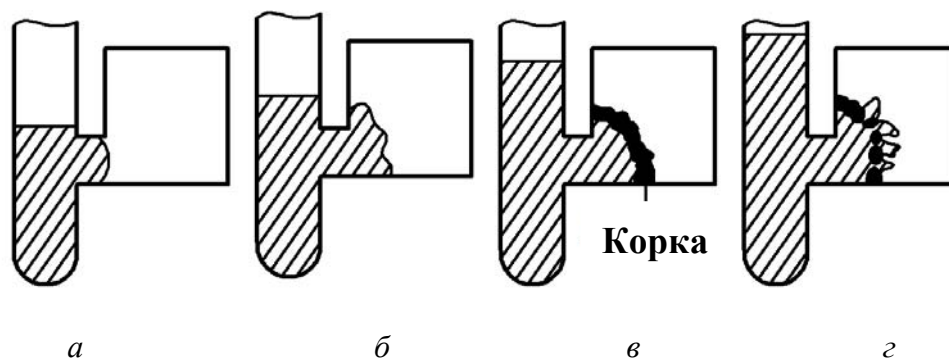


Рис. 5.4. Заполняемость литейной формы

Рис. 5.5. Зависимость заполняемости от технологических факторов

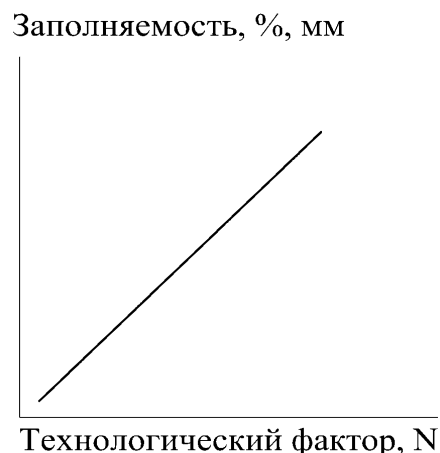


Таблица 5.1

Рекомендуемые температуры заливки от толщины стенки

Толщина стенок	Серый чугун	Ковкий чугун	Среднеуглеродистая сталь
Меньше 5	1350–1450	1380–1480	–
5–10	1340–1430	1360–1450	1540–1580
10–20	1320–1400	1350–1430	1450–1550
20–50	1300–1380	–	1540–1530
50–100	1230–1340	–	1520–1530
100–200	1200–1300	–	1510–1530
Больше 200	1180–1280	–	1500–1530

Для протяженных полостей отливок образуются проточные зоны и зависимость заполняемости от положения сплава (рис. 5.5) на диаграмме будет меньше, чем жидкотекучести. В реальных условиях заполняемость будет меньше зависеть от различных факторов, чем жидкотекучесть.

Для цветных металлов латунь составляет 1050–1100; бронза – 1100–1200; алюминиевые сплавы – 670–750; магниевые – 710–770.

Взаимодействие с газами

Газы попадают в металл из шихтовых материалов, из атмосферы (при открытой плавке) или в результате взаимодействия расплава с материалом формы. Газосодержание оценивается в процентах или кубических сантиметрах на 100 г сплава при атмосферном давлении и определяется либо при химическом анализе, либо на специальных технологических пробах по степени развития газовой пористости. Склонность к газопоглощению – это литейное свойство сплавов.

В металлах и сплавах газы смогут присутствовать в следующих видах:
– в свободном состоянии (поры и раковины);

- в растворенном состоянии (в виде жидких и твердых растворов; в этом случае атомы газов могут располагаться между атомами основного металла или войти (внедриться) в его кристаллическую решетку);
- в адсорбированном состоянии на свободных поверхностях газовых и усадочных пор, трещин, по границам зерна;
- в связанном состоянии, то есть в виде химических соединений с элементами сплава (окислы, гидриды и т.д.), которые представляют собой уже неметаллические включения.

На растворимость газов оказывают влияние многие параметры.

Закон Сивертса, или «закон квадратного корня», описывает зависимость количества растворенного газа S от парциального давления данного газа над металлом:

$$S = K\sqrt{p}, \quad (5.3)$$

где K – константа растворимости, зависящая от природы газа и металла.

Этот закон действителен для двухатомных газов, подвергшихся диссоциации на два атома, растворяющихся независимо друг от друга.

Газы, адсорбируемые поверхностью металла в атомарном состоянии, диффундируют в металл и чем больше активная поверхность адсорбента, тем большим будет и количество диффундирующего газа.

В отличие от обычных жидкостей в твердых и жидких металлах растворимость газов с повышением температуры увеличивается. В некоторых случаях она уменьшается (водород в титане, цирконии, ванадии). Причем скорость растворения в жидких металлах бывает больше, чем в твердых. При движении каплями, струйками в газовой среде газа в металле их растворяется больше, чем при движении потока газа над металлом под слоем шлака.

Турбулентный поток захватывает больше газа, чем ламинарный.

Возможно гомогенное (в объеме жидкого сплава) зарождение газовых пузырьков, но, вероятнее, гетерогенное (на поверхностях раздела) их зарождение. Такими местами могут быть фронт кристаллизации, неметаллические включения, газовые образования, подина и стенки плавильного агрегата, стенки желоба ковша, формы и т.д.

В образующийся пузырек из одного газа могут диффундировать другие газы. Достигнув определенного размера, пузырек всплывает.

Диаметр пузырька в момент отрыва его от поверхности зарождения равен

$$d_0 = \frac{0,02\theta\sqrt{\sigma}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}}, \quad (5.4)$$

где θ – краевой угол смачивания; $\rho_{\text{ж}}$, $\rho_{\text{г}}$ – плотность жидкости и газа; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

При больших краевых углах смачивания интенсивность зарождения газовых пузырьков возрастает.

Наиболее опасными в сплавах являются водород, кислород и азот.

Водород обладает высокой растворимостью и диффузионной подвижностью вследствие малого диаметра (табл. 5.2). В сплавах он составляет 70–90 % всего газосодержания. Источником являются водяные пары.

Таблица 5.2

Растворимость водорода в металлах

Металл	Растворимость, см ³ /100 г	
	в твердой фазе	в жидкой фазе
Магний	18	26
Алюминий	0,036	0,69
Медь	4	12
Никель	18	38,8
Железо	13,36	26,7

Растворимость водорода зависит от температуры (рис. 5.6).

При затвердевании металла выделяется большое количество водорода в свободном состоянии и образуется газовая пористость, причем давление в порах очень высокое. Водород снижает пластичность и вызывает водородную хрупкость, если он остается в твердом растворе внедрения (особенно для высокопрочных сталей и титановых сплавов).

Азот также обладает хорошей растворимостью и попадает из атмосферы при высоких температурах. В легированных сталях он образует стойкие нитриды со многими элементами (Ni, Mo, Cr и др.). С алюминием и магнием он образует нитриды, с медью он практически не взаимодействует. Участие азота в формировании газовой пористости сравнительно невелико.

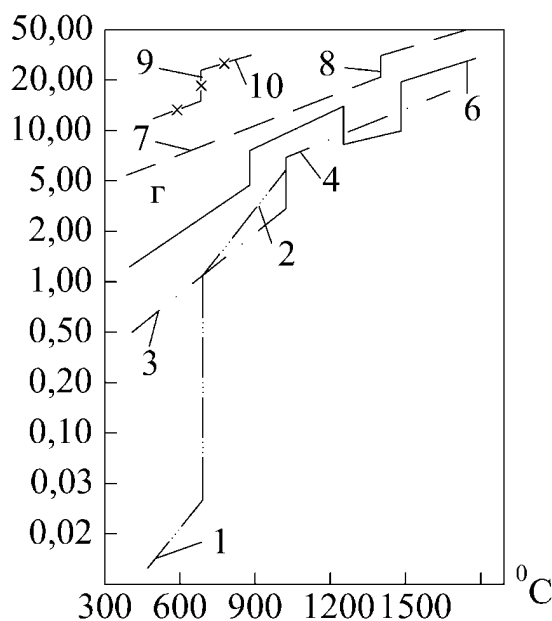


Рис. 5.6. Влияние температуры на растворимость водорода: 1, 2 — в твердом и жидком алюминии; 3, 4 — в меди; 5, 6 — в железе; 7, 8 — в никеле; 9, 10 — в магнии

Растворимость *кислорода* в твердых чистых металлах очень мала. Со всеми металлами он образует окислы, которые являются неметаллическими включениями и оценивать его следует с этих позиций.

Меры по снижению газосодержания можно разделить на 3 группы:

- 1) дегазацию шихтовых материалов, предупреждение поглощения газов во время плавки, при выпуске в ковш, заливке в формы и в процессе затвердевания отливки;
- 2) дегазацию жидкого металла перед заливкой, то есть вакуумирование сплава, фильтрацию, продувку инертными газами, ультразвуковую обработку;
- 3) предупреждение выделения газов из раствора в процессе кристаллизации отливки (например, повышенное до 4–5 атм давление над кристаллизующимся сплавом, аналогично действует ускоренное охлаждение).

Неметаллические включения

Неметаллические включения представляют собой частицы различного размера в объеме сплава и отличаются от сплава по химическому составу ([табл. 5.3](#)).

В большинстве случаев они ухудшают механические и технологические свойства сплавов, поэтому являются нежелательными и регламентируются техническими условиями.

Таблица 5.3

Соединения, входящие в состав неметаллических включений
различных сплавов

Основа сплава	Окислы		Сульфиды		Нитриды
	нераствори- мые	растворимые	нераствори- мые	растворимые	
Fe	SiO ₂ Al ₂ O ₃ MnO Cr ₂ O ₃ TiO ₂	FeO	–	FeS MnS	TiN
Cu	SnO ₂ Al ₂ O ₃	CuO Cu ₂ O	–	Cu ₂ S CuS	–
Al	Al ₂ O ₃ MgO	–	MgS	–	–
Mg	MgO Al ₂ O ₃	–	MgS	–	–

По характеру происхождения они делятся на эндогенные (возникающие в сплаве в результате химических реакций компонентов сплава с примесями, атмосферой, футеровкой) и экзогенные (занесенные извне) – захваченные сплавом частицы огнеупоров из футеровки, шлаковые включения, мате-

риалы формы. Эндогенные включения – это окислы, сульфиды, нитриды. Их в сплавах может быть до 90 %. К экзогенным относятся сложные окислы металлов и неметаллов, силициды и др.

По внешней форме их разделяют на глобулярные (сферические), кристаллические, дендридные, неправильной формы и пленочные (рис. 5.7).

Чтобы определить включения химическим методом, металл растворяют в кислотах и фильтруют осадок из раствора. При металлографическом методе включения оценивают на шлифах.

Включения делят также на растворимые в основе сплава в жидком состоянии и малорастворимые или почти нерастворимые (рис. 5.8). Первые возникают как самостоятельная фаза только при кристаллизации, вторая существует в металле в виде мелких частиц и не зависит от условий кристаллизации.

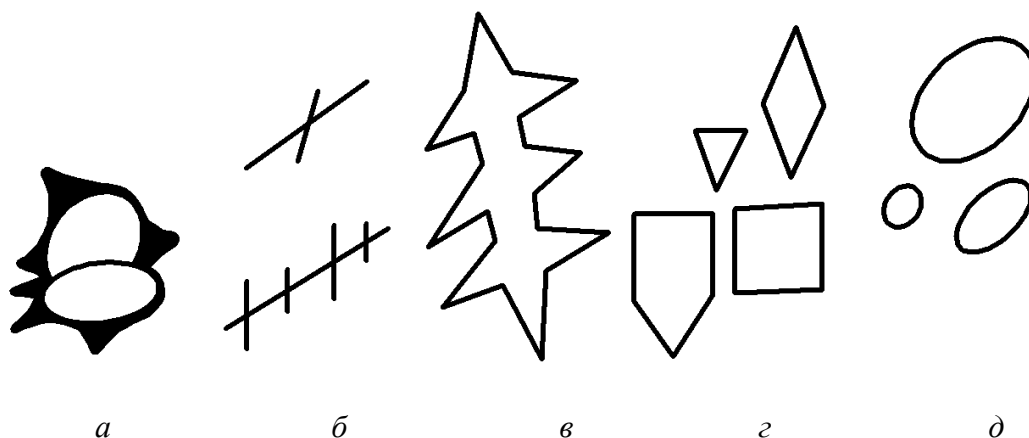


Рис. 5.7. Внешняя форма неметаллических включений:
 а – глобулярные (сферические); б – кристаллические; в – дендридные;
 г – пленочные; д – неправильной формы

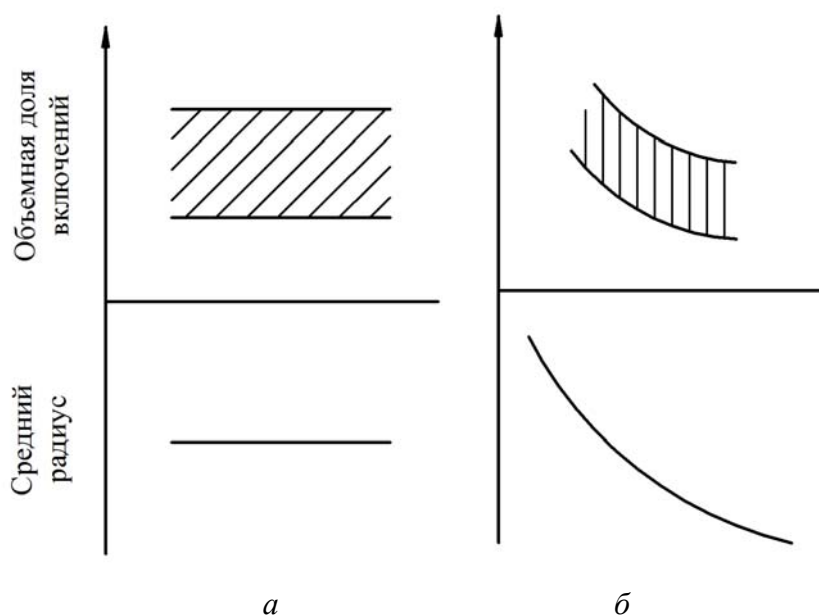


Рис. 5.8. Логарифм скорости затвердевания: а – окисные (нерастворимые);
 б – сульфидные (растворимые) включения в стали

Массовая доля кислорода и, следовательно, окисных включений в металле составляет:

стали – 0,01–0,03;

чугуна – 0,002–0,006;

бронзы – 0,08–0,15.

Сульфиды содержатся приблизительно в таких же количествах.

Нерастворимые включения не зависят от условий кристаллизации. С повышением скорости кристаллизации окислы в стали, например, не изменяются ни по количеству, ни по размеру. Только в очень крупных слитках происходит незначительная коагуляция включений.

Контрольные задания

1. Приведите способы обработки сплавов в жидком состоянии.
2. Расскажите о жидкотекучести сплавов и связи ее с диаграммой состояния.
3. Расскажите о жидкотекучести сплавов и зависимости ее от свойств сплава и формы.
4. Расскажите о взаимосвязи жидкотекучести и вязкости с диаграммой состояния Fe–Fe₃C.
5. Расскажите о зависимости заполняемости от технологических факторов.
6. Дайте краткую характеристику взаимодействия жидких металлов с водородом, кислородом, азотом.
7. Перечислите неметаллические включения, влияющие на механические и технологические свойства сплавов.
8. Расскажите о мерах по снижению газосодержания их растворе.
9. Расскажите о механизме остановки потока жидкого металла в каналах формы.
10. Расскажите о принципах выбора температуры заливки от толщины стенки получаемой отливки.

МОДУЛЬ 2

ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ–ФОРМА

Лекция 6

Гидравлические процессы в литейной форме

План лекции

1. Основы гидростатики и гидродинамики.
2. Физика течения расплавов

Основы гидростатики и гидродинамики

Заполнение литейной формы расплавом представляет собой очень сложную и важную для качества отливки технологическую операцию, определяемую разнообразными физическими явлениями, описываемыми гидростатикой и гидродинамикой.

В связи с этим к заполнению литейной формы нельзя подходить как к чисто гидравлическому процессу и учитывать только то, что заполнение должно быть завершено за время, пока расплав не потерял способность течь. Это условие определяет лишь максимально допустимое время заполнения. Заливку нельзя проводить с излишне большой скоростью, так как при этом оказывается невозможным удалить имеющиеся загрязнения и предотвратить появление новых. Существует также оптимальное время заполнения формы, при котором создаются наиболее благоприятные условия для последующего затвердевания и образования плотной здоровой отливки.

При организации рационального подвода металла к форме важно знать условия распространения струй и потоков в ограниченных пространствах формы и литниковых систем с точки зрения их теплового воздействия на обтекаемые поверхности и распределения давлений внутри расплава. Особенно это относится к отливкам большой и средней массы.

Вихревое движение металла в полости формы приводит к необходимости при проектировании литниковых систем учитывать все факторы, которые бы снижали развитие турбулентности и исключали возможность появления в полости формы крупномасштабных вихрей.

Пусть жидкость находится в неподвижном сосуде и на ее свободную поверхность действует внешнее давление $P_{\text{вн}}$. Необходимо определить, какое будет давление P в этой жидкости на произвольной глубине h ([рис. 6.1](#)).



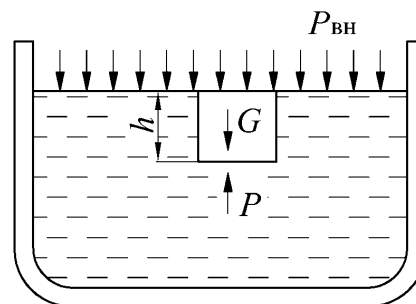


Рис. 6.1. Схема к выводу основного закона гидростатики

Мысленно выделим вертикальный цилиндр с малой площадью основания f и высотой h . Составим уравнение сил, действующих по вертикальной оси. На основание цилиндра сверху действует сила внешнего давления $F = P_{\text{вн}}f$ и сила тяжести столба жидкости $G = \rho ghf$, где ρ – плотность жидкости; g – земное ускорение.

Снизу на основание действует сила R , равная произведению $R = pf$. Все остальные силы, определяемые давлением, действуют в горизонтальном направлении на боковую поверхность цилиндра и в уравнение не войдут.

Поскольку рассматриваемый цилиндр неподвижен, то следует записать, что

$$G + F = R,$$

или

$$\rho ghf + P_{\text{вн}}f = pf.$$

После сокращения на f получаем основное уравнение гидростатики:

$$P = P_{\text{вн}} + \rho gh. \quad (6.1)$$

Согласно нему давление внутри жидкости равно сумме внешнего давления, оказываемого на жидкость, и давления самой жидкости, определяемого произведением плотности на земное ускорение и на глубину рассматриваемой точки от свободной поверхности. Давление в жидкости действует одинаково по всем направлениям.

Согласно уравнению (6.1) формулируют **закон Паскаля**: внешнее давление, приложенное к жидкости, передается равномерно и одинаково по всем направлениям и во все точки жидкости.

Проявление **основного закона гидростатики** можно видеть при заливке литейных форм с горизонтальным разъемом (рис. 6.2).

В заполненной литейной форме, предназначенной для получения отливки в виде плиты площадью S , сила, создаваемая давлением расплава,

будет равна $Q = pS$. При этом вклад литниковой системы будет незначительным.

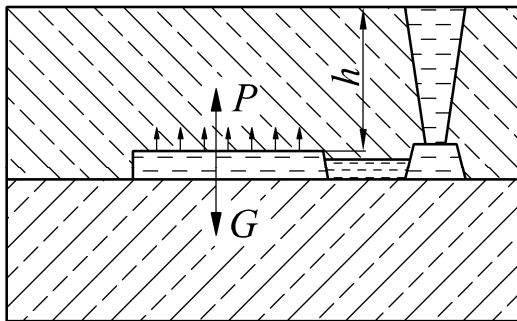


Рис. 6.2. Схема сил, действующих на верхнюю половину заполненной расплавом литейной формы

Если сила Q превысит вес верхней полуформы G , то неизбежно эта полуформа будет поднята расплавом и он вытечет по разъему наружу. Чтобы этого не происходило, формы перед заливкой либо специально нагружают, либо полуформы скрепляют между собой. Вес груза и условия скрепления задают с определенным запасом, так как при заполнении подъемная сила достигает значительно большей величины из-за так называемого гидравлического удара, возникающего в момент окончания заполнения полости формы. Поскольку подъемная сила прямо зависит от плотности расплава, то для алюминиевых и магниевых сплавов эта сила оказывается малой и необходимость в нагружении и скреплении полуформ обычно отпадает.

Гидростатическое давление жидкости действует на всякое погруженное в жидкость тело в направлении, обратном действию силы тяжести, то есть стремится вытолкнуть его на поверхность.

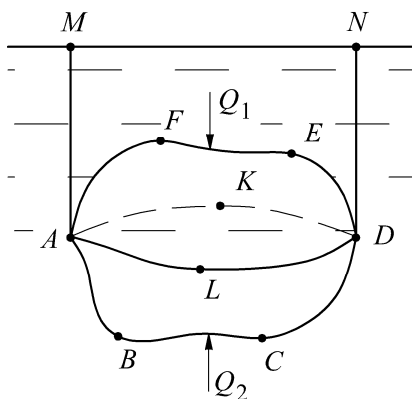


Рис. 6.3. Схема к выводу закона Архимеда

Найдем силу, действующую на тело $ABCDEF$ произвольной формы, погруженное в жидкость (рис. 6.3). Спроектируем это тело на свободную поверхность жидкости. Вертикальная проецирующая поверхность пройдет по контуру тела $ALDK$ и выделит объем жидкости V_{AFEDNM} , который действует на тело сверху силой, равной $Q_1 = \rho_{ж}gV_{AFEDNM}$. Здесь $\rho_{ж}$ – плотность жидкости; g – земное ускорение. Снизу на тело действует сила $Q_2 = \rho_{ж}gV_{FDCDNM}$. Равнодействующая этих двух сил

$$Q = Q_2 - Q_1 = \rho_{\text{ж}} g (V_{ABCDNM} - V_{AFEDNM}).$$

Разность объемов $V_{ABCDNM} - V_{AFEDNM}$ есть не что иное, как объем рассматриваемого тела $V_{ABCDE F}$. Следовательно,

$$Q = \rho_{\text{ж}} g V_{ABCDE F}. \quad (6.2)$$

Таким образом, доказано, что на тело, погруженное в жидкость, действует выталкивающая сила, равная по величине весу вытесненной жидкости. Это и есть **закон Архимеда**.

Если архимедова сила Q больше веса самого тела, то оно всплывает на поверхность жидкости. Это определяется соотношением плотности жидкости $\rho_{\text{ж}}$ и тела $\rho_{\text{т}}$.

Если $\rho_{\text{ж}} > \rho_{\text{т}}$, то тело всплывает, а если $\rho_{\text{ж}} < \rho_{\text{т}}$, то тонет в жидкости.

В литейном производстве с действием закона Архимеда приходится считаться при использовании стержней – специальных частей формы, образующих внутренние полости в отливке. Материал стержней имеет плотность 1,6–1,8 г/см³ и поэтому только в магниевых сплавах, обладающих плотностью не более 1,6 г/см³, стержни не будут всплывать во время заливки.

При получении отливок из чугунов, сталей, медных и алюминиевых сплавов всегда применяют специальные меры против возможного всплывания стержней, хотя в случае алюминиевых сплавов из-за их меньшей плотности такая опасность значительно меньше.

При конструкции литейной формы теоретически на стержень не действует выталкивающая сила, поскольку он не охвачен жидкостью с нижней стороны. Однако практически всегда есть вероятность подтекания расплава под опорную часть стержня, так называемый знак, и тогда всплывание возможно. Поэтому на практике подобные стержни всегда укрепляют либо с помощью большого знака (опорной части), перекрываемого верхней полуформой, либо с помощью специальных вставок – жеребеек.

Закон постоянного расхода. Металлические расплавы обладают плотностью, не зависящей от давления. Поэтому при течении металлического расплава по полностью заполненному каналу, площадь поперечного сечения которого переменна и составляет $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$, наблюдается постоянство объемного расхода $g = V_1 f_1 = V_2 f_2 = V_3 f_3 = \dots = V_n f_n$. Здесь V – средняя линейная скорость потока на участке канала с соответствующим сечением. Поскольку плотность расплава остается при всех условиях неизменной, то и массовый расход $m = g\rho$ тоже постоянен.

Закон Бернулли. При движении жидкости в закрытом канале ([рис. 6.4](#)) в направлении от сечения 1 к сечению 2 происходят взаимные переходы кинетической и потенциальной энергии частиц жидкости. При этом в силу закона сохранения сумма обоих видов энергии остается постоянной. Потенциальная энергия определяется высотой частицы Z над произвольно выбранным уровнем, где $Z = 0$, и давлением p . Кинетическая энергия определяется ли-

нейной скоростью движения частиц V . Количественно закон постоянства энергии в рассматриваемом потоке выражают равенством

$$Z_1 + p_1 / \rho g + V_1^2 / 2g = Z_2 + p_2 / \rho g + V_2^2 / 2g. \quad (6.3)$$

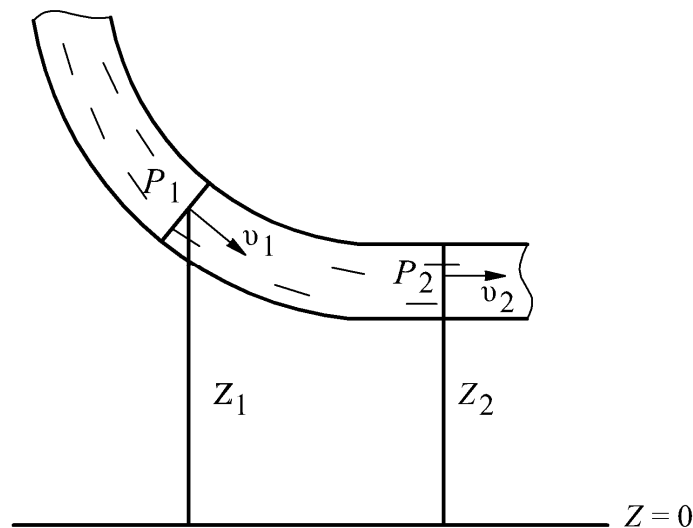


Рис. 6.4. Схема, поясняющая закон Д. Бернулли

Это и есть уравнение Д. Бернулли, согласно которому сумма геодезического (Z), пьезометрического ($p/\rho g$) и скоростного ($V^2/2g$) напоров в различных сечениях потока жидкости есть величина постоянная. Размерность членов уравнения в приведенной записи – линейная (м, см и т.д.). Уравнение Д. Бернулли можно написать в единицах давления (Па, атм. и т.д.):

$$Z_1 \rho g + p_1 + V_1^2 \rho / 2 = Z_2 \rho g + p_2 + V_2^2 \rho / 2.$$

В приведенной форме уравнение Д. Бернулли характеризует поведение идеальной жидкости, имеющей нулевую вязкость и не испытывающую трения о стенки каналов. Для реальной ньютоновской жидкости, какой являются металлические расплавы, при течении от сечения 1 к сечению 2 некоторая часть энергии будет потеряна и перейдет в тепло. Поэтому в правой части уравнения вводится дополнительный член Δ_{1-2} , выражающий эти потери:

$$Z_1 + p_1 / \rho g + V_1^2 / 2g = Z_2 + p_2 / \rho g + V_2^2 / 2g + \Delta_{1-2}. \quad (6.4)$$

Течение жидкости может быть ламинарным и турбулентным. При ламинарном характере отдельные струи текут, не перемешиваясь, в виде параллельных нитей или слоев. При турбулентном течении струи произвольным образом перемешиваются, частицы жидкости движутся не только вдоль, но и поперек общего потока. Характер течения жидкости определяется взаимо-

действием сил инерции и сил вязкости. Преобладание сил вязкости приводит к ламинарному движению.

При усилении влияния инертных сил течение становится турбулентным. Очевидно, что характер течения должен зависеть от вязкости жидкости, линейной скорости движения и размера сечения канала как элемента, воспринимающего силы трения. Эта связь выражается безразмерной величиной – числом Рейнольдса $Re = vd/\nu$, где v – линейная скорость потока; d – диаметр канала круглого сечения; ν – кинематическая вязкость. Для каналов некруглого сечения используется эквивалентный диаметр $d_{\text{экв}} = 4R_{\text{гидр}}$, равный четырем гидравлическим радиусам.

Гидравлический радиус есть отношение площади поперечного сечения потока жидкости к смоченному периметру. Например, если канал имеет прямоугольную форму в поперечном сечении с размерами a и b и целиком заполнен потоком, то площадь $F = ab$, смоченный периметр $P = 2(a + b)$, гидравлический радиус $R_{\text{гидр}} = F/P = ab/2(a + b)$, эквивалентный диаметр $d_{\text{экв}} = 2ab/(a + b)$.

Для канала квадратного сечения $a = b$, $R_{\text{гидр}} = a/4$, $d_{\text{экв}} = a$.

Для цилиндрического канала гидравлический радиус $R_{\text{гидр}} = (\pi d^2/4)/(\pi d) = d/4$, а эквивалентный диаметр $d_{\text{экв}} = d$.

Для воды установлено, что течение сохраняется ламинарным при величине числа Рейнольдса Re , которое равно не более 2300. При $Re > 2300$ течение делается турбулентным. Для металлических расплавов критические значения числа Рейнольдса не установлены. Опыт показывает, что в производственной обстановке течение металлических расплавов почти всегда проходит в турбулентном режиме.

Заполняемость литейной формы

Расплавленные металлы (расплавы) представляют собой жидкости, которые подчиняются общим физическим законам гидравлики. Расплав, находящийся в емкости (форме), оказывает на ее стенки давление

$$P = h_c \cdot \rho \cdot g, \text{ Па}, \quad (6.5)$$

где ρ – плотность металла, кг/м^3 ; h_c – высота уровня металла над точкой измерения давления, м; g – ускорение силы тяжести, м/с^2 .

Наибольшее давление расплава наблюдается в месте, где высота максимальная (h_{max}), то есть на дне емкости (формы). Высота характеризует статическую энергию расплава, находящегося в форме ([рис. 6.5](#)).

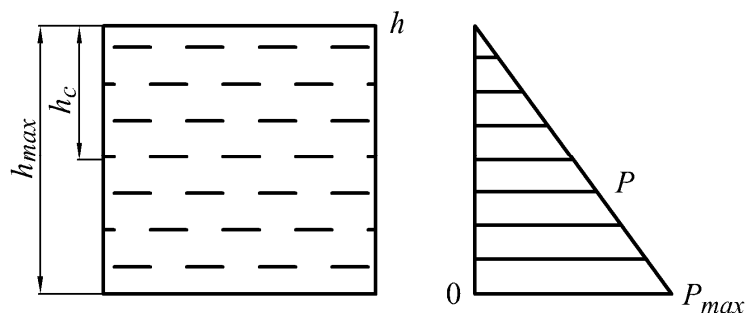


Рис. 6.5. Давление расплава на стенки формы

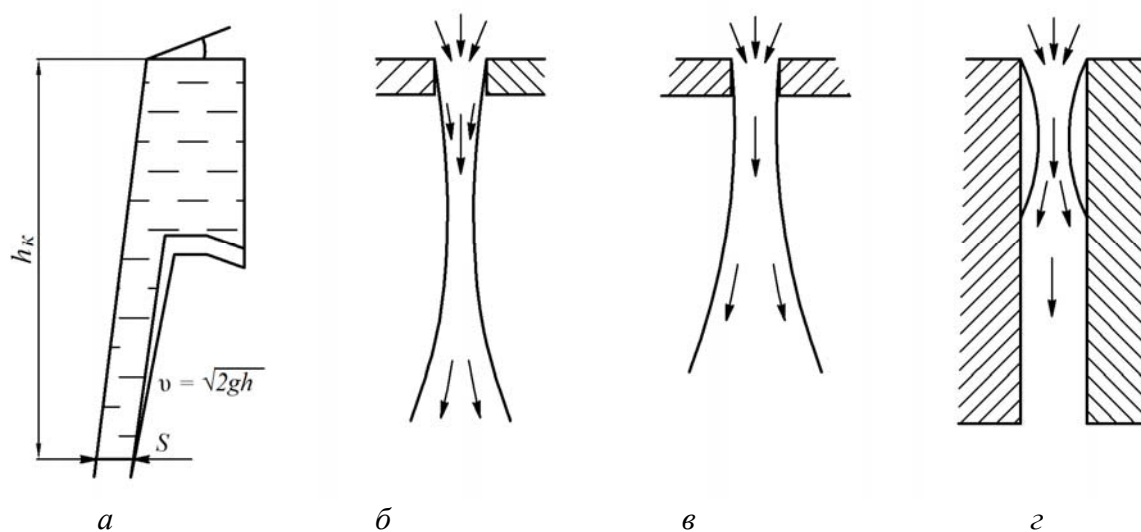


Рис. 6.6. Схемы свободных струй: а – свободная струя; б – спокойное истечение в отверстие дна; в – возмущенное истечение в виде факела; г – истечение через стаканчик

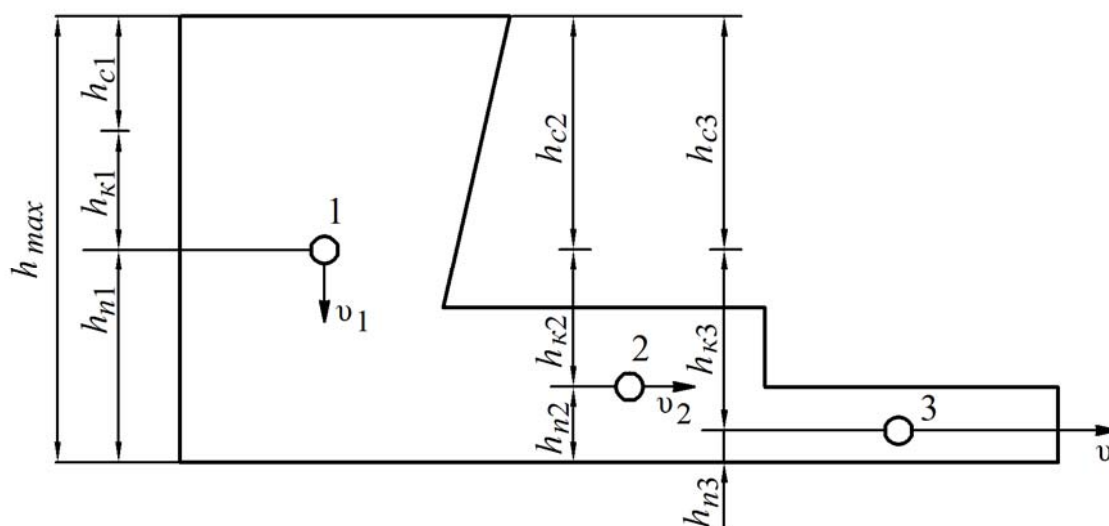


Рис. 6.7. Течение расплава в каналах формы

При свободном истечении металлического расплава из ковша в воздухе образуется свободная струя. Скорость истечения расплава из ковша описывают уравнением Торичелли:

$$v = I\sqrt{2gh_{\kappa}}, \quad \text{м/с}, \quad (6.6)$$

где I – коэффициент скорости, учитывающий потери на трение (независимо от природы жидкости, $I = 0,97$); h_{κ} – гидростатический напор, определяемый расстоянием от уровня поверхности расплава в ковше до точки, где определяется скорость, м.

При этом статическая энергия полностью превращается в энергию движения (кинетическую). Падающий поток не оказывает на окружающую среду никакого давления. Схемы свободных струй представлены на [рис. 6.6](#).

При заполнении форм ([рис. 6.7](#)) расплав протекает по вертикальным и горизонтальным каналам – литниковой системе. В каждой точке расплав оказывает на стенки канала определенное давление, которому согласно уравнению (6.5) соответствует статический напор металла $h_c = P/\rho g$. Скорость течения металла в той же точке равна напору $h_c = V^2/2g$ (по уравнению (6.6)).

Рассматриваемая точка расположена над самым низким местом системы на высоте h_n , которая характеризует потенциальную энергию расплава в этом месте.

Согласно закону сохранения энергии справедливо соотношение (уравнение Бернулли)

$$h_c + h_{\kappa} + h_n = P / \rho g + V / 2g + h_n = \text{const}. \quad (6.7)$$

На [рис. 6.7](#) эта зависимость отображена схематически. Расплав протекает через вертикальный 1 и горизонтальный 2 каналы и вытекает из более узкого канала 3. В точке 1 вертикального канала скорость металла небольшая, поэтому и напор $h_{\kappa 1}$ небольшой, а потенциальная энергия h_{n1} – большая. Оставшаяся часть напора h_{c1} создает определенное давление на стенки канала 1.

В точке 2 горизонтального канала потенциальная энергия h_{n2} небольшая, скорость V_2 повысилась и ей соответствует более значительный кинетический напор h_{r2} . Оставшаяся часть общего напора h_{c2} создает в горизонтальном канале небольшое избыточное давление.

В канале 3, вблизи места истечения, почти весь гидравлический напор h_{max} перешел в кинетическую энергию потока, перемещающегося со скоростью V_3 . Этой скорости соответствует большой кинетический напор $h_{\kappa 3}$. Потенциальный напор h_{n3} и статический h_{c3} остаются низкими. Влияние описанных превращений энергии на работу литниковых систем будет рассмотрено в работе по проектированию литниковых систем.

Расход металла при истечении, то есть объем Q вытекаемого из ковша металла в единицу времени, получают по уравнению

$$Q = S\mu\sqrt{gh_{\kappa}}, \quad \text{м}^3/\text{с}, \quad (6.8)$$

где S – сечение струи металла, м^2 ; μ – коэффициент расхода металла, равный произведению коэффициента скорости на коэффициент сжатия сечения струи (в среднем 0,65).

При этом площадь сечения струи металла равна

$$S = \frac{\pi d^2}{4}.$$

Для стопорного ковша вводится коэффициент торможения β . Площадь сечения струи определяют по формуле:

$$S = \beta \frac{\pi d^2}{4}.$$

Тогда расход металла

$$Q_1 = S \cdot \mu \cdot \sqrt{gh}, \text{ м}^3/\text{с}, \quad (6.9)$$

где h – высота стаканчика в стопорном ковше, м.

Большое торможение стопором создает неустойчивый режим истечения струи. Практически установлено, что при $\beta < 0,5$ струя, как правило, вытекает из стаканчика в виде факела. При этом металл разбрызгивается, окисляется и процессом разлива трудно управлять. Для получения ровной компактной струи желательно, чтобы коэффициент торможения был $\beta \geq 0,8$.

По мере истечения расплава из ковша со стопорным устройством в дне гидростатический напор будет уменьшаться, а скорость истечения – замедляться.

Для ковша с площадью сечения расплава F и высотой H расход металла известен. Находим время истечения металла из ковша:

$$\tau = \frac{2HF}{\mu \cdot S \cdot \sqrt{2gh}}, \text{ с}, \quad (6.10)$$

где H – высота ковша, м; F – площадь зеркала металла в ковше, м^2 .

Если расплав истекает из ковша при непрерывной добавке в него расплава для поддержания уровня постоянным, то

$$\tau_1 = \frac{HF}{\mu S \sqrt{2gh}}, \text{ с}. \quad (6.11)$$

Следовательно, время истечения одного и того же объема расплава при постоянном его уровне будет меньше, чем при переменном уровне.

Если принять для условий истечения через стаканчик, что $\mu = 0,8$ (исходя из условий обеспечения хорошей струей), $\beta = 0,8$, то получим требуемый диаметр стаканчика:

$$d = 0,8\sqrt{Q/\sqrt{H}}, \text{ м.} \quad (6.12)$$

Из поворотного ковша регулирует расход расплава оператор, наблюдающий за условиями заполнения формы расплавом.

Контрольные задания

1. Сформулируйте законы гидростатики и гидродинамики. Сформулируйте закон Паскаля.
2. Сформулируйте закон Бернулли.
3. Сформулируйте закон Архимеда.
4. Приведите пример расчета гидравлического радиуса для каналов различной формы.
5. Сформулируйте уравнение Д. Бернулли.
6. Расскажите о заполняемости форм и связь ее с диаграммой состояния.
7. Расскажите о заполняемости форм и зависимости ее от различных технологических параметров.
8. Сформулируйте закон постоянного расхода.
9. Расскажите о течении расплавов в каналах формы.
10. Перечистите гидравлические процессы возникающие в литейной форме.

Лекция 7

Литниковые системы и заполнение форм расплавом

План лекции

1. Элементы литниковых систем.
2. Типы литниковых систем.
3. Расчет основных элементов литниковых систем.



4. Вихревые потоки в каналах формы.
5. Особенности заполнения литниковых каналов.

Элементы литниковых систем

Литниковая система представляет собой совокупность каналов в литейной форме, через которые металл из ковша поступает в полость формы (рис. 7.1).

Для обеспечения качества отливки кроме получения качественного жидкого сплава очень важное значение имеет выбор типа литниковой системы, места подвода металла в полость под отливки и правильный расчет элементов литниковой системы.

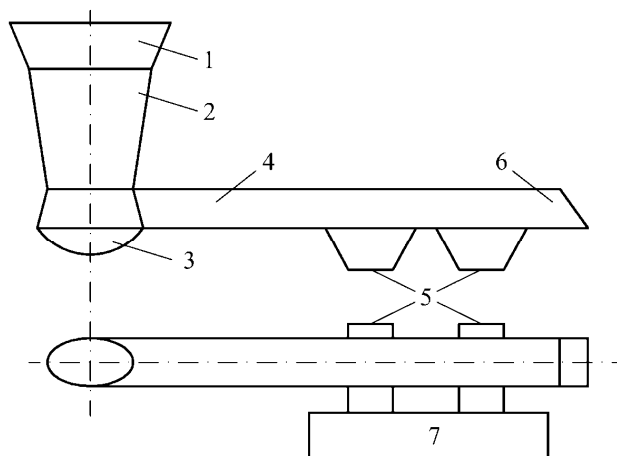


Рис. 7.1. Литниковая система: 1 – воронка; 2 – стояк; 3 – зумпф; 4 – шлакоуловитель; 5 – питатель; 6 – тупик; 7 – полость формы

Кроме этого существует множество способов расчета отдельных элементов литниковой системы. Все они делятся на две группы: универсальные (приближенные) расчеты для отливок любого типа из любых сплавов и точные методы расчетов для отдельных отливок (плиты, колеса и т.п.), применимые для конкретных сплавов.

На первом этапе проектирования литниковых систем целесообразно использование универсальных методов расчета их элементов.

Тип литниковой системы выбирают в зависимости от сплава и конструкции отливки, учитывая ряд требований:

- заполнение формы без недолива и спаев;
- задержание шлака и неметаллических включений;
- заполнение формы за оптимальное время с определенной скоростью без разбрызгивания и размывания стенок формы;
- минимальный расход металла на литниковую систему.

При выборе типа литниковой системы необходимо учитывать преимущества и недостатки каждого типа.

Типы литниковых систем

Верхняя литниковая система наиболее проста по конструкции, требует незначительного расхода металла, создает направленную кристаллизацию в отливке. Однако при падении струи сверху размываются формы, образуются засоры, металл окисляется, разбрызгивается. Система не задерживает шлаки.

Применяют ее для низких отливок небольшой массы, простой конфигурации с малой и средней толщиной стенки.

Нижняя (сифонная) система обеспечивает спокойное заполнение формы, не размывая стенок и не образуя засоров. Однако она не создает условий направленной кристаллизации, что способствует развитию внутренних напряжений.

Эта система сложна по конструкции, требует большого расхода металла. Применяют ее для отливок средней и большой массы, значительной высоты с большой толщиной стенок.

Боковая литниковая система уменьшает (по сравнению с верхней) высоту падения струи и разрушение формы, однако ухудшает условия кристаллизации и увеличивает расход металла.

Эту систему применяют для отливок небольшой высоты, средней массы, больших размеров, при машинном изготовлении форм.

Ярусная литниковая система обеспечивает лучшее питание отливки, чем сифонная. Однако она сложна в выполнении и требует большого расхода металла. Применяется для крупных тяжелых отливок.

Вертикально-целевая литниковая система обеспечивает спокойное заполнение формы при сохранении направленности затвердевания. Применяется для литья цветных сплавов.

Дождевая литниковая система тонкими струйками заполняет форму металлом. Применяется в основном для отливок цилиндрической формы.

Помимо выбора типа литниковой системы большое значение имеет выбор места подвода питателей к отливке. Необходимо обеспечить либо направленное затвердевание, либо равномерное охлаждение различных частей отливки.

Направленное затвердевание создается подводом металла в наиболее массивные части отливки. Например, сталь, имеющая большую усадку и пониженную жидкотекучесть, подводится в толстое сечение, под прибыли или непосредственно в прибыли.

Также поступают при изготовлении отливок из специальных бронз, латуней и некоторых алюминиевых сплавов.

Одновременное симметричное затвердевание отливки достигается подводом металла в тонкие части отливки. Это предупреждает возникновение

напряжений, коробления, трещин. Наиболее эффективен такой подвод при изготовлении протяженных отливок с различной толщиной стенок.

Серый чугун, имеющий небольшую усадку, подводится в формы с тонким сечением. В этом случае выравнивается скорость охлаждения.

Магниевого сплавы, имеющие пониженную жидкотекучесть, подводят в форму через большое количество питателей, чтобы увеличить скорость заполнения и устранить недоливы.

Сужающиеся литниковые системы, когда $F_{ст} > F_{шл} > F_{пит}$, лучше улавливают шлак, увеличивают скорость движения металла. Их применяют при литье сплавов, не склонных к окислению, образующих непрочные окисные пленки.

Расширяющиеся литниковые системы, когда $F_{ст} < F_{шл} < F_{лит}$, уменьшают скорость движения металла, обеспечивают спокойное заполнение формы без окисления металлов. Их применяют при литье сплавов, склонных к окислению, образующих прочные окисные пленки.

Расчет основных элементов литниковых систем

При выборе оптимальной продолжительности нужно учитывать уровень и место подвода сплава. При подводе снизу при прочих равных условиях продолжительность заливки должна быть меньше, чем при подводе сверху, так как при этом нужно обеспечить достаточно высокую температуру сплава в прибыли. При подводе в тонкие части большая продолжительность заливки будет уменьшать внутренние напряжения в отливке.

Аналитическое определение τ_{min} и τ_{max} в настоящее время затруднительно. Поэтому в практике расчетов широко используются эмпирические зависимости. Наиболее широко известна формула Г.М. Дубицкого

$$\tau_{opt} = S_1 \sqrt[3]{\delta G 1000}, \text{ с}, \quad (7.1)$$

где S_1 – коэффициент продолжительности заливки, зависящий от температуры заливки, рода сплава, места подвода, материала формы и т.д.; δ – преобладающая толщина стенки отливки, м; G – масса жидкого металла, приходящегося на одну отливку в форме, кг.

Значения коэффициента S_1 для ряда сплавов приведены в [табл. 7.1](#).

Таблица 7.1

Значения коэффициента S_1

Технологические факторы	Сталь	Чугун		Алюминиевые сплавы	Медные сплавы
		серый	ковкий		
Температура сплава:					
нормальная	1,3–1,6		–	–	–
повышенная	1,4–1,8		–	–	–
пониженная	–	1,7–1,9	–	–	–
Форма:					
песчаная	–	2,0	2,05	1,7–3,0	1,9–2,1
металлическая	Меньше на 0,1–0,2	Меньше на 0,1–0,2		2,4–4,0	1,3–1,5

Под преобладающей толщиной стенок понимается толщина стенки, наиболее удаленной от питателей и находящейся в неблагоприятных с точки зрения заливки условиях. При этом δ не всегда совпадает с геометрической толщиной стенки.

Масса заливаемого в форму сплава

$$G_{\text{ж}} = N \cdot G_{\text{отл}} + G_{\text{приб}} + G_{\text{л.с}}, \quad (7.2)$$

где N – количество отливок в форме; $G_{\text{отл}}$ – черновая масса отливки; $G_{\text{приб}}$, $G_{\text{л.с}}$ – масса прибылей и литниковой системы (принимается 25–30 % и 4–10 % соответственно от $G_{\text{отл}}$).

Для получения качественной отливки допускается отклонение $\tau_{\text{зал}}$ от рассчитанного $\tau_{\text{опт}}$ в большую или меньшую сторону не более чем на 20 %.

Чтобы в отливках отсутствовали спайи и недоливы, средняя скорость подъема уровня металла в форме должна быть больше минимальной величины (табл. 7.2). Определяют ее по формуле

$$V_{\text{ср}} = h_{\text{отл}} / \tau_{\text{отл}}, \quad (7.3)$$

где $h_{\text{отл}}$ – высота отливки; $\tau_{\text{отл}}$ – оптимальное время заполнения формы (7.1).

Таблица 7.2

Минимально допустимые значения средней скорости

Толщина стенки, мм	Скорость заливки, мм/с	
	Чугун	Сталь
1,5–4,0	100–30	–
4,0–10,0	30–20	20
10–40	20–10	20–10
Более 40	10–8	8–10

Расчет литниковых систем сводится к определению площади наименьшего сечения и остальных элементов.

Для чугунных и стальных отливок применяют замкнутые (сужающиеся) системы, то есть узким местом является питатель. Питатели являются узким местом и для большинства медных сплавов, кроме тех, которые склонны к вспениванию – окислению (алюминиевые бронзы и латуни). При литье легких сплавов применяют расширяющиеся и замкнутые системы. Узким местом в этом случае является сечение стояка внизу или шлакоуловитель.

Для расчета размеров сечения узкого места предложено множество формул, таблиц, номограмм, которые корректируют применительно к конкретным отливкам. В расчетах учитывают тип ковша для разливки сплавов (поворотный, стопорный), способ подвода расплава (на одном или нескольких уровнях) и другие факторы.

Рассчитывают площади узкого места по формуле

$$F_{\text{уз}} = \frac{G_{\text{ж}}}{\mu \cdot \tau_{\text{опт}} \cdot \rho \cdot \sqrt{2g \cdot H_p}}, \quad (7.4)$$

где μ – коэффициент расхода литниковой системы; ρ – плотность сплава, кг/м³; $g = 9,8$ м/с²; $H_p = h_{\text{ст}} - p / 2h_{\text{отл}}$, где p – расстояние от уровня подвода металла до верхней точки полости формы, м; $h_{\text{ст}} = p + 1/2h_{\text{отл}}$ – при боковой системе; $h_{\text{ст}} = 1/2 h_{\text{отл}}$ – при верхней; $h_{\text{ст}} = 1/2 h_{\text{отл}}$ – при нижней.

Значения H_p , p , $h_{\text{ст}}$ выбирают в зависимости от типа литниковой системы (рис. 7.2).

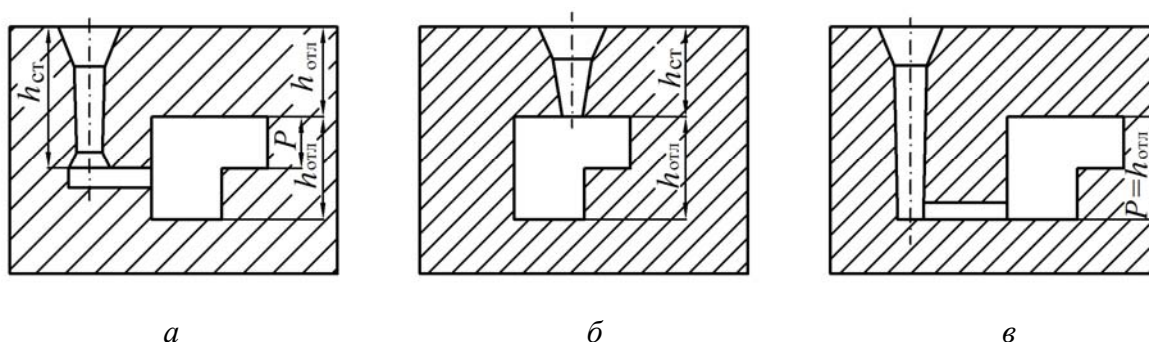


Рис. 7.2. Расчет литниковой системы: а – боковой подвод металла; б – верхний подвод металла; в – нижний подвод металла

Коэффициент расхода литниковой системы μ определяют суммой потерь напора Π :

$$\mu = 1 / \sqrt{1 + \sum \Pi}.$$

В литниковых системах встречаются следующие сопротивления, и соответственно, потери напора:

1. Повороты каналов ($\Pi_{\text{пов}}$):

Угол поворота, град	30	60	90	120
$\Pi_{\text{пов}}$	0,2	0,55	1,1	1,4

2. Резкие изменения сечений ($\Pi_{\text{сеч}}$):

Соотношение площадей сечений	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\Pi_{\text{сеч}}$	0,42	0,34	0,25	0,15	0

3. Вход из широкой полости в узкий канал Π_k (из чаши к стояку), как правило, равен $\Pi_k = 0,5$.

4. Сопротивление в виде сетки Π_c , обычно равно $\Pi_c = 5$.

5. Потери на трение

$$\Pi_{\text{тр}} = 0,04 \Sigma(L/D),$$

где $0,04 \Sigma(L/D)$ – средний коэффициент потерь на трение (0,04) на сумму отношений длин к диаметрам всех элементов литниковой системы.

Значение коэффициента μ выбирают из [табл. 7.3](#), [табл. 7.4](#).

Таблица 7.3

Значения коэффициента μ для чугунных и стальных отливок

Сплав, заливка	Сопротивление формы		
	большое	среднее	малое
Чугун:			
всырую	0,35	0,42	0,30
всухую	0,41	0,48	0,70
Сталь:			
всырую	0,25	0,32	0,42
всухую	0,30	0,38	0,50

Таблица 7.4

Значения коэффициента μ для отливок из цветных сплавов

Сплав, расчетное сечение узкого места	Заливка	Значение
Алюминиевые:		
стояка вверх	В подогретые кокили	$0,75 \pm 0,1$
стояка вниз	—	$0,64 \pm 0,1$
питатели	В песчаные формы и подогретые кокили	$0,55 \pm 0,1$
Магниевые:		
стояка вверх	—	$0,8 \pm 0,1$
стояка вниз	—	$0,7 \pm 0,1$
шлакоуловителя	—	$0,6 \pm 0,1$
питателей	—	$0,55 \pm 0,1$
Медные:		
стояка вверх	—	$0,4 \pm 0,1$
стояка вниз	—	$0,35 \pm 0,1$
питателей	—	$0,3 \pm 0,1$

После расчета площади узкого места литниковой системы (для чугунов и стали – питателей) площади сечений остальных элементов выбирают из определенных соотношений:

– для чугунных отливок:

$$F_{\text{пит}} : F_{\text{шл}} : F_{\text{ст}} = 1 : 1,2 : 1,4;$$

– для стальных отливок:

$$F_{\text{пит}} : F_{\text{шл}} : F_{\text{ст}} = 1 : 1,5 : 1,3; \quad (7.5)$$

– для алюминиевых и магниевых отливок:

$$F_{\text{ст.в}} : F_{\text{ст.н}} : F_{\text{шл}} : F_{\text{пит}} = (1,7 \div 1,5) : 1 : 2 : (2 \div 3);$$

– для медных отливок:

$$F_{\text{ст.в}} : F_{\text{ст.н}} : F_{\text{шл}} : F_{\text{пит}} = 2 : 1,6 : 1,3 : 1.$$

Из площади сечения стояка в нижней его части $F_{\text{ст}}$ находят диаметр:

$$d_{\text{ст}} = \sqrt{\frac{4F_{\text{ст}}}{\pi}}, \text{ м.} \quad (7.6)$$

Конусность стояка зависит от его высоты ([табл. 7.5](#)).

Таблица 7.5

Значения конусности стояка ($D-d$)

Высота стояка, мм	$D-d$, мм	Высота стояка, мм	$D-d$, мм
100	2	900	9
200	3	1000	10
300	4	1200	12
400	4	1400	14
500	5	1600	16
600	6	1800	18
700	7	2000	20
800	8		

Внизу под стояком нужно устраивать зумпф – углубление, уменьшающее опасность разрушения формы в этом месте. Для отливок из магниевых и алюминиевых сплавов применяют цилиндрические изогнутые змеевидные стояки.

В практике шлакоуловители чаще всего применяют трапецевидные. Сечение шлакоуловителя по его длине при замкнутой системе оставляют постоянным. После прохождения последнего питателя шлакоуловитель несколько продолжают, чтобы образовать тупик, в котором будут скапливаться металлические включения. Рекомендуемые соотношения размеров сечения шлакоуловителя и питателей приведены на [рис. 7.3](#).

Большое значение имеет и количество питателей. Только небольшие компактные отливки могут заполняться через один питатель. Чем меньше толщина стенки отливки, тем больше должно быть количество питателей, иначе в форме может наблюдаться незаполнение отдельных участков.

В крупных отливках при перепускании большого количества металла через один литник, когда вытекающая струя ударяет в противоположную стенку формы, наблюдается дефект «ужимины». Такой дефект наблюдается и на больших горизонтальных поверхностях. Форма при длительном заполнении ее металлом (один литник) нагревается излучением с поверхности металла, корочки смеси отслаиваются и под них затекает металл.

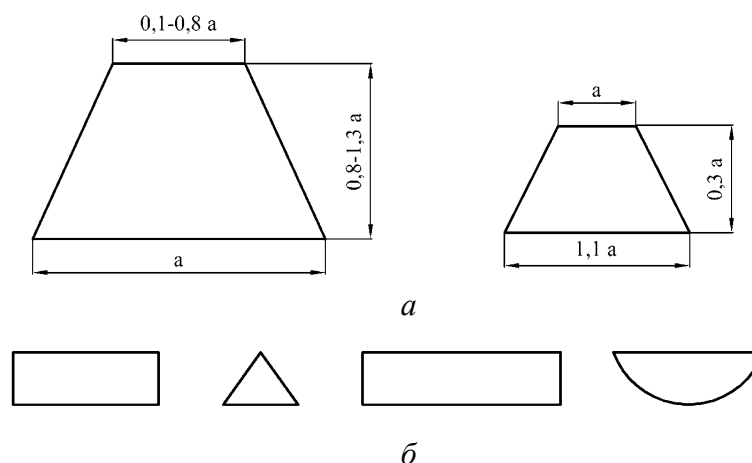


Рис. 7.3. Рекомендуемые размеры (a) и форма сечения (б) шлакоуловителя и питателя

Следовательно, количество металла, проходящего через 1-й литник, должно быть ограничено.

Количество питателей зависит от массы и средней толщины стенки отливки (табл. 7.6). При расчете на равный объем эти данные могут быть использованы в отливках из цветных сплавов.

Таблица 7.6

Количество питателей для чугунных отливок

Масса отливки, кг	Преобладающая толщина стенок, мм			
	3–5	5–8	8–12	12–20
3–5	2	2	1	1
5–15	–	3	2–3	2–3
25–50	–	3	2–3	2–3
50–100	–	5–7	5–6	3–4
100–200	–	7–9	7–8	4–6
200–400	–	7–9	8–9	6–7
400–700	–	9–10	8–9	6–7

Элементы сечения шлакоуловителя и питателей определяются относительно выбранного размера a (рис. 7.3, а).

Для удаления и более спокойного заполнения формы применяют литейные чаши (рис. 7.4, а). Однако при использовании чаши значительно снижается выход годного. Поэтому для небольших отливок желательно использовать литниковые воронки (рис. 7.4, б). Их следует применять для массового расхода сплава до 4,5 кг/с.

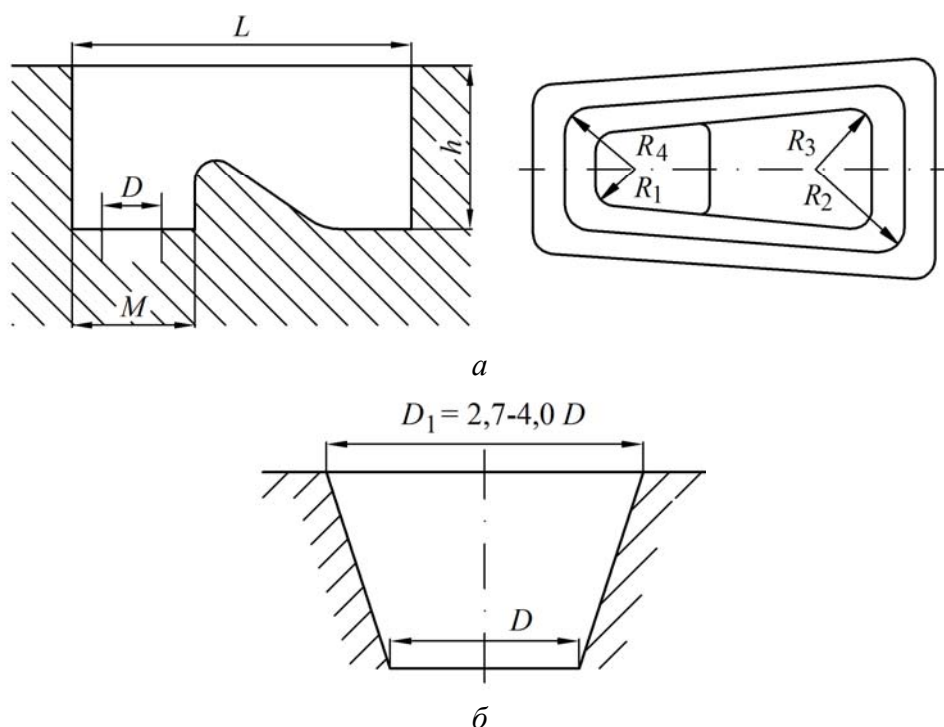


Рис. 7.4. Литейные чаша (а) и воронки (б)

При пересчете на равный объем данные размеры чаши (табл. 7.7) можно использовать для отливок из цветных металлов.

Таблица 7.7

Размеры литейных чаш

Расход чугуна, кг/с	Емкость чаши, кг	Размеры чаши, мм						
		L	M	h	R	R_1	R_2	R_3
1,3–2,0	2	105	35	60	20	25	35	30
2,0–2,5	3	110	40	65	20	25	35	30
2,6–3,0	4	120	40	70	20	25	35	30
3–4	5	130	45	80	25	30	40	35
4–5	6	140	50	90	25	30	40	35
5–7	9	160	60	100	30	35	45	40
7–11	13	180	70	110	35	40	50	45
11–13	19	200	80	130	40	45	60	55
13–17	28	220	90	150	45	50	70	65
17–21	37	240	95	170	45	50	75	70
21–27	52	260	100	200	60	65	85	80
27–35	70	300	110	200	60	65	95	90

Масса сплава в чаше, кг, равна

$$G_a = \frac{m \cdot G_{\text{отл}}}{\tau_{\text{отл}}}, \quad (7.7)$$

где m – коэффициент металлоемкости литейной чаши, который выбирают в зависимости от массы отливки:

$G_{\text{отл}}, \text{ кг}$	До 100	100–500	500–1000	1000–2000
m	3	4	6	8

Использование ЭВМ в расчетах по заполнению форм расплавом позволяет увеличить не только скорость, но и точность расчетов.

Вихревые потоки в каналах формы

Вихревые потоки всегда возникают при резком изменении сечения каналов и отрыве пограничного слоя (рис. 7.5). Касательную скорость вращения вихря обычно принимают равной скорости истечения металла из подводящего канала на границе затопленной струи.

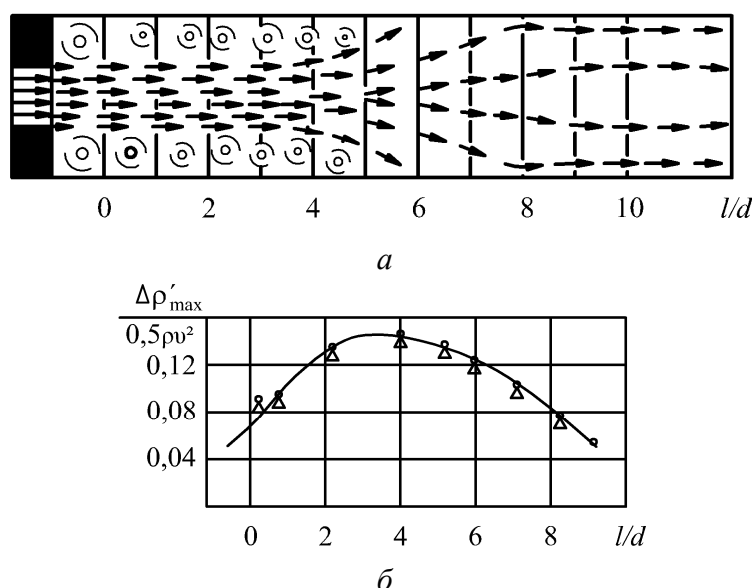


Рис. 7.5. Схема распределения локальных вихрей (а) и импульсов отрицательных давлений (б) при резком изменении размера канала ($\Delta\rho_{\max}$ – максимальная разность давлений на входе и выходе потока на канале)

При неизменной скорости вращения вихря увеличение внешнего давления на жидкий металл способствует повышению в нем отрицательного давления. Крупные вихри более устойчивы, чем мелкие.

В результате обобщения многочисленных данных по организации рационального режима заполнения литейных форм жидким металлом создана новая гидродинамическая теория конструирования литниковых систем, которая содержит следующие основные положения:

1. Необходимо применять литниковую систему, обеспечивающую значительное снижение выходной линейной скорости металла из литниковой системы в форму (то есть использовать литники и проводки большого сечения).

2. Из гидродинамической теории распространения струй и потоков следует, что наименьшая выходная скорость и наименьшая турбулентность при равной массовой скорости потоков в каналах равного сечения обеспечиваются каналами щелевой формы.

3. Так как развитие крупномасштабных вихрей наблюдается в местах срыва пограничного слоя (выступы и углубления в отливках), то места подвода металла в форму нужно выбирать из условий предупреждения возможного срыва пограничного слоя или минимального числа выступов и впадин по ходу распространения затопленной струи.

4. Целесообразность выбора сифонного, этажного, ступенчатого или вихревого подвода металла в форму определяется минимальным развитием турбулентности и крупномасштабных вихрей.

Если струя металла, истекающая из подводящего литника, распространяется в среде той же плотности и не контактирует с твердыми поверхностями (крупная отливка), то такую струю называют затопленной. Ее развитие происходит по законам свободной турбулентности. На выходе из подводящего канала границы струи расходятся под углом $\varphi = 30\text{--}35^\circ$, вовлекая в движение окружающие объемы металла (рис. 7.6).

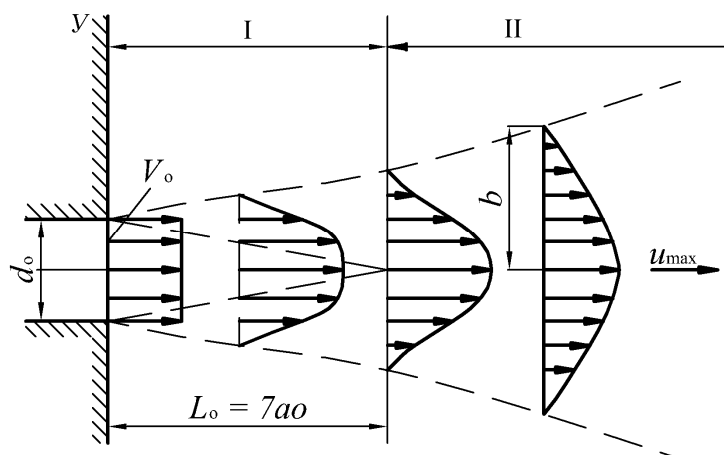


Рис. 7.6. Схема распространения затоплений струи: I – основной участок затопленной струи; II – зона турбулентного перемешивания

При перемещении сплавов с большой скоростью и большим динамическим напором в потоке возникают кавитационные полости, приводящие к появлению в жидкости пузырьков газа или пара. Кавитационные явления наблюдаются обычно во всех устройствах, где поток претерпевает местное сужение с последующим расширением. При перемещении его из области пониженного статического (и повышенного динамического) давления в полость повышенного давления происходит захлопывание пузырьков, сопровождающееся повышением местных давлений, которые достигают иногда очень больших значений. Ударная волна при этом разрушает стенки каналов или дендриты на границе затвердевания отливок. Склонность к кавитации определяется безразмерным критерием, называемым числом кавитации:

$$Q_k = \frac{p_0 - p_{\text{п}}}{0,5\rho V^2}, \quad (7.8)$$

где p_0 – статическое давление в движущемся потоке; $p_{\text{п}}$ – упругость насыщенного пара данной жидкости ([табл. 7.8](#)); V – скорость потока.

Таблица 7.8

Давление p паров некоторых металлов при температуре плавления $T_{\text{пл}}$

Металл	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^6, \text{Па}$	Металл	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^6, \text{Па}$
Алюминий	660	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Молибден	2622	2,9
Вольфрам	3387	2,2	Никель	1455	$5,8 \cdot 10^{-1}$
Железо	1535	4,95	Титан	1727	11,2
Кобальт	1440	$1,01 \cdot 10^{-1}$	Хром	1900	$83,5 \cdot 10^2$
Медь	1083	$4,1 \cdot 10^{-2}$	Цинк	419	21,3

Кавитация появляется в том случае, когда число кавитации $Q_k < 1$.

Таким образом, главными направлениями управления процессами формирования отливок являются:

– выбор схем и средств воздействия на жидкий металл, предупреждающих развитие в полости формы турбулентности и вихреобразования;

- управление струйным движением в объеме разливаемого металла за счет применения рациональных форм выходных сечений и других средств;
- управление процессами формирования пограничных слоев и мест их отрыва с обтекаемых поверхностей для равномерного теплоотвода.

Распределение вихревых потоков в пограничных слоях зависит от метода подвода металла к форме (рис. 7.7). Процесс вихреобразования обычно начинается в период заполнения формы металлом и продолжается после ее заполнения (рис. 7.7, а).

Места расположения их определяются геометрическими параметрами отливки и местом ввода расплава (рис. 7.7, б, в).

Развиваются замкнутые вихри при литье деталей (рис. 7.8), имеющих криволинейную поверхность, на внутренней и внешней поверхностях потока (рис. 7.8, а). Места нарушения сплошности при переходе потока из двух каналов в один показаны на рис. 7.8, б, в.

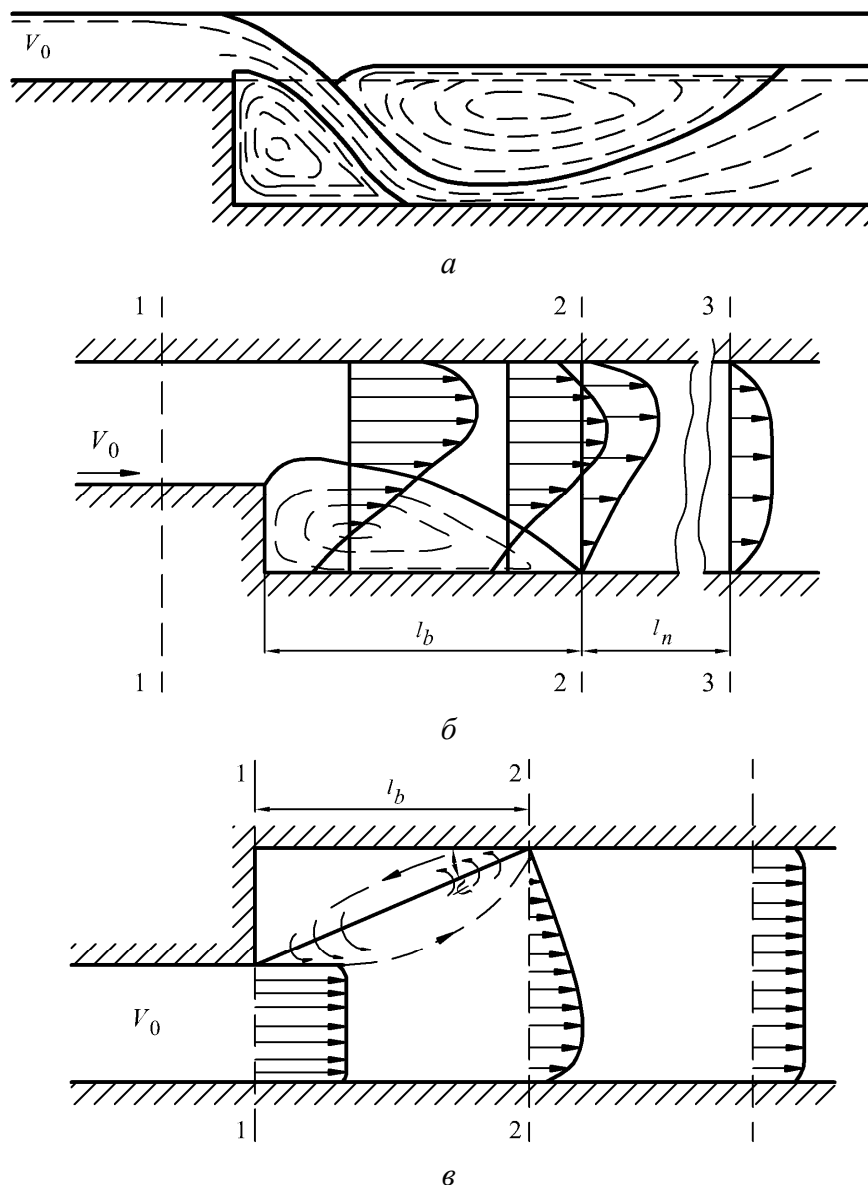


Рис. 7.7. Распределение вихревых потоков: а–в стадии вихреобразования (1–1 – область движения металла в подводящем канале; 2–2 – область окончания возрастного движения металла; 3–3 – область установившегося движения металла в форме)

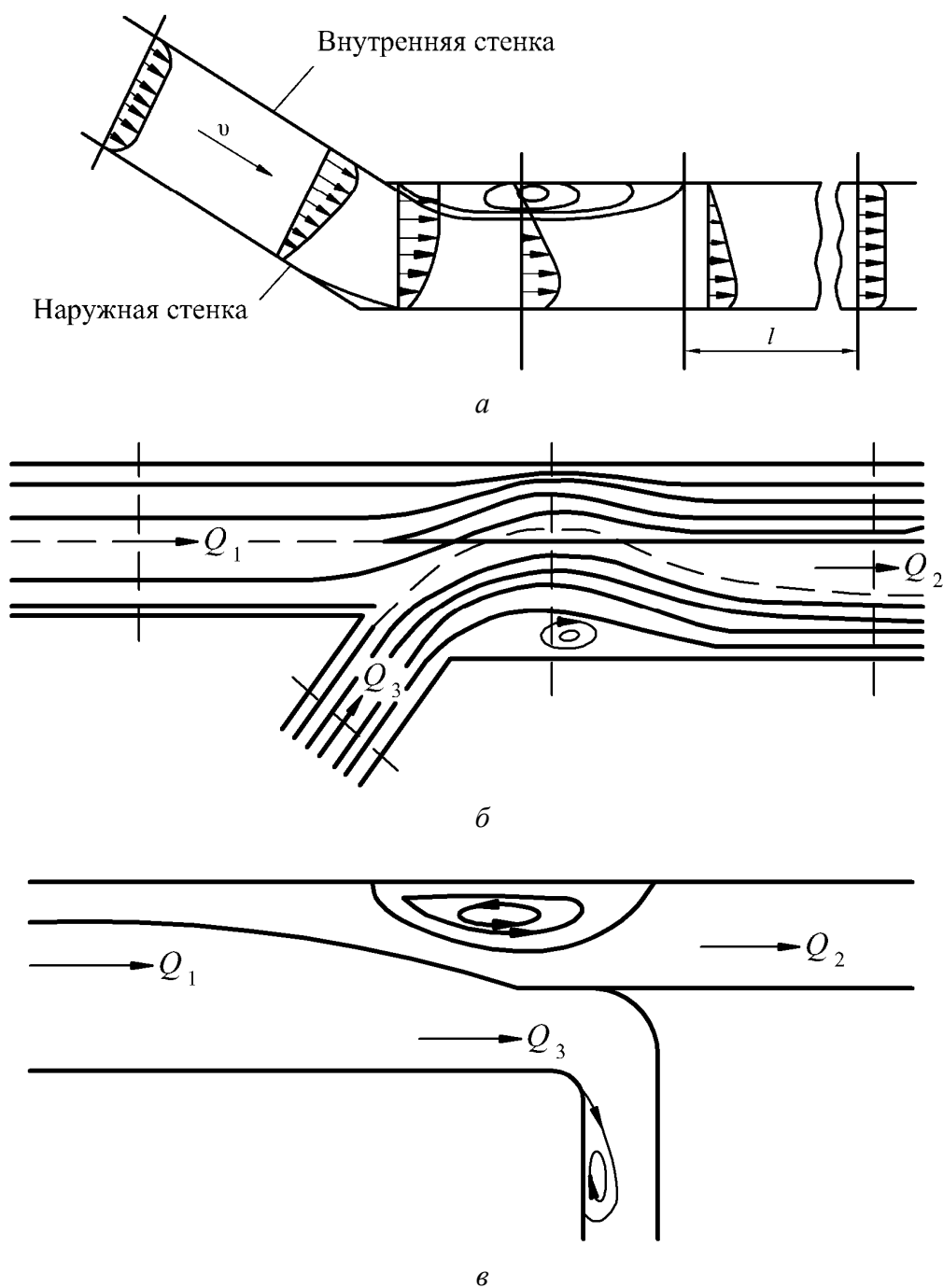


Рис. 7.8. Распределение вихревых потоков при движении металла:
a – в криволинейном канале; *б* – при переходе из двух каналов в один;
в – при переходе из одного канала в два

Большое значение при проектировании гидравлических систем имеет определение мест отрыва пограничных слоев. При течении расплавов в сужающихся каналах скорость потока непрерывно увеличивается и пограничный слой не отрывается. Наоборот, при применении расширяющихся каналов скорость непрерывно убывает и на определенном расстоянии от места входа потока пограничный слой отрывается.

Интенсивность развития вихрей в полости формы зависит от скорости потока и формы подводящего канала. При одном и том же поперечном сечении подводящего канала скорость потока при выходе из сужающегося канала больше, чем скорость потока при выходе из цилиндрического канала (рис. 7.9). Для значительного снижения скорости истечения применяют расширяющийся канал с углом наклона стенок не более 7° . При выборе метода подвода металла необходимо учитывать, что при равных сечениях каналов $V_{сх} > V > V_{расх}$.

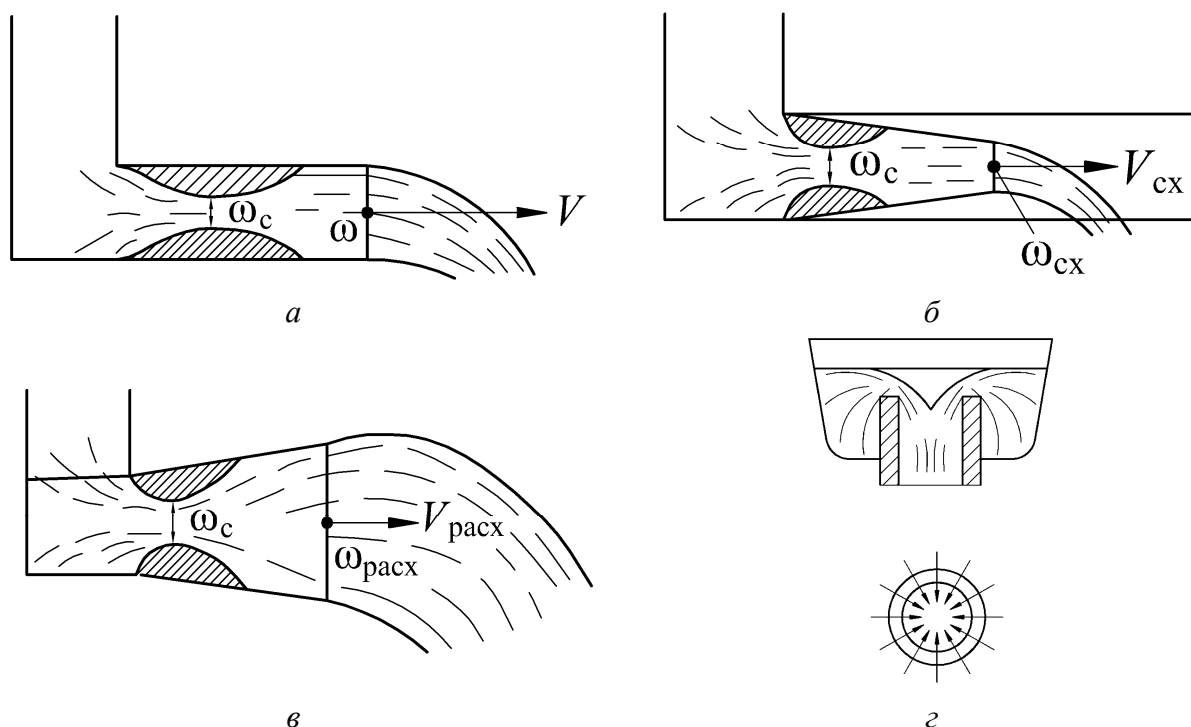


Рис. 7.9. Схемы подвода металла в форму через канал: а – цилиндрический; б – сходящийся; в – расходящийся; г – заполнение формы методом водослива (ω_c , ω , $\omega_{сх}$, $\omega_{расх}$ – сечение канала, соответственно, наиболее узкого, цилиндрического, сходящегося и расходящегося)

Действие свободной струи металла показано на рис. 7.10. Поток металла сечением S падает в форму и ударяется о дно со скоростью $V = \sqrt{2gH}$ и силой F . По закону импульса сил и количества движения определим силу F :

$$F = \frac{mV}{t}. \quad (7.9)$$

В единицу времени масса металла составит $m = Sv\rho$. После подстановки получим

$$F = Sv\rho V = S2gH\rho = 2S\rho gH. \quad (7.10)$$

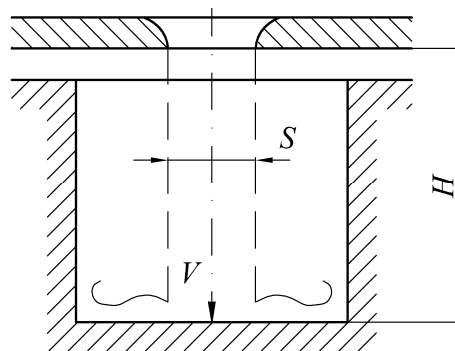


Рис. 7.10. Действие удара струи о дно формы

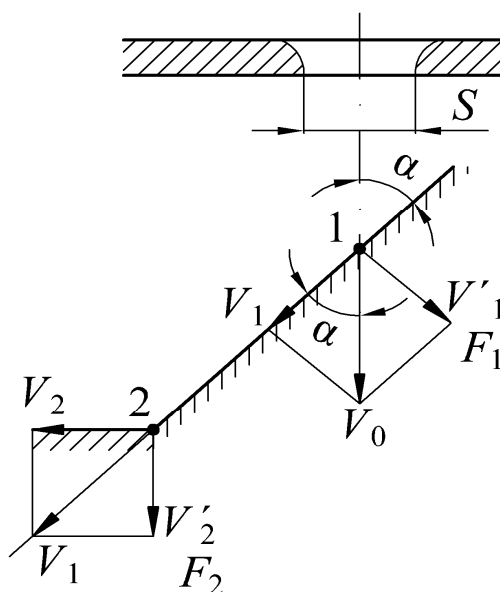


Рис. 7.11. Падение струи расплава на наклонную стенку

Если свободная струя металла падает на наклонную поверхность со скоростью V_0 , то ее скорость разлагается на составляющую $V_1 = V_0 \sin \alpha$, которая создает ударную нагрузку на стенку и гасится за счет прочности формы, и на составляющую $V_1 = V_0 \cos \alpha$, с которой металл перемещается по наклонной стене. Когда поток достигнет дна, его скорость V_1 разлагается на составляющую $V_2 = V_1 \cos \alpha$, которая уничтожается при ударе струи о дно, и на составляющую $V_2 = V_1 \sin \alpha$, направленную вдоль дна (рис. 7.11):

$$V_2 = V_1 \sin \alpha = V_0 \cos \alpha \sin \alpha. \quad (7.11)$$

Сила удара вертикально падающей струи о наклонную стенку с учетом уравнения (7.10) составит

$$F_1 = 2Sp\gamma H \sin \alpha. \quad (7.12)$$

На дно действует составляющая скорости $v_1 \cos \alpha = V_0 \cos^2 \alpha$ и вызывает силу

$$F_2 = 2Sp\gamma H \cos 2\alpha. \quad (7.13)$$

Общая сила удара струи равна

$$F_1 + F_2 = 2S\rho gH (\sin \alpha + \cos 2\alpha). \quad (7.14)$$

При столкновении потока металла со стенкой формы или иным препятствием образуются брызги и завихрения. Возникновение вихревых потоков в металле является неблагоприятным явлением, так как при этом увеличивается окисление металла. Оксиды и инородные частицы вещества, в том числе и воздух, захватываются металлом, в результате чего в отливке образуются включения окислов, шлака и пузырьков.

При падении расплава на наклонную стенку ([рис. 7.12](#)), изменяется кинетическая энергия струи, падающей на наклонную стенку и дно. Разность количества движения струи, имеющей скорости V_0 и V_2 , способствует образованию завихрений. Для снижения завихрений необходимо, чтобы разница значений $V_0 - V_2$ было минимальной:

$$V_0 - V_2 = V_0(1 - \cos \alpha \sin \alpha). \quad (7.15)$$

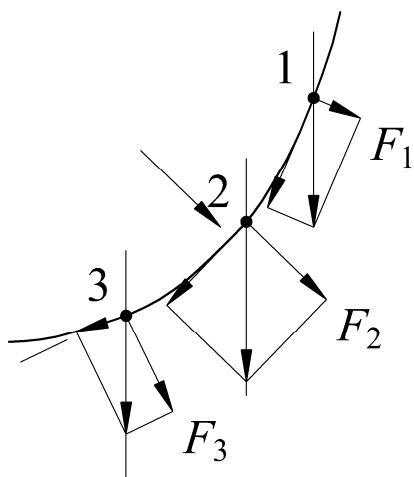


Рис. 7.12. Движение потока по криволинейной поверхности

Минимальную разность скоростей можно получить, если произведение $\sin \alpha \cos \alpha$ будет максимальным, что наблюдается при $\alpha = 1/2$.

Если свободная струя металла падает на криволинейную поверхность ([рис. 7.12](#)), то сила, нормальная к поверхности, плавно изменяется от 0 до значения $2S\rho gH$ по уравнению [\(7.12\)](#).

В этом случае образование завихрений при контакте металла с формой не происходит. Поэтому везде, где необходимо предупредить завихрение и разбрызгивание металла, целесообразно поток расплава направлять по плавно закругленной поверхности формы.

Последствия возникновения образования вихревых потоков различны и зависят от оси вращения вихря. Вихрь с горизонтальной осью вращения образуется чаще всего при наталкивании горизонтального потока металла на вертикальную стенку формы ([рис. 7.13](#)).

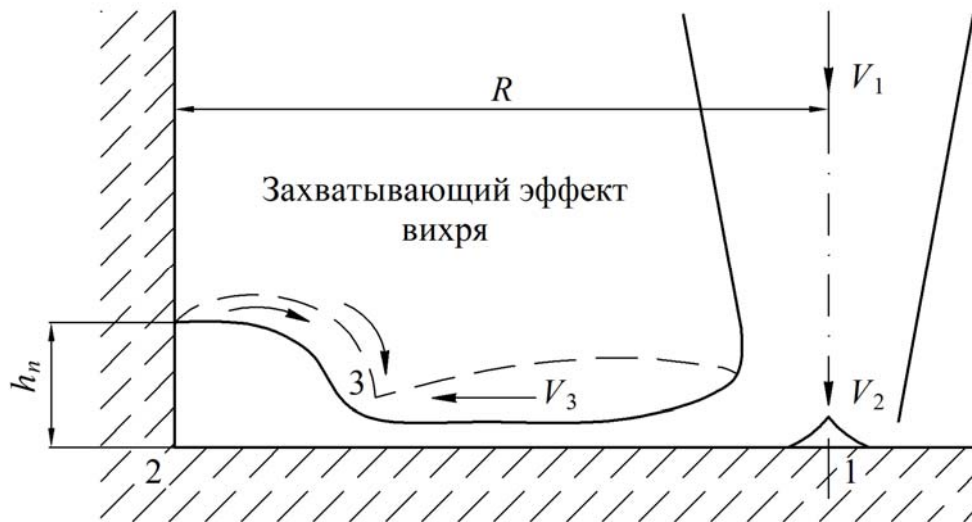


Рис. 7.13. Образование вихря с горизонтальной осью вращения

После падения струи со скоростью V_2 на дно формы в точке 1 вследствие удара поток распадается и со скоростью V_3 течет к стенкам формы. При столкновении со стенкой в точке 2 кинетическая энергия потока превращается в статическую, в результате чего уровень металла повышается на высоту h_n .

При достаточно большой скорости V_3 металл приходит во вращательное движение вокруг горизонтальной оси, как показано стрелками и пунктирной линией. Если поток несет инородные частицы, то они в точке 3 захватываются внутрь объема металла, вновь переходящего к горизонтальному течению. Если частицы не выводятся из расплава, то они остаются в металле и после затвердевания нарушают его однородность.

Энергию завихрения (скоростная энергия) определяют по уравнению

$$E_{\text{ск}} = 1/2 mV^2.$$

После подстановки $m = \nu\rho$ получают

$$E_{\text{ск}} = \frac{1}{2} \nu\rho V^2 = \frac{SV\rho V^2}{2} = S\rho \frac{V^3}{2}, \text{ Вт}, \quad (7.16)$$

где $E_{\text{ск}}$ – скоростная энергия; ν – объем металла, протекающий в единицу времени, $\text{м}^3/\text{с}$; ρ – плотность металла, $\text{кг}/\text{м}^3$; S – площадь поперечного сечения потока, м^2 ; V – скорость потока, $\text{м}/\text{с}$.

Энергия потока, согласно уравнению (7.16), пропорциональна третьей степени скорости. Завихрение оказывает наибольшее действие в момент своего возникновения. Как только уровень металла в форме повысится, вихрь

теряет захватывающее действие при этом вихревые потоки образуются на небольшой глубине под поверхностью металла.

Силы действуют на инородные частицы (объемом $V_{\text{ч}}$ и плотностью $\rho_{\text{ч}}$), находящиеся в вихре металла плотностью $\rho_{\text{м}}$.

Частицы объемом $V_{\text{ч}}$ перемещаются в вихре со скоростью V' . Выталкивающая сила $F_V = V_{\text{ч}} (\rho_{\text{м}} - \rho_{\text{ч}})$ вызывает перемещение частиц вверх со скоростью V'' . В результате вращательного движения вихря на частицы действует центробежная (или центростремительная) сила (рис. 7.14)

$$F_{\text{ц}} = mr\omega^2 = V_{\text{ч}}\rho_{\text{ч}}r\omega^2 = V_{\text{ч}}r\omega^2(\rho_{\text{м}} - \rho_{\text{ч}}) \quad (7.17)$$

и вызывает перемещение частиц со скоростью V''' ,

где r – радиус вихря; $V_{\text{ч}}$ – объем инородной частицы в потоке; $\rho_{\text{ч}}$ – плотность частицы; $\rho_{\text{м}}$ – плотность металла; ω – угловая скорость вихря.

В случае, представленном на рис. 7.14, частица перемещалась бы с результирующей скоростью V по спирали к оси вращения вихря.

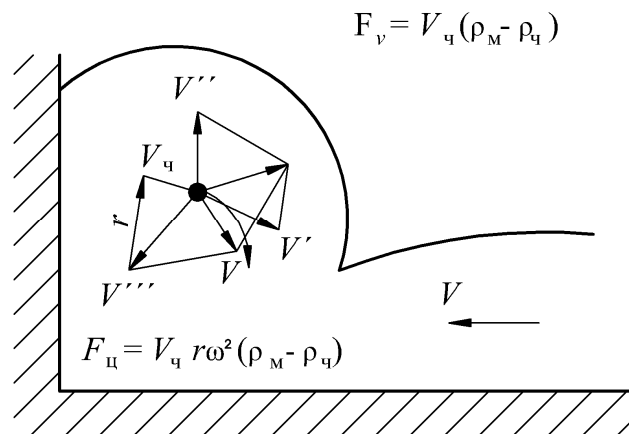


Рис. 7.14. Перемещение инородной частицы в вихревом потоке расплава

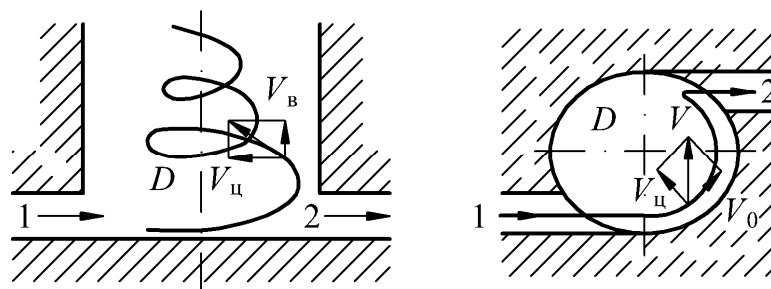


Рис. 7.15. Образование вихря с вертикальной осью вращения

Вихрь с вертикальной осью вращения (рис. 7.15) возникает в форме вдоль ее стенок, в углах формы или создается умышленно для использования в технологических цепях.

Поток металла направляется в цилиндрическую полость D тангенциально по каналу 1. Металл течет по периметру полости и отводится в форму с противоположной стороны через канал 2. Инородные тела, увлекаемые металлом, при его вращении перемещаются под действием центробежной силы $F_{ц} = V_{ц}r\omega^2(\rho_m - \rho_{ч})$ к вертикальной оси со скоростью $V_{ц}$ и под действием выталкивающей силы всплывают со скоростью V_v вверх.

Таким способом из металла удаляется шлак и песок, а очищенный металл течет в форму по каналу 2.

Особенности заполнения литниковых каналов

В большинстве случаев расплав полностью заполняет литниковые каналы. Такие литниковые системы называются *запертыми* (рис. 7.16).

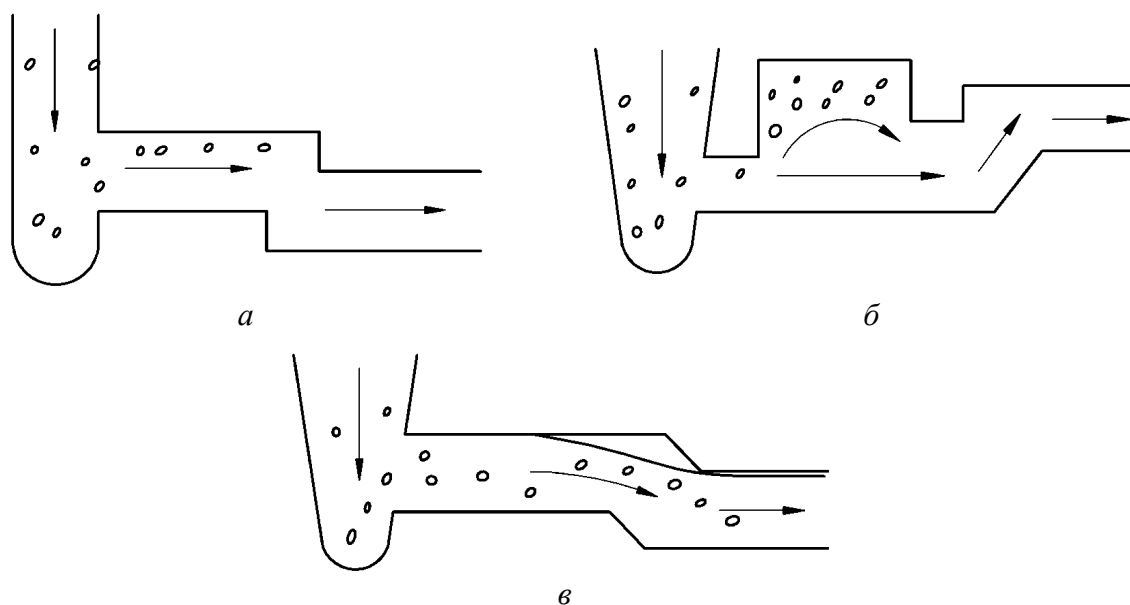


Рис. 7.16. Виды заполнения литниковой системы:
а – сужающаяся; б – вихревая; в – незапертая

Шлаковые включения всплывают в шлакоуловителе и чистый металл поступает в полость. Для получения запертой литниковой системы необходимо, чтобы каждый последующий элемент имел сечение меньше предыдущего (рис. 7.16, а). Более надежно это условие выполняется, если на пути жидкого металла устанавливают порог, обеспечивающий заполнение шлаковика, снизу. Создается вертикальное завихрение (рис. 7.16, б).

Если в каналах создается свободная поверхность металла, то шлаковые частицы уносятся по ней в полость формы. Литниковая система в этом случае называется *незапертой* (рис. 7.16, в).

Литейная чаша, или воронка (рис. 7.17), предназначена для принятия струи, гашения ее энергии, первичного отделения шлаковых частиц и поддержания постоянного уровня металла при заполнении формы (рис. 7.17, а). Шлак лучше отделяется в чашках с перегородкой (рис. 7.17, б).

Она применяется она при литье чугуна и цветных сплавов, заливаемых из поворотных ковшей.

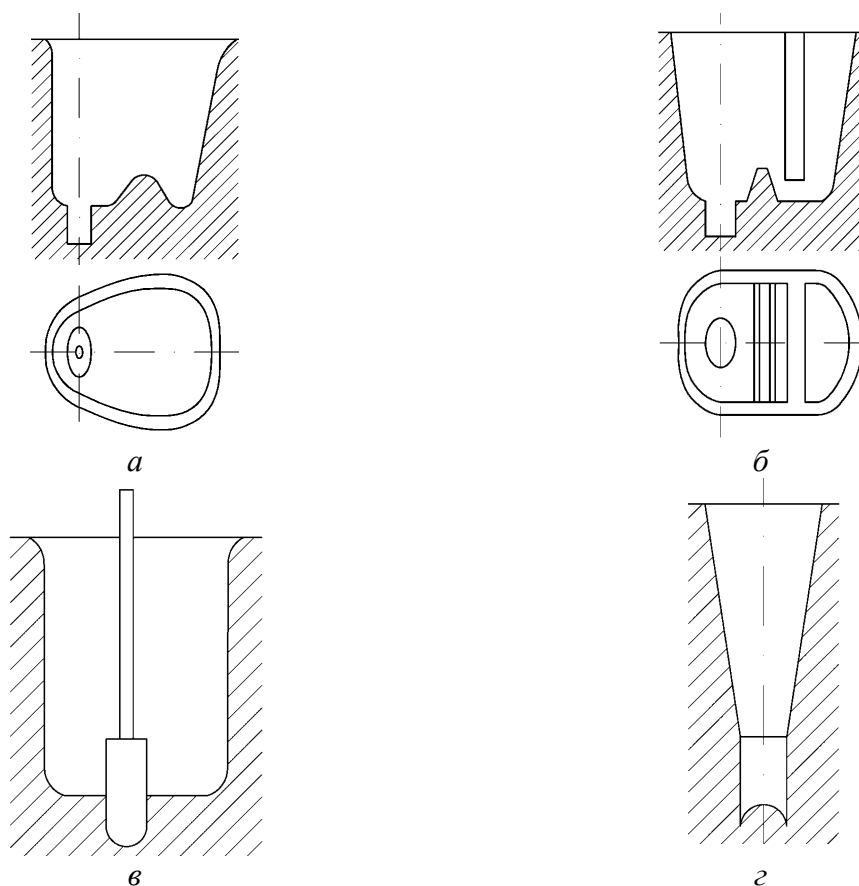


Рис. 7.17. Типы литниковых чаш: а – свободная; б – с перегородкой; в – со стопором; г – воронка

С целью успокоения металла и отделения шлака используют мерные чаши со стопорным устройством. Объем такой чаши должен равняться объему формы (рис. 7.17, в).

При литье стали, заливаемой из стопорного ковша, применяют литниковые воронки (рис. 7.17, г), в которых отделение шлака не происходит, но металл охлаждается меньше, что для стали очень важно.

Рассмотрим принцип действия чаши (рис. 7.18).

Металл в чаше образует завихрение 1 и по направлению 2 и 3 течет в стояк 4. На частицу шлака 5 действует определенная система сил:

- а) выталкивающая сила перемещает частицу со скоростью V_1 ;
- б) при вращении частицы в вихре на нее действует центробежная сила, которая перемещает частицу одновременно к оси вращения со скоростью V_2 ;

в) тангенциальная скорость вихря v_3 влечет частицу к стояку.

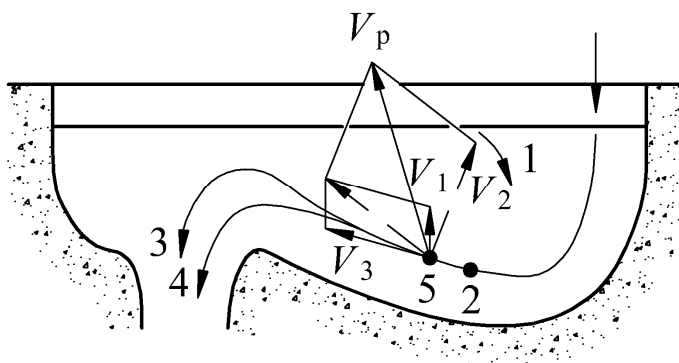


Рис. 7.18. Шлакоотделение в литейной чаше

Сложив скорости, получим результирующую скорость частицы v_p , которая направлена к поверхности металла.

Скорость всплывания определяют по закону Стокса:

$$V = \frac{2}{9} gr^2 \left(\frac{\rho_{\text{мет}} - \rho_{\text{вкл}}}{\eta} \right).$$

Для частицы шлака или песка плотностью 2700 кг/м^3 в чугуна плотностью 7000 кг/м^3 скорость всплывания при различных радиусах имеет следующие значения:

$r, \text{ м}$	0,005	0,001	0,002	0,003
$V, \text{ м/с}$	0,001	0,045	0,180	0,360

Удаление частиц не происходит, если плотность у частиц и металла приблизительно одинакова (например, Al и SiO_2 – $\rho \approx 2700 \text{ кг/м}^3$).

Если плотность частиц больше, чем плотность частиц металла (например, Mg и SiO_2 , у Mg – $\rho \approx 1700 \text{ кг/м}^3$), то частицы будут оседать на дно.

Чтобы облегчить удаление частиц, устанавливают перегородки или применяют мерные чаши с пробкой.

Стояк служит для передачи металла из чаши в нижние части формы. Как правило, чаши изготавливают с круглым сечением, с небольшой конусностью и располагают вертикально.

При литье цветных металлов в металлические формы иногда применяют зигзагообразные стояки.

В основании стояка имеется чашечка-зумпф, гасящая удар струи и препятствующая разливному формы.

Рассмотрим заполнение вертикального канала. В нем металл может течь свободной струей под избыточным давлением или когда в канале возникает разрежение ([рис. 7.19](#)).

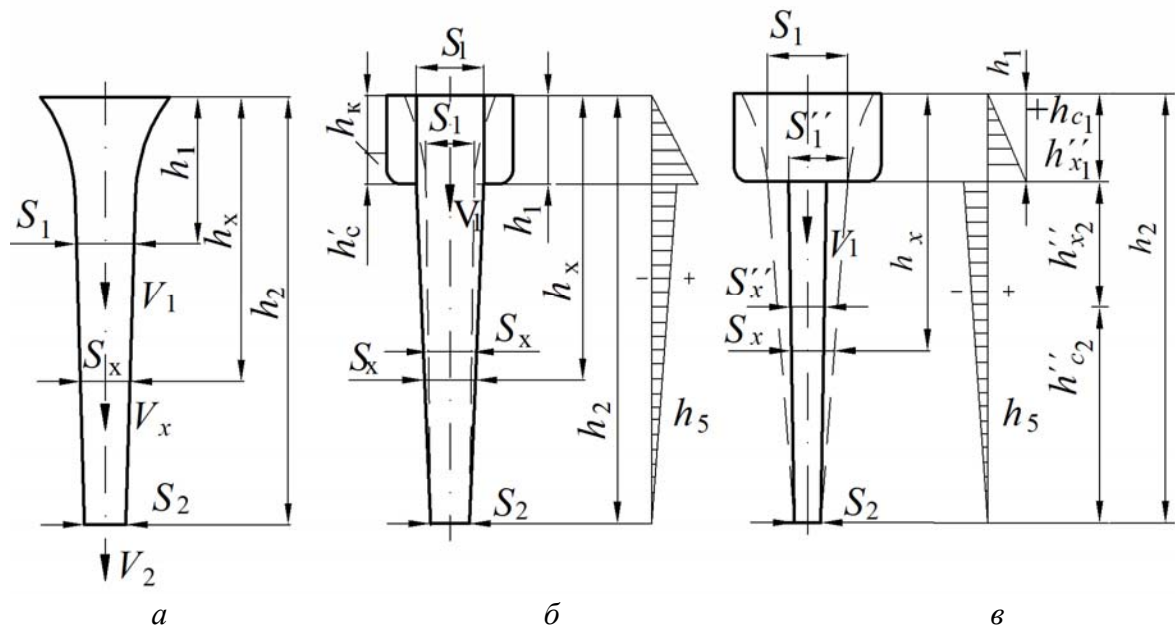


Рис. 7.19. Течение расплава по стояку: а – свободной струей; б – струей с избыточным давлением; в – струей с разряжением

По закону непрерывности потока через любое сечение канала протекает одинаковое количество металла:

$$S_1 V_1 = S_x V_x = S_2 V_2, \text{ а } V = \sqrt{2gh},$$

тогда

$$S_1 \sqrt{2gh_1} = S_x \sqrt{2gh_x} = S_2 \sqrt{2gh_2},$$

или

$$S_1/S_2 = \sqrt{h_2/h_1},$$

или

$$S_1/S_2 = V_2/V_1.$$

В этом случае вся статическая энергия переходит в кинетическую и поток не оказывает на стенки никакого давления – струя свободная (рис. 7.19, а). Если расплав протекает по заполненному каналу (рис. 7.19, б) с начальным сечением $S_1' > S_1$, то скорость истечения через сечение S_2 определяют по формуле

$$V_2 = \sqrt{2gh_2},$$

но $S_1'/S_2 > S_1/S_2$, поэтому $S_1'/S_2 > \sqrt{h_2/h_1}$, или $S_1'/S_2 > V_2/V_1$.

Последнее неравенство выполняется, если $V_1' < V_1$. Следовательно, если в сечении S_1' скорость меньше теоретической, то статическая энергия h_1 не полностью превратилась в кинетическую, а в сечении S_1 оставшаяся часть энергии создает избыточное давление. Давление будет наблюдаться по всему каналу, так как в каждой точке $S_x' > S_x$, но постепенно оно снижается с увеличением скорости потока с V_1' до V_2 . В сечении вся энергия потока превращается в кинетическую и $V_2 = \sqrt{2gh}$.

В рассмотренном случае через канал протекает металла больше, чем теоретически должно протекать через сечение S_2 при свободном истечении.

В том случае, когда металл течет в канале с начальным сечением $S_1' < S_1$ (теоретического), то $S_1'' < S_1$, тогда $S_1''/S_2 < \sqrt{h_2/h_1}$, или $S_1''/S_2 < V_2/V_1$.

Последнее неравенство выполняется, если $V_2'' > V_2$.

Это возможно, если действует давление, направленное против течения расплава, которое создает разрежение в канале.

Такие изменения давления и скорости в разреженном (вакуумном) канале возникли бы, если бы стенки формы были газонепроницаемыми, например, металлическими.

В песчаных формах разрежение уравнивается подсосом воздуха, газов и паров из пористой формы, то есть приводит к возникновению дефектов в отливках. Поэтому на практике стремятся конструировать литниковые системы, работающие под избыточным давлением.

Узкое сечение литниковой системы определяет пропускающую способность всей системы (питатель, как правило). Если сечение питателя равно S_4 , то через него за секунду протекает металла

$$V = S_4 V_4 = S_4 \sqrt{2gh}.$$

Такое же количество протекает через всю систему, поэтому

$$S_4 V_4 = S_3 V_3 = S_2 V_2 = S_1 V_1 = V.$$

При протекании через запертую литниковую систему расход металла сохраняется во всех сечениях системы одинаковым ([рис. 7.20](#)).

Диаметр сечения влияет обратно пропорционально на скорость:

$$\begin{aligned} V_1 - \min, & \quad V_4 - \max, \\ S_1 - \max, & \quad S_4 - \min. \end{aligned}$$

Как правило, в формах применяют стояки с избыточным давлением, которое создается в конических каналах с углом при вершине 4° .

Если уровень металла в чаше снижается, то могут произойти следующие явления ([рис. 7.21](#)).

Канал становится вакуумным, так как давление металла над сечением S_1 равно 0, а шлаки и воздух увлекаются в стояк ([рис. 7.21, а](#)).

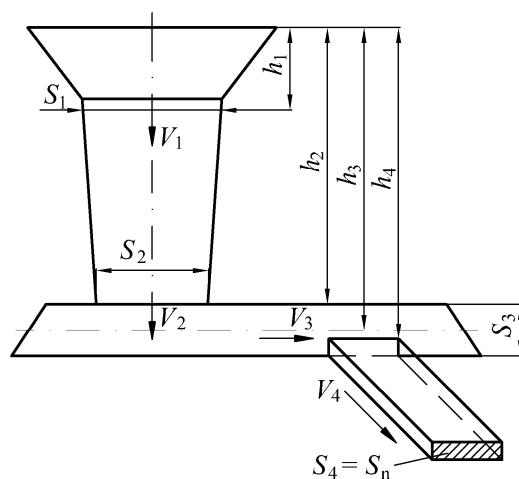


Рис. 7.20. Течение расплава непрерывным потоком по каналам литниковой системы

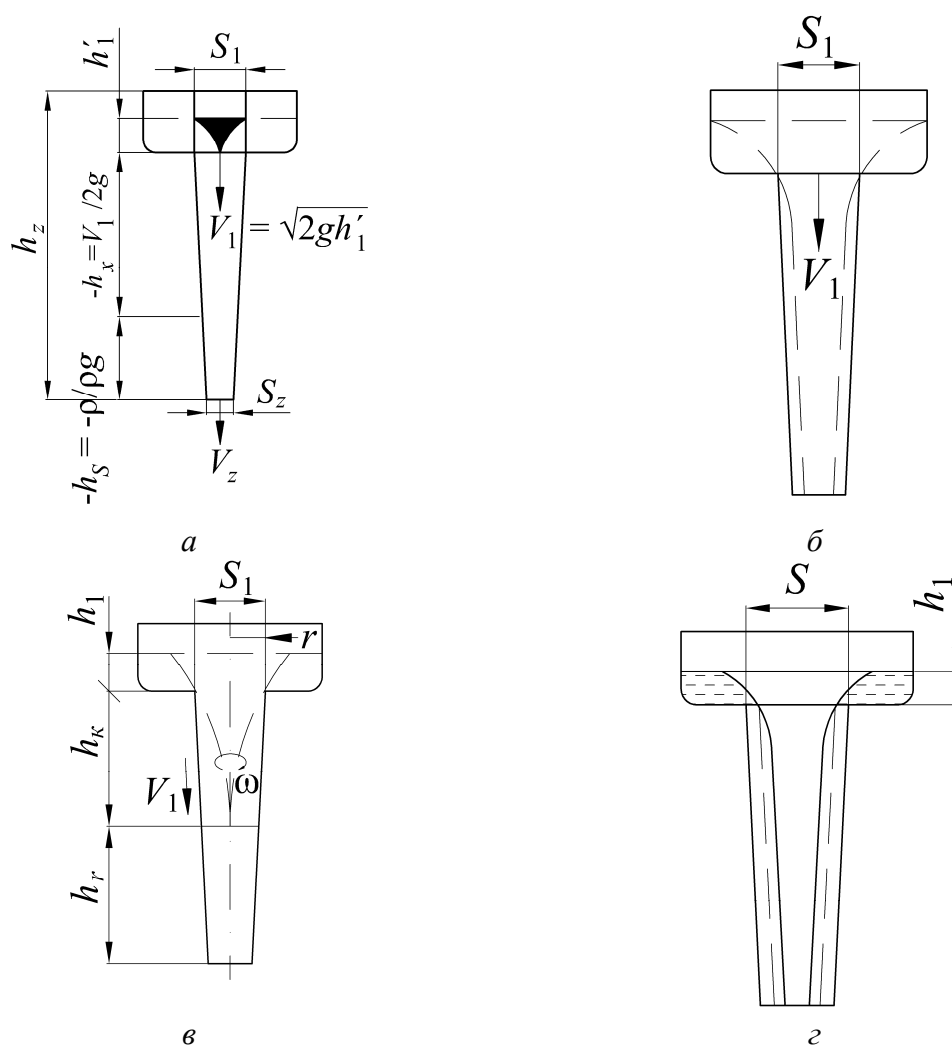


Рис. 7.21. Заполнение стояка при различном гидростатическом напоре в чаше: *а* – образование воронки; *б* – отрыв струи от стенок формы; *в* – вихреобразование в стояке; *г* – стекание металла по стенкам стояка

В сечении S_3 поток металла отрывается от стенок и падает свободной струей, канал работает как незаполненный ([рис. 7.21, г](#)).

При небольшом импульсе к вращению металл над сечением S_1 приходит во вращение с угловой скоростью ω . Образуется завихрение, по поверхности которого загрязнения поступают в форму ([рис. 7.21, в](#)).

При значительном понижении уровня металла в чаше сечение S_1 вообще не заполняется, а металл стекает по стенкам вместе с загрязнениями.

Шлакоуловитель предназначен для подвода металла к нескольким отливкам в одной форме или различным частям отливки, а также для отделения шлаковых частиц.

Размещают его по разьему формы горизонтально, обычно в верхней полуформе, сечение его, как правило, бывает трапецевидное.

Шлакоуловитель также может быть заполненным или незаполненным. Обычно он заполняется постепенно ([рис. 7.22](#)).

В точке 2 ([рис. 7.22, а](#)) вся кинетическая энергия переходит в статическую, уровень повышается на величину Δh , после чего последовательно заполняется весь объем.

Частицы включений уносятся потоком со скоростью V_1 , выталкивающая сила выносит их вверх со скоростью $V_в$, а результирующая V является истинной скоростью всплывания частиц ([рис. 7.22, б](#)).

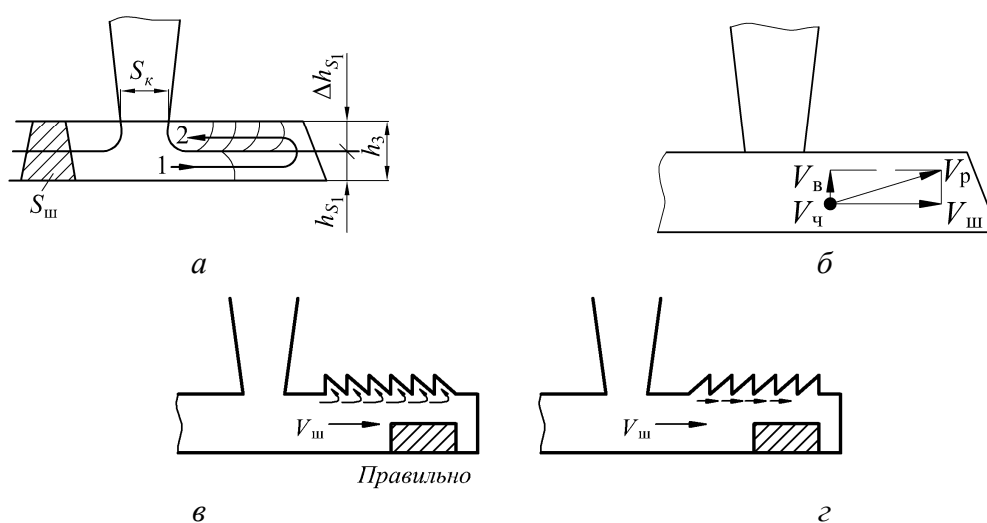


Рис. 7.22. Заполнение шлакоуловителя расплавом: а – заполнение стояка; б – силы, действующие на шлаковую частицу; в, г – гребенчатые шлакоуловители

Из сравнения скоростей $V_т$ и $V_в$ видно, что в коротком шлаковике всплывают только крупные частицы.

Эффективность улавливания шлаковых включений можно повысить в гребенчатых шлаковиках, где за каждым зубцом образуется завихрение, которое быстрее выносит частицы за его пространство ([рис. 7.22, в, г](#)).

Центробежный шлакоуловитель с созданием вертикального вихря был рассмотрен выше.

Контрольные задания

1. Перечислите элементы литниковых систем.
2. Приведите расчет элементов литниковой системы (универсальный для любой отливки – приближенный).
3. Перечислите типы литниковых систем и особенности работы отдельных ее элементов.
4. Расскажите об условиях шлакозадержания элементами литниковых систем.
5. Расскажите об особенностях работы заполненного и не заполненного типа литниковой системы.
6. Расскажите об условиях отделения шлаковых и неметаллических включений в различных элементах литниковой системы.
7. Расскажите об условиях движения жидкого металла в каналах литниковой системы.
8. Расскажите о вихревых потоках в расплаве и влиянии их на качество отливки.
9. Сформулируйте закон непрерывности потока расплава, движущегося по каналам литниковой системы.
10. Расскажите о распределении вихревых потоков при движении жидкого металла.

Лекция 8

Тепловые процессы в литейной форме

План лекции

1. Теплофизические свойства материалов литейных форм.
2. Типы литейных форм и процессы теплопередачи для каждого типа.
3. Регулирование теплофизических процессов в литейной форме.
4. Инженерный метод расчета тепловых процессов.

При затвердевании и охлаждении отливки в системе отливка–форма происходят следующие нестационарные тепловые процессы:

- переход тепла через жидкий металл;
- переход тепла через твердый металл;
- передача тепла от расплава в форму;
- передача тепла от твердого металла в форму;
- передача тепла от твердого металла в форму через зазор между затвердевшей корочкой металла и формой;
- переход тепла через форму;
- излучение тепла открытыми поверхностями.

Условия теплопередачи от металла в форму постоянно меняются: температура отдельных точек системы отливка–форма изменяется во времени.

Определение скорости и времени затвердевания – важнейшая задача теории затвердевания, и она положена в основу различных методов исследования затвердевания металлов.

Теплофизические свойства материалов литейных форм

Наиболее важными теплофизическими характеристиками материалов формы являются: удельная теплоемкость C , теплопроводность λ и плотность ρ . Эти три величины связываются в одно свойство – температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$:

$$\alpha = \frac{\lambda}{C \cdot \rho} . \quad (8.1)$$

Для определения охлаждающей способности формы рассчитывают ее теплоаккумулирующую способность:

$$b_{\phi} = \sqrt{\lambda \cdot C \cdot \rho} , \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{1/2} \cdot \text{К}). \quad (8.2)$$

Для песчано-глинистой формы $b_{\phi,п} = 1,04$, а для чугуновой – $b_{\phi,п} = 10,4$, поэтому скорость твердения сплава в металлической форме бывает значительно больше ([табл. 8.1](#)).

Таблица 8.1

Теплофизические свойства для различных типов смесей

Вид смеси ПГС	ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	C , $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	λ , $\text{Вт}/(\text{кг} \cdot \text{К})$
Сухая	1700	840	0,17
Сырая	1800	1050	0,29
Сырая с добавками опилок	300	1700	0,04

Зависимость свойств смесей от свойств и количества отдельных материалов приведена на [рис. 8.1](#).

Основным методом внешнего воздействия на процесс затвердевания отливки является подбор материала формы.

Влияние материала формы на скорость затвердевания отливки оценивают через коэффициент затвердевания K ([рис. 8.2](#)).

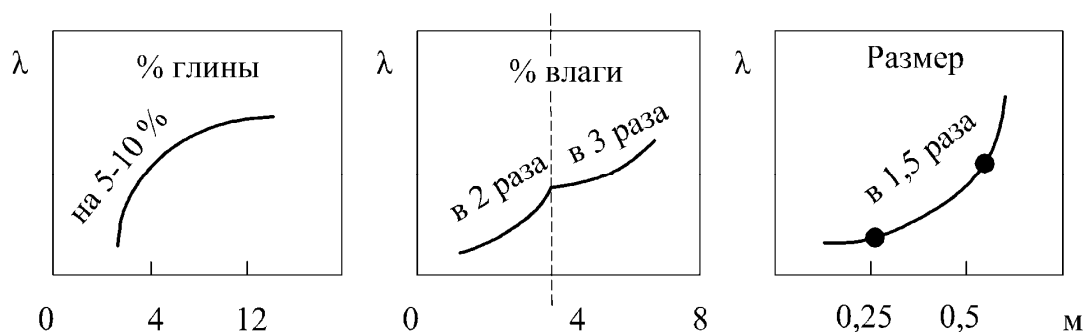


Рис. 8.1. Зависимость свойств смесей от свойств и количества материалов

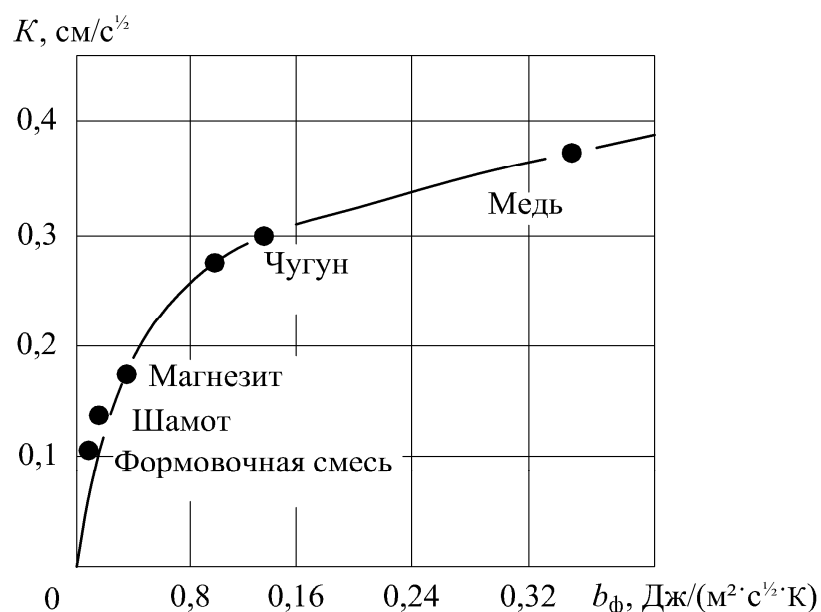


Рис. 8.2. Зависимость коэффициента затвердевания стали K от теплоаккумуляционной способности материала формы b_ϕ

Из [рис. 8.2](#) следует, что при интенсивном охлаждении (формы из металлов, шамота, магнезита) величина K изменяется на 1 порядок, а b_ϕ – на три порядка, то есть замедлить затвердевание довольно легко, а ускорить – сложно.

Введение в ПГС металлических частиц (до 80 % по массе) повышает ее λ вдвое, а b_ϕ и, следовательно, $K \sim$ на 40 %. Как видим, эффективность невысока, причем резко ухудшаются условия формовки.

Возможно создание направленного затвердевания при использовании стенок формы с разным b_ϕ , то есть из разных материалов, для особо ответственных отливок, так как трудно изготавливать такие формы.

Применение металлических форм взамен песчаных увеличивает скорость затвердевания вдвое, однако их изготовление намного дороже.

В песчаных формах возможна замена в порах естественного газового состава на водород или гелий, так как $\lambda_{\text{He}} = 5,8$ в сравнении с азотом ($\lambda_{\text{He}} = 7,8$), ($\lambda = 1$), затвердевание при этом ускоряется на 20–25 %.

При повышении давления газов скорость затвердевания увеличивается, а в вакууме, естественно, уменьшается.

Эффективна продувка форм воздухом (лучше увлажненным). При этом крупные чугунные отливки затвердевают, например, в 2–5 раз быстрее.

Большое распространение получило использование (для местного ускорения затвердевания) холодильников (рис. 8.3) из более теплопроводного материала (чугуна, графита, магнезита).

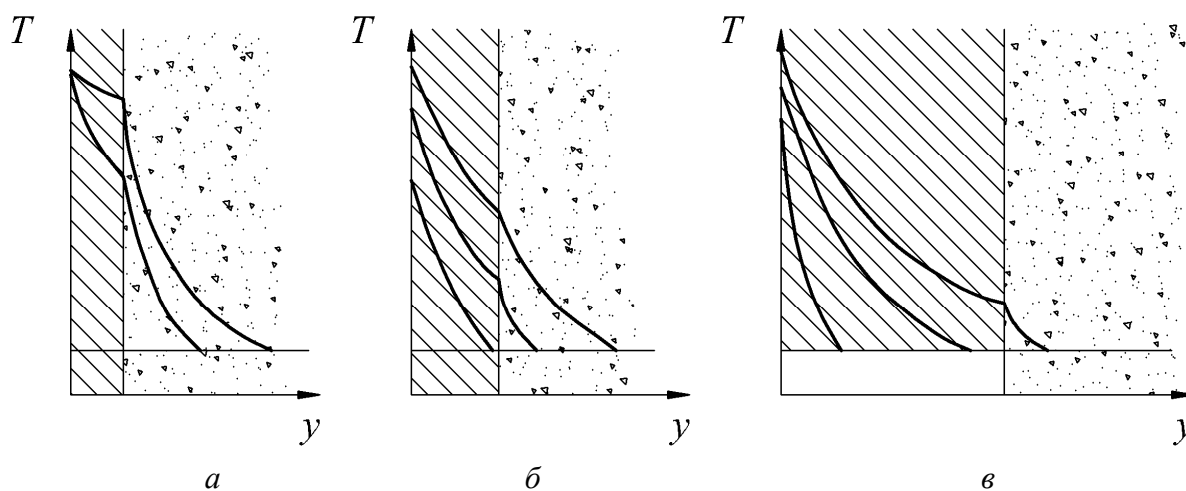


Рис. 8.3. Распределение температур в тонком (а), нормальном (б) и чрезмерно толстом (в) холодильнике

Интенсивность охлаждения холодильником зависит от его толщины. Тонкий – ускоряет только начальную стадию затвердевания (рис. 8.3, а).

При оптимальной толщине (рис. 8.3, б) он интенсивно поглощает тепло до конца затвердевания отливки. Толстый холодильник (рис. 8.3, в) не ускоряет охлаждения, но требует большого расхода металла.

Практикой установлено, что делать толщину холодильников больше толщины стенки отливки нет необходимости.

Типы литейных форм и процессы теплопередачи для каждого типа

В зависимости от особенностей отвода тепла формами они классифицируются на однослойные и многослойные.

Однослойные (из одного материала: смесь или металл) могут быть толсто-стенными (песчано-глинистые) или тонкостенными (оболочковые) (рис. 8.4).

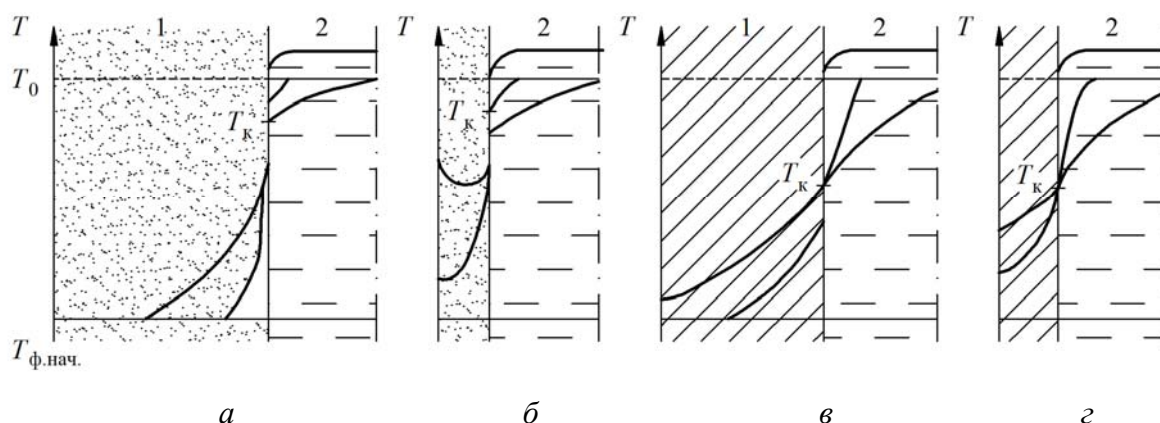


Рис. 8.4. Однослойные формы: а, б – песчаные (толстостенная и тонкостенная); в, г – металлические (толстостенная и тонкостенная)

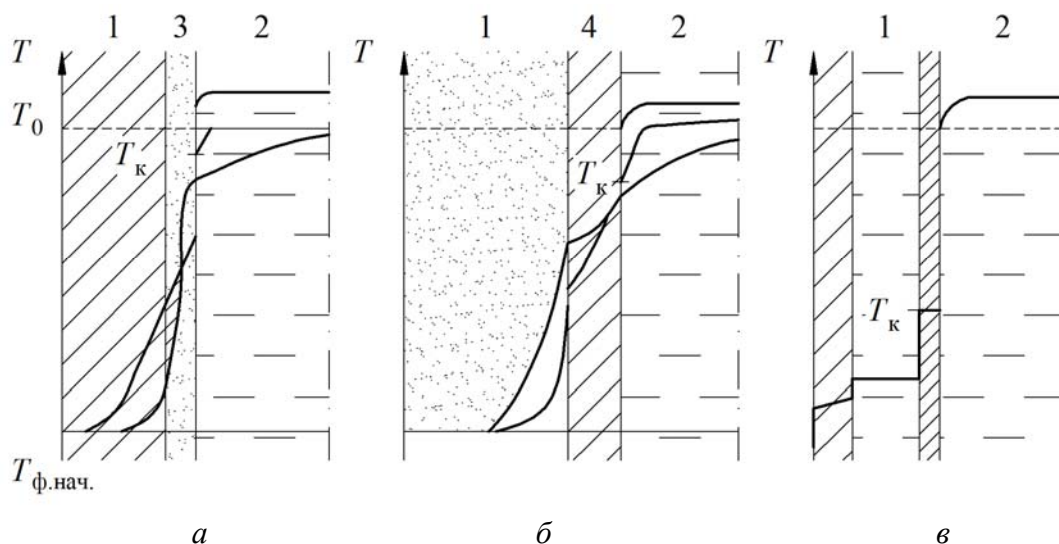


Рис. 8.5. Многослойные комбинированные формы: а – металлические облицованные; б – песчаные с холодильником; в – водоохлаждаемые металлические

Многослойные бывают комбинированными из материалов с различными теплофизическими свойствами (металлические с облицовкой, песчаные с металлической вставкой-холодильником и металлические водоохлаждаемые) ([рис. 8.5](#)).

Регулирование теплофизических процессов в литейной форме

Особенности тепловых процессов и в первую очередь их интенсивность оказывают решающее влияние на протекание всех других процессов при формировании отливок и соответственно на качество литого металла.

Рассмотрим распределение температур по сечению отливки в период затвердевания ([рис. 8.6](#)). Центральная зона, имеющая температуру выше лик-

видуса $t_{\text{л}}$ ($t_{\text{л}} < t \leq t_{\text{ц}}$), является жидкой. Наружная зона с температурой ниже солидуса $t_{\text{с}}$ ($t_{\text{п}} \leq t < t_{\text{с}}$) образована твердым металлом. В промежутке между этими зонами ($t_{\text{с}} \leq t \leq t_{\text{ц}}$) расположена зона затвердевания шириной ψ , протяженность которой зависит от величины температурного интервала затвердевания $\Delta t_{\text{инт}} = t_{\text{л}} - t_{\text{с}}$ и характера распределения температур по сечению отливки.

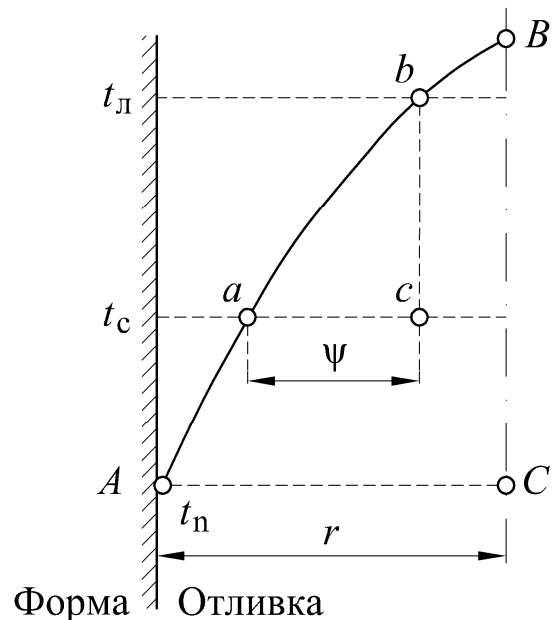


Рис. 8.6. Распределение температуры по сечению отливки в период затвердевания

Из подобия треугольников ($\triangle ABC \sim \triangle abc$) следует, что относительная ширина зоны затвердевания φ/r определяется отношением $\Delta t_{\text{инт}}$ к перепаду температур в отливке $\delta t_0 = t_{\text{ц}} - t_{\text{п}}$:

$$\frac{\varphi}{r} = \frac{\Delta t_{\text{инт}}}{\delta t_0} = \frac{t_{\text{л}} - t_{\text{с}}}{t_{\text{ц}} - t_{\text{п}}} \quad (8.3)$$

Величина $\Delta t_{\text{инт}}$ зависит от вида диаграммы состояния, к которой принадлежит сплав, и состава сплава, то есть его положения в диаграмме состояния (рис. 8.7). Обычно выделяют сплавы узкоинтервальные ($\Delta t_{\text{инт}} = 0-25$ К) с малым содержанием примеси C_0 , расположенные вблизи одного из чистых компонентов системы сплавов (C_0' и C_0'' на рис. 8.7, а, в) или эвтектической точки C_3 (C_0' и C_0'' на рис. 8.7, б, г), и широкоинтервальные ($\Delta t_{\text{инт}} \geq 50$ К), состав которых соответствует средней части диаграмм состояния типа непрерывных твердых растворов (C_0'' на рис. 8.7, а) и области предельной растворимости $C_{\text{п}}$ сплавов эвтектического типа (C_0'' на рис. 8.7, б).

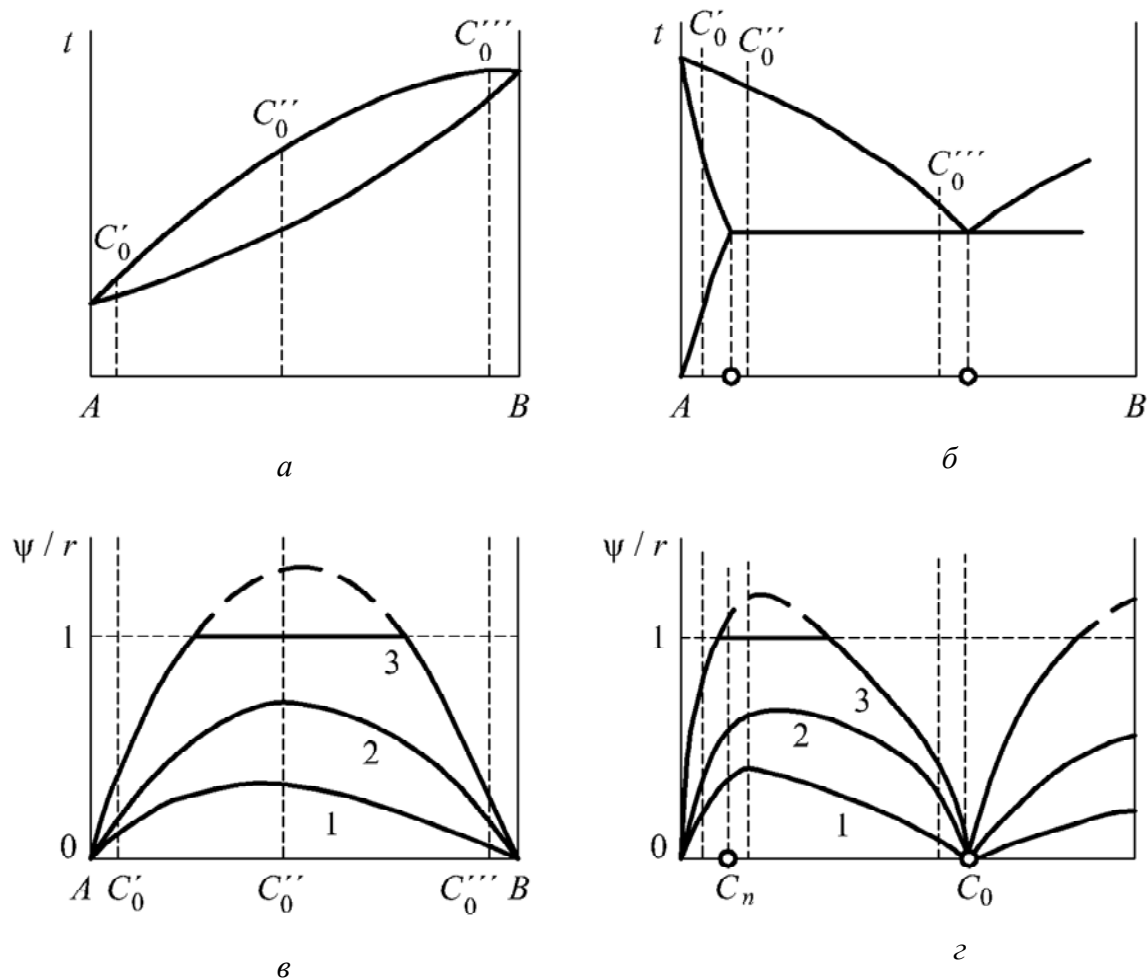


Рис. 8.7. Зависимость относительной ширины зоны затвердевания ψ/r от положения сплава на диаграмме состояния типа непрерывных твердых растворов и эвтектического типа с ограниченной растворимостью (при высокой (1), средней (2) и малой (3) интенсивности теплоотвода)

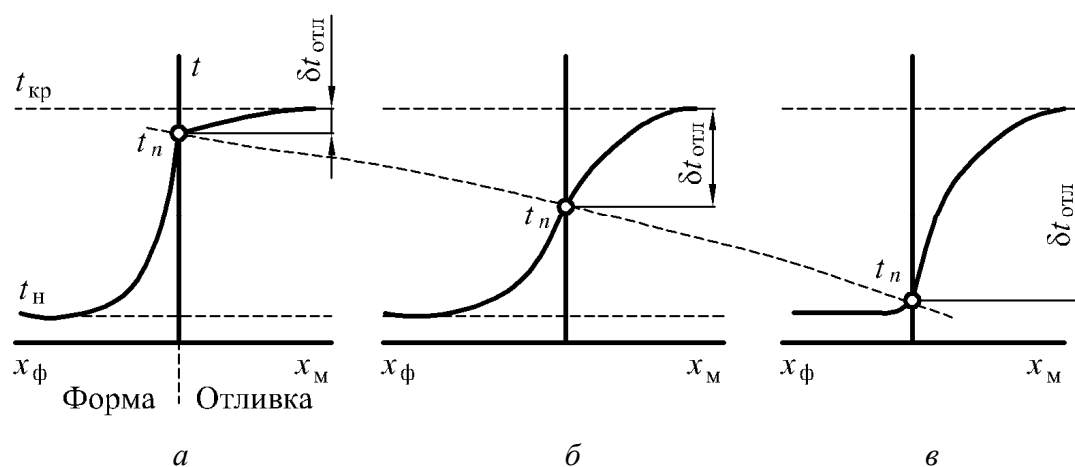


Рис. 8.8. Характерное распределение температур по сечению отливки и формы в период затвердевания при малой (а), средней (б) и высокой (в) интенсивности теплоотвода

Для оценки ширины зоны затвердевания ψ по формуле (8.3) надо сопоставить $\Delta t_{\text{инт}}$ с величиной перепада температур δt_0 по сечению отливки, которая зависит от интенсивности теплоотвода и свойств сплава. Классифицируя условия теплообмена между отливкой и формой (рис. 8.8), выделяют высокую, среднюю и малую интенсивность теплообмена в зависимости от соотношения тепловых активностей металла b_m и формы b_f , так как

$$\delta t_0 = t_{\text{ц}} - t_{\text{п}} \cong \frac{b_f(t_{\text{кр}} - t_{\text{н}})}{b_m + b_f} = \frac{b_f/b_m}{1} + \frac{b_f}{b_m}(t_{\text{кр}} - t_{\text{н}}), \quad (8.4)$$

где $b_m = \sqrt{\lambda_m c_m \rho_m}$, $b_f = \sqrt{\lambda_f c_f \rho_f}$; λ , c , ρ – соответственно, теплопроводность, теплоемкость и плотность материала; $t_{\text{н}}$ – начальная температура формы перед заливкой металла.

Для неметаллической формы характерна малая интенсивность теплоотвода, когда (при $b_f/b_m \ll 1$) перепад температур по сечению отливки δt_0 согласно формуле (8.4) является весьма малым (рис. 8.8, а). В металлических формах ($b_f \cong b_m$, $b_f/b_m \cong 1$) перепад температур возрастает до величины $\delta t_0 \cong 0,5(t_{\text{кр}} - t_{\text{н}})$. При высокой интенсивности теплоотвода (водоохлаждаемые формы имеют $b_f/b_m \gg 1$) из-за резкого понижения температуры поверхности отливки $t_{\text{п}}$ перепад δt_0 достигает предельно большой величины: $\delta t_0 \cong t_{\text{кр}} - t_{\text{н}}$ (рис. 8.8, в).

При сочетании высокой интенсивности теплоотвода и узкоинтервального сплава ($\delta t_0 \gg \Delta t_{\text{инт}}$) ширина зоны затвердевания ψ сужается до величины, намного меньшей r , то есть $\psi/r \ll 1$. Узкая зона затвердевания ψ , разделяющая области жидкого и твердого металла, последовательно перемещается от поверхности к центру отливки. Процесс затвердевания начинается с образования твердой корки у поверхности и завершается в центре, когда толщина корки достигает r . Такой процесс называется **последовательным затвердеванием**.

В этих условиях обычно образуются преимущественно столбчатые (вытянутые в направлении теплоотвода) кристаллиты, формируется концентрированная усадочная раковина. Из-за понижения уровня расплава вследствие усадки при затвердевании и последующем охлаждении возникают значительные термические деформации и напряжения.

При малой интенсивности в широкоинтервальных сплавах ($\Delta t_{\text{инт}} \gg \delta t_0$) зона затвердевания ψ распространяется на все сечение отливки. Формула (8.4) дает при этом соотношение $\psi/r \gg 1$. В период затвердевания отливки длительное время отсутствуют зона жидкого металла и твердая корка и по всему сечению жидкая и твердая фазы сосуществуют, различаясь по размеру кристаллитов и доле выделившейся твердой фазы. Процесс затвердевания

почти одновременно начинается и заканчивается во всем объеме отливки. Такой процесс называют **объемным затвердеванием**.

В этих условиях образуются преимущественно равновесные кристаллиты, выделение растворенных газов и усадка в междоузлиях промежутках кристаллитов приводят к образованию рассеянной газоусадочной пористости, ликвация сосредотачивается в масштабе дендритной ячейки, деформации и напряжения не достигают существенных значений.

Сопоставление характера затвердевания сплавов разного типа при различной интенсивности теплоотвода (рис. 8.7) показывает, что узкоинтервальные сплавы, расположенные вблизи чистого компонента или эвтектической точки, при любой интенсивности теплоотвода (кривые 1, 2 и 3) затвердевают последовательно ($\psi/r \ll 1$), в то время как в широкоинтервальных сплавах в зависимости от интенсивности теплоотвода характер затвердевания изменяется от последовательного до объемного, что предопределяет различный характер их структуры, усадочных пустот, ликвации и т.д.

Анализируя диаграммы на рис. 8.7, в, г, важно отметить, что сплавы с разной величиной $\Delta t_{\text{инт}}$ при высокой интенсивности теплоотвода (кривые 1) всегда затвердевают последовательно, хотя при малой интенсивности теплоотвода (кривые 3) эти же сплавы существенно различаются по характеру затвердевания.

Эту особенность необходимо учитывать при сопоставлении свойств литейных сплавов, занимающих различное положение на диаграмме состояния. Обычно относительная ширина зоны затвердевания не достигает крайних значений ($0 < \psi/r < 1$), то есть процесс носит последовательно-объемный характер, при этом структура отливки образована сочетанием наружной столбчатой и центральной равноосной зон, усадка металла частично формируется в виде пор при одновременном возникновении концентрированных усадочных раковин и развивается как зональная, так и дендритная ликвация.

При повышении начальной температуры формы t_n и заливке легкоплавких сплавов $t_{\text{кр}}$, как показывает формула (8.4), перепад температур по сечению отливки уменьшается и, соответственно, возрастает склонность к объемному характеру затвердевания. Влияние других технологических факторов (температуры заливки металла, нанесения краски на поверхность формы и т.д.) на характер затвердевания оценивается по тому, как под влиянием этих факторов изменяется перепад температур по сечению отливки.

Сравнивая продолжительность затвердевания τ_3 в различных сечениях по высоте последовательно затвердевающей отливки, можно выделить два различных режима:

- **одновременное затвердевание**, когда разные по высоте сечения имеют $\tau_3' \cong \tau_3''$, при этом остающаяся перед фронтом затвердевания жидкая фаза не может полностью компенсировать усадку металла, вследствие чего на оси отливки образуется местная усадочная раковина (осевая рыхлота);
- **направленное затвердевание**, когда вышележащие сечения затвердевают позднее ($\tau_3' > \tau_3''$), поэтому усадка металла в нижележащем сечении мо-

жет быть компенсирована поступлением металла сверху, в результате чего усадочные пустоты скапливаются в верхней части отливки, а металл осевой зоны оказывается плотным.

Для получения плотной отливки необходимо, чтобы коэффициент направленного затвердевания $\alpha = (\tau_3' - \tau_3'')/\Delta h$ превышал критическую величину $\alpha_{кр}$, определяемую свойствами металла и условиями затвердевания (для стали $\alpha_{кр}$ составляет 5–50 с/см). Для выполнения $\alpha > \alpha_{кр}$ следует обеспечить для равновесных отливок ускоренный отвод тепла в нижних сечениях путем увеличения тепловой активности формы b_{ϕ} (использование металлических холодильников, смесей на цирконе или хромомагнетите и т.д.) или утепления верхних участков отливки.

Одним из широко применяемых средств является использование технологических напусков, то есть дополнительное увеличение толщины отливки по высоте. В верхней части при направленном затвердевании отливки устанавливают прибыль – дополнительный элемент, конфигурация и размеры которого обеспечивают локализацию усадочной раковины. Для этого прибыль должна затвердевать позднее всех других элементов отливки.

При охлаждении затвердевающей отливки возникновение литейных напряжений вызвано неравномерным охлаждением различных элементов. Поэтому для снижения величины напряжений добиваются выравнивания температур в отливке путем создания равновесных конструкций, а также утепления тонких частей и захолаживания массивных. Таким образом, эти меры противоположны тем, которые необходимы для получения направленного затвердевания. Поэтому при разработке технологии предусматривают использование напусков, прибылей и других средств утепления (захолаживания) только в минимально необходимой степени, чтобы не вызывать появления опасных литейных напряжений.

Таким образом, для отливок, затвердевающих объемно и особенно склонных по конструкции к значительным литейным напряжениям, создают путем регулирования условий теплоотвода режим одновременного затвердевания и равномерного охлаждения. Для отливок, которые затвердевают последовательно, необходимо создавать режим направленного затвердевания и соответственно неравномерного охлаждения с последующей термообработкой для снятия термических напряжений.

На [рис. 8.9, а](#), приведена технология изготовления массивной отливки стального шабота массой 120 т (питание осуществляется из прибыли). Для обеспечения режима направленного затвердевания в теле отливки устанавливается 5 т внутренних холодильников (в виде сварной решетчатой конструкции), нагревание и оплавление которых вызывают захолаживание массивной части отливки. Для разогрева металла в прибыли (массой 45 т, 35 % от массы заливаемого в форму металла) производится 3-4-кратная доливка через 12, 24, 36 ч после заливки формы.

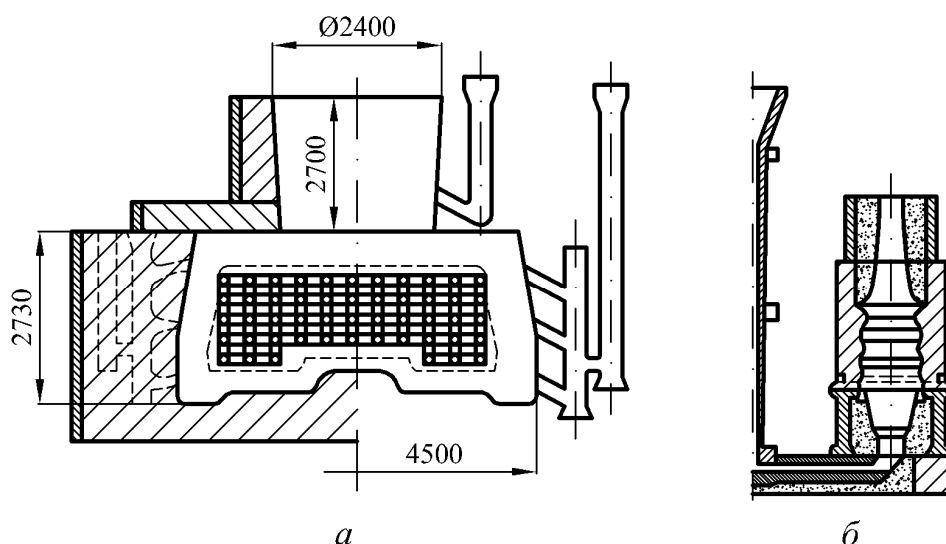


Рис. 8.9. Технология изготовления литого шаблона дляковки (а) и литого прокатного вала (б) с отбеленной поверхностью

На [рис. 8.9, б](#), приведена схема многоместной кокильной формы для изготовления отбеленных чугуновых валков с профилированной поверхностью. Питание отливки обеспечивается установкой прибыли, которая для уменьшения размеров вместе с верхней шейкой вала образована сухой песчано-глинистой формой. Кокиль имеет вертикальный разъем для извлечения отливки вала из формы.

Инженерный метод расчета тепловых процессов

Классификация методов исследования процессов затвердевания. Наиболее распространенные методы можно разбить на 4 группы: экспериментальные, математические, приближенные методы моделирования процессов.

Экспериментальные методы основаны на прямом измерении скорости перемещения твердого слоя металла в зависимости от времени τ . По измеренным величинам рассчитывается константа затвердевания K , а затем по закону квадратного корня высчитывается величина затвердевшего слоя металла:

$$\chi = K \cdot \sqrt{\tau}, \quad (8.5)$$

где K – константа затвердевания.

На практике применяют следующие экспериментальные методы:

1. **Метод выливания жидкого остатка.** Из форм, залитых одним и тем же сплавом при постоянной температуре, через разные промежутки времени выливают жидкий остаток и измеряют толщину затвердевшего слоя металла. Метод непригоден для широкоинтервальных сплавов.

2. *Метод исследования по макроструктурным слоям.* Путем добавления в расплав серы, радиоактивных веществ или путем вибрации формы получают для изучения четкие выделенные границы твердой фазы.

3. *Метод прямого измерения температурного поля отливки и формы.* Измеряют из с помощью термопар, вмонтированных как в отливку, так и в форму на различных расстояниях от поверхности металл–форма. Каждая термопара регистрирует изменение температуры в элементарном объеме (в какой-то точке).

По достижении границы затвердевания горячего слоя термодары на температурной кривой (рис. 8.10) появляются перегибы. Для различных точек можно получить температурные кривые для металла (рис. 8.10, а). Кривая 1 (рис. 8.10, б) фактически сразу поднимается от T_k до $T_{зал}$ сплава. Резкий перепад температур на границе металл–форма связан с аллотропными превращениями в кварце, низкой теплопроводностью формы. Постепенно температуры металла и формы на их границе выравниваются и начинается процесс охлаждения.

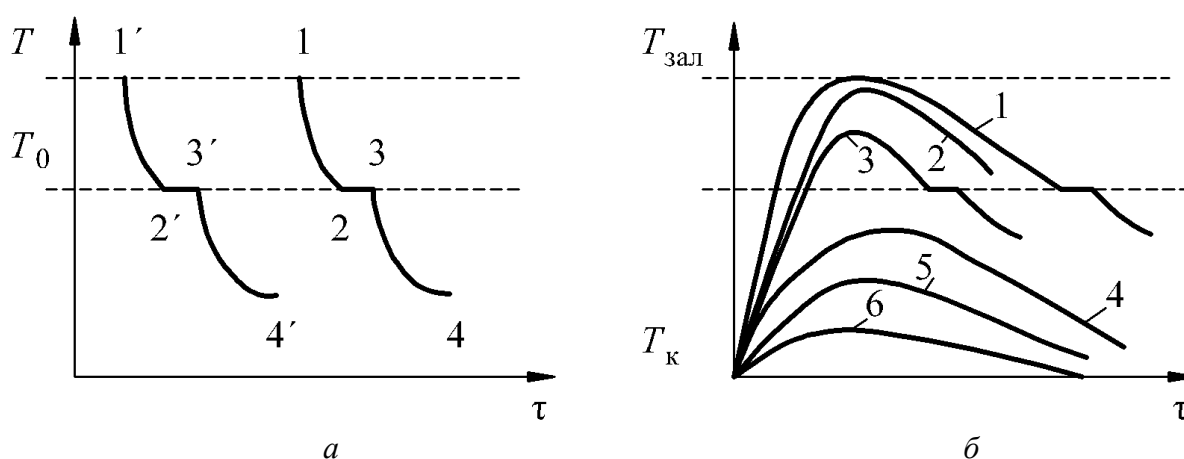


Рис. 8.10. Температурные кривые

Располагая температурными кривыми, можно построить температурно-временное поле (рис. 8.11) в координатах $T-X$ (расстояние от поверхности раздела формы и отливки). Поле показывает (рис. 8.11, а) распределение температур в последовательные моменты времени. На границе металл–форма существует скачок температур, связанный с тепловым сопротивлением зазора между ними.

Иногда достаточно построить (по закону квадратного корня) кривую затвердевания (рис. 8.11, б).

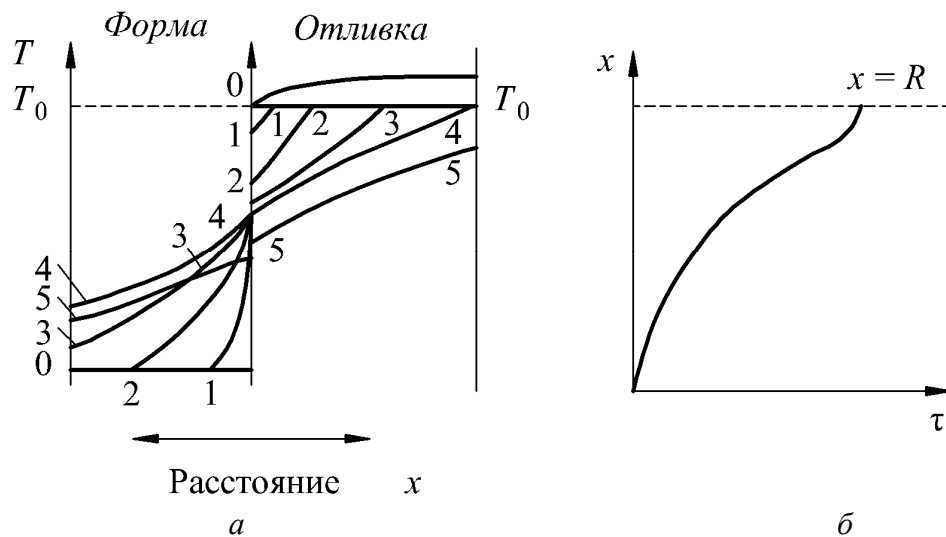


Рис. 8.11. Способы изображения процесса затвердевания: *а* – температурно-временное поле отливки и формы (цифры обозначают моменты времени после заливки); *б* – кривая затвердевания

4. *Математические методы* (аналитические). Они основаны на решении дифференциального уравнения Фурье для теплопереноса в системе отливка–форма (для теплоотвода в одном направлении χ):

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 t}{\partial \chi^2}. \quad (8.6)$$

Однако уравнение выведено на основе общих физических законов. Для каждого конкретного случая к данному уравнению необходимо добавить математически выраженные особые условия этого случая (краевые условия). Краевые условия учитывают геометрические условия (форму и размер тела), физические условия (физические свойства тела и окружающей среды), граничные условия и временные условия.

Для различных краевых условий (временные несколько упрощаются за счет введения упрощающих условий) результаты могут отличаться. Методы расчета называют по имени авторов. Наиболее близким к действительности (к реальному характеру процесса затвердевания) является метод Стефана-Шварца, из этого же метода исходит Хворинов.

5. *Приближенные методы*. Это более простые решения на основе расчетов и предложений, позволяющих получать довольно точные результаты.

К приближенным относятся полуэмпирические и численные методы.

При полуэмпирических (инженерные) расчетах используют отдельные параметры в виде безразмерных критериев, что упрощает расчеты.

Численные методы трудоемкие, основой их является метод элементарных (тело разбивается на элементарные объемы) тепловых балансов. Эти ме-

тоды не требуют упрощающих допущений, используются для расчета температурного поля и процесса затвердевания конкретных отливок. При этих методах из-за трудоемкости применяют ЭВМ.

6. *Аналоговые методы.* Они используют подобие процесса теплопереноса другим теплофизическим процессам. Например, на подобии явления теплопереноса ламинарному течению жидкости разработан метод гидротепловой аналогии и т.д. Следующая группа методов: моделирование тепловых процессов, применяют теорию подобия, согласно которой два процесса подобны, если они могут быть выражены одинаковой системой дифференциальных уравнений и имеют подобные условия однозначности (геометрические, физические, временные и краевые условия). Процесс затвердевания изучается на моделях (растворах солей, даже на стеарине), а затем результаты измерений переносятся на процесс затвердевания реальных отливок.

7. *Графические методы.* Они позволяют по графикам, номограммам, построенным на основании опытных данных, подтвержденных аналитически, определить время затвердевания для конкретных отливок, установить зависимость времени от температуры и другие зависимости.

При моделировании тепловых процессов применяют теорию подобия, согласно которой два процесса подобны, если они могут быть выражены одинаковой системой дифференциальных уравнений и имеют подобные условия однозначности (геометрические, физические, временные и краевые условия). Процесс затвердевания изучается на моделях (растворах солей, даже на стеарине), а затем результаты измерений переносятся на процесс затвердевания реальных отливок.

Инженерный метод расчета тепловых процессов. Обычные для практики технологические условия формирования отливок могут быть учтены по методу Н.Г. Гиршовича, Ю.А. Нехендзи и Б.Б. Гуляева, который состоит в том, что первоначально расчет ведут по строгим формулам классического решения, а затем в него вводят поправки на влияние технологических факторов. При этом классическое решение представляют в критериальном виде.

Наибольшее значение имеют следующие критерии теплового подобия:

$$1. K_L = \frac{L}{c \cdot \Theta_3} \text{ – критерий скрытой теплоты затвердевания (} L \text{ – скрытая}$$

теплота затвердевания; c – теплоемкость твердого металла; $\Theta_3 = t_3 - t_{0,ф}$, где t_3 – температура кристаллизации и $t_{0,ф}$ – начальная температура формы до заливки). Этот критерий характеризует относительную тепловую мощность процесса.

$$2. K_\phi = \frac{b_\phi}{b_m} \text{ – критерий тепловой активности, представляющий отноше-}$$

ние коэффициентов теплоаккумуляции формы b_ϕ и металла b_m , то есть $b = \sqrt{\lambda c \gamma}$ (λ – коэффициент теплопроводности; c – теплоемкость; γ – плот-

ность). Критерий K_ϕ характеризует интенсивность теплообмена между отливкой и формой. По своему физическому смыслу он близок к критерию Био.

3. $K_k = \frac{K}{\sqrt{a}}$ – критерий коэффициента затвердевания (K – коэффициент затвердевания; a – коэффициент температуропроводности металла). Критерий K_k связан критерием Фурье соотношением $K_k \sqrt{F_0} = 1$.

Основное уравнение классического решения записывают через эти критерии следующим образом:

$$K_k = \frac{1 + K_b \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2} K_k\right)}{\exp\left(-\frac{1}{4} K_k^2\right)} \cdot \frac{2K_b}{\sqrt{\pi} \cdot K_L}, \quad (8.7)$$

что согласуется с законом квадратного корня затвердевания:

$$x = K \sqrt{\tau}, \quad (8.8)$$

где x – толщина затвердевшего слоя металла; K – коэффициент затвердевания; τ – время, отсчитываемое от начала затвердевания.

Применение формулы (8.7) ограничивают в случае затвердевания металла, кристаллизующегося при определенной постоянной температуре, залитого без перегрева и без термического сопротивления зазора. Ее можно применять для плоских отливок, затвердевающих в формах ограниченной протяженности при следующих условиях:

а) длина и ширина плоской отливки должны быть достаточно велики по сравнению с ее толщиной, чтобы торцы отливки не оказывали существенного влияния на ее теплообмен с формой;

б) толщина слоя формы должна быть достаточно большой, чтобы за время затвердевания отливки наружная поверхность формы не прогрелась заметно.

Принимается, что теплофизические свойства металла и материала не зависят от температуры.

Формула (8.7), главным образом, применяется для определения величины K_k по заданным значениям K_L и K_b . По его значению находят коэффициент затвердевания $K = K_k \sqrt{a}$ и далее по формуле (8.8) скорость нарастания затвердевшего слоя металла, то есть кинетику затвердевания или полную продолжительность затвердевания отливки τ_3 .

Для этого следует положить, что

$$x = \frac{\delta}{2} = R = \frac{V}{F},$$

где δ – абсолютная толщина плоской отливки; R – ее приведенная толщина; V – ее объем; F – площадь поверхности охлаждения, откуда

$$R = K\sqrt{\tau_3}. \quad (8.9)$$

Трансцендентное уравнение (8.7) удобнее всего решается с помощью графического построения $K_k = \oint(K_b)$ для значений критерия K_L , характеризующих определенные металлы. Так, например, для стали по табл. 8.2 находим $K_L = 0,25$ и принимаем для K_k ряд произвольных значений: 0,5; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5.

Таблица 8.2

Ориентировочные значения теплофизических констант металлов
и критериев K_L , K_k и K_b

Константа и критерий	Свинец	Алюминий	Медь	Чугун	Никель	Сталь	Титан
L , кДж/кг·4,187	6,3	93	49	80*	74	75*	90
c , кДж/(кг·град) ·4,187	0,03	0,26	0,13	0,18	0,15	0,20	0,18
t_3 , °C	327	660	1063	1130	1520	1520	1670
K_L	0,68	0,57	0,32	0,40	0,35	0,25	0,31
λ , кДж/(м·ч·град)	14	190	280	20	58	20	11
γ , кг/м ³ **	10300	2600	8300	7000	8450	7200	4100
a , м ² /ч	0,06	0,30	0,26	0,014	0,045	0,014	0,015
b_m , кДж/(м ² ·ч·град)	65	350	550	170	270	170	90
b_ϕ , кДж/(м ² ·ч·град)***	12	15	18	18	21	22	–
K_b :							
песчаная форма	0,18	0,043	0,033	0,10	0,08	0,13	–
чугунная форма	0,38	0,50	0,30	1,00	0,63	1,00	–
K_k (при $K_b \rightarrow \infty$)	1,50	1,60	1,80	1,70	–	1,90	

*Указаны значения полной теплоты затвердевания, включающей в себя скрытую теплоту и теплоту интервала кристаллизации.

**Значения γ относятся к твердожидкому состоянию сплавов и к температурам, близким к t_3 для чистых металлов.

***Приведены разные значения b_ϕ для песчаной формы в зависимости от температуры затвердевания заливаемого металла.

Для каждого из этих значений K_k (во всех случаях $K_L = 0,25$) с помощью табл. 8.2 находим по формуле (8.10) соответственное значение K_b : 0,12; 0,25; 0,33; 0,55; 1,0 и строим график $K_k = \oint(K_b)$ для ряда металлов (рис. 8.12).

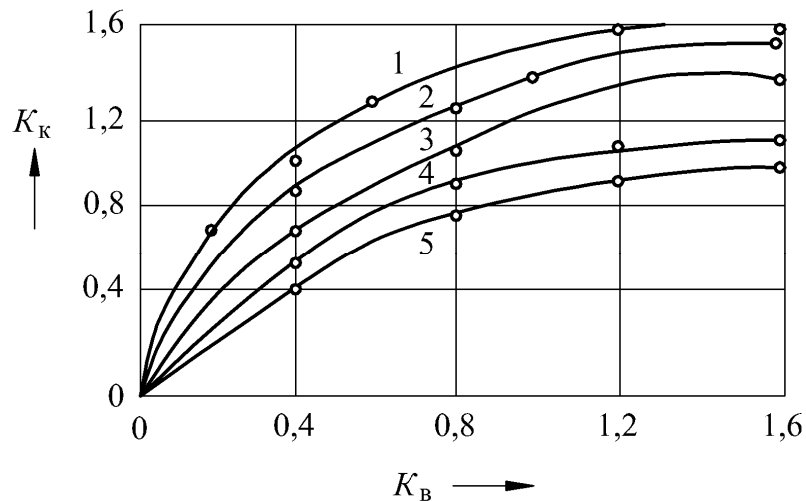


Рис. 8.12. График для определения критерия K_L по значениям критериев K_B и K_K : 1 – для стали при $K_L = 0,25$; 2 – для меди при $K_L = 0,32$; 3 – для чугуна при $K_L = 0,4$; 4 – для алюминия при $K_L = 0,57$; 5 – для свинца при $K_L = 0,68$

Каждая из кривых (рис. 8.12) асимптотически приближается к определенному значению K_K , отвечающему бесконечно большой интенсивности теплообмена ($K_B = \infty$), например, когда металл затвердевает в водоохлаждаемом кристаллизаторе.

Для расчета температурных полей отливки и формы (для периода затвердевания отливки) воспользуемся классическим решением, представленным следующим образом:

$$\frac{\Theta_3}{\Theta_{\Pi}} = 1 + K_B \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2} K_K\right), \quad (8.10)$$

$$\Delta t_M = \Theta_M - \Theta_{\Pi} = \Theta_{\Pi} K_B \operatorname{erf}\left(\frac{x_M}{2\sqrt{a_M \cdot \tau}}\right), \quad (8.11)$$

$$\Theta_{\Phi} = \Theta_{\Pi} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x_{\Phi}}{2\sqrt{a_{\Phi} \cdot \tau}}\right) \right], \quad (8.12)$$

где Θ – «избыточная» температура над начальной температурой формы, то есть $\Theta = t - t_{o.ф}$ (t – данная температура): индексы «п», «м», «ф» обозначают поверхность отливки, металл и форму соответственно; x – расстояние рассматриваемых точек в металле, отсчитанное от поверхности отливки; τ – время от момента заливки (предполагается, что металл заполняет форму мгновенно).

Для определения температуры поверхности отливок, затвердевающих в форме, принимаем род сплава, вид формы, температуру заливки металла t_M и формы $t_{o.ф}$. По табл. 8.2 выбираем значение критерия K_B , затем по кривой

(рис. 8.12) для K_L (данный сплав) находим соответствующие значения K_K . Расчет ведем по формуле (8.10), которая входит как составная часть в программу.

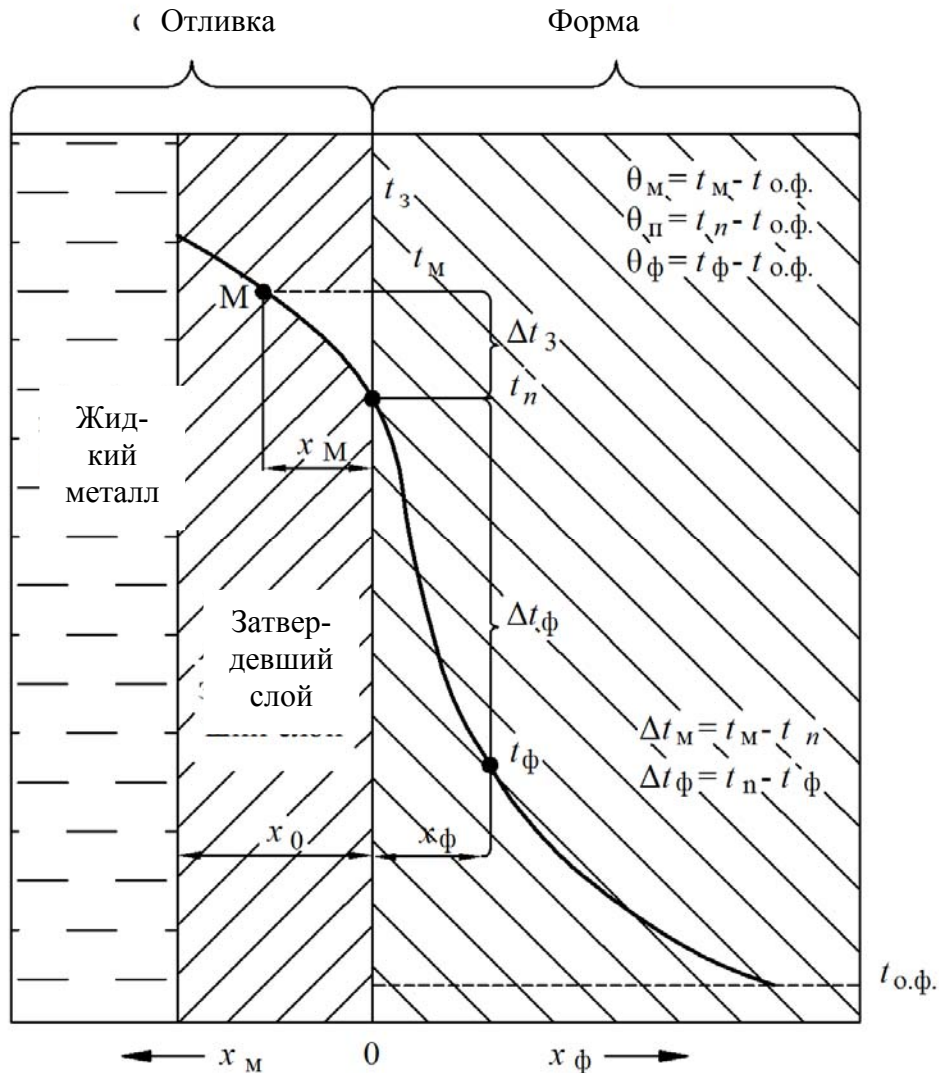


Рис. 8.13. Схема изохронн температурного поля отливки, формы и принятые обозначения величин

Для построения температурного поля плоской отливки (рис. 8.13), затвердевающей в форме в пределах продолжительности затвердевания отливки, произвольно выделяем промежутки времени, для которых будем строить изохронны: $\tau = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ мин. Для ряда принимаемых значений толщины отливки X_M , равной 0, 10, 20, 30, 40, 50 мм, по формуле (8.11) находим Δt_M .

Для условий определенных выше значений рассчитываем температурное поле формы по формуле (8.12).

Формула (8.10) дает возможность определить температуру поверхности затвердевающей отливки, которую нужно знать при расчетах температурных полей отливки и формы.

Контрольные задания

1. Дайте краткую характеристику теплофизических свойств материалов литейных форм.
2. Приведите теплофизические характеристики и их основные понятия.
3. Расскажите о классификации условий теплообмена.
4. Приведите методы исследования процессов затвердевания. Расскажите о математическом методе.
5. Перечислите типы литейных форм и процессы теплопередачи.
6. Расскажите о методах регулирования теплофизических процессов в литейной форме.
7. Расскажите об инженерном методе расчета тепловых процессов и затвердевания отливок.
8. Расскажите о зависимости теплофизических свойств материалов литейных форм от различных факторов.
9. Приведите методы исследования процессов затвердевания. Расскажите о графическом методе.
10. Приведите критерии теплового потока.

МОДУЛЬ 3

ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ОТЛИВОК, ИХ СТРУКТУРА И КАЧЕСТВО

Лекция 9

Первичная кристаллизация металлов и сплавов

План лекции

1. Термодинамическая теория кристаллизации.
2. Зародышеобразование и рост кристаллов.
3. Кристаллизация чистых металлов и структура слитков.
4. Параметры и механизмы кристаллизации.
5. Кристаллизация на примесях.

Кристаллизацией называют переход вещества из жидкого в твердое кристаллическое состояние. Переход из аморфного состояния в кристаллическое также является кристаллизацией. Процесс кристаллизации во многом предопределяет уровень технологических и эксплуатационных свойств литого металла.

В ходе затвердевания в отливке появляются усадочные и газовые поры и раковины. Отливка испытывает линейную усадку. В ней возникает сложная схема пластических и упругих деформаций. Появляющиеся при этом напряжения могут вызвать разрушение и коробление отливки. Все эти явления в определенной степени влияют друг на друга и на весь процесс затвердевания. Как видно, процесс затвердевания намного сложнее и многообразнее процесса кристаллизации.

Термодинамическая теория кристаллизации

Образование кристаллов при переходе металла из жидкого или газообразного состояния в твердое называется первичной кристаллизацией, а изменение формы кристаллов в твердом состоянии – вторичной. От первичной кристаллизации зависит и вторичная, поэтому она определяет свойства готовой отливки.

Для образования кристаллов из расплава необходим зародыш, или центр кристаллизации. Различают два способа образования зародышей: гомогенный и гетерогенный.



В теориях Я.И. Френкеля и других ученых дается модель жидкого металла, в которой непрерывно возникают и разрушаются группировки, строение в которых соответствует строению твердого металла. Называют эти группировки флуктуациями (колебания), кластерами, дозародышами и т.д.

С повышением температуры число и размеры кластеров уменьшаются. По мере приближения температуры расплава к точке кристаллизации устойчивость и продолжительность «жизни» их повышается, а при определенной температуре они приобретают полную устойчивость и становятся центрами кристаллизации. Происходит спонтанная кристаллизация, и кристаллы начинают расти на кластерах. Такой тип зарождения кристаллов называется *гомогенным*.

При *гетерогенном* образовании зародышей кристаллы растут на инородных зародышах (различных включениях в расплаве).

Для начала кристаллизации необходимо уменьшить свободную энергию, то есть переохладить расплав, отвести некоторое количество теплоты, чтобы на имеющихся зародышах начался рост кристалла.

Зависимость свободной энергии G от температуры, как следует из [рис. 9.1](#), различна для жидкой и твердой фаз. При температуре меньше T_0 более низкую свободную энергию G имеет жидкая фаза, поэтому она будет более устойчивой.

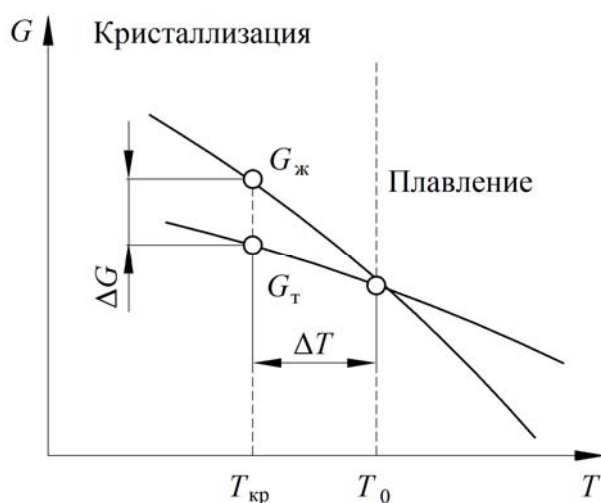


Рис. 9.1. Изменения свободной энергии жидкой $G_{\text{ж}}$ и твердой $G_{\text{т}}$ фаз в зависимости от температуры

При T_0 кривые пересекаются. Это температура термодинамического равновесия фаз. В этом случае $G_{\text{т}} = G_{\text{ж}}$, то есть обе фазы обладают одинаковой энергией, достаточной для внешней работы.

Процесс кристаллизации может устойчиво идти при условии $G_{\text{т}} < G_{\text{ж}}$, для чего требуется, чтобы температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ была ниже T_0 . Разность температур $T_0 - T_{\text{кр}} = \Delta T$ называется переохлаждением, которое обеспечивает достаточную для начала кристаллизации разность свободных энергий $G_{\text{ж}} - G_{\text{т}}$. За счет разности энергий возмещается работа, необходимая для образования и роста зародышей:

$$A = 32\sigma^3 \left[\frac{MT_0}{\rho q(T_0 - T_{кр})} \right]^2, \quad (9.1)$$

где σ – поверхностное натяжение на грани растущего кристалла; M – молекулярная масса вещества кристалла; ρ – плотность вещества кристалла; q – теплота плавления 1 моль вещества кристалла; $T_0 - T_{кр}$ – степень переохлаждения.

Свободная энергия (энергия Гиббса) определяется соотношением

$$G = E - TS + pV = H - ST, \quad (9.2)$$

где E – внутренняя энергия; S – энтропия (мера разупорядоченности фазы, то есть мера рассеянной энергии); T – абсолютная температура; p – давление; V – объем; H – энтальпия.

При температуре равновесной кристаллизации T_0

$$G_T = G_{ж}, \quad (9.3)$$

то есть

$$H_{ж} - S_{ж}T_0 = H_T - S_T T_0. \quad (9.4)$$

Разность энтальпий жидкой и твердой фаз равна теплоте кристаллизации:

$$\Delta H = L = H_{ж} - T_T = (S_{ж} - S_T)T_0 = \Delta S t_0, \quad (9.5)$$

то есть

$$L = \Delta S t_0, \quad (9.6)$$

где L – скрытая теплота плавления.

Теплота кристаллизации колеблется от 500 кал/моль для металлов со слабой когезионной силой атомов (щелочные металлы) до 5000 кал/моль для металлов с сильной когезионной силой (вольфрам и другие переходные металлы).

При переохлаждении ΔT с выделением теплоты кристаллизации происходит уменьшение объемной свободной энергии (химической составляющей энергии Гиббса):

$$\Delta G_V = (G_{ж} - G_T) V, \quad (9.7)$$

где V – объем.

При формировании сферического зародыша

$$\Delta G_V = \frac{-L\Delta T}{T_0} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (9.8)$$

одновременно происходит повышение объемной и поверхностной энергии G_S в результате образования поверхности раздела фаз $\Delta G_S = \sigma 4\pi r^2$.

Следовательно, процесс кристаллизации протекает в результате изменения общей свободной энергии:

$$\Delta G_{\text{общ}} = \Delta G_V + \Delta G_S = \frac{L\Delta T}{T_0} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma 4\pi r^2. \quad (9.9)$$

После дифференцирования и преобразований находят критический радиус зародыша:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma T_0}{L\Delta T} = \frac{2\sigma M T_0}{\rho q (T_0 - T_{\text{кр}})}. \quad (9.10)$$

При образовании сферического зародыша происходит изменение энергии (рис. 9.2).

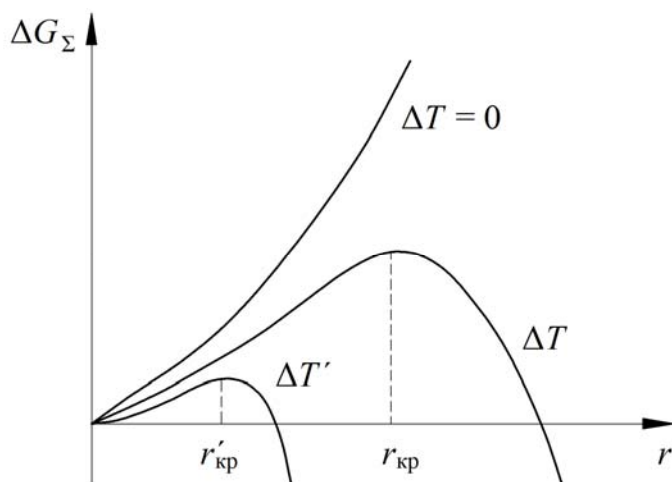


Рис. 9.2. Изменение свободной энергии и критического размера сферического зародыша $r_{\text{кр}}$ при различном переохлаждении ($\Delta T' > \Delta T$)

Суммарная кривая $G_{\text{общ}}$ достигает максимума ΔG при радиусе $r_{\text{кр}}$. При $r < r_{\text{кр}}$ зародыш является неустойчивым и растворяется, так как ΔG увеличивается, а при $r > r_{\text{кр}}$ ΔG снижается и зародыш становится стабильным и может расти с уменьшением ΔG .

Формула определения $r_{\text{кр}}$ хорошо показывает роль двух основных факторов, позволяющих изменить $r_{\text{кр}}$ и регулировать в сплавах размер зерна и структурных составляющих.

При увеличении переохлаждения ΔT размер критического зародыша снижается, следовательно, число дозародышей (кластеров), способных превратиться в зародыш, увеличивается вследствие того, что крупные кластеры встречаются в меньшем количестве.

Приведенный анализ описывает спонтанную (гомогенную) кристаллизацию на кластерах. Снижение поверхностного натяжения на границе расплав–кристалл уменьшает $r_{кр}$ и вызывает также измельчение структуры сплава.

При обычных условиях кристаллизация происходит при переохлаждении меньшем, чем необходимо для гомогенной кристаллизации. Кристаллизация при этом происходит прежде, чем возникнут устойчивые гомогенные зародыши, а кристаллы растут на примесях, включениях, стенках формы (гетерогенная кристаллизация). Если зародыш образуется на подложке, то возникает межфазное натяжение на границах расплав–зародыш ($\sigma_{р.з}$), подложка–расплав ($\sigma_{п.р}$), подложка–зародыш ($\sigma_{п.з}$).

Стабильность зародышей зависит от радиуса кривизны r (рис. 9.3).

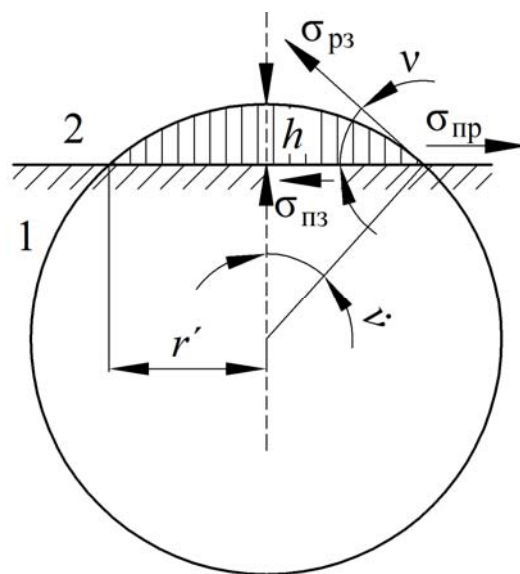


Рис. 9.3. Гетерогенное образование зародышей на произвольной подложке (частице): 1 – частица; 2 – расплав

Результирующее энергетическое соотношение выразится уравнением

$$\sigma_{кр} = \sigma_{п.з} + \sigma_{р.з} \cdot \cos \theta. \quad (9.11)$$

Процесс сильно зависит от угла смачивания θ . С уменьшением угла смачивания облегчается условие кристаллизации, то есть чем больше структурное сходство кристаллических решеток расплава и подложки, тем легче протекает процесс кристаллизации.

Зародышеобразование и рост кристаллов

Кристаллизация металлов осуществляется в результате образования кристаллических зародышей, вырастающих затем в зерна или кристаллы пу-

тем присоединения атомов. Зародышеобразование начинается тогда, когда кинетическая энергия нескольких атомов жидкого металла достигает достаточно низкого уровня, позволяющего им занять узлы кристаллической решетки, свойственной данному металлу.

Рост зародышей развивается по мере отвода от металла тепла. В результате теплоотвода через стенки формы и излучения с поверхности расплава преимущественное формирование зародышей проходит на самых внешних поверхностях металла, расположенных у стенок литейной формы, а также на неметаллических веществах, таких как оксидные пленки на поверхности расплава.

Поскольку расплав всегда контактирует с материалом литейной формы, а также вследствие наличия теплового потока зона наибольшего переохлаждения должна находиться на наружной поверхности расплава, то есть зародышеобразование проходит наиболее легко в наружной поверхности расплава в форме.

Зародыш может контактировать с посторонним твердым веществом по плоскости (рис. 9.4, рис. 9.5), ребру или в точке. Очевидно, что первый случай обеспечивает наименьшую поверхностную энергию системы. Если зародыши, контактирующие со стенками формы, преимущественно вырастают в стабильные кристаллы, то литая структура на наружной поверхности должна состоять только из кристаллов, выросших перпендикулярно к поверхности стенки формы (рис. 9.4, а). Однако в реальных условиях затвердевания металлов наружная область представляет собой резко охлажденную зону случайно ориентированных кристалликов (рис. 9.5, б).

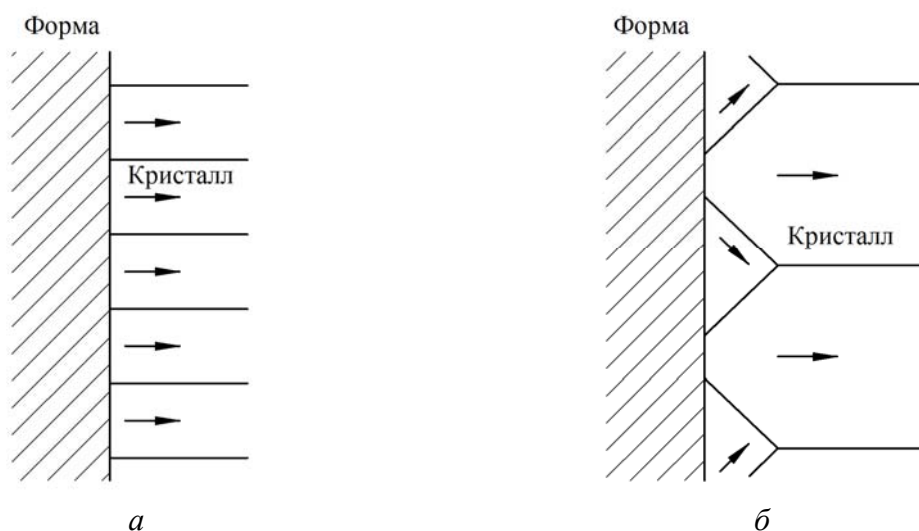


Рис. 9.4. Схема направления (→) преимущественного роста кристаллов на стенке литейной формы

С одной стороны, форма имеет шероховатую поверхность и поглощает воздух и влагу еще до заливки жидкого металла (рис. 9.5, а). С другой стороны, поверхность жидкого металла в большинстве случаев покрыта слоем

окислов и часто содержит неметаллические включения (рис. 9.5, б). Следовательно, только те зародыши, которые хорошо контактируют со стенками формы, находятся в условиях преимущественного роста.

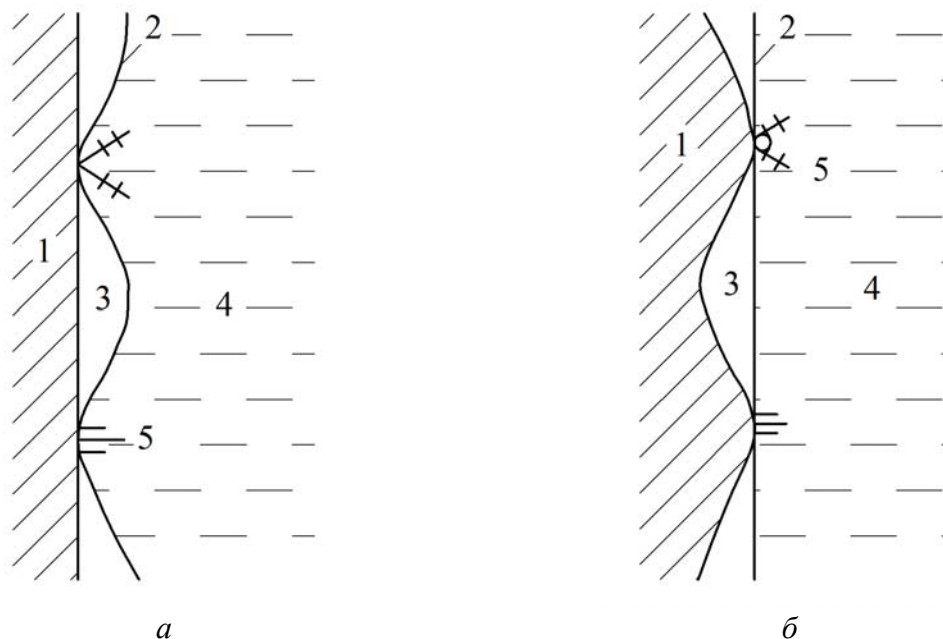


Рис. 9.5. Схема нерегулярного контакта расплава со стенкой литейной формы и зарождение кристаллов на стенке: 1 – форма; 2 – оксидная пленка; 3 – полость; 4 – расплав; 5 – кристалл

Так как теплопроводность стенок формы микроскопически неоднородна, то локальный преимущественный рост зародышей осуществляется в местах повышенной теплопроводности.

Скорость образования зародышей можно рассчитать на основе того, что дозародыш, содержащий 1 атом, обладает вероятностью P_+ захватить атом, превратившись при этом в комплекс из $(i + 1)$ атомов, и вероятностью P_- потерять атом. При равновесии значения n_i , n_{i+1} и так далее таковы, что число дозародышей, покидающих i -тое состояние, равно в любой данный момент числу переходящих в такое состояние атомов. Критический зародыш – это комплекс, у которого $P_+ = P_-$, так что зародыш этих размеров с равной вероятностью может расти или расплавляться.

Если предположить, что дозародыши всех размеров и всех структур находятся в равновесии, то число критических зародышей в единичном объеме определяется выражением

$$n_i^* = n \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (9.12)$$

где $\Delta G^* = (16\pi\sigma^3)/(\Delta G_p)^2$ – избыток свободной энергии критического зародыша.

Если предположить, что каждый критический зародыш перерастет в кристалл и тем самым в распределении комплексов по размерам участвовать

не будет, то соответствующая скорость образования зародышей определяется скоростью, с которой более мелкие дозародыши достигают критических размеров. Скорость образования зародышей I находят по формуле

$$I = Z \cdot S^* n_i^*, \quad (9.13)$$

где Z – результирующая скорость переноса атомов через поверхность раздела между жидкостью и дозародышем; S^* – площадь поверхности критического зародыша; n_i^* – равновесное число критических зародышей.

Это выражение можно преобразовать к виду

$$I = K_v \exp \left[- \frac{(\Delta G^* + \Delta G_A)}{kT} \right], \quad (9.14)$$

где ΔG_A – свободная энергия активации перехода атомов из жидкости в кристалл; K_v определяется равенством

$$K_v = n^* \left(\frac{a\sigma}{9\pi kT} \right)^{1/2} n \left(\frac{kT}{h} \right), \quad (9.15)$$

где a – коэффициент теплоотдачи, который зависит от формы зародыша (не обязательно сферической); n^* – число атомов на поверхности критического зародыша; n – число атомов в единичном объеме жидкости.

Такой анализ скорости образования зародышей предполагает, что в любой момент достигается равновесное распределение дозародышей по размерам, хотя часть самых крупных дозародышей может превратиться в зародыши и вырасти до более крупных размеров. Это предположение достаточно верно для образования зародышей жидкой капли в паровой фазе, но не годится для зарождения кристаллов в жидкости, поскольку из-за сравнительно низкой подвижности атомов жидкости равновесное распределение в ней устанавливается гораздо медленнее. Действительную, или переходную, скорость образования зародышей I_t рассчитывают по формуле

$$I_t = \frac{nkT}{h} \exp \left(- \frac{\Delta G_A}{kT} \right) \exp \left(- \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_E^2}{3L^2 (\Delta T)^2 kT} \right). \quad (9.16)$$

Понятие температуры образования зародышей можно объяснить следующим образом. Установлено, что максимальный радиус дозародыша увеличивается в зависимости от переохлаждения по закону, схематически изображенному на [рис. 9.6](#) (кривая $r_{\max}$). Этот максимальный размер даже в точке плавления значительно больше размеров одиночного атома (кластера).

Приведенная кривая, однако, не имеет абсолютного смысла, поскольку при данной температуре максимальный размер тем больше, чем больше рассматриваемый объем и чем дольше ведется наблюдение.

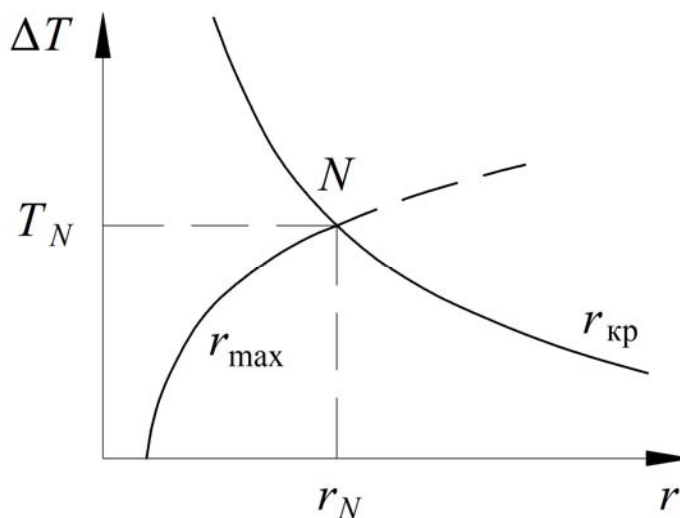


Рис. 9.6. Условие образования зародышей

График (рис. 9.6) показывает, что кривые для критического радиуса и для максимального размера дозародыша пересекаются в точке N . Этой точке соответствует достижение дозародышем критического размера и превращение его в зародыш. Таким образом, точка N дает температуру образования зародышей и критический радиус.

Теоретически возможны различные механизмы роста кристаллов:

- 1) присоединение отдельных атомов к гладкой грани кристалла (линейная скорость роста при этом прямо пропорциональна переохлаждению);
- 2) присоединение атомов к постоянно существующей ступеньке на грани, образованной выходом винтовой дислокации (скорость роста пропорциональна квадрату переохлаждения);
- 3) появление двумерных зародышей на гладкой грани кристалла (скорость роста определяется экспоненциальной зависимостью от переохлаждения).

Скорости роста реальных металлических кристаллов обычно невелики и при переохлаждениях в 1–5 К составляют 1–10 мм/с. В экстремальных условиях, когда переохлаждение достигает десятков кельвинов, скорости роста достигают до 500–1000 мм/с.

В кристаллографии существует закон, по которому скорость перемещения грани кристалла при росте обратно пропорциональна плотности упаковки этой грани кристалла. Поэтому плотноупакованные грани растут медленно, а рыхлые быстро. Быстрорастущие грани по чисто геометрическим причинам вскоре исчезают, «выклиниваются» и в итоге кристалл оказывается ограниченным только плотноупакованными гранями. Этот закон строго выполняется при росте кристаллов минералов и солей в разбавленных и малоперенасыщенных растворах.

В случае кристаллизации веществ из расплавов, в том числе металлов, очень большое значение для облика кристаллов имеет **критерий Джексона**:

$$\alpha = \frac{L_m}{T_0 \cdot R}, \quad (9.17)$$

где L_m – молярная теплота кристаллизации; T_0 – равновесная температура кристаллизации; R – газовая постоянная.

Если критерий $\alpha > 2$, то растущие кристаллы даже при больших переохлаждениях сохраняют полногранную форму и имеют достаточно крупные участки, образованные плотноупакованными гранями. Если $\alpha < 2$, то поверхность растущих кристаллов оказывается неровной, а сами кристаллы очень легко, даже при весьма малых переохлаждениях, приобретают сложную форму, определяемую неоднородным распределением в окружающем переохлажденном расплаве температуры и примесей.

Для всех металлов характерны очень сильная зависимость скорости роста кристаллов от переохлаждения, малые значения критерия α и, соответственно, ярко выраженная склонность к дендритному, а не полногранному росту. У «полуметаллов» (галлия, висмута и сурьмы) эта способность выражена слабее. Неметаллы, германий и кремний, для которых $\alpha > 2$, относятся к другому классу веществ. Они дают полногранные кристаллы. Появляющиеся в кремнии при некоторых условиях дендриты вызываются особыми причинами – сложной схемой двойникования. Многие органические вещества (салол, камфен, пиперонал, бензил, борнеол), используемые для изучения процесса кристаллизации, имеют $\alpha > 2$ и не дают дендритов. Металлоподобными органическими веществами являются CBr_4 и $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ (динитрил-янтарная кислота сукцинонитрил) ([табл. 9.1](#)).

Таблица 9.1

Свойства металлов и органических соединений,
определяющие форму растущих кристаллов из расплава

Металл (вещество)	Равновесная температура кристаллизации T_0 , К	Молярная теплота кристаллизации L_m , Дж/моль	Критерий $\alpha = L_m/(T_{кр} \cdot R)$
Ga	303	5530	2,2
Sn	505	7021	1,7
Bi	545	3778	1,9
Pb	600	4554	0,9
Zn	693	6825	0,7
Sb	904	20374	2,7
Al	933	10800	1,4

Металл (вещество)	Равновесная температура кристаллизации T_0 , К	Молярная теплота кристаллизации L_M , Дж/моль	Критерий $\alpha = L_M/(T_{кр} \cdot R)$
Ge	1210	35405	3,5
Cu	1356	13120	1,2
Si	1688	50400	3,6
Fe	1811	14000	0,9
CBr ₄	462	4648	1,2
NC(CH ₂) ₂ CN	331	3680	1,4

Для экспериментально определенных наибольших переохлаждений, достигающих 100–300 К в малых объемах сверхчистых металлов, критический радиус зародыша весьма мал. Например, для меди при $\Delta T = 100$ К, $T_p = 1356$ К, $L = 1,7 \cdot 10^9$ Дж/м³, $\sigma_{к-ж} = 0,15$ Дж/м² критерический радиус зародыша составляет

$$r_{крCu} = \frac{2 \cdot 0,15 \cdot 1356}{1,7 \cdot 10^9 \cdot 100} = 240 \cdot 10^{-11} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ мкм.} \quad (9.18)$$

Образование зародышей происходит случайно при столкновении определенного числа частиц в жидкости, обладающих минимальным запасом кинетической энергии. Такое зарождение протекает без вмешательства других тел и называется гомогенным. Возникающие при этом зародыши состоят из очень большого числа частиц, которое находят по формуле

$$I = \frac{4\pi r_{кр}^3}{3v}, \quad (9.19)$$

где v – объем, приходящийся на один атом.

Так, в зародыше кристалла меди, для которого $r_{кр} = 2,4 \cdot 10^{-7}$ см, $v = 1,16 \cdot 10^{-23}$ см³, содержится

$$I = \frac{4\pi \cdot (2,4 \cdot 10^{-7})^3}{3 \cdot 1,16 \cdot 10^{-23}} = 5000 \text{ атомов.} \quad (9.20)$$

Таким образом, зародыш будет состоять из 5000 атомов.

Кристаллизация чистых металлов и структура слитков

Известно, что кристаллы растут со скоростью, пропорциональной квадрату переохлаждения ([рис. 9.7](#)). Следовательно, кристаллы на поверхности формы растут в первую очередь вдоль нее ([рис. 9.7, а](#)) до тех пор, пока не

столкнутся со смежными кристаллами, которые также растут вдоль поверхности формы. Затем они формируют твердую корочку ([рис. 9.7, б, в](#)) с гладкой плоской поверхностью раздела твердой и жидкой фаз. Кристаллы, образующиеся на поверхности формы, ориентированы случайно, поэтому по границам зерен развиваются узкие переходные области с несовершенной упаковкой атомов.

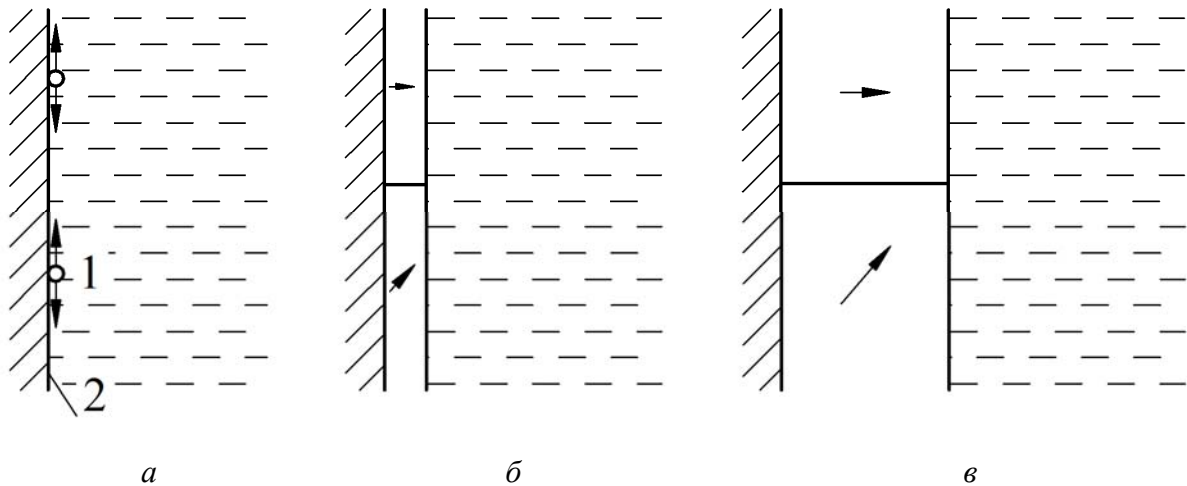


Рис. 9.7. Рост кристалла чистого металла (1) на стенке формы (2)

Так как поверхность расплава охлаждается вследствие излучения, то кристаллы могут также зарождаться на верхней поверхности на посторонних веществах, таких как оксидные пленки и неметаллические включения.

Ввиду того, что некоторые чистые металлы могут быть загрязнены в результате адсорбции газов и реакций между материалом формы и металлом, можно предполагать, что даже в чистых металлах образуются дендриты. Из литературных источников известно, что дендриты льда образуются в чистой воде во время ее замерзания. Поэтому можно считать, что чистые металлы способны образовывать дендриты без наличия каких-либо примесей. Однако следует учитывать, что дендриты формируются более легко в загрязненной примесями воде и что теплопроводность неметаллических веществ резко отличается от теплопроводности металлов.

В процессе роста кристаллов переохлаждение жидкости у фронта кристаллизации уменьшается в результате выделения теплоты кристаллизации ([рис. 9.8](#)). Однако уменьшение (депрессия) переохлаждения у поверхности раздела жидкой и твердой фаз очень невелико при кристаллизации чистых металлов. В случае затвердевания металлов, загрязненных примесями, концентрационную депрессию переохлаждения, которая будет описана ниже, следует рассматривать в качестве наиболее важного фактора образования дендритов.

При затвердевании жидкого металла в литейной форме образуются различные типы литых структур ([рис. 9.9](#)) в зависимости от количества и свойств растворенных веществ, содержащихся в металле, свойств, размера и конфигурации используемой литейной формы, температуры разливки и технологии. Структура ([рис. 9.9, а](#)) вообще характерна для слитков относительно чистых металлов.

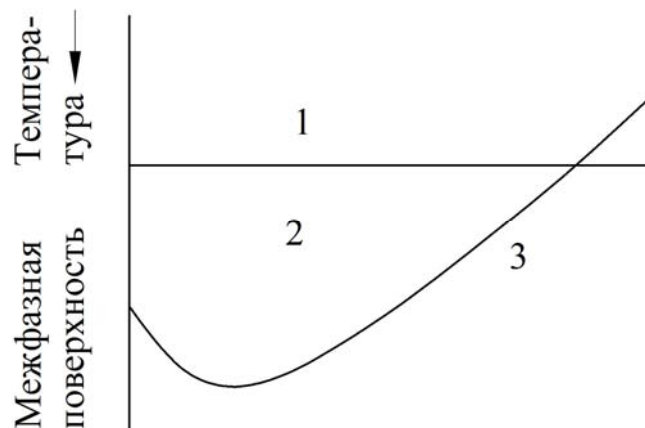


Рис. 9.8. Депрессия переохлаждения вследствие выделения теплоты кристаллизации: 1 — равновесная температура кристаллизации; 2 — зона переохлаждения; 3 — действительная температура

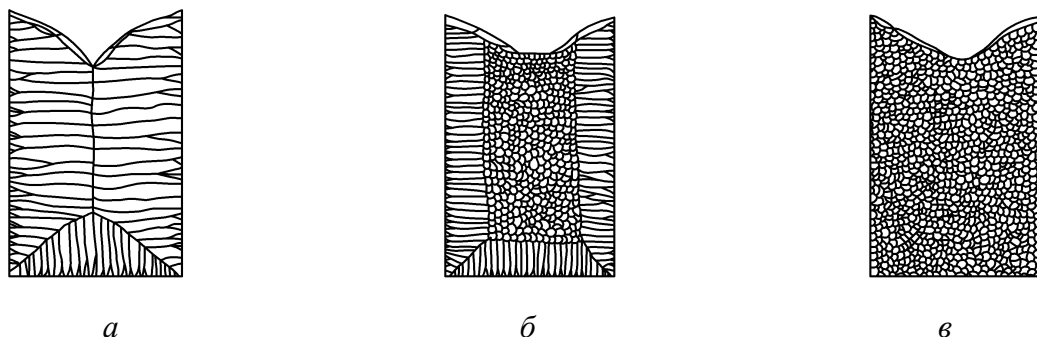


Рис. 9.9. Возможная макроструктура слитков: *а* — столбчатые зерна; *б* — столбчатые зерна и равноосные зерна в центре; *в* — равноосные зерна

Подобную структуру также часто наблюдают в слитках сильно перегретых сплавов, залитых в металлическую форму в условиях искусственного устранения термической конвекции жидкого металла.

Поскольку столбчатые кристаллы растут перпендикулярно к стенке формы, то слитки с полностью столбчатой кристаллической структурой всегда имеют в центре и в углах, то есть в местах, где встречаются фронты столбчатых кристаллов, плоскости слабости. Установлено, что в эти ослабленные зоны ликвируют растворенные вещества, газы и нерастворимые примеси. Такая структура вообще нежелательна для слитка, так как в этих ослаб-

ленных зонах она часто вызывает образование трещин при нагреве под последующую обработку слитков давлением.

Зона столбчатых кристаллов обычно простирается до центра отливки из чистого металла; в некоторых случаях в центральной зоне слитка могут быть случайно ориентированные равноосные зерна. Структуру ([рис. 9.9, б](#)), наиболее часто наблюдают при литье сплавов в форму. Слиток состоит из наружного слоя столбчатых кристаллов и центральной зоны равноосных кристаллов. Часто в слитках наблюдают наружный слой, состоящий из мелких равноосных кристаллов, называемый *резкоохлажденной равноосной зоной* (equiaxed chill zone), со слоем столбчатых кристаллов. Слитки со структурой, изображенной на [рис. 9.9, б](#), редко бывают однородными.

Различные типы ликвации формируются во время затвердевания вследствие особенностей поведения равноосных кристаллов в форме, например, прямая и обратная V-образная ликвация, отрицательная ликвация.

Обратная ликвация в алюминий-медных сплавах и оловянистые выпоты в сплавах медь–олово являются хорошо известными примерами подобных дефектов в слитках с описанным типом структуры.

Слитки сплавов часто затвердевают с образованием полностью равноосной структуры кристаллов ([рис. 9.9, в](#)). Обычно этот тип литой структуры является наиболее желательным, поскольку равноосные кристаллы случайно ориентированы и обеспечивают получение материала, относительно однородного по химическому составу и физическим свойствам, макроскопически изотропного. Слитки, имеющие полностью равноосную кристаллическую структуру, наиболее пригодны для последующей обработки давлением (прессования,ковки, прокатки).

Чтобы понять, как получаются описанные выше структуры, кратко рассмотрим различия в структуре и свойствах жидкого и твердого металлов, которые влияют на процесс затвердевания.

Кривая охлаждения жидкого чистого металла не всегда имеет сходство с кривой, изображенной на [рис. 9.10](#), но изменяется в зависимости от условий охлаждения расплава, температуры, теплоемкости, теплопроводности как расплава, так и материала литейной формы, а также от теплоты кристаллизации металла.

Если система содержит достаточное количество металла, то температура переохлажденной жидкости повышается быстро до нормальной температуры кристаллизации сразу же после начала кристаллизации вследствие выделения теплоты превращения ([рис. 9.10, а](#)). При небольшом количестве металла в системе количество выделяющейся теплоты кристаллизации может оказаться недостаточным, чтобы повысить температуру переохлажденной жидкости вновь до уровня температуры равновесной кристаллизации ([рис. 9.10, б](#)).

Некоторые материалы, например стекло, не образуют кристаллическую структуру, а затвердевают с образованием аморфного тела, структура которого подобна структуре переохлажденной жидкости ([рис. 9.10, в](#)).

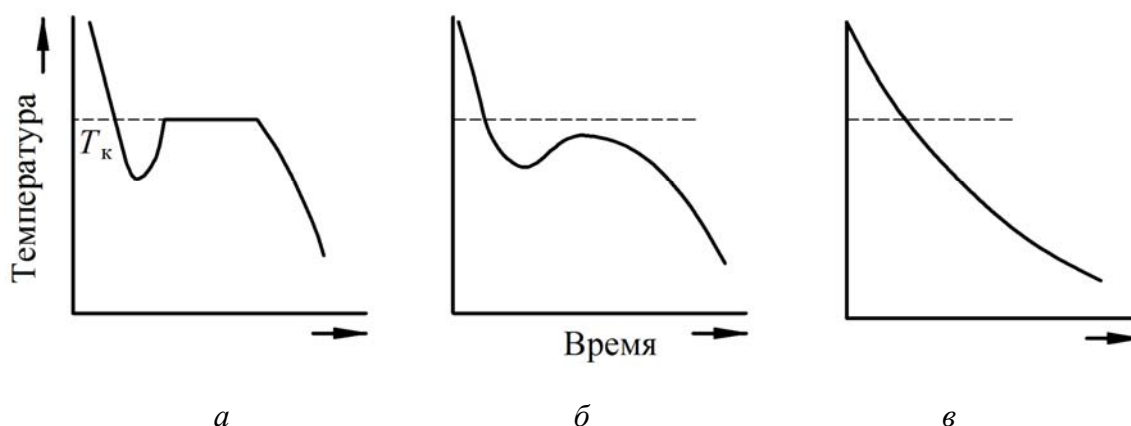


Рис. 9.10. Кривые термического охлаждения чистого металла, кристаллизующегося с переохлаждением (*а*); чистого металла, у которого имеется переохлаждение, но не достигнута равновесная температура кристаллизации (*б*); аморфного металла (*в*)

Максимальное переохлаждение ΔT , °С жидких металлов, полученное методом мелких капель, приведено в [табл. 9.2](#).

Таблица 9.2

Максимальное переохлаждение жидких металлов

Металл	Переохлаждение, °С	Металл	Переохлаждение, °С
Hg	77	Au	230
Ga	76	Cu	236
Sn	118	Mn	308
Bi	90	Ni	319
Pb	80	Co	330
Sb	135	Fe	295
Ge	227	Pd	332
Ag	227	Pt	370

Однако большие переохлаждения никогда не наблюдаются в промышленной практике, где фактическое зародышеобразование проходит при переохлаждениях менее чем 10 °С.

Параметры и механизмы кристаллизации

Основными параметрами кристаллизации являются *скорость зарождения центров кристаллизации* (КЦ) $\nu_{ц.к.}$, то есть число центров, появляющихся в единичном объеме за 1 с, и *скорость роста кристаллов* (ЛСК) $\nu_{р.к.}$.

На [рис. 9.11](#) кривая ЛСК характеризует линейную скорость роста уже образовавшихся кристаллов.

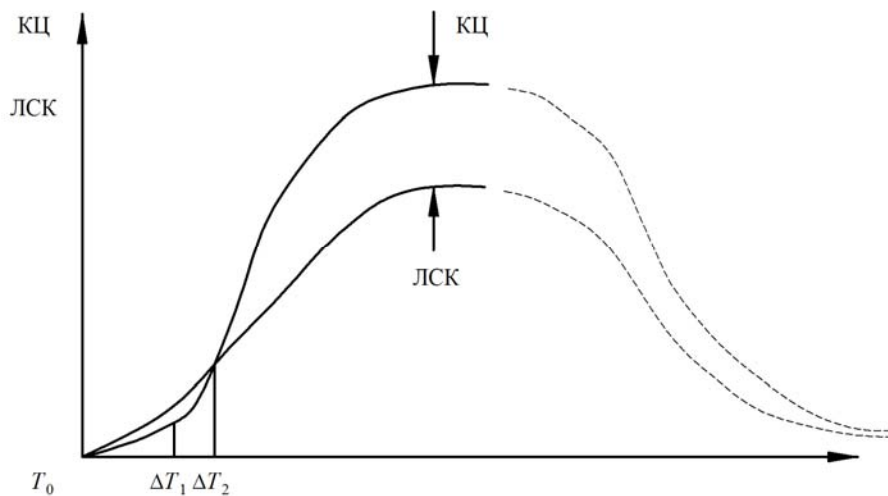


Рис. 9.11. Кривые ЛСК и КЦ

В условиях больших переохлаждений жидкость затвердевает за счет увеличения вязкости, не образуя кристаллической структуры (пунктирное продолжение кривой ЛСК), то есть в виде аморфного тела. Примером могут служить стекло, шлаки и т.д. Для металлических расплавов больших переохлаждений не наблюдается и реализуется только восходящая ветвь кривой ЛСК.

Расстояние от T_0 до ΔT_1 называется интервалом метастабильности для ЛСК. Здесь первоначальные затраты энергии на увеличение поверхности раздела существенно превышают тепловой эффект кристаллизации дополнительного количества жидкости.

В интервале метастабильности для КЦ, то есть для спонтанной кристаллизации (от T_0 до T_2), маловероятно образование зародышей, связанное с преодолением очень высокого энергетического барьера. Интервал метастабильности для КЦ практически всегда больше, чем для ЛСК. Это объясняет тот факт, что кристаллизация на примесях начинается раньше, чем на спонтанно возникших зародышах. А в процессе образования твердых кристаллов начинает выделяться теплота кристаллизации, которая препятствует дальнейшему переохлаждению сплава. При определенных условиях кристаллизация может начаться и закончиться при переохлаждении меньшем, чем ΔT_2 , то есть в этом случае спонтанная (гомогенная) кристаллизация вообще не будет принимать участия в формировании твердой фазы.

Однако при небольших ΔT и при небольших скоростях охлаждения может возникать небольшое число центров кристаллизации, но так как $v_{p,k} > v_{ц,k}$, то образуется крупнозернистая структура.

При больших скоростях охлаждения происходит измельчение зерна, так как $v_{ц,k} > v_{p,k}$.

Объемная и последовательная кристаллизация. Как только температура сплава у стенок формы упадет до температуры ликвидуса, в этой зоне начинается кристаллизация.

Стенки формы имеют шероховатую поверхность и адсорбируют воздух и влагу еще до ее заливки. Теплопроводность формы микроскопически неоднородна. В свою очередь, поверхность часто покрыта слоем окислов и содержит неметаллические включения. Поэтому преимущественный рост зародышей осуществляется в местах хорошего их контакта со стенкой формы и в местах повышенной теплопроводности формы (рис. 9.12, а).

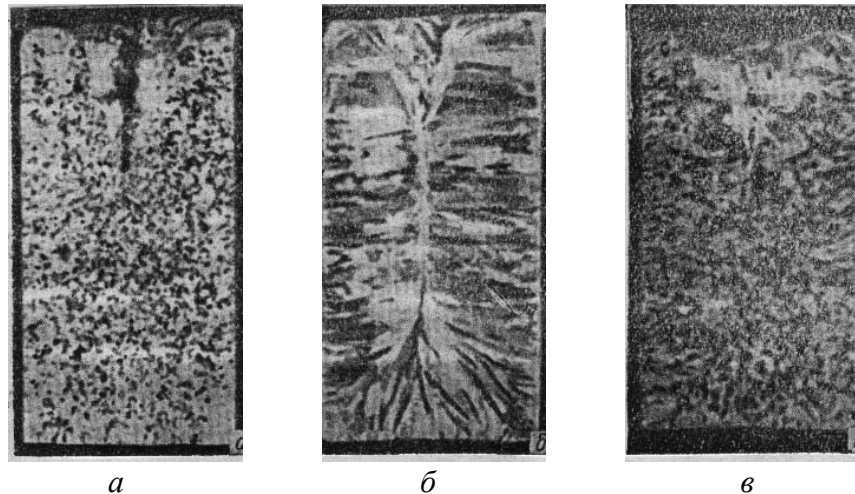


Рис. 9.12. Структура литых металлов: а – сплошь равноосная; б – сплошь столбчатая; в – частично столбчатая

У поверхности формы образуется твердая корочка неориентированных кристаллов. В процессе формирования кристаллов переохлаждение снижается в результате выделения теплоты кристаллизации и образуется зона столбчатых, или ориентированных кристаллов, вытянутых в направлении, противоположном отводу тепла. При малом количестве активных примесей и с увеличением перегрева расплава зона столбчатых кристаллов увеличивается. В центральной части отливки образуется зона равноосных неориентированных кристаллов.

У чистых металлов имеется незначительное количество активных примесей и при сильном перегреве зоны столбчатых кристаллов достигает центра. Такая структура нежелательна, так как в места стыковки кристаллов устремляются примеси, газы, включения и потом по этим местам проходят трещины (транскристаллизация).

Наиболее желательна мелкозернистая структура (рис. 9.12, в) с неориентированными кристаллами как наиболее однородная по составу и свойствам.

Основной единицей структуры металла является зерно, которое имеет границы и в пределах границы единую систему ориентации атомно-кристаллической решетки. В простейших случаях зерно не имеет внутренней структуры и обладает округлыми границами.

Если в зерне при травлении выявляются системы осей, то такое зерно называется дендритом. В нем выделяются главные оси первого порядка, перекрещивающиеся с ними оси второго порядка и оси третьего порядка. Границы между дендритами выявляются нечетко.



Рис. 9.13. Зависимость формы кристаллов от скорости охлаждения расплава

По мере увеличения скорости охлаждения формы роста кристаллов постепенно усложняются (рис. 9.13): глобулярные кристаллы (рис. 9.13, а) переходят в неправильные неустойчивые формы (рис. 9.13, б), затем образуются и усложняются дендриты (рис. 9.13, в), оси которых постепенно становятся все тоньше, расстояния между ними уменьшаются (рис. 9.13, г), наконец, оси второго и третьего порядков перестают образовываться и возникают игольчатые формы (рис. 9.13, д).

Кристаллизация на примесях

Зарождение кристалла металла на частице примеси возможно только в том случае, когда разница в линейных параметрах их кристаллических решеток не будет превышать 15 %. Чем больше сходство кристаллических решеток металла и подложки, тем раньше (при меньшем переохлаждении) начнет рост металлического кристалла на примеси.

По теории В.И. Данилова активной примесью может стать частица, имеющая любое кристаллическое строение, что не противоречит требованиям к подобию кристаллического строения. В тех случаях, когда чужеродная частица находится в длительном контакте с твердым металлом (до расплавления металла в цехе), на границе металл–примесь возникает значительная поверхностная энергия из-за различия их кристаллических решеток и случайности взаиморасположения этих решеток.

Эта энергия вызывает перемещение поверхностных атомов и в результате на примеси образуется промежуточный слой: на границе с примесью он близок по структуре примеси, а на границе с металлом – к структуре металла. В результате, частица с отличающейся структурой может стать активной подложкой при кристаллизации (рис. 9.14). Чем длительнее контакт такой примеси с твердым металлом, тем более вероятно образование устойчивого активного промежуточного слоя.



Рис. 9.14. Активация примеси в металле

Однако при расплавлении устойчивость такого слоя снижается, так как исчезновение внешнего твердого слоя металла нарушает равновесие. Поэтому выдержка жидкого металла бывает даже немного выше температуры плавления и особенно более или менее значительный перегрев приводит к *деактивации примеси*, то есть к потере способности служить зародышами новой твердой фазы.

Реактивация (восстановление активности) примесей достигается повторным длительным (например, в течение нескольких месяцев) контактом между металлом и примесями в твердом состоянии. Ускорить реактивацию можно нагревом и выдержкой металла, содержащего примеси, при температуре близкой к солидусу.

Трудно подбирать модификаторы с близкими к металлу параметрами кристаллической решетки. В связи с этим необходимо исследовать механизм действия активных примесей, а их во всяком реальном расплаве очень много (оксиды, сульфиды, фосфиды, нитриды и др.).

Модификаторы определяют строение и в зависимости от требуемых свойств могут формировать мелко- или крупнозернистую структуру отливок. Процессы структурообразования отливок зависят от технологических параметров процессов литья.

Контрольные задания

1. Сформулируйте термодинамическую теорию кристаллизации.
2. Расскажите о механизме кристаллизации чистых металлов и структуре слитков.
3. Перечислите параметры и механизмы кристаллизации.
4. Расскажите о механизме зародышеобразования и росте кристаллов.

5. Расскажите о росте кристаллов, формировании структурных зон в отливках.
6. Дайте характеристику параметров кристаллизации сплавов, скорости роста центров кристаллизации.
7. Расскажите о линейной скорости роста кристаллов.
8. Расскажите о механизме кристаллизации на примесях, активация примесей и реактивация.
9. Расскажите о механизме образования стабильных центров кристаллизации.
10. Расскажите о зависимости свободной энергии от температуры.

Лекция 10

Процессы формирования структуры в отливках

План лекции

1. Строение двухфазной области затвердевания.
2. Типы кристаллических структур в отливках.
3. Кристаллизация сплавов, образующих твердых раствор.
4. Дендритная кристаллизация сплавов.
5. Формирование равноосных кристаллов.
6. Эвтектическая кристаллизация сплавов.
7. Регулирование кристаллизационных процессов.
8. Моделирование литейных процессов.

Процесс формирования структуры в реальных отливках зависит от многих факторов, которые определяются свойствами каждого конкретного сплава, формой и конструкцией отливки. На затвердевание влияют теплофизические свойства сплава и формы, температура заливки сплава и формы перед заливкой, металлоемкость формы и средняя толщина стенки отливки. Начинается кристаллизация всегда у стенок формы по гетерогенному типу. Величина структурных зон в отливке, от которой зависят эксплуатационные свойства готовой литой детали, зависит от технологических процессов по регулированию кристаллизационных процессов.

Строение двухфазной области затвердевания

После выпуска металла из плавильной печи в ковш при температуре t_k в течение времени τ_k металл выдерживается и охлаждается в ковше (рис. 10.1, а). Это необходимо, чтобы доставить ковш от участка плавки к месту заливки форм, а также произвести ковшовые металлургические операции (добавка легирующих и модификаторов для получения заданной структуры и свойств литого металла, рафинирование жидкого металла путем продувки инертными газами, обработки специальными шлаками, вакуумирование, фильтрование через кусковые или сетчатые фильтры и т.д.).

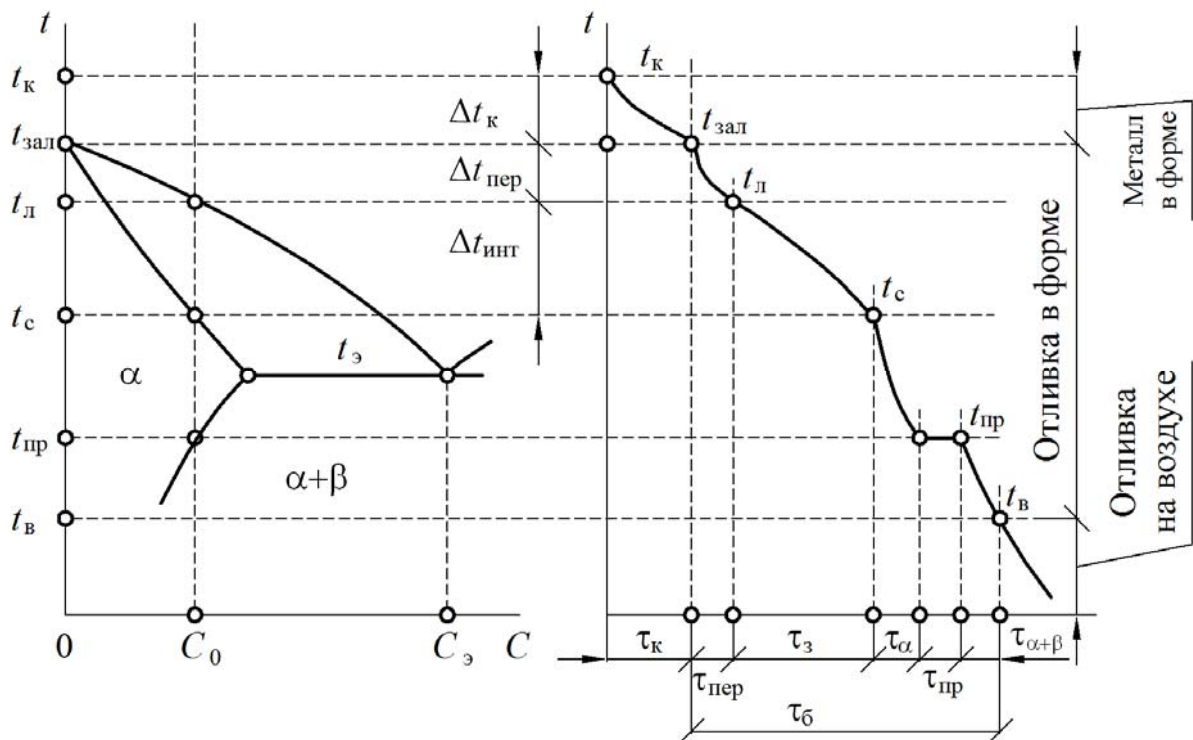


Рис. 10.1. Изменение температуры сплава состава C_0 в процессе формирования отливки по диаграмме состояния (а) и во времени (б) при охлаждении в заливочном ковше в форме и на воздухе

По достижении требуемой температуры заливки $t_{\text{зал}}$ производится заливка металла в форму. С этого момента и до момента выбивки τ_v (извлечение из формы) металл охлаждается в форме (рис. 10.1, б), отдавая ей свою теплоту перегрева $\Delta t_{\text{пер}}$ над ликвидусом, теплоту затвердевания в интервале ликвидус–солидус $\Delta t_{\text{инт}}$, а затем теплоту охлаждения в α -твердом состоянии от солидуса t_c до температуры фазового превращения $t_{\text{пр}}$ и в $(\alpha + \beta)$ -состоянии до выбивки из формы.

Дальнейшее охлаждение отливки происходит на воздухе.

За время τ_v охлаждения металла в форме от $t_{\text{зал}}$ до t_v последовательно происходит ряд процессов, определяющих качество отливки:

- течение металла при заполнении полости формы и внутри затвердевающей отливки;

- кристаллизация металла, то есть переход из жидкого состояния в твердое с образованием центров кристаллизации, рост которых приводит к формированию литой структуры;
- выделение растворенных в металле газов при понижении температуры расплава и в процессе его затвердевания с образованием крупных газовых пузырей (газовых раковин) и микроскопических пузырьков (пор);
- выделение неметаллических включений, их всплывание в жидком металле и удаление, а также застревание в объеме кристаллизующегося твердого жидкого металла;
- ликвация примесей в результате избирательной кристаллизации и перемещения жидкой фазы, обогащенной примесями, по сечению отливки с образованием макроскопической (зональной) и микроскопической (дендритной) ликвации;
- объемная усадка (сокращение объема) металла при понижении температуры и фазовом переходе с образованием концентрированных усадочных раковин и рассеянной усадочной пористости;
- линейная усадка (сокращение наружных размеров) отливки, вызывающая появление деформаций, напряжений, коробления и трещин.

Перечисленные процессы, включающие сложный комплекс взаимосвязанных физических явлений теплообмена, гидродинамики, диффузии, фильтрации и так далее. При нерациональной технологии изготовления отливки приводят к появлению многообразных дефектов.

Литейные сплавы всегда кристаллизуются в интервале температур, их область затвердевания располагается между изотермическими поверхностями в отливке с температурами ликвидуса и солидуса ([рис. 10.2](#)).

Область затвердевания состоит из *твердожидкой* зоны (скелет из твердой фазы и включения жидкой фазы) и *жидкотвердой* зоны (жидкость с включениями разрозненных выделений твердой фазы).

Если из незатвердевшей отливки вылить жидкую фазу, то с ней удалится жидко-твердая зона. Поэтому граница между двумя зонами области называется *выливаемостью*.

В твердожидкой зоне выделяется участок, в котором жидкая фаза разбрана растущими кристаллами и не может подпитываться по микроканалам. Граница этого участка – граница питания. На диаграмме состояния она располагается несколько ниже границы выливаемости (нулевой жидкотекучести).

Границы 1–5 меняются в зависимости от условий охлаждения и характера кристаллизации. Для компактных дендритов и округлых кристаллов успевает образоваться 50–70 % твердой фазы, а граница выливаемости сдвигается к солидусу. При образовании разветвленных дендритов твердый скелет образуется уже при 15–30 % твердой фазы, а граница выливаемости располагается ближе к ликвидусу ([рис. 10.3](#)).

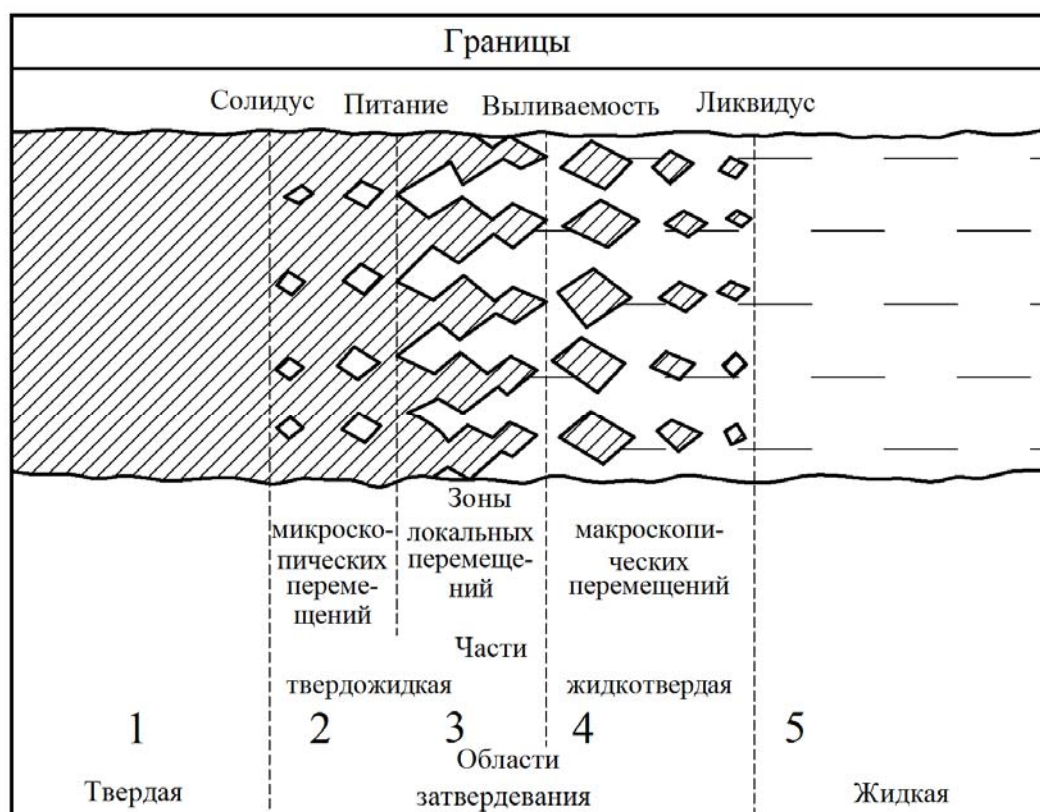


Рис. 10.2. Строение затвердевающей отливки

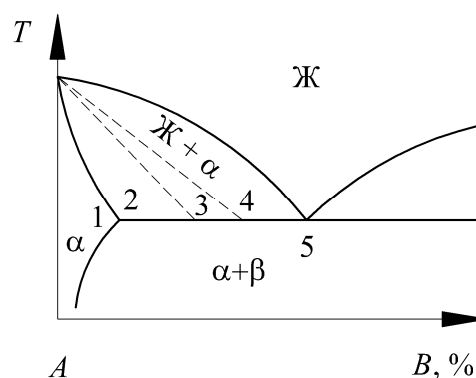


Рис. 10.3. Границы двухфазной области кристаллизации

Последние исследования в области кристаллизации отливок показали, что во всех отливках можно предполагать определенную последовательность твердения от внешней поверхности к центру. Паттерсон разделяет последовательное затвердевание на четыре типа ([рис. 10.4](#)), а именно: *A* – экзогенное с ростом компактных кристаллов ([рис. 10.4, а](#)); *B* – экзогенное с ростом дендритных кристаллов ([рис. 10.4, б](#)); *C* – эндогенное с ростом компактных кристаллов ([рис. 10.4, в](#)); *D* – эндогенное с ростом дендритных кристаллов ([рис. 10.4, г](#)).

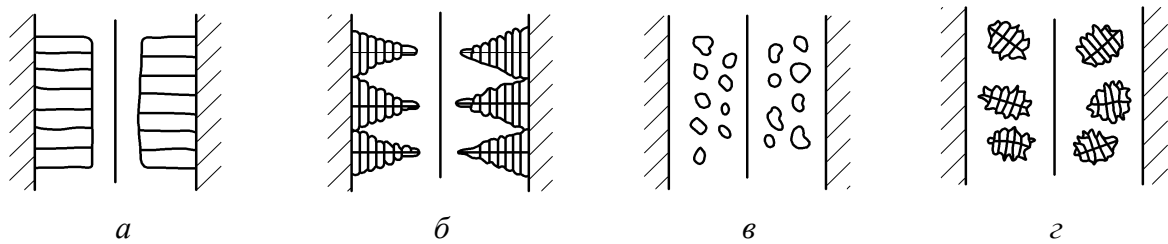


Рис. 10.4. Примеры типичных видов затвердевания расплавов

Механизм протекания процесса затвердевания сильно влияет на характер фронта кристаллизации, от которого, в свою очередь, зависят количество расплава, изолируемого в процессе затвердевания от остального объема жидкой фазы, и склонность к образованию некоторых характерных пороков отливок (микроусадочной пористости).

При одинаковых условиях затвердевания (одинаковая среда, в которую заливается металл при одинаковых условиях) с повышением содержания добавляемого элемента в сплаве, происходит переход от экзогенного роста компактных кристаллов к эндогенной дендритной кристаллизации.

Как только температура сплава у стенок формы упадет до температуры ликвидуса в этой зоне начинается кристаллизация. В случае, если сплав затвердевает в интервале температур, то в зоне затвердевания присутствуют две фазы – твердая и жидкая. В момент, когда температура сплава упадет до температуры солидуса, затвердевают остатки жидкой фазы и во всей отливке будет только твердая фаза. В процессе затвердевания одновременно могут существовать три зоны ([рис. 10.5](#)): **зона твердого металла** ξ , ширина которой со временем непрерывно увеличивается; **двухфазная зона** δ , ширина которой зависит от интервала затвердевания и градиента температуры; **зона расплава**, ширина которой непрерывно уменьшается.

солидуса в сплаве может произойти вторичная кристаллизация. Отливка остывает в форме до тех пор, пока ее температура не понизится до значения, при котором ее можно извлечь из формы без опасности образования в ней внутренних напряжений.

Поверхность, которая образует границу между зоной твердого металла и двухфазной зоной, называется изосолидусом (температура соответствует солидусу). Поверхность, которая образует границу между двухфазной зоной и зоной расплава, называется изоликвидусом (здесь температура соответствует температуре ликвидуса заливаемого сплава). В чистых металлах или эвтектических сплавах, которые затвердевают не в интервале температур, двухфазная зона не образуется.

Ширина двухфазной зоны оказывает влияние как на структуру сплава, так и на степень ликвации. Чем шире двухфазная зона, тем меньше образуется столбчатых (ориентированных) кристаллов.

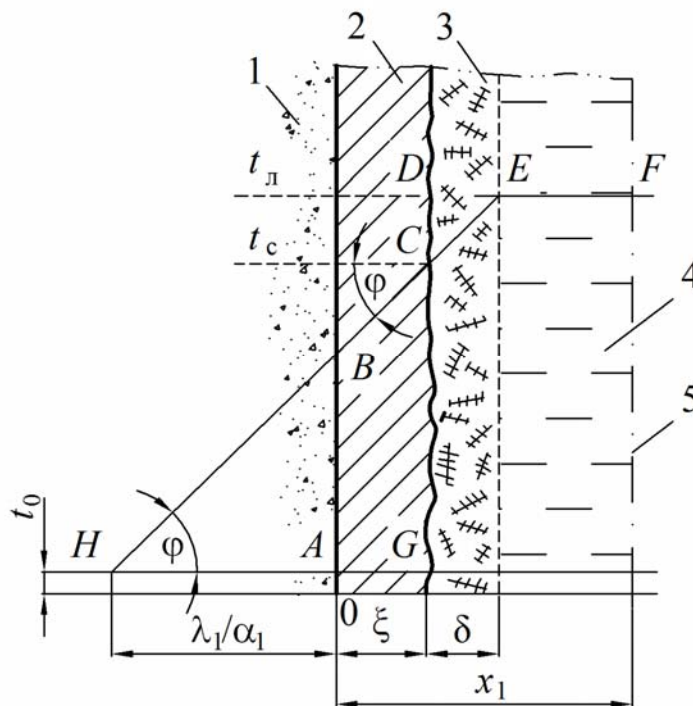


Рис. 10.5. Положение двухфазной зоны в стенке отливки при ее затвердевании: 1 – форма; 2 – твердая фаза; 3 – двухфазная зона; 4 – расплав; 5 – тепловая ось отливки

Существенное влияние на нее оказывает ширина двухфазной зоны и на степень дендритной и зональной ликвации, являющейся следствием избирательного затвердевания составляющих сплава как внутри отдельных дендритов, так и стенок отливки.

Ширина двухфазной зоны влияет также на микропористость структуры. При широкой двухфазной зоне образуются изолированные островки расплава, при усадке которых образуются микропоры ([рис. 10.6](#)).

На ширину двухфазной зоны оказывают влияние ([рис. 10.7](#)) следующие факторы:

- интервал затвердевания сплава (чем больше интервал затвердевания, тем шире двухфазная зона);
- температурный перепад по поперечному сечению отливки, который зависит от теплоаккумулирующей способности формы (металлические формы образуют резкий перепад температур), от теплопроводности заливаемого сплава (чем меньше теплопроводность, тем круче температурный перепад), от температуры заливки (чем выше температура металла при заливке, тем меньше температурный перепад вследствие прогрева формы) и от температуры затвердевания сплава.

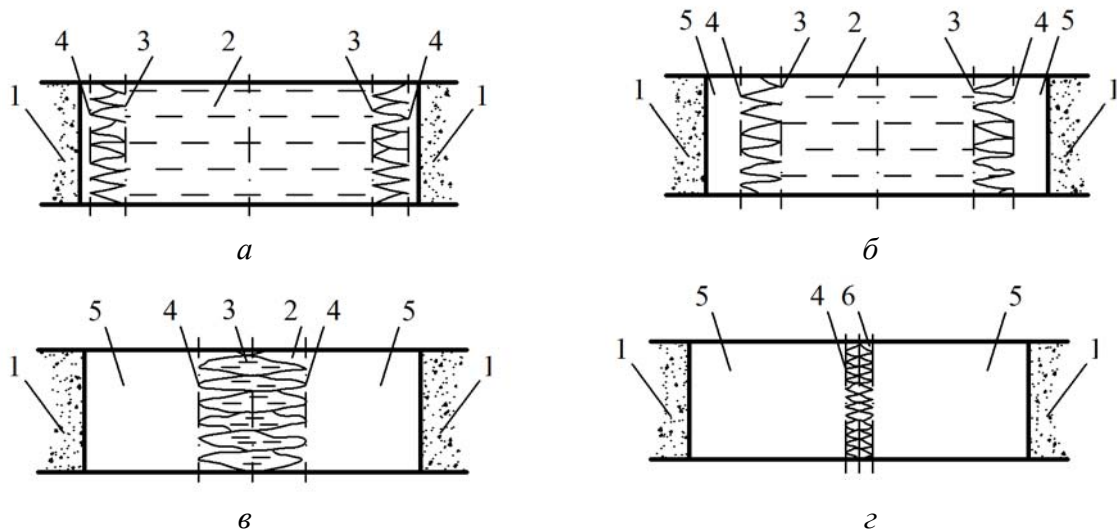


Рис. 10.6. Перемещение изосolidуса и изоликвидуса в процессе затвердевания: *а* – начало затвердевания; *б* – продолжение затвердевания; *в* – стыковка зон затвердевания; *г* – конец затвердевания; 1 – форма; 2 – расплав; 3 – начало зоны затвердевания (изоликвидус); 4 – конец зоны затвердевания (изосolidус); 5 – твердая фаза; 6 – микропоры;

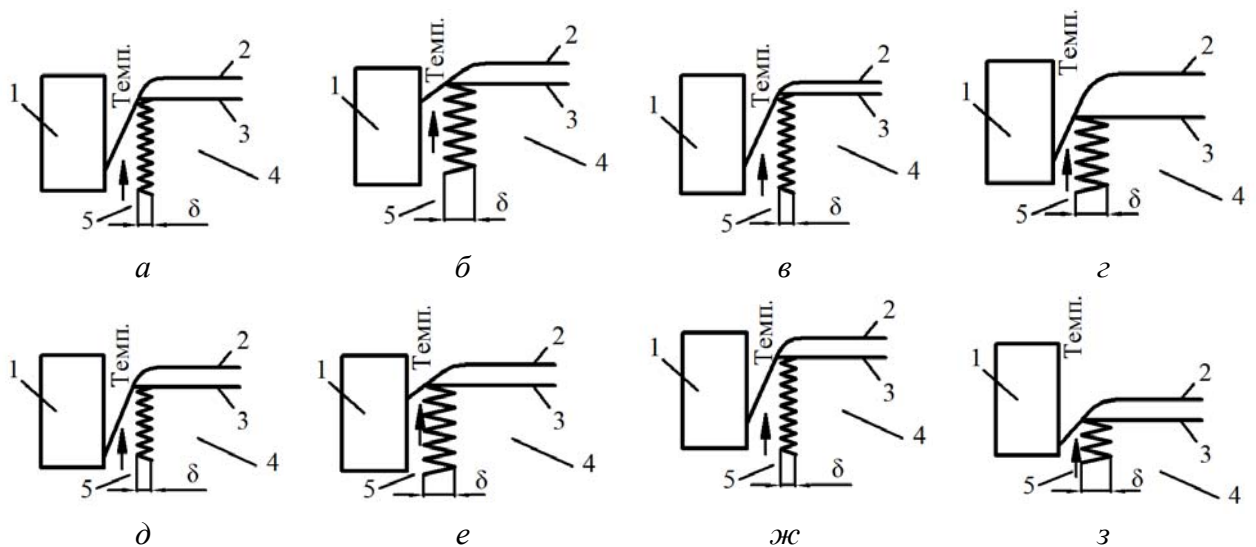


Рис. 10.7. Влияние основных факторов на ширину двухфазной зоны: (*а*) высокие и (*б*) низкие теплопроводность и теплоаккумулирующая способность формы; (*в*) узкий и (*г*) широкий интервалы затвердевания; (*д*) низкая и (*е*) высокая теплопроводность металла; (*ж*) высокая и (*з*) низкая температуры затвердевания; 1 – форма; 2 – температура ликвидуса; 3 – температура солидуса; 4 – расплав; 5 – твердая фаза

Типы кристаллических структур в отливках

Металлографические исследования показали, что и столбчатые, и равноосные кристаллы начинают расти по дендритному механизму, который затем сменяется ячеисто-дендритным. На [рис. 10.8](#) показан пример равноосной

структуры, у которой имеются характерные области додендритного роста *A* и ячейисто-дендритного роста *B*.



Рис. 10.8. Равноосные зерна в слитке алюминиевого сплава с 2 % Cu:

A – додендритная зона; *B* – ячейисто-дендритная

Двумя основными характеристиками структуры являются протяженность столбчатой зоны (если она имеется) и величина зерна в равноосной области. Эти характеристики могут быть выражены количественно, определяются различными факторами. Однако за исключением некоторых случаев точная зависимость пока не установлена из-за большого разнообразия переменных параметров, влияющих на процесс. Последние можно разделить на две группы:

1. Параметры, определяющиеся металлом.
2. Параметры, связанные со свойствами формы.

Металл характеризуется составом, способностью зародышеобразования, температурой разливки и движения при поступлении в изложницу, формой – ее тепловыми свойствами, температурой и геометрией.

В этих опытах алюминиево-медные сплавы отливали в обычную графитовую изложницу при различных температурах разливки, после чего измеряли длину столбчатых кристаллов и величину равноосных зерен. На основании полученных результатов для данного сплава и изложницы были сделаны следующие выводы:

- длина столбчатой зоны увеличивается с повышением температуры разливки ([рис. 10.9, а](#));
- величина зерна уменьшается при понижении температуры разливки ([рис. 10.9, б](#));
- зерно укрупняется с ростом длины столбчатой зоны ([рис. 10.10](#));

– при постоянной температуре перегрева расплава по отношению к температуре ликвидуса столбчатая зона уменьшается с увеличением содержания легирующей добавки (рис. 10.11).

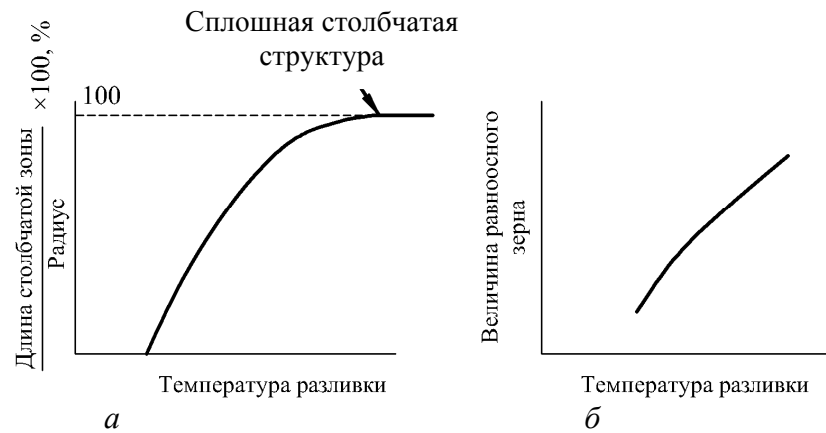


Рис. 10.9. Изменение протяженности столбчатой зоны (а) и величины равноосных зерен (б) в зависимости от температуры разливки

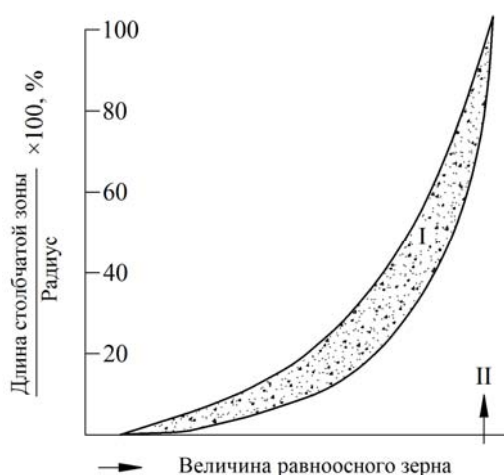


Рис. 10.10. Изменение величины равноосных зерен в зависимости от протяженности столбчатой зоны: I – температура разливки; II – отсутствие равноосных зерен

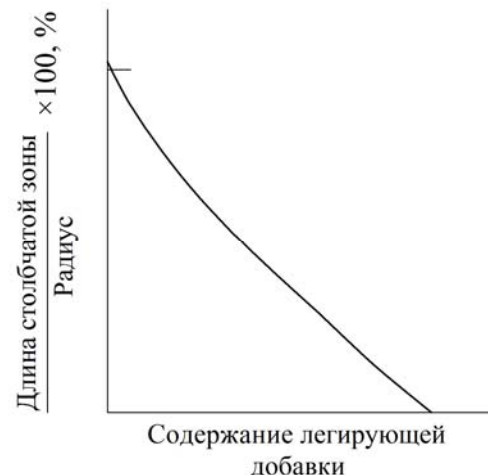


Рис. 10.11. Изменение протяженности столбчатой зоны в зависимости от содержания легирующей добавки при постоянной величине перегрева

Эти эксперименты проводили с небольшими порциями сплава (графитовая форма имела высоту 7,5 см и диаметр 5 см), однако их результаты качественно согласуются со многими другими наблюдениями. Они могут послужить основой для объяснения последовательности процессов, происходящих при затвердевании в изложнице.

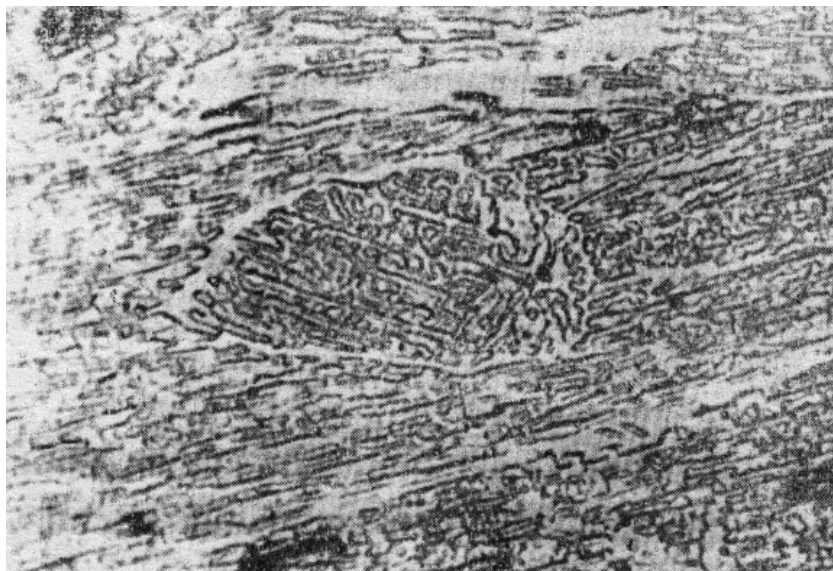


Рис. 10.12. Равноосные кристаллы в столбчатой зоне для алюминиевого сплава с 4 % Cu

В столбчатой зоне может присутствовать значительная доля небольших равноосных кристаллов, причем важно отметить, что они имеют додендритную структуру ([рис. 10.12](#)).

Кристаллизация сплавов, образующих твердый раствор

Рассмотренные ранее количественные соотношения, характеризующие кристаллизацию, выведены для однокомпонентной системы, то есть для абсолютно чистого металла.

В обычных металлах и сплавах возникают зародыши разных размеров и разного состава. По этим же причинам изменение линейной скорости роста кристаллов от внешних условий оказывается для сплавов значительно более сложным, чем для чистых металлов. Однако качественные зависимости процесса зарождения и роста кристаллов от переохлаждения и от наличия инородных примесей в общем сохраняются и для сплавов.

Как известно, из термодинамики многокомпонентных систем в общем случае составы фаз при фазовых превращениях не только не одинаковы, но и каждая фаза меняет свой состав в процессе фазового перехода, совершающегося в интервале температур. Изменение состава кристаллов и жидкости осуществляется за счет диффузионного массопереноса.

Наиболее подробно изучена кристаллизация сплавов твердых растворов и эвтектик.

Рассмотрим особенности кристаллизации сплавов твердых растворов, которые среди металлических сплавов встречаются практически в любых системах ([рис. 10.13](#)). Иногда твердые растворы распространяются на всю область составов от 0 до 100 % ([рис. 10.13, а, б, в](#)). Чаше же встречаются об-

ласти ограниченных твердых растворов на основе каждого из компонентов в системах с эвтектическим и перитектическим превращениями (рис. 10.13, *з, д*). Твердые растворы могут быть не только на основе металлов, но и на основе промежуточных фаз, как, например, в системе (рис. 10.13, *е*) на основе фаз X и Y .

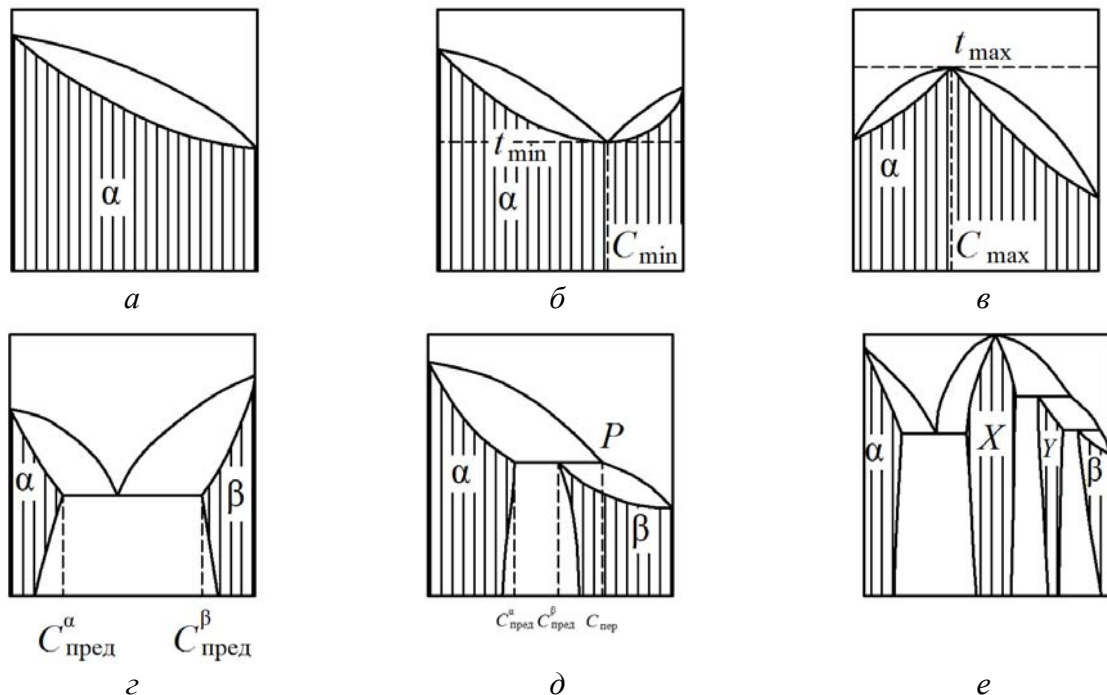


Рис. 10.13. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с областями твердых растворов (заштрихованы)

Равновесная кристаллизация сплава состава C_0 (рис. 10.14) совершается, как известно, таким образом, что в момент достижения температуры ликвидуса t_l из жидкости состава C_0 начинают выпадать кристаллы состава C_1 , определяемого пересечением горизонтальной коноды ab с линией солидуса диаграммы. По мере снижения температуры состав кристаллов меняется по линии солидуса, а состав жидкости – по линии ликвидуса. Так, при температуре t состояние кристаллов изображается точкой a' , жидкости – точкой d .

Согласно правилу рычага относительное количество по массе кристаллов при этой температуре равно отношению $b'd/a'd$, а количество жидкости – $a'b/a'd$. Равновесная кристаллизация заканчивается при температуре солидуса t_c , когда исчезающе малое количество жидкости достигает состава C_2 (точка f), а все кристаллы приобретают средний состав сплава C_0 (точка b'').

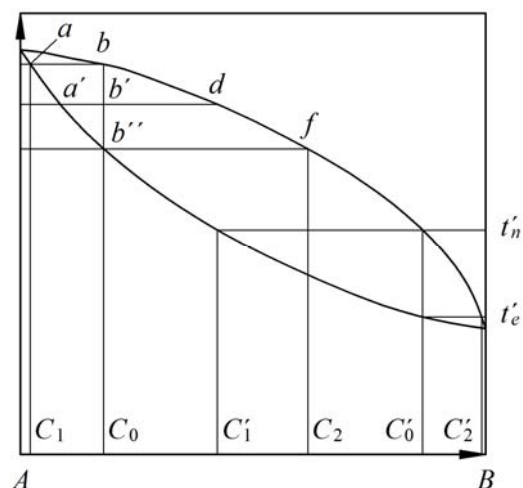


Рис. 10.14. Схема равновесной кристаллизации сплавов в двойной системе с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях

Главной особенностью процесса равновесной кристаллизации является то, что при любой температуре между ликвидусом и солидусом каждая из фаз совершенно однородна, состав абсолютно одинаков в любой точке объема в каждой фазе. Строго говоря, диаграмма состояния описывает именно состояние системы при заданном составе и температуре и практически не несет сведений о способах перехода из одного состояния в другое.

Единственное, что предопределяется, это именно равновесный переход, то есть абсолютное отсутствие градиентов температуры и концентрации. В этом условии заключается очевидная идеализация процесса, поскольку физически невозможны ни теплоперенос, ни диффузионный массоперенос без температурного или концентрационного градиентов.

Процесс равновесной кристаллизации сплава твердого раствора характеризуется следующими показателями: температурным и концентрационным интервалами, коэффициентом распределения и темпом.

Температурный интервал кристаллизации – это разница между температурами ликвидуса и солидуса: $\delta t = t_{\text{л}} - t_{\text{с}}$. В общем случае сплавы, представляющие твердые растворы, имеют $\delta t > 0$. Однако некоторые сплавы обладают нулевым интервалом кристаллизации, как, например, сплавы, соответствующие точкам минимума и максимума (рис. 10.13, б, в), в частности, плавящаяся без разложения фаза X (рис. 10.13, е) и некоторые другие. Температурный интервал кристаллизации очень важен для технологических (литейных) свойств сплава, то есть свойств, определяющих возможность получения плотной доброкачественной отливки.

Концентрационный интервал кристаллизации – это разница между составами первых выпадающих кристаллов и последних капель исчезающей жидкости: $\delta C = C_2 - C_1$ (рис. 10.14). Этот показатель косвенно отражает масштабы диффузионных процессов, необходимых для осуществления равновесной кристаллизации. Роль и значение концентрационного интервала кристаллизации сплавов пока изучены недостаточно полно.

Коэффициентом распределения называют отношение содержания компонента сплава в твердой фазе к содержанию того же компонента в равно-

весной жидкой фазе: $k = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{ж}}$. Из [рис. 10.14](#) следует, что коэффициент распределения второго компонента в сплавах данной системы является величиной непостоянной, зависящей от температуры и среднего состава сплава. Так, в сплаве C_0 при температуре ликвидуса коэффициент распределения компонента B равен $k_B = C_1/C_0 \approx 0,2$, а при температуре солидуса – $k_B = C_0/C_2 \approx 0,35$. Коэффициент распределения второго компонента в двойной системе оказывается постоянным, если в данной области диаграммы линии ликвидуса и солидуса являются прямыми, выходящими из одной точки на ординате компонента основы сплава.

В рассмотренном примере в сплаве C_0 $k_B < 1$. В этой же системе в сплаве C_0^1 , где основой является компонент B , коэффициент распределения легирующего компонента A составляет при температуре ликвидуса $k_A = C_1^1/C_0^1 \approx 3,7$, при температуре солидуса – $k_A = C_0^1/C_2^1 \approx 8$, то есть $k > 1$.

В сплавах твердых растворов с нулевым интервалом кристаллизации коэффициент распределения всех компонентов равен единице. Таким образом, для двойных сплавов коэффициент распределения легко можно оценить по диаграмме состояния. В тройных и более сложных системах сделать это значительно труднее и часто невозможно. В многокомпонентных сплавах взаимное влияние легирующих компонентов может быть столь сильным, что коэффициенты распределения меняют величину от $k < 1$ до $k > 1$. Так, в двойных сплавах железо–углерод и железо–кремний как углерод, так и кремний имеют коэффициенты распределения меньше единицы.

В сталях при содержании менее 0,5 % углерода коэффициенты распределения обоих этих компонентов остаются меньше единицы. Однако в чугунах при содержании 2,5–3,0 % углерода и 1,5–2,0 % кремния коэффициент распределения углерода по-прежнему меньше единицы, а коэффициент распределения кремния составляет 1,2–1,3.

Коэффициенты распределения в случае равновесной кристаллизации проявляют себя только в самом процессе фазового перехода, показывая, как соотносятся между собой составы кристаллов и жидкости. После завершения процесса равновесной кристаллизации коэффициенты распределения полностью теряют свое значение, поскольку сплав в твердом состоянии представляет собой однородный твердый раствор среднего состава C_0 . Однако в реальных условиях, когда проходит неравновесная кристаллизация, влияние величины коэффициента распределения (ее отличие от единицы) проявляется в структуре твердого сплава в виде неоднородности состава.

Темпом кристаллизации называют приращение количества твердой фазы $dm_{\text{ТВ}}$ при понижении температуры на dt . К скорости кристаллизации, то есть к зависимости количества твердой фазы от времени, этот показатель никакого отношения не имеет. Чтобы определить значение темпа кристаллизации, нужно найти функцию $m_{\text{ТВ}} = f(t)$ и затем продифференцировать ее: $i = dm_{\text{ТВ}}/dt$. Например, у сплава C_0 ([рис. 10.14](#)) при температуре t $m_{\text{ТВ}} = b'd/a'd$ или в общем случае $m_{\text{ТВ}} = (C_{\text{ж}} - C_0)/(C_{\text{ж}} - C_{\text{ТВ}})$. Заменяв $C_{\text{ж}}$ и $C_{\text{ТВ}}$ их выраже-

ниями через температуру, получим $m_{\text{ТВ}} = f(t)$. Затем, продифференцировав, находим темп кристаллизации сплава C_0 как функцию температуры в общем виде. Нужно иметь в виду, что $m_{\text{ТВ}}$ растет при понижении температуры, поэтому значение темпа кристаллизации будет отрицательным.

Поскольку, как правило, на диаграммах состояния линии ликвидуса и солидуса не имеют аналитического выражения, то есть зависимости $t = f(C)$ неизвестны, в общем случае невозможно строго вычислить темп кристаллизации сплавов по диаграмме состояния. Для решения задачи приходится сначала экспериментально находить количество твердой фазы внутри интервала кристаллизации при трех-четырёх температурах, затем строить график $m_{\text{ТВ}} = f(t)$ и путем графического дифференцирования находить $i = dm_{\text{ТВ}}/dt$. Можно также по экспериментальным точкам аппроксимировать зависимость $m_{\text{ТВ}} = f(t)$ какой-либо функцией и затем найти ее производную.

Задача чрезвычайно упрощается, если линии ликвидуса и солидуса на интересующем участке диаграммы состояния можно считать прямыми. В этом случае состав жидкости при кристаллизации сплава C_0 находят по уравнению линии ликвидуса: $t^{(\text{л})} = t_0 - aC_{\text{ж}}$, состав кристаллов – по уравнению линии солидуса: $t^{(\text{с})} = t_0 - aC_{\text{ТВ}}/k$, где a – угловой коэффициент; k – коэффициент распределения, являющийся постоянным на данном участке диаграммы состояния.

При температуре ликвидуса $t_{\text{л}}$ состав жидкости – это средний состав сплава C_0 . Следовательно, $t_{\text{л}} = t_0 - aC_0$ и $C_0 = (t_0 - t_{\text{л}})/a$. Количество твердой фазы по правилу рычага $m_{\text{ТВ}} = (C_{\text{ж}} - C_0)/(C_{\text{ж}} - C_{\text{ТВ}})$. Выразив составы через температуру, получим

$$m_{\text{ТВ}} = \frac{(t_{\text{л}} - t)}{(1 - k)(t_0 - t)}. \quad (10.1)$$

Отсюда

$$i = \frac{dm_{\text{ТВ}}}{dt} = \frac{(t_{\text{л}} - t_0)}{(1 - k)(t_0 - t)^2}. \quad (10.2)$$

По мере увеличения содержания растворенного вещества в металле конфигурация межфазной поверхности между твердой и жидкой фазами изменяется от плоской и гладкой для чистых металлов до ячеистой и затем дендритной. Кристаллы, которые зародились на стенке формы, растут вдоль поверхности формы с образованием тонкого твердого слоя, затем этот твердый слой начинает расти по направлению к центральной области отливки. Однако поверхность фронта кристаллизации микроскопически шероховата, даже если макроскопически она гладкая и плоская. Поскольку оттесненное растворенное вещество не может быть распределено однородно вдоль фронта кри-

сталлизации, то неравномерное распределение растворенных веществ в жидкости у межфазной поверхности раздела твердой и жидкой фаз препятствует равномерному росту кристаллов.

Если локальная область A на фронте кристаллизации ([рис. 10.15](#)) преимущественно выступает в жидкость, то переохлаждение жидкости в локальной зоне межфазной поверхности, прилегающей к выступу $B-A-B'$, уменьшается ввиду ликвации растворенного вещества. В то время, как рост этих локальных участков фронта кристаллизации предотвращается другие малые выступы могут расти на микроучастках C и C' ([рис. 10.15](#)).

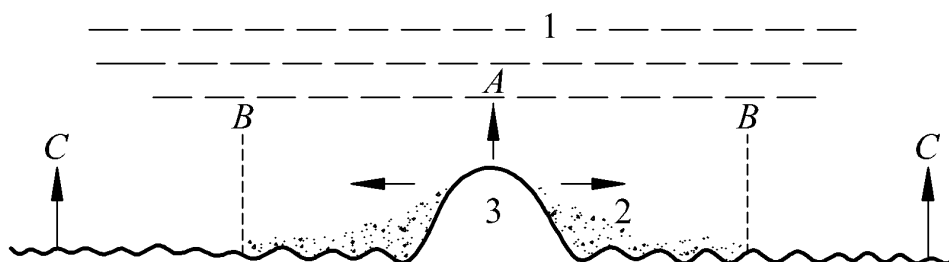


Рис. 10.15. Формирование выступов на движущейся межфазной поверхности сплава, образующего твердый раствор: 1 — жидкость; 2 — ликвация растворенного вещества; 3 — твердая фаза

В металлическом расплаве, содержащем небольшое количество растворенного вещества, выступы, которые растут в преимущественных условиях, могут развиваться неравномерно. Местная ликвация растворенного вещества может проявляться в виде отдельных пятнышек (dots) высокой концентрации в направлении роста. По мере увеличения концентрации растворенного вещества ликвация его будет проявляться первоначально в виде непрерывной линии и затем — в зигзагообразной форме, когда начнут развиваться ячеистые дендриты.

С повышением концентрации растворенного вещества плоский фронт кристаллизации чистого металла будет последовательно трансформироваться в более радикальные морфологические разновидности, именуемые узлами, удлинёнными узлами, двухразмерными ячейками, гексагональными ячейками, нерегулярными ячейками и дендритами.

На [рис. 10.16](#) схематически показаны типы ячеистых структур, расположенных в направлении роста на поверхности раздела жидкой и твердой фаз. Так как трансформация структур затвердевания проходит преимущественно под влиянием ликвации растворенного вещества у фронта затвердевания, то она зависит не только от концентрации растворенного вещества, но и от скорости кристаллизации. С увеличением скорости кристаллизации структура стремится трансформироваться в направлении от a до z ([рис. 10.16](#)).

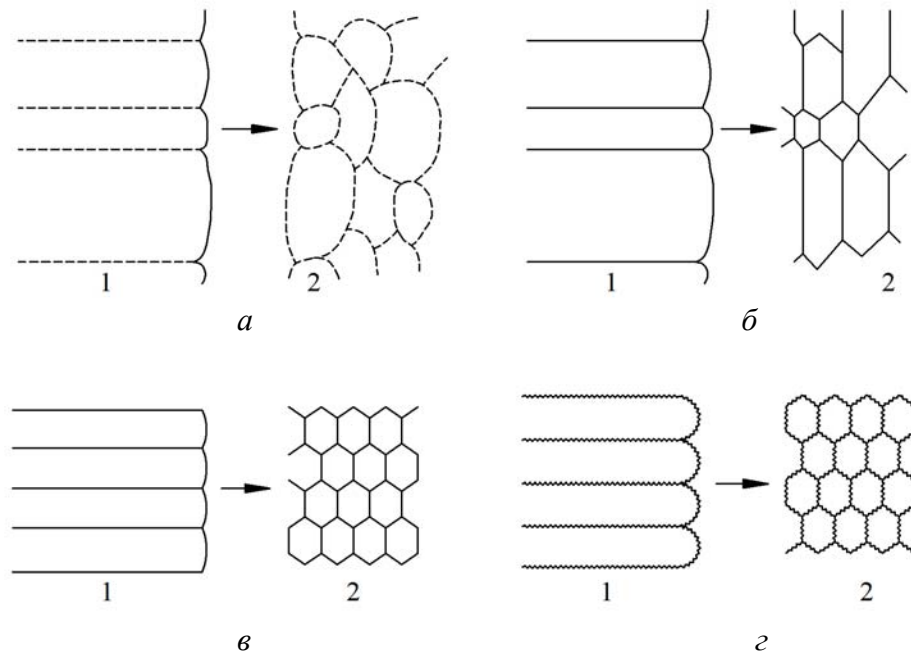


Рис. 10.16. Схематическое изображение поверхности раздела твердой и жидкой фаз в присутствии растворенного вещества: 1 – вид сбоку; 2 – межфазная поверхность

На [рис. 10.17](#) схематически показана взаимосвязь между скоростью кристаллизации и морфологией фронта кристаллизации при различных концентрациях растворенного вещества. Эти изменения морфологии, как можно предположить, должны осуществляться в результате уменьшения времени диффузии для накопившихся растворенных веществ.

Структурные переходы в значительной степени зависят от конвекции в жидкости перед фронтом кристаллизации, поскольку конвекция облегчает перенос растворенного вещества из жидкости перед фронтом кристаллизации и из жидкости у продвигающегося фронта кристаллизации в основной объем расплава.

На [рис. 10.18](#) изображены различные типы поверхностей раздела жидкой и твердой фаз, полученных в сплавах олова.

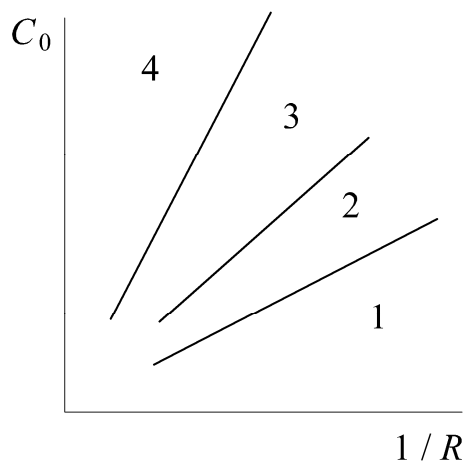


Рис. 10.17. Условия перехода от ячеистого механизма роста к дендритному: 1 – плоский; 2 – ячеистый; 3 – дендритный + ячеистый; 4 – дендритный

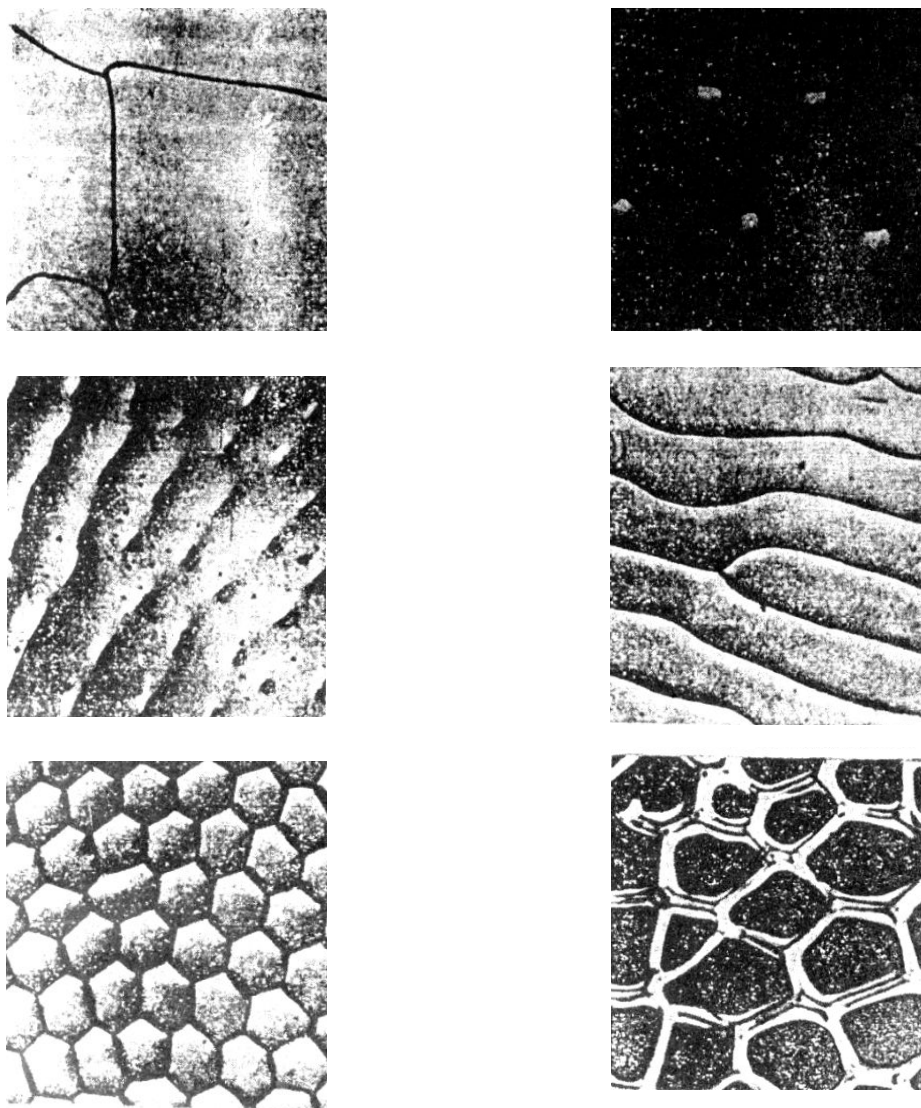


Рис. 10.18. Вид декоративных поверхностей раздела жидкой и твердой фаз нескольких сплавов олова

Дендритная кристаллизация сплавов

В подавляющем большинстве случаев при кристаллизации металлов и сплавов образуются не многогранные кристаллы, а дендриты — особые формы кристаллов, похожие по облику на деревья (отсюда название), где можно различить ствол и боковые ветви ([рис. 10.19](#)), которые разделяются на ветви 1-го и 2-го порядков. Строгого различия между стволами и ветвями нет. Любая ветвь, оказавшись в благоприятных условиях, превращается в ствол. Некоторые исследователи называют стволы ветвями 1-го порядка.

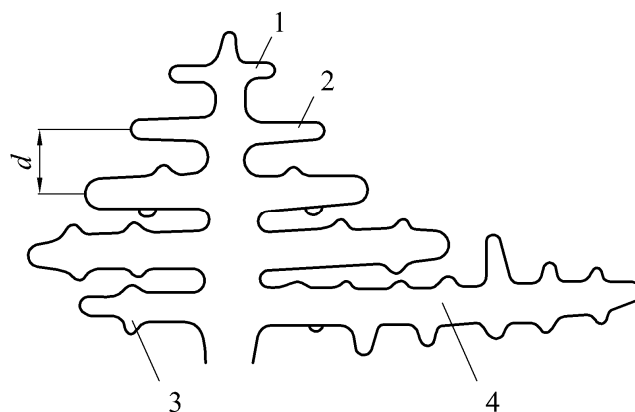


Рис. 10.19. Растущий дендрит: 1 – ствол; 2, 4 – ветви 1-го порядка; 3 – ветви 2-го порядка; d – расстояние между ветвями (дендритный параметр)

На [рис. 10.19](#) изображена схема ортогонального дендрита, у которого стволы и ветви расположены под углом 90° . Встречаются дендриты с расположением ветвей и стволов под углами 60° , 120° и другие. Направление стволов и ветвей дендритов в этих случаях совпадает с определенными кристаллографическими направлениями кристаллической решетки вещества.

Так, у металлов и сплавов с кубическими решетками с ГЦК- и ОЦК-структурой обнаруживаются, как правило, ортогональные дендриты, у которых стволы и ветви идут по направлениям $\langle 100 \rangle$. Однако нередки случаи, когда дендриты имеют изогнутые ветви, в расположении которых нельзя усмотреть какой-либо геометрической закономерности.

По экспериментальным данным частота расположения ветвей на стволе дендритов и, следовательно, их толщина связаны с условиями охлаждения при кристаллизации. В общем, оказывается, что чем больше скорость охлаждения, тем тоньше ветви и стволы дендритов, тем чаще ветви размещены на стволах.

На металлографических шлифах редко можно видеть дендриты в полной форме.

Обычно выявляются поперечные сечения многочисленных ветвей и стволов дендритов, заполняющих сплошь поверхность шлифа. Каждое такое сечение принято называть дендритной ячейкой.

Средний размер (диаметр) дендритной ячейки равен расстоянию между ветвями дендритов d ([рис. 10.19](#)), если сплав является твердым раствором. Если кроме твердого раствора в структуре сплава есть эвтектическая составляющая, то она будет залегать между ветвями дендритов по границам дендритных ячеек. В этом случае дендритная ячейка окажется меньше, чем расстояние между ветвями на отдельном изолированном дендрите.

В общем случае дендрит является как бы каркасом кристаллического зерна и оправдывается правило «один дендрит – одно зерно». Однако наблюдаются случаи, когда один дендрит оказывается принадлежащим двум-трем зернам. Это раздробление дендрита связано с вторичными процессами миграции границ зерен, происходящими после кристаллизации. Можно считать,

что во время кристаллизации правило «один дендрит – одно зерно» выполняется неукоснительно.

Дендриты давно привлекали внимание исследователей своей необычной формой, но долгое время не удавалось выработать достаточно общепризнанную и научно обоснованную теорию их происхождения.

К настоящему времени большинство случаев дендритного роста может быть объяснено исходя из неоднородного распределения примесей и компонентов, имеющих $k \neq 1$, а также неоднородного распределения температуры в окружающем растущий кристалл расплаве.

Переход от полногранного роста к дендритному ([рис. 10.20](#)) можно представить следующим образом. Пусть в переохлажденном расплаве возник небольшой кристалл с гранями 1–2–3–4 ([рис. 10.20, а](#)). Через некоторое время он должен вырасти до размеров 1'–2'–3'–4'. Поскольку диффузионный массоперенос в расплаве не бесконечно велик, то вокруг кристалла непременно возникнет диффузионный слой, обогащенный примесями и компонентами с $k < 1$. Кроме того, из-за конечной величины температуропроводности расплав около растущего кристалла будет прогреваться сильнее, чем в удалении, где будет сохраняться первоначальное переохлаждение.

Однако вследствие ограниченной формы растущего кристалла обогащение примесями и прогрев расплава не будут равномерными. В самом деле, грань кристалла 1–2 переместилась в положение 1'–2', при этом толщина выросшего слоя постоянна только посередине грани на участке 5–6, а на краях участков 5–1' и 6–2' эта толщина уменьшается до нуля у самых вершин 1' и 2'. Если считать, что обогащение примесями и прогрев расплава пропорциональны толщине выросшего слоя в данной точке кристалла, то обе эти характеристики могут быть изображены линией 1'–7–8–2'.

Как видно на [рис. 10.20, а](#), центральная часть рассматриваемой грани 5–6 и ее вершины 1' и 2' оказались в окружении различного по составу и температуре расплава. Средняя часть грани соприкасается с расплавом, в наибольшей степени обогащенном компонентами и примесями с $k < 1$ и в наибольшей степени прогретом выделившейся теплотой кристаллизации. Вершины грани окружены расплавом практически исходного состава и температуры. Рост средин граней должен существенно замедлиться, поскольку температура ликвидуса расплава здесь снизилась из-за обогащения легкоплавкими составляющими, а действительная температура повысилась из-за выделения теплоты кристаллизации, что в результате привело к уменьшению переохлаждения.

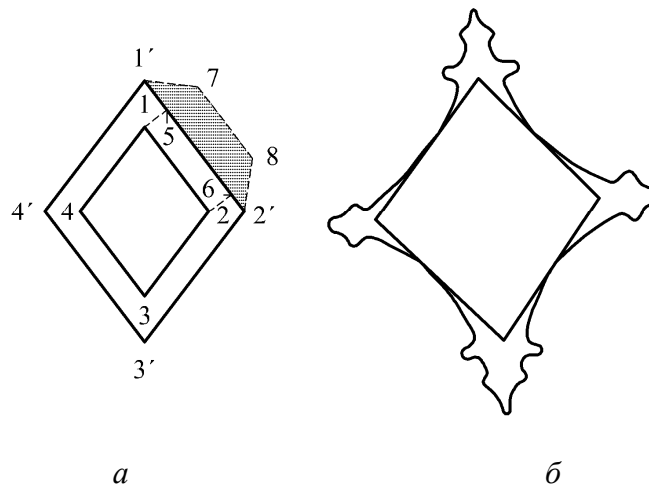


Рис. 10.20. Схема возникновения дендрита из полногранного кристалла

Рост кристалла у вершин будет происходить практически под действием первоначального переохлаждения и без помех со стороны диффузионного слоя, то есть со значительно большей скоростью. Все это приведет к тому, что из вершин начнут разрастаться выступы, будущие стволы дендритов, кристалл будет терять полногранную форму и принимать облик дендрита. Боковые ветви на стволах дендрита начнут появляться тогда, когда ствол удлинится настолько, что выйдет из поля действия диффузионного и прогретого слоя перед гранями, образующими бывшую вершину кристалла, из которой растет ствол (рис. 10.20, б).

Следующая боковая ветвь на стволе сможет образоваться на некотором удалении от предыдущей по тем же причинам. По такому же механизму образуются ветви 2-го порядка, хотя это происходит достаточно редко и длина этих ветвей весьма невелика, поскольку пространство для роста таких ветвей очень мало.

Чем больше скорость охлаждения, тем выше линейная скорость разрастания ветвей дендритов в длину и толщину. Нарастание концентрации легкоплавких компонентов в диффузионном слое и прогрев его определяются приходом, связанным с увеличенной скоростью кристаллизации, и расходом, связанным с постоянными, можно полагать, коэффициентами диффузии и температуропроводности расплава. Следовательно, критические показатели по концентрации и температуре в диффузионном слое возникнут при его меньшей толщине. Поэтому следующая ветвь появится на стволе ближе к предыдущей, чем при более медленном охлаждении, и дендритная ячейка будет также мельче.

Разработанная схема позволяет объяснить отмеченную текстуру в дендритах, в частности, взаимно перпендикулярное (ортогональное) расположение стволов и ветвей дендритов у металлов с кубической структурой. В графцентрированной кубической решетке наиболее плотноупакованной плос-

костью является плоскость $\{111\}$. Если грани исходного кристаллика образованы такими плоскостями (а термодинамика требует этого, поскольку в таком случае обеспечивается минимум поверхностной энергии), то такой кристаллик является октаэдром с шестью вершинами, расположенными попарно в трех направлениях $\langle 100 \rangle$. Стволы и ветви, разрастающиеся по рассмотренной схеме из этих вершин, будут также идти по указанным направлениям. В результате получается ортогональный дендрит. В случае металлов с ОЦК-решетками можно прийти к тем же выводам, но необходимо учесть некоторые кристаллографические особенности этих решеток.

В рассмотренной схеме отсутствуют количественные оценки и расчеты. Кроме того, эта схема не накладывает никаких ограничений на кристаллизующееся вещество, формально она одинаково применима для металлов, солей, минералов, органических веществ. Однако, как было отмечено, имеются большие группы веществ, в частности органических, которые ни при каких условиях не образуют дендриты, а дают ограненные кристаллы.

Важнейшей характеристикой дендритной кристаллизации и образующейся при этом дендритной структуры является величина дендритной ячейки или дендритный параметр d (рис. 10.19). Общей характеристикой дендритной кристаллизации и структуры является обратная связь между размером дендритной ячейки и скоростью охлаждения, которая мало меняется при переходе от сплава к сплаву. Даже при разных основах количественные различия в ходе кривой в общем незначительны. Это объясняется тем, что решающая роль в образовании дендритов принадлежит диффузии в расплаве, а величина коэффициента диффузии во всех жидких металлах находится в достаточно узких пределах: $[(1-7) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}]$. Аналитическое выражение указанной зависимости имеет вид $dv_{\text{охл}}^{-n} = A$, или $\lg d = \lg A - n \lg v_{\text{охл}}$, где $n = 1/3-1/2$.

Обычный размер дендритной ячейки в литых заготовках составляет 20–200 мкм и бывает тем меньше, чем больше была скорость охлаждения при кристаллизации сплава в процессе затвердевания заготовки.

Избранные морфологические разновидности дендритов в сплавах железа (рис. 10.21) выделены из стального слитка путем добавки жидкого свинца во время затвердевания (свинец замещал остаточную жидкость в междендритных областях).

Кристаллизация сплава в двухфазной области происходит в пределах дендритной ячейки, размер которой, как было показано, весьма невелик. Средняя линейная скорость кристаллизации в пределах дендритной ячейки является частным от деления половины ее размера на время кристаллизации τ , которое, в свою очередь, определяется отношением протяженности (линейного размера) двухфазной области к линейной скорости роста твердой фазы в продольном направлении, то есть к задаваемой линейной скорости кристаллизации.

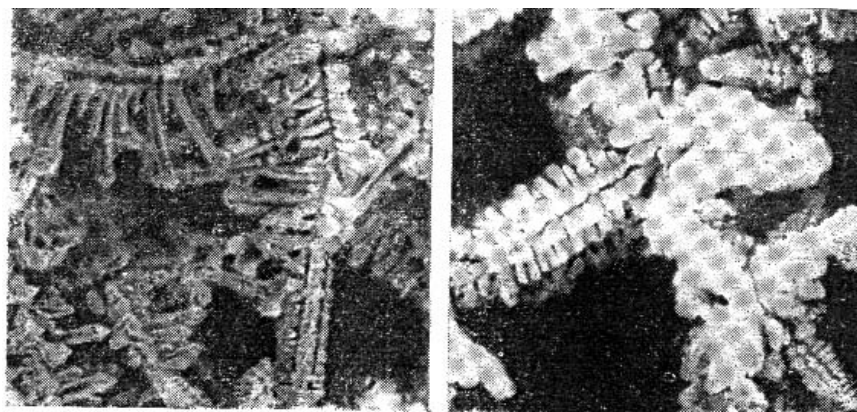


Рис. 10.21. Дендриты железа, полученные в стальном слитке

Пусть, например, проводится направленная кристаллизация сплава с линейной скоростью $v_{\text{л}} = 6 \text{ мм/мин} = 0,01 \text{ см/с}$ при градиенте температуры в двухфазной области $G = 100 \text{ К/см}$. Интервал кристаллизации сплава в данных условиях охлаждения $\delta t = 50 \text{ К}$. В полученном металле дендритные ячейки имеют величину 200 мкм . Скорость охлаждения сплава составляет $v_{\text{охл}} = G \cdot v_{\text{л}} = 1 \text{ К/с}$.

Линейная скорость роста стволов и ветвей дендритов в продольном направлении (на вершинах) равна заданной линейной скорости $v_{\text{прод}} = v_{\text{л}} = 0,01 \text{ см/с}$. Линейная скорость роста кристаллов в пределах дендритной ячейки $v_{\text{л.яч}} = d/2\tau$. Время кристаллизации сплава составит $\tau = P/v_{\text{л}}$, где P – размер двухфазной зоны, в свою очередь определяемый как $P = \delta t/G$. Тогда $v_{\text{л.яч}} = dGv_{\text{л}}/(2\delta t) = 0,0002 \text{ см/с}$. Как видно, в пределах дендритной ячейки средняя линейная скорость роста кристаллов в 50 раз меньше, чем заданная линейная скорость кристаллизации.

Дендритная кристаллизация является типичным случаем неравновесной кристаллизации, при которой происходит ограниченный диффузионный массоперенос в твердой и жидкой фазах и между ними.

Формирование равноосных кристаллов

Среди механизмов формирования разнообразных типов кристаллов в литых металлах наиболее сложным для понимания является образование равноосных кристаллов. Известно несколько теорий для объяснения этого явления.

Согласно теории, предложенной А. Оно и его сотрудниками, кристаллы зарождаются на стенке формы или на охлажденной поверхности расплава и растут с образованием шеек (necked-shape). Затем эти шейкообразные кристаллы отделяются от места зарождения до того, как успеет сформироваться твердая оболочка, и окончательно осаждаются и накапливаются с образованием равноосной структурной зоны.

Зародышеобразование происходит у стенки формы, растущие кристаллы приобретают зернистую форму и затем отделяются от этой стенки ([рис. 10.22](#)).

Образование зернистых кристаллов на стенке формы ([рис. 10.23](#)) возможно в двух случаях:

- когда одна из главных осей кристалла размещается перпендикулярно стенке формы ([рис. 10.23, а](#));
- когда ни одна из главных его осей не расположена перпендикулярно стенке формы ([рис. 10.23, б](#)). Шейка в корневой части кристалла здесь намного уже, а кристалл находится в неустойчивом положении и легче отделяется, чем кристалл в положении, изображенном на [рис. 10.23, а](#).

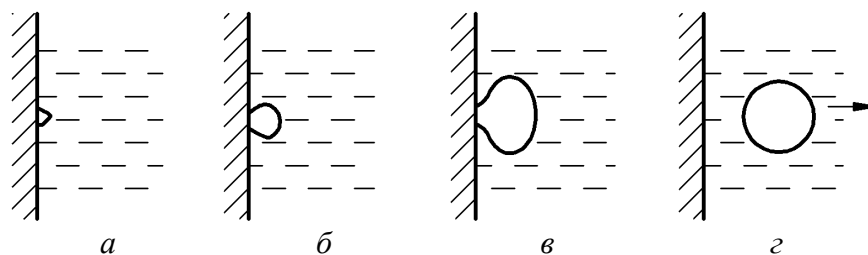


Рис. 10.22. Отделение равноосных кристаллов от стенки формы

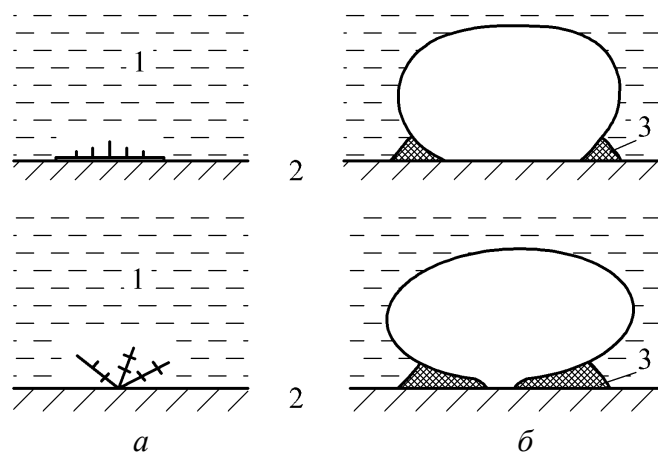


Рис. 10.23. Схема формирования шейкообразных кристаллов на стенке формы: 1 – расплав; 2 – форма; 3 – ликвация растворенного вещества

Следует ожидать размножения отделившихся кристаллов во время осаждения и всплывания их, если температурное поле расплава в форме неоднородно. В высокотемпературной области расплава кристаллы могут частично оплавляться, а в низкотемпературной области – подрастать ([рис. 10.24](#)). При наличии шейкообразных дендритных ветвей у отделившихся кристаллов в высокотемпературной области расплава может иметь место фрагментация ветвей, дающая начало формированию новых независимых кристаллов.

Рассмотрим движение кристаллов во время затвердевания слитка с тремя структурными зонами: равноосной резкоохлажденной, столбчатой и центральной равноосной.

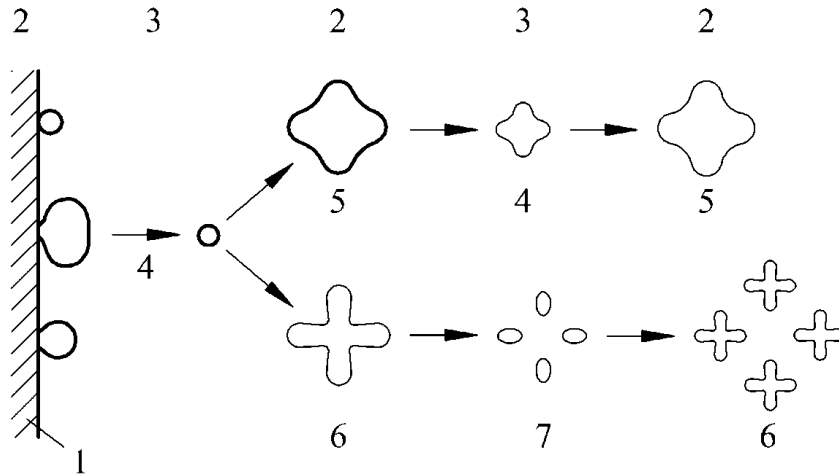


Рис. 10.24. Схема размножения отделившихся от стенки формы кристаллов: 1 – форма; 2 – холодная область; 3 – горячая область; 4 – оплавление; 5 – рост; 6 – дендритный рост; 7 – размножение

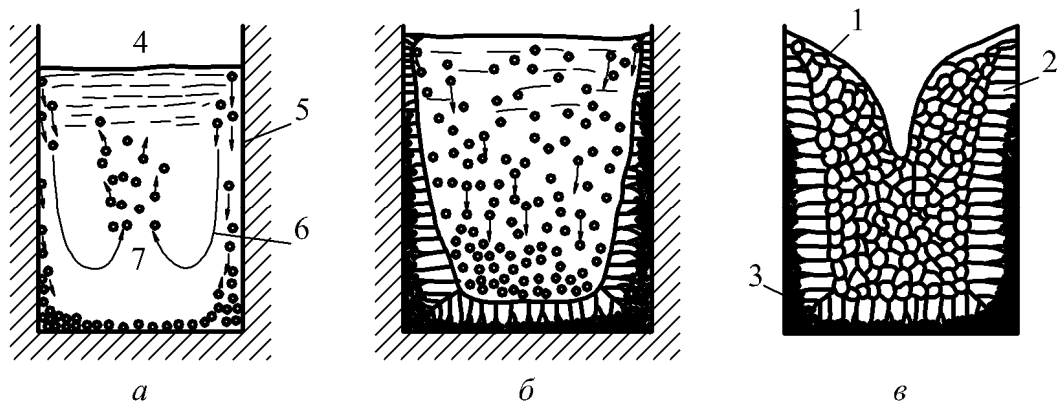


Рис. 10.25. Схема формирования структуры слитка: 1 – равноосная резкоохлажденная зона; 2 – столбчатая зона; 3 – центральная равноосная зона; 4 – кристаллы, отделившиеся от стенки формы; 5 – форма; 6 – конвективный поток; 7 – расплав

При заливке расплава в форму кристаллы отсоединяются наиболее бурно у стыка поверхности расплава со стенкой формы. Кроме того, вибрация, возникающая при заливке, также способствует отсоединению кристаллов. При осаждении оторвавшихся кристаллов вдоль стенки (рис. 10.25, а) часть из них захватывается холодной поверхностью формы и образует равноосную резкоохлажденную зону.

Кристаллы, которые удаляются с холодной поверхности формы, переносятся в ее центр термической конвекцией и начинают всплывать. Часть всплывающих кристаллов полностью расплавляется, некоторые кристаллы уменьшаются вследствие частичного оплавления, а другие фрагментируются (расчлениваются на более мелкие составные части).

По мере уменьшения конвективного перемешивания расплава стремление к отъединению кристаллов от стенок формы уменьшается. После этого начинается рост столбчатых кристаллов, причем как от стенки формы, так и от равноосной резкоохлажденной зоны ([рис. 10.25, б](#)). Рост столбчатых кристаллов продолжается до тех пор, пока они не будут остановлены равноосными кристаллами, которые всплывают в центральной области расплава. В конце концов должен быть получен слиток с макроструктурой, изображенной на [рис. 10.25, в](#).

Эвтектическая кристаллизация сплавов

Рассмотренные выше основные положения теории кристаллизации применимы не только к сплавам твердых растворов, но и к эвтектическим сплавам. Эти основные положения сводятся к следующим: кристаллы зарождаются преимущественно на стенке формы или на охлажденной открытой поверхности расплава; переохлаждение у поверхности раздела жидкой и твердой фаз снижается в результате ликвации примесей; снижение переохлаждения замедляет рост межфазной поверхности; затвердевание осуществляется преимущественно в том локальном месте межфазной поверхности, где снижение переохлаждения расплава является наименьшим.

Несмотря на то что эвтектические структуры вообще рассматриваются как формирующиеся двумя различными твердыми фазами, которые зарождаются почти одновременно и растут в условиях конкуренции, одна из твердых фаз зарождается и растет первой ([табл. 10.1](#)). Вторичная фаза последовательно формируется на поверхностях растущих выступов или ветвей лидирующей фазы ([рис. 10.26](#)). Лидирующими фазами в большинстве эвтектических систем являются фазы с наиболее высокой температурой ликвидуса.

Лидирующая фаза будет зарождаться на стенке формы в том месте, где переохлаждение эвтектической жидкости наиболее велико, то есть там, где прежде всего будет достигнута эвтектическая температура расплава.

Основные фазы в некоторых эвтектических системах

Система	Лидирующая (зародышеобразующая) фаза	Фаза с более высокой температурой ликвидуса
Ag ₃ Sn–Sn	Ag ₃ Sn	Ag ₃ Sn
Sn–Zn	Zn	Zn
Bi–Sn	Bi	Bi
Pb–Sb	Sb	Sb
Cd–Zn	Zn	Zn
Cd–Pb	Cd	Pb
Al–Zn	Al	Al
Al–Sn	Al	Al
Bi–Cd	Bi	Cd
Pb–Sn	Sn	Sn
Fe–C	C	C
Al–Si	Si	Si
Ag–Cu	Cu	Cu
Bi–Pb ₂ Bi	Bi	Bi
Al–Al ₉ Co ₂	Al ₉ Co ₂	Al ₉ Co ₂
Sb–Ag ₃ Sb	Sb	Sb
Sn–Ti	Sn	Sn

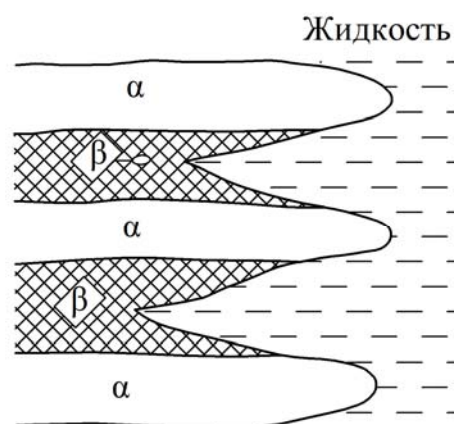


Рис. 10.26. Схема роста эвтектики

Затем у корня кристаллов этой фазы будет зарождаться вторая фаза, именно там, где содержание вторичной фазовой составляющей является наибольшим (рис. 10.27). Как лидирующая фаза, так и вторичная будут вращаться в остающийся объем расплава, формируя эвтектическую структуру. Если первичные кристаллы лидирующей фазы, которые были ранее отделены от стенки формы, находятся в области расплава перед растущими столбчатыми эвтектическими зернами, то они могут расти с образованием независимых эвтектических зерен при достижении расплавом у поверхности первичных кристаллов эвтектической температуры.

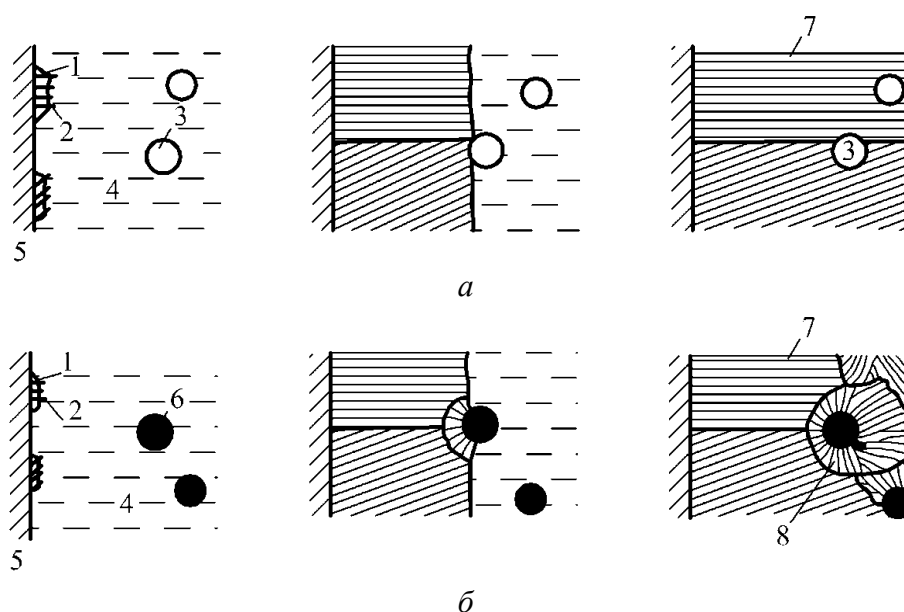


Рис. 10.27. Схема формирования эвтектических зерен на стенке формы и равноосные эвтектические зерна: *а* – эвтектический рост сплава без ведущей фазы в виде первичного кристалла; *б* – эвтектический рост сплава с ведущей фазой в виде первичного кристалла: 1 – вторичная (ведомая) фаза; 2 – ведущая фаза; 3 – первичный кристалл; 4 – расплав; 5 – форма; 6 – первичный кристалл ведущей фазы; 7 – столбчатое эвтектическое зерно; 8 – равноосное эвтектическое зерно

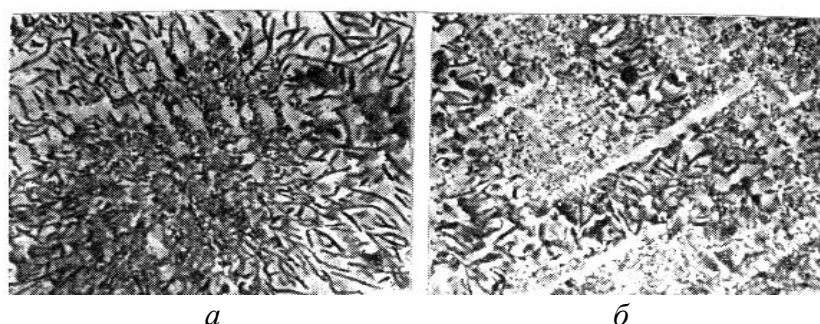


Рис. 10.28. Типичные аустенитно-графитные эвтектические зерна (*а*) или колонии (*б*) в серых чугунах (светлые площади показывают аустенитные дендриты – аустенит трансформировался в феррит)

На [рис. 10.28](#) показаны микроструктуры типичных аустенитно-графитных эвтектических колоний в сером чугуне. В колониях расположены отдельные дендритные ветви первичного аустенита. Чтобы понять особенности образования этого типа структуры, понаблюдаем за открытой поверхностью чугуна расплава во время затвердевания. Заметно поверхностное движение расплава от потока, восходящего вдоль стенки формы и вызванного всплыванием графита.

Это обстоятельство подтверждает, что ведущая фаза аустенитно-графитовой эвтектики, а именно графит, зарождается на стенке формы и что аустенитно-графитные эвтектические зерна легко отделяются от этой стенки. Отделившиеся аустенитно-графитные эвтектические зерна, вероятно, захватывают первичные кристаллы аустенита.

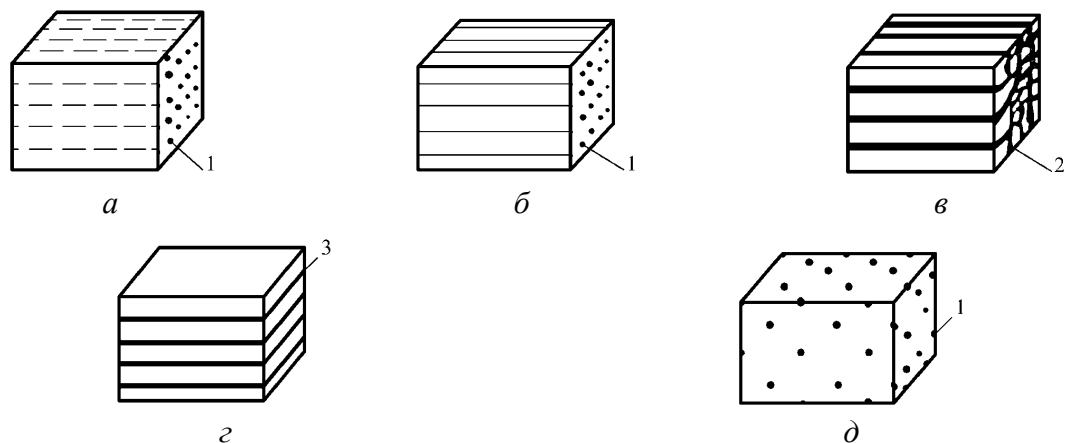


Рис. 10.29. Схема роста эвтектических структур: стержнеобразной (а, б), пластинчатой (в, г) и глобулярной (д): 1 — глобулярная форма; 2 — игольчатая; 3 — пластинчатая

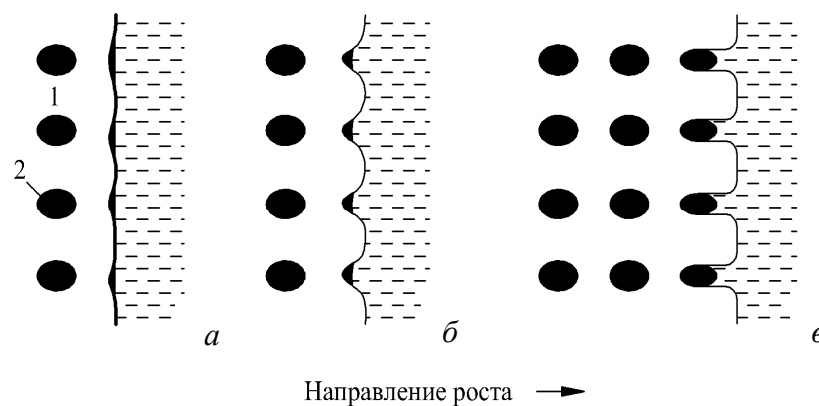


Рис. 10.30. Схема формирования зернистой эвтектической структуры: а-в — стадии формирования; 1 — ведущая фаза; 2 — вторичная фаза; 3 — жидкость; 4 — ликвация растворенного вещества

Размер аустенитно-графитных эвтектических колоний увеличивается по мере увеличения температуры заливки, поскольку отделение эвтектических зерен со стенки литейной формы является основной причиной формирования независимых эвтектических колоний так же, как и при формировании равноосных кристаллов в литых металлах вообще. Следовательно, изменением размера независимых эвтектических колоний можно управлять так же, как и изменением размера равноосных кристаллов в литых металлах вообще, например, посредством зерноизмельчающего модифицирования. Вибрирование и перемешивание расплава также эффективно для уменьшения размера независимых эвтектических колоний.

Механизм формирования стержневой и пластинчатой эвтектических структур (рис. 10.29, а-г) подобен механизму формирования ячеистых и ден-

дритных структур. Возникает предположение, что эвтектическая структура, состоящая полностью из глобулярных кристаллов, внедренных в непрерывную матрицу ([рис. 10.29, д](#)), формируется особо.

Но на самом деле глобулярные эвтектики формируются так же, как и ячеистые структуры сплавов твердых растворов. Ликвация примесей препятствует равномерному росту ведущей фазы, так что небольшие ликвационные зоны врастают в ведущую фазу, образуя глобулярную эвтектическую структуру ([рис. 10.30](#)).

Регулирование кристаллизационных процессов

Основная задача литейщиков – получить отливку с заданным размерами и формой макрозерна, а также с определенной микроструктурой.

Существует множество технологических приемов, позволяющих управлять структурой отливки.

Рассмотрим наиболее эффективные способы.

Увеличение скорости охлаждения отливки влечет за собой увеличение скорости затвердевания $v_{\text{затв}}$ и скорости кристаллизации отдельных структурных составляющих. Первичные дендриты становятся короче, их оси тоньше, измельчается эвтектика и другие составляющие. На [рис. 10.31](#) показана зависимость размеров макрозерна 1 , междоусного расстояния дендритов 2 (микрозерна) и межпластинчатого расстояния в эвтектике 3 от скорости затвердевания.

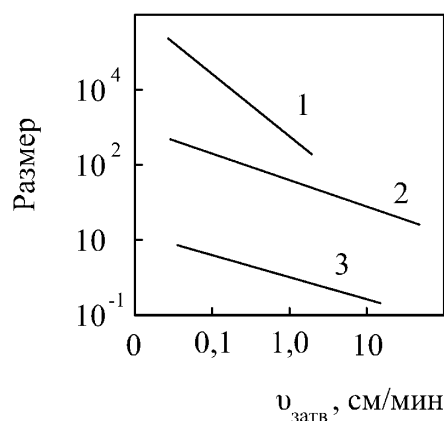


Рис. 10.31. Зависимость размера макрозерна (1), междоусного расстояния дендритов (2) в стали и межпластинчатого расстояния в эвтектике $\text{Al} + \text{CuAl}_2$ (3) от скорости затвердевания сплава $v_{\text{затв}}$

Из [рис. 10.31](#) следует, что с увеличением скорости охлаждения происходит измельчение всех структурных составляющих сплава.

Направленное затвердевание и кристаллизация создают в структуре сплава четкую ориентировку по оси теплоотвода. Предельно оптимальным случаем является создание монокристаллического состояния, когда структура всей отливки представляет собой зерно (монодендрит или ячеистый коробчатый дендрит).

При направленной кристаллизации эвтектических сплавов эвтектический пакет растет только в продольном направлении за счет удлинения пла-

стинок и возникает волокнистый материал (литой композиционный материал). Волокна интерметаллидной фазы формируют твердый раствор и обеспечивают высокую жаропрочность сплава.

Модифицирование сплавов способствует формированию мелкозернистой структуры и зависит от типов модификаторов и технологии их применения.

Рассмотрим воздействие модификаторов на отдельные структурные составляющие сплава.

1. В сплавах – твердых растворах (рис. 10.32, структура 1) происходит измельчение первичного зерна 2. Если в сплаве 1 происходит фазовая перекристаллизация 3, то измельчается также и вторичное зерно 4. Такая зависимость характерна для углеродистых сталей с ферритно-перлитной структурой.

2. В сплавах с первичными выделениями и эвтектикой 5 происходит измельчение обеих структурных составляющих 6; вместо крупнопластинчатой эвтектики 7 образуется тонкопластинчатая с очень короткими пластинками 8. Крупные отдельные структурные составляющие 9 могут сильно измельчаться 10 либо коагулировать 11 и сфероидизироваться 12.

Такие структуры характерны для структуры серого и высокопрочного чугуна.

В результате модифицирования улучшаются механические свойства, уменьшается загрязненность газами, возрастает плотность отливки.

Необходимо подчеркнуть три закономерности:

1. За счет измельчения грубых составляющих повышается пластинчатость малопластинчатых сплавов.

2. Эффект модифицирования усиливается при увеличении скорости охлаждения отливки.

3. Модифицирование приводит к выравниванию свойств сплава по сечению отливки и поэтому особенно эффективно для крупногабаритных отливок. Например, в сплаве АЛ2 при увеличении диаметра отливки с 15 до 60 мм пластинчатость δ уменьшается с 5,5 до 1,5 %, а σ_b – с 135 до 110 МПа. В модифицированном АЛ2 это снижение бывает значительно меньше (δ – с 15 до 7,5 %; σ_b – с 180 до 160 МПа), причем абсолютные значения свойств бывает существенно выше.

Механические свойства чугуна зависят от структуры металлической основы и от формы, размеров, количества и распределения включений графита. В обычном сером чугуне графит кристаллизуется в форме пластинок. Они, с одной стороны, снижают эффективную площадь сечения металлической основы. С другой стороны, в углах пластин концентрируются напряжения. Поэтому чугун с пластинчатым графитом обладает невысокими прочностными и особенно пластическими характеристиками.

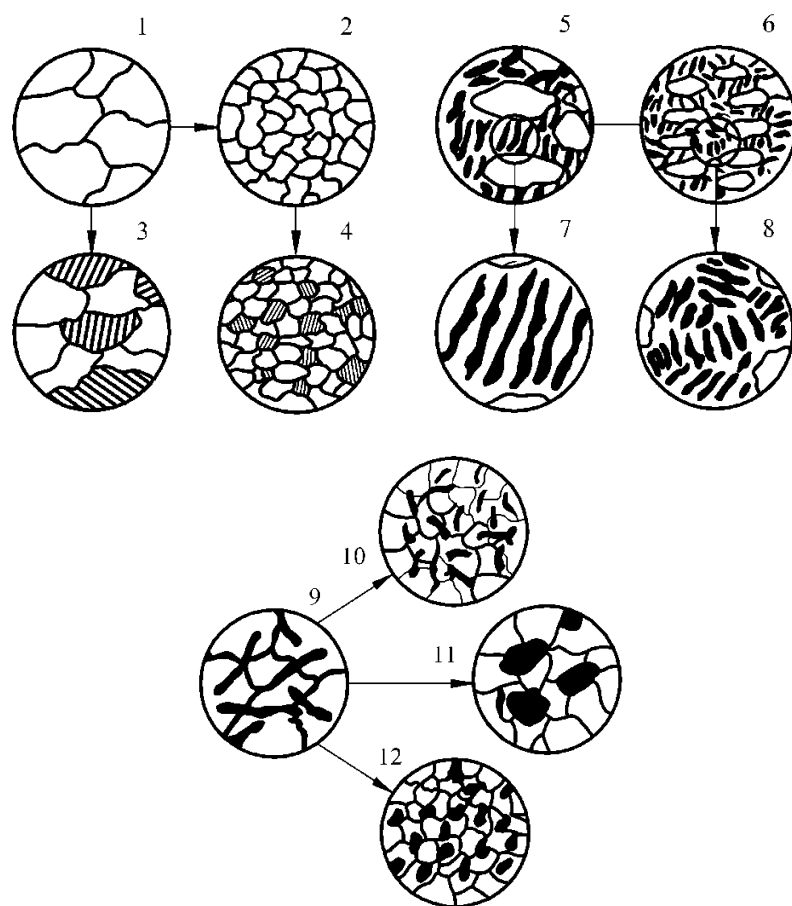


Рис. 10.32. Влияние модификаторов на структурные составляющие сплавов

Если в процессе кристаллизации чугуна графит выделяется в виде глобулей (шариков), то механические свойства такого чугуна приближаются к механическим свойствам стали. Временное сопротивление σ_b при растяжении у чугуна с шаровидным графитом выше, чем у чугуна с пластинчатым графитом в 2–4 раза. Чугуны с шаровидным графитом обладают значительной пластичностью, тогда как обычный серый чугун разрушается хрупко.

Существует несколько точек зрения на механизм образования шаровидного графита в чугуне. Например, согласно Н.Г. Гиршовичу, характер выделения графита в самостоятельную фазу при кристаллизации чугуна определяется соотношением скоростей кристаллизации и диффузии. Если диффузия атомов углерода обеспечивает максимально возможную скорость роста кристалла, то каждая его грань растет со скоростью, определяемой строением кристаллической решетки. При этом наиболее развитой оказывается грань, обладающая наименьшим значением межфазной энергии на границе с жидким расплавом. Для графита, имеющего гексагональную слоистую решетку, характерной будет пластинчатая форма кристаллов.

Такие условия создаются при медленном отводе тепла (при малом переохлаждении ΔT_1 , [рис. 10.33](#)).

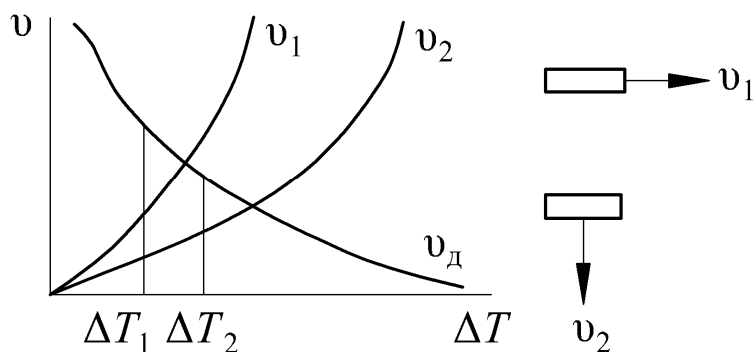


Рис. 10.33. Влияние переохлаждения ΔT на развитие процесса графитизации: v – скорость процесса: (v_1 – скорость роста базисной грани, v_2 – то же торцевой грани, v_d – скорость диффузии)

При увеличении скорости теплоотвода (при значительном переохлаждении ΔT_2 , [рис. 10.33](#)) диффузия начинает тормозить приток атомов углерода и становится лимитирующим процессом роста базисной грани.

Если приток атомов с разных сторон к растущему кристаллу окажется равномерным, то форма графита будет близка к шаровидной.

При большой скорости охлаждения отливки и при малом содержании углерода и кремния в чугуна скорость диффузии атомов углерода уменьшается настолько, что выделение графита в самостоятельную фазу затруднено. Углерод в этом случае выделяется в форме цементита и образуется белый чугун.

Следовательно, для получения шаровидного графита необходимо следующее: уменьшение скорости диффузии v_d по сравнению со скоростью роста базисной грани v_1 , то есть $v_d/v_1 < 1$; равномерный со всех сторон поток атомов углерода к растущему кристаллу графита.

Магний и церий, по-видимому, образуют адсорбционные пленки на зародышах графита, резко понижая при этом отношение v_d/v_1 . Известно, что обработка жидкого чугуна магнием и церием способствует образованию шаровидной формы графита при затвердевании чугуна.

Однако следует иметь в виду, что не все стороны влияния поверхностно-активных элементов на сфероидизацию графита изучены в полной мере. Например, известно, что такие поверхностно-активные примеси, как сера и кислород, препятствуют образованию шаровидного графита при первичной кристаллизации чугуна.

При выборе модификаторов с целью получения шаровидного графита в отливках следует обеспечить выполнение следующих требований: модификаторы должны достаточно глубоко очищать жидкий чугун от серы и от кислорода; модификаторы должны обладать поверхностной активностью, обеспечивающей за счет образования адсорбционных пленок ограничение потока углерода, достаточное для роста графита в диффузионном режиме.

Роль магния и церия как сфероидизаторов графита в чугунах общеизвестна. Хорошо известна также рафинирующая способность этих элементов, обеспечивающих чистоту чугуна по сере и по кислороду.

Однако использование металлического магния при обработке жидкого чугуна на шаровидный графит сопровождается значительным испарением. Можно получать модифицированный чугун, обрабатывая его лигатурой никель–магний, содержащей 10–12 % магния. Эта лигатура тонет в жидком чугуне, при этом магний испаряется в меньшей степени.

Применение церия в чистом виде ограничивается высокой стоимостью этого металла. Можно вводить его в жидкий чугун в составе лигатуры никель–мишметалл, содержащей 40 % мишметалла. Мишметалл – это сплав церия (51 %), лантана (20,5 %), железа (5,6 %) с рядом других редкоземельных элементов. Ввиду того, что введение в чугун магния и церия способствует отбеливанию, после модифицирования жидкий расплав необходимо обработать дополнительно ферросилицием марки ФС75 в количестве 0,3–0,8 % от веса жидкого металла.

Вибрация расплавов позволяет измельчать структуру отливок за счет того, что колебания разрушают покровные оксидные пленки на расплаве у стенок формы, в результате, скорость охлаждения увеличивается, то есть облегчается образование кристаллов и измельчается структура наружного слоя отливки. Кроме того, колебания облегчают отделение кристаллов от стенки формы в начальный период затвердевания и осаждаются, формируя равноосную зону. О том, что при вибрации не весь расплав, а только поверхностный слой приходит в движение, может свидетельствовать простой опыт.

Если в стакан с водой ввести несколько капель чернил, то при вибрации они распределятся по поверхности, образуя воронку, то же наблюдается при вибрации расплава ([рис. 10.34](#)).

Наиболее эффективна вибрация в начальный период затвердевания ([рис. 10.35](#)). Макроструктура слитка из алюминия чистотой 99,8 %, затвердевающего без вибрации ([рис. 10.35, а](#)), состоит из столбчатых кристаллов.

При вибрировании расплава в течение всего периода затвердевания появляется зона равноосных кристаллов ([рис. 10.35, б](#)). Если вибрацию осуществляют в начале до тех пор, пока не образуется твердая корочка 5 мм, то также появляются равноосные кристаллы ([рис. 10.35, в](#)). Но если, наоборот, в покое дать сначала образоваться корочке, а затем вибрировать, то структура будет такой же ([рис. 10.35, г](#)), как при кристаллизации вообще без вибрации ([рис. 10.35, а](#)).

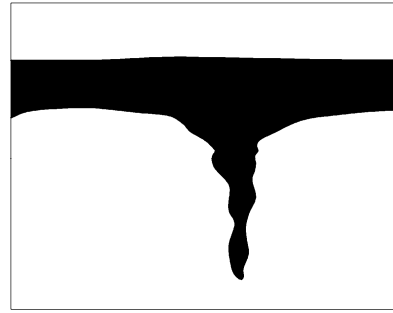


Рис. 10.34. Вибрация расплава

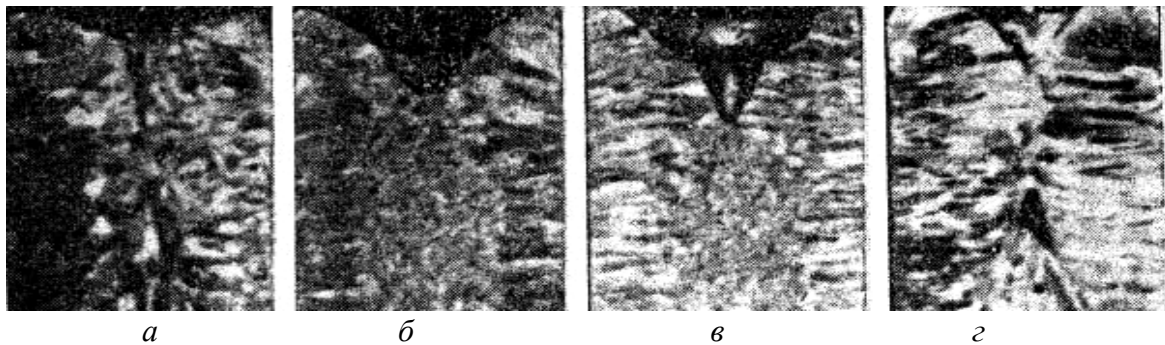


Рис. 10.35. Виды вибрации: *а* – затвердевание без вибрации; *б* – затвердевание с вибрацией; *в* – вибрация в начальный момент затвердевания; *г* – вибрация только в конечный период затвердевания

То есть наложение вибраций наиболее эффективно в начальный период, причем вибрация должна осуществляться до тех пор, пока температура не снизится до определенного уровня, при котором отделившиеся кристаллы могут сохраняться, то есть не расплавляться полностью.

Перемешивание расплава в форме вызывает бурное колебание поверхности расплава, что способствует отделению неустойчивых кристаллов в зоне контакта расплава со стенками формы и измельчению зерна.

Если перемешивающая рамка с прутом вызывает колебания поверхности, то образуется *U*-образная зона равноосных кристаллов ([рис. 10.36, а](#)), если пруток покрыть кожухом сверху, то равноосные кристаллы не появляются ([рис. 10.36, б](#)). Как видим, именно вибрация поверхности расплава способствует образованию равноосных кристаллов, которые образуются при перемешивании расплава в форме.

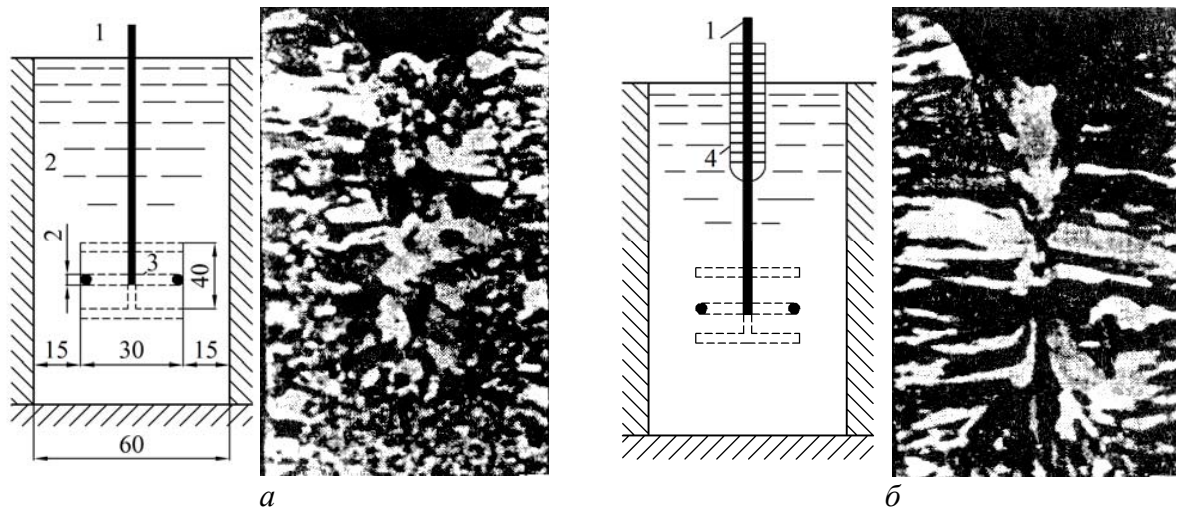


Рис. 10.36. Макроструктуры слитков алюминия чистотой 99,7 %, которые во время затвердевания перемешивали без применения направляющей трубки (а) и с ее использованием (б): 1 – перемешивающий пруток; 2 – жидкость; 3 – перемешивающая рамка; 4 – направляющая трубка

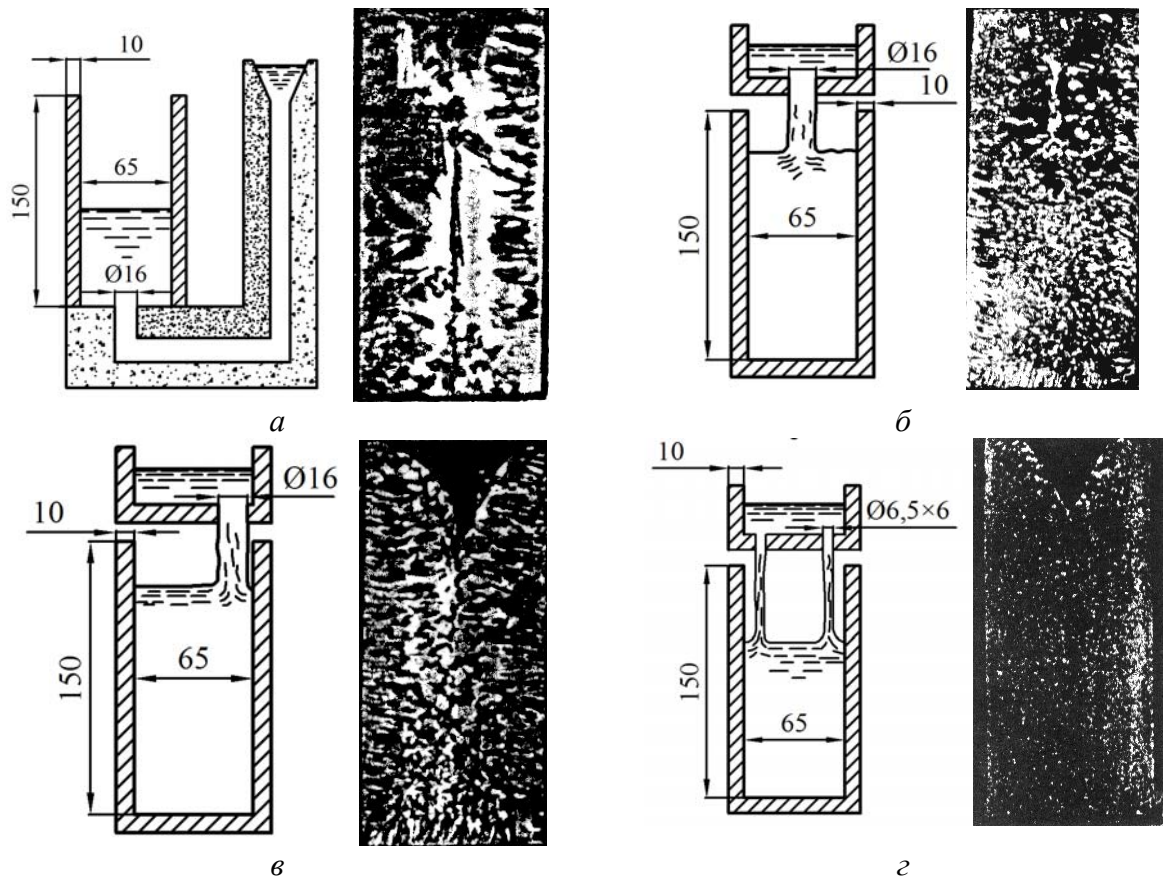


Рис. 10.37. Способы заливки: а – нижний подвод металла (столбчатые кристаллы); б – верхний подвод по центру (больше равноосных кристаллов); в – верхний подвод близко к стенке формы (равноосных кристаллов больше, зерна измельчаются); з – верхний подвод несколькими струями (однородная мелкозернистая структура)

Способ заливки тоже может влиять на структуру отливки. Эффекта вибрации поверхности расплава можно добиться выбором способа заливки (рис. 10.37).

При заливке металла с нижним подводом образуются в основном столбчатые кристаллы: при верхнем подводе по центру равноосных кристаллов бывает намного больше; при верхнем подводе близко к стенке формы площадь равноосных кристаллов значительно увеличивается, зерна измельчаются; при верхнем подводе несколькими струями наблюдается сильное волновое движение поверхности расплава (структура однородная мелкозернистая).

Из примеров видно, что применение разливочного стакана, создающего турбулентное движение расплава вблизи стенки формы способствует отделению кристаллов от стенок формы и измельченного зерна.

Ультразвуковая обработка (УЗО) заключается в воздействии на расплав механическими колебаниями с частотой порядка 10^3 – 10^7 Гц. При УЗО возникает кавитация по всему объему, которая приводит к дроблению первичных зерен, более легкому отделению зарождающихся на стыках формы кристаллов, равномерному распределению примесей и твердых частиц. Дробятся и измельчаются первичные выделения металллов в сплавах или графита в чугунах, изменяется строение и дисперсность эвтектики.

Наиболее эффективным является использование УЗО с модифицированием. Например, УЗО алюминия, модифицированного 0,25 % титана, приводит к повышению σ_v на 0,25 % и δ почти вдвое. Кроме того, УЗО способствует лучшему выделению газов из расплава и предотвращает неоднородность по составу и свойствам.

Обработка электрическими и магнитными полями (ЭМО) в ряде случаев дает такой же эффект, как и УЗО.

Из перечисленных способов механического воздействия наиболее простыми являются вибрация и перемешивание, а УЗО и ЭМО требуют применения в технологическом процессе дорогостоящего оборудования и усложнения технологического процесса, поэтому УЗО и ЭМО используются в исключительных случаях.

При *суспензионном литье* в заливаемый в форму сплав через специальный канал вводится металлический порошок размером частиц 0,1 мм в количестве 3–10 %. Он состоит из раскислителей, легирующих добавок или промежуточного сплава на той же основе. Порошок дает гетерогенные центры кристаллизации по всему объему и ускоряет охлаждение отливки.

Термовременная обработка сплава перед заливкой позволяет регулировать кристаллизационные процессы. При перегреве выше температуры ликвидуса происходит дезактивация примесей, уменьшение количества и размеров кластеров. Однако установлено, что при значительных перегревах сплав приобретает склонность к мелкокристаллическому строению в результате зарождения в процессе охлаждения мелких кластеров и твердых включений равномерно по всему объему расплава.

В заключение обобщим условия формирования той или иной структуры в отливке.

1. Для формирования полностью мелкозернистой равноосной структуры необходимо обеспечить следующие:

- присутствие активных примесей, кластеров;
- свободное отделение зарождающихся у поверхности формы кристаллов;
- частичное сплавление отделившихся глобулярных кристаллов и дендритных сегментов.

Эти условия обеспечивают такие технологические факторы, как переохладение сплава перед заливкой, вибрацию поверхностных слоев расплава у стенок формы, подвод металла или обогрев (экзотермические смеси) тех частей отливки, которые затвердевают в последнюю очередь (при этом лучше и дольше отделяются с поверхности кристаллы), или применение холодильников для быстрого затвердевания других частей отливки.

2. Для формирования столбчатой структуры, например, для магнитных материалов, необходимо создать следующие условия:

- формирование твердой корочки у стенок формы;
- минимальное количество активных примесей, кластеров;
- полное расплавление отделившихся кристаллов.

Эти условия обеспечивают такие технологические факторы, как максимальный перегрев, быстрое охлаждение в начальный момент, создание направленной кристаллизации (интенсификация отвода тепла в том месте, откуда должна начаться кристаллизация, например, применение холодильников – снизу и обогрев других частей отливки – сверху с помощью экзотермических смесей). При направленной кристаллизации необходимо учитывать плотность зарождающегося кристалла и остального расплава, то есть склонность кристаллов к всплыванию (тогда направленное затвердевание происходит сверху) или осаждению (в этом случае направленное затвердевание идет снизу, следовательно, создается препятствие их движению).

Перечисленные способы обработки расплавов способствуют интенсификации процессов диффузии и выравниванию химического состава сплава, то есть ликвации, относящейся к неисправимым дефектам отливок.

Моделирование литейных процессов

Большинство прикладных задач моделирования литейных процессов (ЛП) не имеет строгого аналитического решения. Наиболее универсальным методом расчетов сложных литейных процессов является численное моделирование. Аналитические же решения задач теории литейных процессов используют как составные части численных моделей.

Одним из основных вопросов моделирования ЛП является решение задачи охлаждения и затвердевания отливки произвольной конфигурации. Численные методы позволяют решить эту задачу на основе исходного (то есть без упрощений, характерных для аналитических решений) дифференциального уравне-

ния нестационарной теплопроводности с соответствующими граничными условиями.

Наиболее современным и часто применимым для решения таких дифференциальных уравнений моделей физических процессов является метод конечных элементов (МКЭ). Для тепловой задачи (затвердевание), задачи фильтрационного течения (пористость), деформационных процессов (трещины) МКЭ – более эффективен, чем метод конечных разностей (МКР), поэтому в настоящее время его применяют чаще, но при моделировании мелких или динамических сеток использование МКР может быть выгоднее.

Моделирование процесса кристаллизации позволяет определить критические температуры для сплава, а также зависимость состава и количества фаз, выделяющихся из жидкости при кристаллизации в зависимости от положения сплава на диаграмме состояния относительно критических точек. Другой важнейший результат – определение теплоты кристаллизации.

Известен пакет «Heatstar», позволяющий моделировать сложные литейные процессы затвердевания и проверять замыслы технолога перед воплощением их в металле. Он является реальной программой, с помощью которой можно моделировать затвердевание и литейную усадку.

Разработана методика моделирования процесса затвердевания отливки сложной геометрии, которую использовали для исследования затвердевания отливок картера и ступицы, изготовленных на Минском автозаводе. При моделировании геометрии отливки методом 3D-конструирования – «сборки» модели из набора заранее определенных базовых геометрических элементов (примитивов) разработали файловый формат, включающий секции описания геометрических параметров примитивов и параметров группировки примитивов. На основе полученной геометрической модели создали конечно-разностную расчетную модель системы отливка–стержень–форма, по которой рассчитывали температуру в каждой точке рассматриваемой системы в различные моменты времени.

Анализ процессов охлаждения и затвердевания проводили на основе уравнений теплопроводности Фурье и Фурье–Киргофа, учитывающих действие внутренних источников теплоты. Начальные условия для решения математической модели задавали при граничных условиях равенства тепловых потоков на фронте начала и конца кристаллизации в двухфазной зоне, а также на границе отливка–форма.

В качестве исходных данных для расчета использовали химический состав сплава, состав формовочной и стержневой смеси, массу отливки, стержня, геометрические параметры опоки, отливки, стержня, температуру заливки. В результате определили время заливки, скорость потока расплава при заполнении нижней и верхней частей отливки, площадь сечений питателей, потери температуры потока расплава при заполнении форм, время отвода те-

плоты перегрева и затвердевания различных частей отливки, литниково-питающей системы и др.

В настоящее время отмечается успешное использование единого программного комплекса ПОЛИГОН-FlowVision-Femар, установленного на многих предприятиях, в том числе на АО «КАМАЗ» (г. Набережные Челны), АО «АВТОВАЗ» (г.Тольятти), АО «УАЗ» (г.Ульяновск), НПО «САТУРН» (г. Рыбинск), АО «Красный двигатель» (г. Новороссийск), АО «Завод турбинных лопаток» (Санкт-Петербург), АО «Русские самоцветы» (Санкт-Петербург), а также в ряде Университетов – Тульском ГТУ, Санкт-Петербургском Институте машиностроения, Московском ГТУ им. Баумана и др.

При этом использовалась следующая цепочка решения технологических задач. Геометрическая модель создается или импортируется из систем САПР в FEMAP, который осуществляет генерацию конечно-элементной сетки. Созданная в FEMAP сетка импортируется в ПОЛИГОН, где осуществляется расчет термодинамических процессов в отливке. Расчет гидродинамических процессов, возникающих при заливке жидкого металла в форму, моделируются системой FlowVision ([рис. 10.38](#), [рис. 10.39](#), [рис. 10.40](#)).

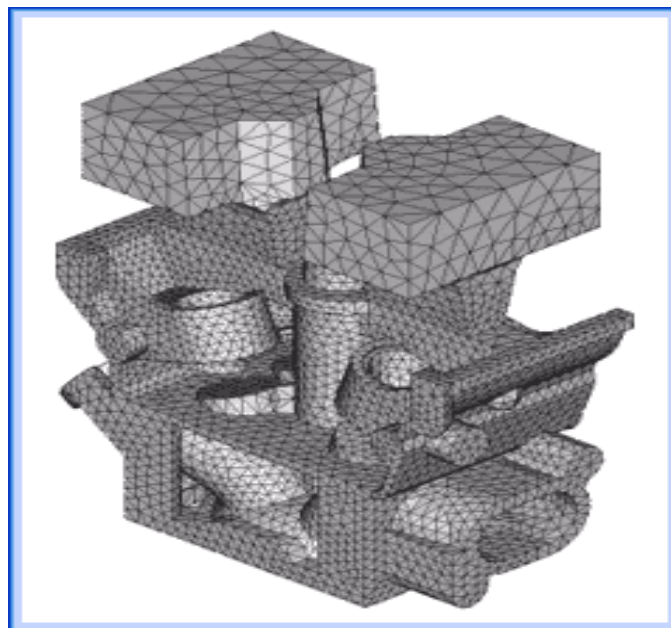


Рис. 10.38. Конечно-элементная сетка, отливки, выполненная генератором FEMAP

Предлагаемое комплексное решение для технолога-литейщика позволяет провести отработку наиболее важных технологических параметров литейных процессов не на реальной отливке, а на ее модели.

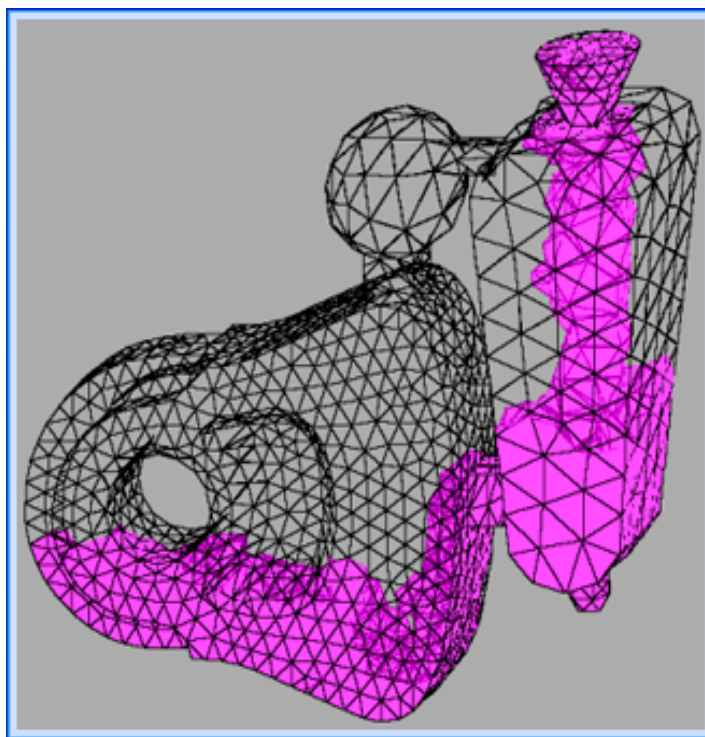


Рис. 10.39. Расчет процесса заливки металла в форму (FlowVision)

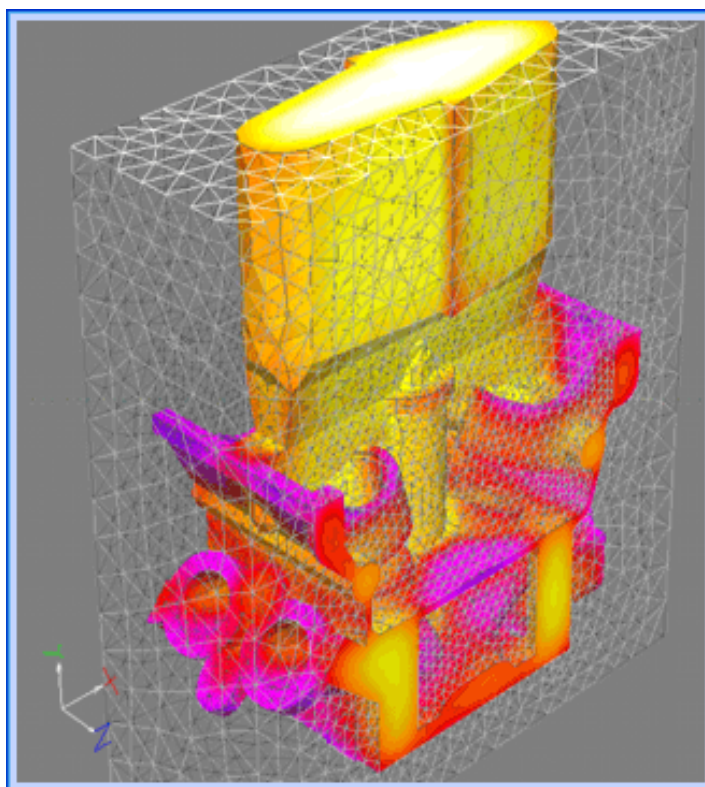


Рис. 10.40. Расчет содержания жидкой фазы и пористости отливки при затвердевании металла (ПОЛИГОН)

Модель позволяет рассчитать процессы затвердевания, образования усадочных раковин и макропористости, микропористости, заполнение формы, развитие деформаций для прогноза кристаллизационных трещин, формирования и расчет любых «критериев качества» для прогноза структуры, ликваций, механических свойств отливки. Комплекс программ снижает материальные затраты и время на проектирование и доводку литейной технологии, увеличивает производительность и качество труда технолога-литейщика ([рис. 10.38](#), [рис. 10.39](#), [рис. 10.40](#)).

Контрольные задания

1. Приведите типы кристаллических структур в отливках.
2. Расскажите о механизме строения двухфазной области затвердевания.
3. Расскажите о механизме влияния основных факторов на ширину двухфазной зоны.
4. Расскажите о принципах формирования равноосных кристаллов.
5. Дайте определение эвтектической кристаллизации сплавов.
6. Расскажите о принципе регулирования кристаллизационных процессов.
7. Дайте определение дендритной кристаллизации сплавов.
8. Расскажите о принципах кристаллизации сплавов, образующих твердый раствор.
8. Расскажите о механизме формирования различных типов кристаллов.
9. Приведите технологические приемы позволяющие управлять структурой отливки (вибрация, ультразвуковая обработка, перемешивание).

Лекция 11

Ликвационные процессы при затвердевании отливок

План лекции

1. Неравновесная кристаллизация и развитие ликвации.
2. Типы ликвации.

Ликвацией называется неоднородность химического состава сплава, возникающая в результате отклонения условий кристаллизации от равновесных.

Сплав как многофазная система кристаллизуется в интервале температур: чем шире интервал кристаллизации, тем больше кристаллизация откло-

няется от равновесных условий. На диаграммах состояния сплава не учтено влияние температурного и концентрационного градиентов, возникающих при реальных условиях кристаллизации отливок.

Неравновесная кристаллизация и развитие ликвации

При затвердевании в сплавах устанавливается определенное соотношение компонентов в твердой и жидкой фазах, что зависит от положения коноды m в двухфазной области диаграммы состояния (рис. 11.1).

С понижением температуры C_T (по солидусу) и C_J (по ликвидусу) изменяются путем диффузионных процессов между фазами и в самих фазах.

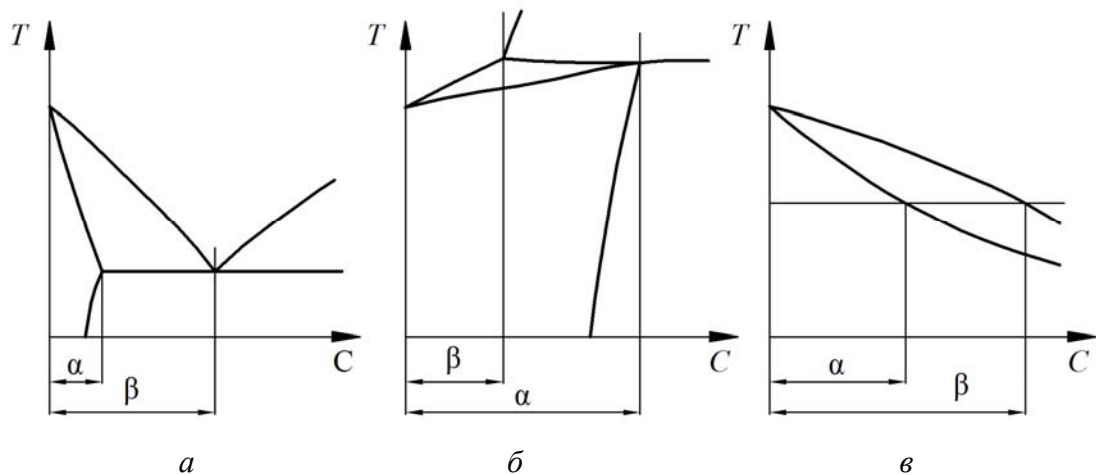


Рис. 11.1. Схема к определению коэффициента распределения:
 а – эвтектика; б – перитектика; в – непрерывный раствор

При промышленных скоростях затвердевания отливок диффузия не успевает пройти в полной мере и поэтому не достигается состояние фазового равновесия. Такая кристаллизация называется неравновесной, она является физико-химической основой процесса ликвации.

Все виды ликвации определяются тем, насколько различие концентраций компонентов $\Delta C = C_J - C_T$ сохранится в твердом состоянии и как будут распределены области неоднородности химического состава по объему отливки.

Наличие концентраций компонентов в твердой и жидкой фазах оценивается коэффициентом распределения

$$K_p = \frac{C_T}{C_J}.$$

Можно для диаграммы вывести

$$K_p = \frac{C_p}{C_o} \text{ и } K_p = \frac{C_p}{C_{n_1}},$$

где C_p – предельная растворимость добавки в основе сплава в твердом состоянии; $C_э$, C_{n1} – концентрации сплавов, соответствующие эвтектической и перитектической точкам.

Коэффициент распределения является характеристикой сплава, определяющей его ликвационные свойства.

Различают следующие виды ликвации:

внутрикристаллическую (дендритную) – представляющую собой неоднородность химического состава в пределах микрозерна, выросшего из одного центра;

зональную – неоднородность химического состава в макрообъемах по сечению отливки;

гравитационную (по плотности) – расслоение фаз сплава в жидком или жидкотвердом состоянии под влиянием сил тяготения.

Количественно ликвацию оценивают степенью ликвации, которая подсчитывается разными способами.

Зональную ликвацию в локальном объеме определяют для каждого ликвирующего элемента по соотношению

$$\Delta C_{\text{л}} = \frac{C_{\text{лом}}}{C_0},$$

где $C_{\text{лок}}$ – концентрация элемента в точке определения; C_0 – средняя концентрация этого же элемента в сплаве.

Внутрикристаллическую ликвацию удобнее оценивать по разности конечной C_k и начальной C_n концентрации каждого компонента в пределах микрозерна:

$$\Delta C_{\text{л}} = \frac{C_k - C_n}{C_0}.$$

Изучают ликвацию, в основном, методами рентгеноспектрального анализа, позволяющего определить концентрацию компонентов в микрообъемах порядка $0,1 \text{ мкм}^3$.

Неравновесную кристаллизацию можно проанализировать по диаграмме состояния ([рис. 11.2](#)). В период затвердевания протекают три диффузионных процесса:

- разделительная диффузия (на границе раздела фаз);
- диффузия в жидкой фазе (выравнивание концентрации между обогащенным слоем у фронта кристаллизации и отдаленными слоями в жидкой фазе);
- диффузия в твердой фазе (выравнивание концентрации в твердой фазе).

Для промышленных сплавов разделительная диффузия протекает почти беспрепятственно, диффузия в жидкой фазе тормозится незначительно, а в твердой – тормозится сильно (вплоть до $D_T = 0$).

Рассмотрим неравновесную кристаллизацию твердого раствора концентрации C_0 (рис. 11.2, а).

При t_1 начинается кристаллизация и выделяется некоторое количество кристаллов концентрации $C_1 = C_n$ (начальная). С повышением Δt до t_2 выделяются (равновесные) кристаллы концентрации C_2 , а ранее образовавшиеся кристаллы остаются без изменения. Следовательно, средний состав твердой фазы будет обозначаться точкой C_2^m ; также протекает кристаллизация и при понижении Δt до t_3, t_4 и т.д. Средний состав твердой фазы, соответственно, C_3^m, C_4^m, C_5^m будет отличаться от равновесного (C_3, C_4, C_5 и т.д.) меньшим содержанием компонента В. Соединив точки $C_1^m - C_4^m$, получим линию изменения среднего состава твердой фазы в неравновесных условиях кристаллизации. Положение этой линии определяется степенью подавления диффузии в твердой фазе (от $D_T = 0$ до полного прохождения диффузии в твердой фазе – точки на линии солидуса).

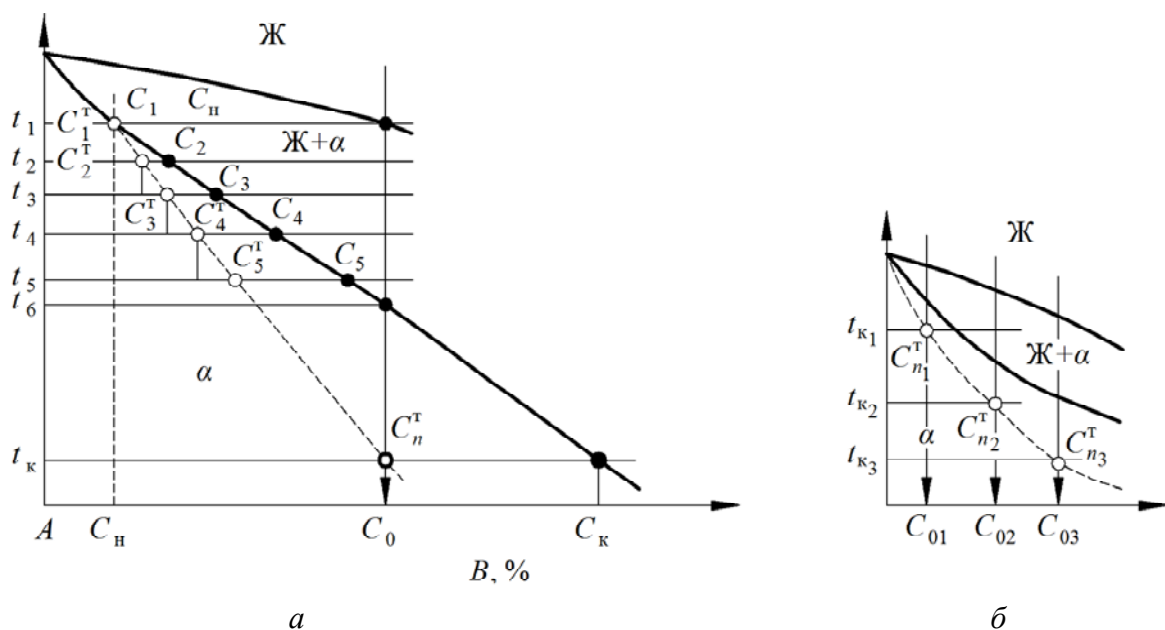


Рис. 11.2. Неравновесная кристаллизация сплавов однородных твердых растворов: а – изменение среднего состава твердого раствора; б – построение неравновесного солидуса

Затвердевание заканчивается в момент равенства среднего состава твердой фазы и C_0 (точка C_n^m), при этом t_K , соответствующая точке C_n^m , является истинной температурой окончания кристаллизации и называется температурой неравновесного солидуса. Состав последней порции твердой фазы определится точкой C_K на линии солидуса. В целом состав твердой фазы будет изменяться от C_n в центральных участках до C_K в периферийных участках. При этом $C_n < C_0 < C_K$, но $C_{ср}^m = C_0$.

Точки C_n^m при t_k для каждого сплава можно нанести на диаграмму состояния, так как они образуют неравновесный солидус ([рис. 11.2, б](#)).

Коэффициент распределения является одним из важнейших факторов, определяющих развитие ликвации. Степень ликвации зависит от того, насколько K_p отличается от 1. Так, в узкоинтервальных сплавах при $K_p \approx 1$, $C_t \approx C_{ж}$ и $C_t \approx C_o$ ликвация развита слабо. В широкоинтервальных сплавах увеличивается разница между $C_{ж}$ и C_t , а K_p значительно отличается от 1, следовательно, степень ликвации возрастает.

Характер распределения ликвирующего элемента по дендритной ячейке зависит от того, больше или меньше 1 будет K_p . При $K_p < 1$ (эвтектические сплавы) $C_n < C_k$, следовательно, ликвирующий элемент обогащает периферию дендритной ячейки. При $K_p > 1$ (перитектические сплавы) $C_n > C_k$ и ликвирующий элемент обогащает центр.

Сильное влияние оказывают и диффузионные процессы. Так, при медленном охлаждении диффузия ни в твердой, ни в жидкой фазе не тормозится и ликвация отсутствует. Однако на практике диффузия в твердой части протекает частично и всегда возникают ликвационные явления. Очень высокие скорости охлаждения уменьшают степень ликвации, так как тормозятся все диффузионные процессы.

Длительная выдержка ускоренно затвердевшей отливки при повышенной температуре выравнивает однородность в пределах дендритных ячеек, но зональная ликвация при этом сохраняется.

Таким образом, степень любой ликвации зависит от совместного влияния свойств сплава, условий кристаллизации и условий охлаждения отливки.

Типы ликвации в отливках

Внутрикристаллическая (дендритная) ликвация в сплавах эвтектического типа приводит к существенным изменениям в структуре и свойствах. Опуская построения, изобразим штриховой линией неравновесный солидус t_A-a' на эвтектической диаграмме ([рис. 11.3](#)). Вследствие ликвации эвтектическая температура t_e достигается в сплавах с концентрацией меньше предельной растворимости C_p ; эта концентрация обозначена C_p . Во всех сплавах, лежащих между точками $a'-a$, кристаллизация заканчивается с образованием неравновесной эвтектики (сплав 2). Сплавы, расположенные левее точки a' (например, сплав 1), затвердевают по типу твердых растворов. В сплавах, расположенных между точками $a-e$ (сплав 3), одновременно с равновесной эвтектикой образуется некоторое количество неравновесной эвтектики, структурно объединенной с первой. Соотношение между ними в структуре сплава можно определить по известному правилу треугольника Таммана, где ордината $e-d$ принята за 100 % эвтектики.

Типичное распределение концентрации ликвирующего компонента в микроструктуре сплава 2 или 3 ([рис. 11.3](#)) приведено на [рис. 11.4](#). В твердом растворе ликвирующим компонентом обогащена периферия зерна; скачок концентрации соответствует включениям эвтектики, где концентрация ком-

понента B условно показана постоянной и равной C_3 (в действительности она различна в фазах, образующих эвтектику).

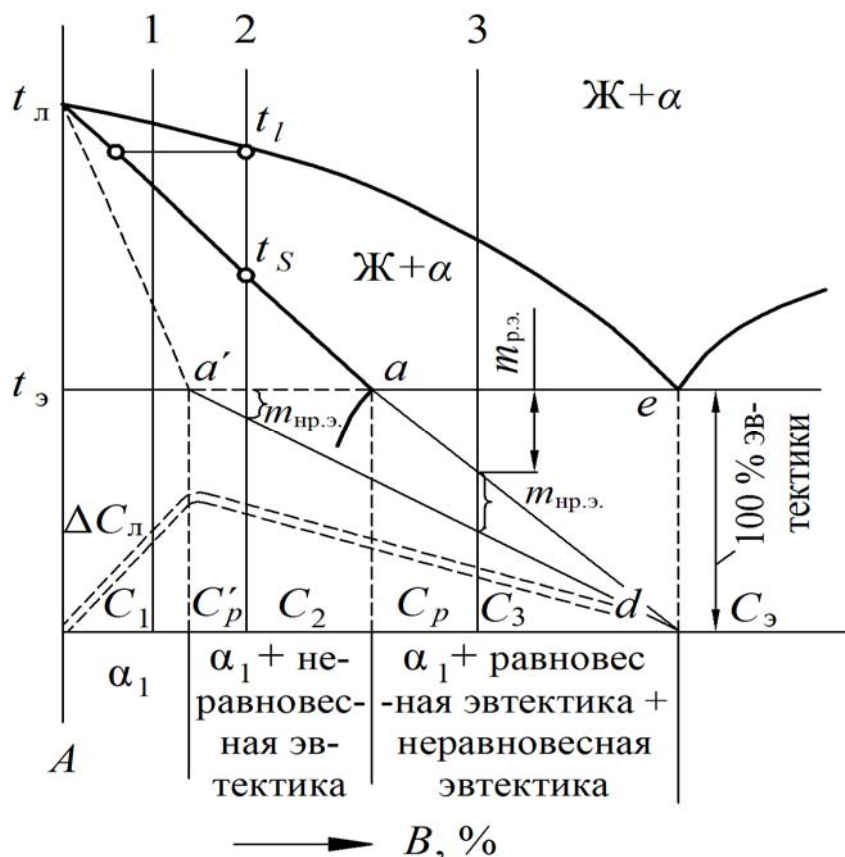


Рис. 11.3. Неравновесная кристаллизация сплавов в эвтектической системе (двойная штриховая линия – изменение степени внутрикристаллической ликвации; ΔC_L , $m_{p.э.}$ и $m_{нр.э.}$ – относительное количество равновесной и неравновесной эвтектики в структуре сплавов)

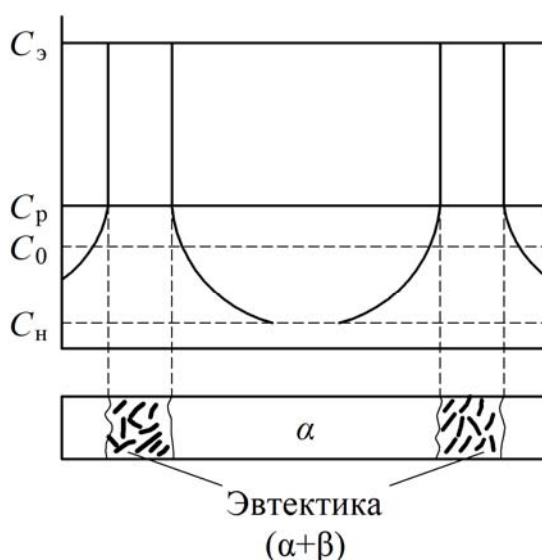


Рис. 11.4. Схема распределения ликвирующего компонента в структурных составляющих сплава

Анализ неравновесной кристаллизации различных сплавов в эвтектической системе показывает, что наибольшая степень ликвации соответствует сплаву состава точки a' с максимальным неравновесным температурным интервалом кристаллизации (рис. 11.3). При соответствующей точке a' концентрации C_p' появляются первые неравновесные выделения эвтектики.

Наиболее склонны к ликвации широкоинтервальные сплавы. Так, в сплавах Al–Cu ($C_p = 5,65 \text{ \% Cu}$) выделения эвтектики $\alpha + \text{CuAl}_2$ и максимум дендритной ликвации фиксируются уже при 2,5–3,5 % Cu. С увеличением концентрации от точки C_p'' (рис. 11.3) степень ликвации уменьшается.

Склонность сплавов к внутрикристаллической ликвации определяется также значением предельной растворимости компонентов в твердом состоянии. С увеличением C_p солидус располагается под меньшим углом к оси концентрации, вследствие чего увеличиваются различие концентрации $C_n - C_k$ и степень дендритной ликвации в твердом растворе.

Эвтектика обычно состоит из твердого раствора и интерметаллидов. Увеличение количества эвтектики в структуре вследствие ликвации приводит к повышению твердости сплава. Кроме того, неравновесная эвтектика, образующаяся по границам зерен твердого раствора, резко снижает комплекс пластических свойств сплава. В этом случае целесообразно применить гомогенизирующий отжиг – нагрев и длительную выдержку сплава при температуре, близкой к солидусу, с целью рассасывания неравновесных выделений и выравнивания химического состава в пределах микрозерна.

На рис. 11.5 показано изменение микроструктуры сплавов, иллюстрирующее влияние ликвации и гомогенизации. Гомогенизирующий отжиг значительно улучшает пластичность сплавов.

На рис. 11.6, например, иллюстрируется микроструктура сплава алюминия с 4,5 % Cu, показывающая распределение в нем меди (авторадиография). Интересно отметить, что медь, кажущаяся на иллюстрации светлой, концентрируется больше всего по соседству с пластинками (осями), которые представляются сравнительно свободными от меди. На рис. 11.7 показан характер сегрегации в алюминиево-медных сплавах.

Зональная ликвация представляет собой неоднородность химического состава в макрообъемах отливки, имеет общую физико-химическую основу с дендритной ликвацией: в сплаве первоначально в результате дендритной ликвации образуется легкоплавкий ликват, а затем из-за конкретных особенностей формирования отливки, ликват различным образом распределяется по сечению отливки, образуя ликвационные зоны разной конфигурации. Именно поэтому зональная ликвация подробно рассматривается в курсе теории формирования отливки.

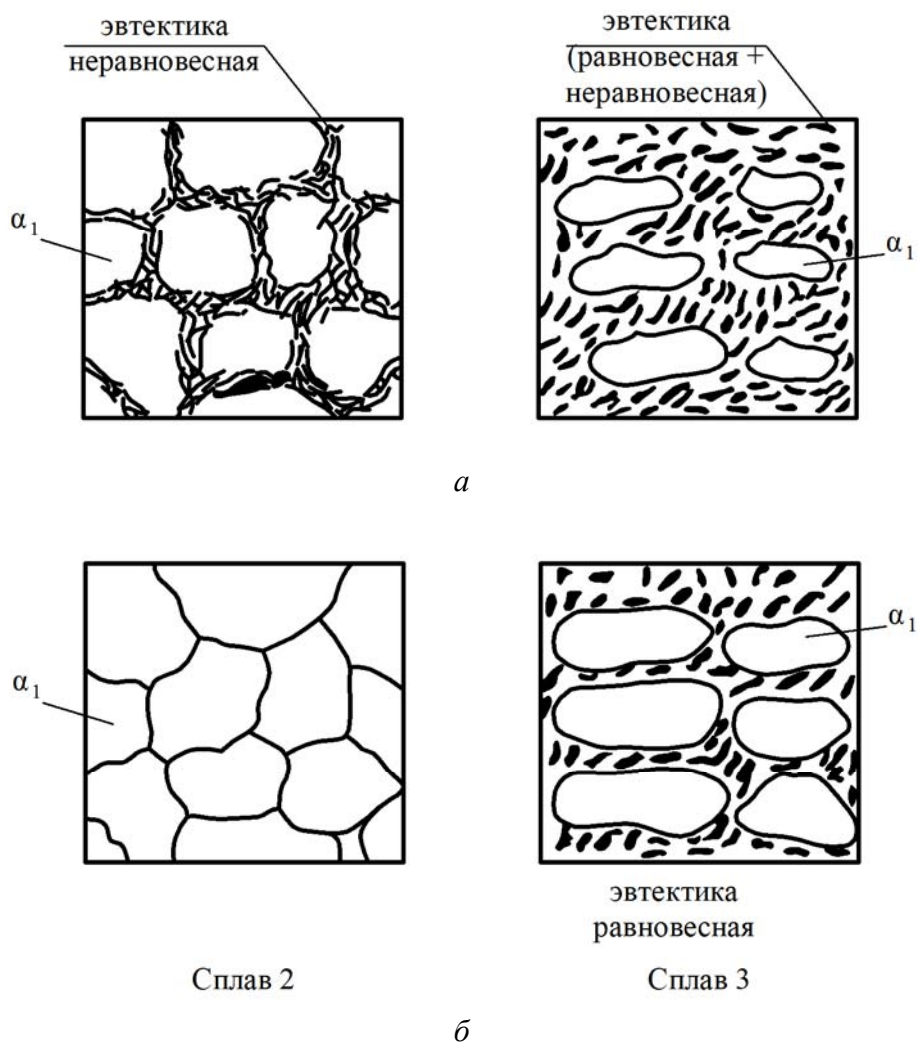


Рис. 11.5. Микроструктура сплавов 2 и 3 ([рис. 11.3](#)) в литом (а) и гомогенизированном (б) состояниях (растворение неравновесной эвтектики)

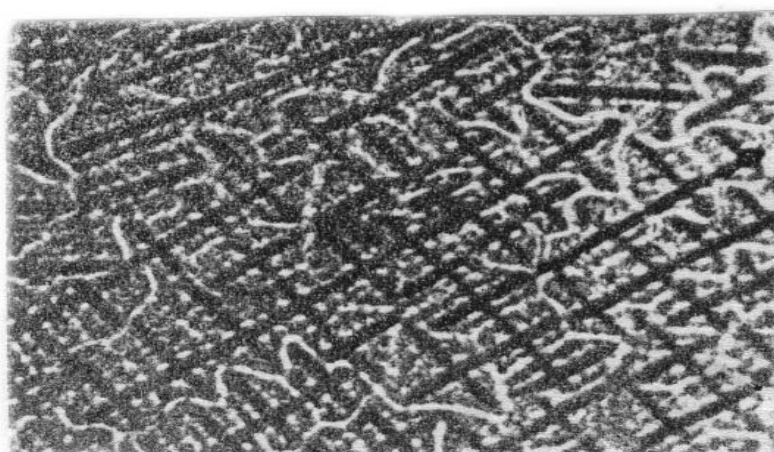


Рис. 11.6. Распределение меди в алюминиево-медном сплаве (4,5 % Cu)

Обычно выделяют три основных механизма перемещения ликвата:

- 1) смещения ликвата фронтом растущих кристаллов к осевой части отливки;
- 2) конвективное движение ликвата у фронта кристаллизации за счет градиента температуры и различной плотности;
- 3) движение ликвата в капиллярах в области твердожидкого состояния в результате его подсоса или выжимания, обусловленного усадочными процессами.



Рис. 11.7. Сегрегация в алюминий-медном сплаве

Кроме того, Б.Б. Гуляев указывает на значительную роль процессов диффузии, если отливка имеет большие размеры и ее жидкая часть находится в контакте с твердой частью длительное время. А.И. Вейник предполагает, что в капиллярах может осуществляться двустороннее движение ликвата вследствие градиента концентрации и разности поверхностного натяжения компонентов.

Прямая ликвация заключается в повышении концентрации компонентов или примесей в центральных участках отливки. Это происходит вследствие оттеснения ликвата фронтом растущих кристаллов и особенно отчетливо наблюдается при последовательном или однонаправленном затвердевании. В других случаях ликват захватывается осями растущих дендритов, в результате чего возрастает макронеоднородность строения отливки. В поверхностном слое отливки прямая ликвация бывает незначительна или отсутствует (вследствие быстрого охлаждения); за поверхностным слоем располагается протяженная зона «отрицательной» ликвации со средней концентрацией ликвирующего компонента немного ниже C_0 ; в осевой части имеется зона резко повышенной концентрации ликвирующего компонента (рис. 11.8).

Величина осевой ликвации зависит не только от значения K_p и развития диффузии в твердой и жидкой фазах, но и от перемешивания расплава на фронте кристаллизации, что способствует увеличению ΔC_d в осевой зоне.

В центральной зоне отливки при прямой ликвации можно выделить дефекты, называемые V-образной осевой ликвацией (рис. 11.9), а рядом с осевой зоной – дефекты, называемые Λ -образной внеосевой ликвацией, или «усами» (рис. 11.10). Единого мнения о механизме возникновения этих де-

фектов нет. Обычно их связывают с усадочными перемещениями жидкой фазы. Локальное повышение концентрации может иметь также вид пятен неопределенной формы. Особенно часто пятна располагаются под усадочной раковинной.

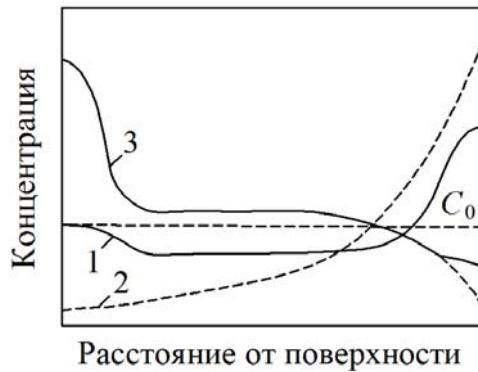


Рис. 11.8. Изменение концентрации компонента по сечению отливки при прямой (1, 2) и обратной (3) зональной ликвации в условиях частичной конвекции (1) и интенсивного механического перемешивания (2) расплава



Рис. 11.9. Схема расположения ликвационных дефектов в отливке: 1 — ликвационное пятно; 2 — осевая V-образная ликвация; 3 — внеосевая Λ-образная ликвация

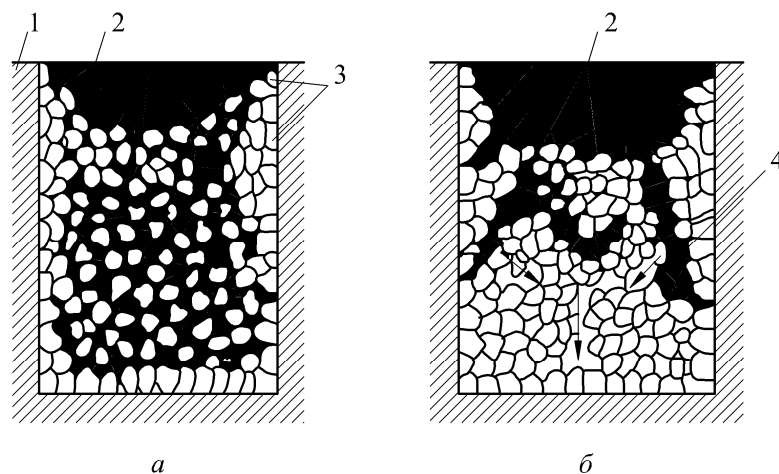


Рис. 11.10. Схема формирования прямой и обратной V-образной ликвации: а — расположение осажденных кристаллов в расплаве сразу же после того, как начала образовываться когезионная связь кристаллов на стенке формы; б — отрыв и падение центральной зоны и формирование горячих (кристаллизационных) трещин: 1 — форма; 2 — остаточная жидкость; 3 — кристаллы; 4 — горячие трещины

С увеличением скорости охлаждения отливки прямая ликвация уменьшается, сокращается предельная разность концентраций в зонах и протяженность ликвационных зон. При некоторой скорости охлаждения прямая ликвация оказывается полностью подавленной, в результате чего достигается однородность химического состава в макрообъемах, но не в микрообъемах.

Обратная ликвация заключается в повышении концентрации компонентов в периферийной части отливки. Наиболее сильно она наблюдается при литье широко интервальных цветных сплавов с концентрацией компонентов, приблизительно равной C_p (рис. 11.11); в сталях и чугунах обратная ликвация выражена слабо. Обогащение поверхностной зоны отливки происходит вследствие всасывания ликвата в капилляры (в отливках из широкоинтервальных сплавов образуется большая пористость) и последующего выжимания его на поверхность при усадке отливки. Этому процессу способствует также выделение газов во время затвердевания сплава.

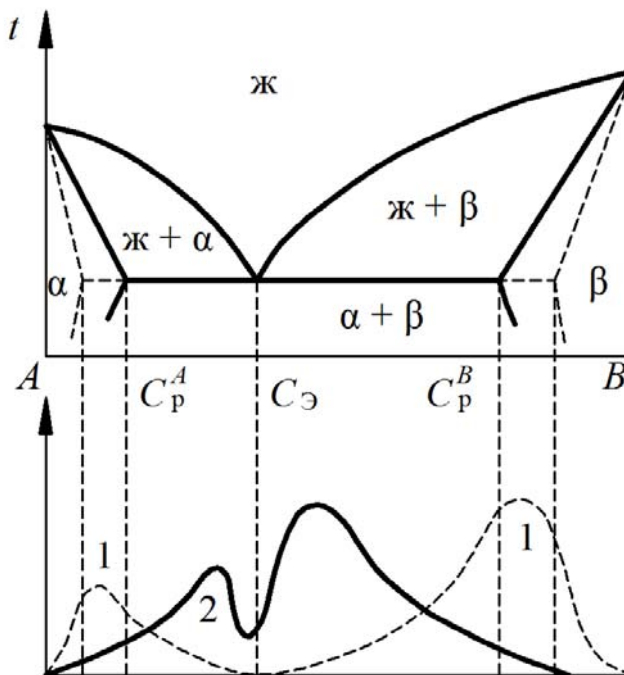


Рис. 11.11. Склонность сплавов эвтектической системы к зональной обратной (1) и гравитационной (2) ликвации

При сильном развитии обратной ликвации происходит образование наплывов на поверхности отливки (так, в бронзах с 10 % Sn образуются наплывы, содержащие до 20–25 % Sn).

Типичное распределение элементов по сечению отливки приведено на рис. 11.11. Здесь также можно выделить три зоны. В осевой части отливки средняя концентрация ликвирующего элемента понижена.

В заключение отметим, что разные компоненты и примеси в одном и том же сплаве (и отливке) могут ликвировать различным образом.

Ликвация по плотности (гравитационная) (рис. 11.12) по характеру распределения компонентов также является зональной, так как приводит к неравномерности концентрации компонентов в макрообъемах отливки.

В жидком состоянии гравитационная ликвация возникает при образовании двух несмешивающихся (расслаивающихся) жидких фаз – чистых компонентов или их жидких растворов разной плотности (например, в свинцовой бронзе происходит расслоение меди и свинца).

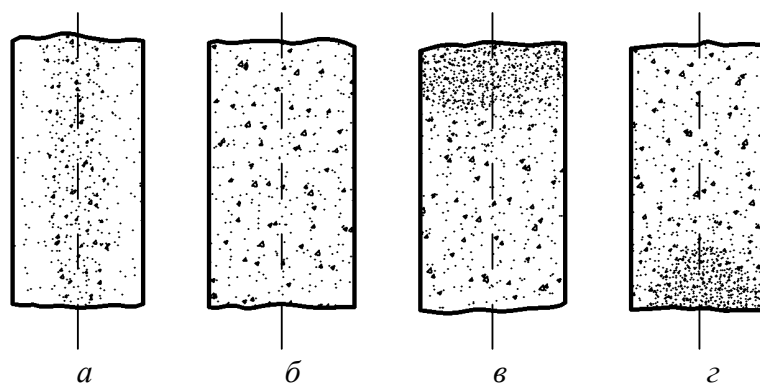


Рис. 11.12. Отдельные типы зональной ликвации: а – нормальная; б – обратная; в – гравитационная положительная; г – гравитационная отрицательная

В жидкотвердом состоянии развитие гравитационной ликвации зависит от двух основных факторов: различия плотности твердой и жидкой фаз и возможности свободного перемещения твердой фазы в жидкости. Склонность сплавов к гравитационной ликвации увеличивается с возрастанием разности плотностей первичных кристаллов твердой фазы и расплава; эта разность приблизительно пропорциональна различию концентраций компонентов в твердой и жидкой фазах. Следовательно, в данном случае ([рис. 11.11](#)) к гравитационной ликвации более склонны заэвтектические сплавы, так как $(C_p^B - C_3) > (C_p^A - C_3)$.

Развитию гравитационной ликвации способствует также компактная форма первичных кристаллов и их небольшое количество в жидкой фазе, когда не образуется сплошного дендритного скелета. Этим условиям в большей степени отвечают сплавы, расположенные вблизи от эвтектической точки ([рис. 11.11](#)). Ликвация значительно усиливается при длительном пребывании сплава в жидкотвердом состоянии. В результате гравитационной ликвации возникает скопление первичных кристаллов (отличающихся по своему составу от жидкости) в донной или головной части слитка (отливки).

Для подавления гравитационной ликвации обычно применяют перемешивание расплава и повышенную скорость охлаждения. Иногда в сплав вводят небольшие добавки элементов, образующих с основой сплава тонкие, сильно разветвленные дендриты, препятствующие перемещению твердой фазы, например, добавки никеля в свинцовые бронзы. На [рис. 11.12](#) показаны отдельные типы зональной ликвации.

В практике встречаются различные комбинации ([рис. 11.13](#)) упомянутых видов зональной ликвации. Например, в массивных стальных отливках прямая ликвация комбинируется с гравитационной положительной. Такая комбинация приводит к скоплению значительного количества ликваторов в верхней части отливки, которые затем приходится удалять вместе с прибылью ([рис. 11.13, а](#)).

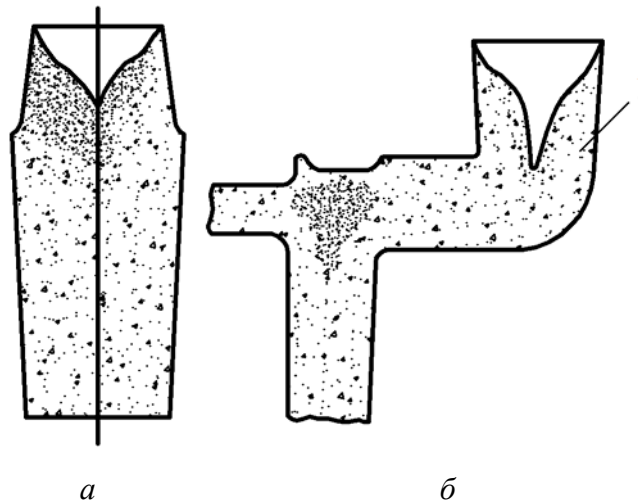


Рис. 11.13. Комбинация нормальной и гравитационной ликвации: *а* – при усадочной раковине; *б* – ликвация в верхней части отливки без верхней прибыли; 1 – боковая прибыль

Это наиболее благоприятный случай с точки зрения качества отливки. Если на верхней поверхности массивной отливки нет прибыли, то ликват останется в верхней части отливки ([рис. 11.13, б](#)).

Ликвация в отливках зависит, кроме того, и от интенсивности теплообмена между расплавом и формой от момента заливки до полного охлаждения отливки.

Контрольные задания

1. Расскажите о ликвации.
2. Приведите типы химической неоднородности микро- и макрозон в отливка.
3. Перечислите меры предупреждения ликвации.
4. Расскажите о неравновесной кристаллизации и развитии ликвации.
5. Оцените степень ликвации и дайте ее расчет.
6. Дайте краткую характеристику зональной ликвации и перечислите причины ее возникновения.
7. Дайте краткую характеристику прямой ликвации и расскажите о мерах ее предупреждения.
8. Приведите причины возникновения ликвационных дефектов в отливках.
9. Расскажите о ликвационных процессах, их связи с составом сплава.
10. Расскажите о ликвационных процессах и условиях затвердевания отливки.

Лекция 12

Усадочные процессы при затвердевании отливок

План лекции

1. Механизм усадки и образования усадочных дефектов.
2. Этапы и коэффициенты усадки.

Под *усадочными процессами* понимают совокупность явлений сокращения размеров и объема металла, залитого в форму, при его затвердевании и охлаждении. В отдельных случаях при кристаллизации литейных сплавов происходит выделение новых фаз с увеличенным удельным объемом, что уменьшает усадку на отдельных этапах формирования отливки. Усадочные процессы вызывают появление в отливках различных дефектов, к которым относятся усадочные пустоты (усадочные раковины, усадочная пористость), усадочные деформации (линейная усадка, коробление), трещины, остаточные напряжения.

Механизм усадки и образования усадочных дефектов

При затвердевании объем металлов обычно сокращается, однако для галлия, сурьмы, висмута и лития затвердевания сопровождаются не сжатием, а расширением.

Численные характеристики изменения размеров тел при охлаждении называют *коэффициентами усадки*.

Образование усадочных раковин у отливки происходит в четыре стадии ([рис. 12.1](#)). На первой стадии ([рис. 12.1, а](#)) полость формы заполнена расплавом, залитым при температуре ликвидуса, так что расплав начинает затвердевать сразу же после контакта с формой, а затем затвердевает постепенно. На второй стадии ([рис. 12.1, б](#)) затвердевает корка и получается своего рода закрытый сосуд, внутри которого заключен расплав. По мере охлаждения происходит усадка расплава и затвердевшей корки, а также имеет место уменьшение объема при изменении агрегатного состояния (на плоскости кристаллизации).

Усадка расплава и уменьшение объема при переходе из жидкого состояния в твердое превышают усадку корки (то есть уменьшение сечения в свету). Поэтому в определенный момент расплав отделяется под действием силы тяжести от верха затвердевшей корки и опускается ([рис. 12.1, в](#)). Над расплавом остается полость – закрытая усадочная раковина ([рис. 12.1, г](#)). В образовавшейся раковине в отливках из дегазированных сплавов создается разрежение, вследствие чего верхняя тонкая корка может прогнуться внутрь раковины.

ны (пунктирные линии на [рис 12.1, в, г](#)). Таким образом, усадочная раковина состоит из наружной (впадины) и внутренней частей.

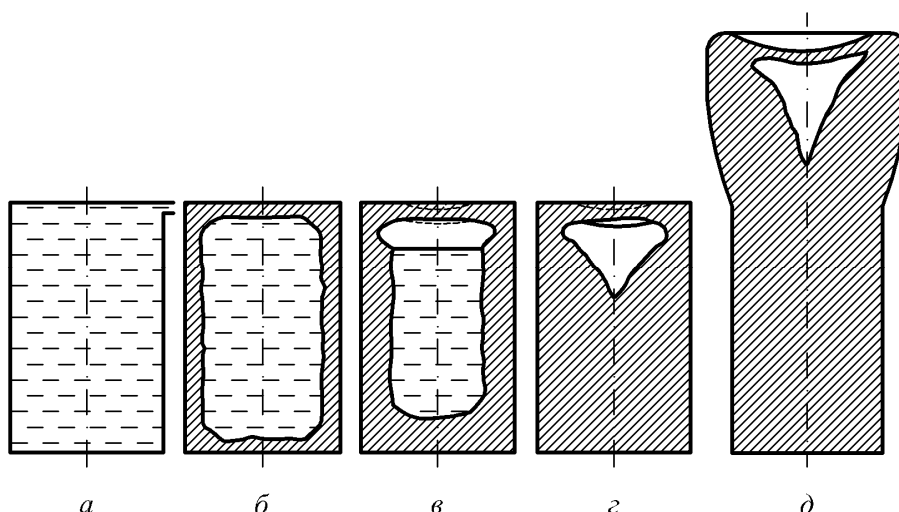


Рис. 12.1. Ход образования усадочной раковины у отливки без прибыли

Чтобы не допустить образования в отливке усадочной раковины, надо к отливке присоединить резервуар сплава – прибыль ([рис. 12.1, д](#)), из которой под действием силы тяжести расплав переместится в затвердевающую отливку. Усадочная раковина в этом случае образуется только в прибыли, которую отделяют от отливки.

Изменения объема в результате усадки целесообразнее оценивать суммарно:

$$\Delta V_{\text{затв}} = V_{\text{п.у}} + V_{\text{рак}} + \Sigma V_{\text{пор}}. \quad (12.1)$$

Усадочной раковиной называют группу концентрированных пустот (или одну пустоту), образующихся в результате усадки сплава.

Часть отливки, в которой располагаются усадочные раковины, называют **областью усадочной раковины**.

Слои металла, разделяющие пустоты усадочной раковины и закрывающие ее сверху, называют **мостами**. В плоских отливках мосты более развиты ([рис. 12.2](#)).

Если раковина сверху закрыта мостом, то она называется **закрытой** ([рис. 12.2, а–в](#)), при отсутствии моста сверху раковина – **открытой** ([рис. 12.2, г](#)).

В случае опускания зеркала расплава или информации затвердевшей корки на поверхности отливки образуется утяжина ([рис. 12.2, б](#)).

Если в процессе затвердевания отливки какая-то ее часть обособляется, то в ней образуется изолированный бассейн и возникает самостоятельная **вторичная усадочная раковина**.

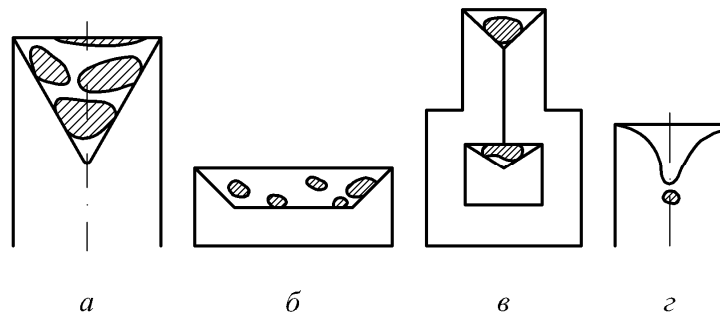


Рис. 12.2. Типы усадочных раковин

В зависимости от массы и слоистости отливки, типа сплава и литейной формы, характера кристаллизации отливки усадка может проявляться не в виде концентрированной раковины, а в виде концентрированной раковины, множества мелких пустот, называемых **усадочной пористостью**.

Формирование пор происходит на микроструктурном уровне и связано с фильтрацией жидкого металла между твердыми кристаллами в области затвердевания. Усадочная пористость делится на следующие виды:

- рассеянную, распределенную более или менее равномерно по всему объему отливки;
- зональную, сосредоточенную в определенных зонах или частях отливки (в осевых частях плоских и призматических отливок, в утолщениях и сопряжениях стенок, в зональных местных разогревах при подводе литников).

Каждая пара возникает в результате усадки микроскопического объема жидкого металла, обособленного от зоны локальных перемещений в результате неравномерного роста дендритов.

Чем мельче дендриты, тем мельче образующиеся поры.

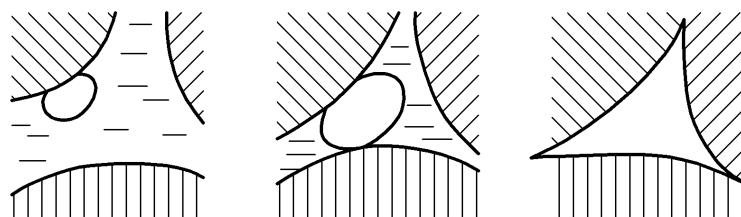


Рис. 12.3. Схема формирования газоусадочной поры

Если при кристаллизации из металла не выделяются газы, то усадочная пора формируется в условиях вакуума. Если же металл содержит значительное количество растворенных газов, то их атомы проникают в усадочные поры, повышая в них давление. Реальная пористость всегда имеет смешанный газоусадочный характер ([рис. 12.3](#)).

Реальные сплавы кристаллизуются в определенном интервале температур. Интервал кристаллизации определяет склонность сплава к последовательной кристаллизации (узкоинтервальные сплавы) или к объемной кристаллизации (широкоинтервальные сплавы), а характер кристаллизации

сплава определяет и склонность сплава к усадке в виде концентрированной раковины или пористости.

Схема связи развития усадочных пустот с диаграммой состояния двойной системы сплавов ([рис. 12.4, а](#)) была построена впервые академиком А.А. Бочваром на основе обобщения экспериментальных исследований. В чистых металлах и эвтектиках (составы 1 и 4) формируются полноценные раковины и пористость в них почти не имеет развития. При увеличении интервала кристаллизации (составы 2 и 3) существенная часть усадочных пустот представлена порами. Пористость получает максимальное, а усадочная раковина минимальное развитие для сплава 3, соответствующего концентрации в точке пересечения линии температур на границе выливаемости и эвтектической платформы.

На [рис. 12.4, б](#) показана схема перераспределения усадочных пустот между раковиной и порами в зависимости от положения границ выливаемости и питания (1–3 – составы сплавов). При смещении этих технологических границ к ликвидусу зона осевой пористости сужается, но рассеянная пористость может увеличиваться. При смещении технологических границ к солидусу зона осевой пористости может расшириться, но общий объем всех видов пористости должен уменьшаться.

Выделение графита из раствора в чугунах сопровождается существенным увеличением объема. В зависимости от состава чугуна, модифицирования расплава, скорости охлаждения и других факторов его выделения могут происходить в различных температурных интервалах и с различной скоростью.

В обычных серых чугунах графит выделяется при температурах, когда сплав находится в жидком состоянии. Его выделение компенсирует усадку при затвердевании и ни усадочная раковина, ни зона осевой пористости не получают существенного развития. В высокопрочных и модифицированных магнием чугунах графит выделяется преимущественно в твердой фазе. Его выделение вблизи температур солидуса вызывает расширение твердой корки или так называемое предусадочное расширение. При этом происходит дополнительное опускание зеркала жидкого металла и объем усадочной раковины резко возрастает. Поскольку металл вблизи температур солидуса малопрочен, что увеличивает жесткость формы, то можно затормозить предусадочное расширение и предотвратить увеличение объема усадочной раковины.

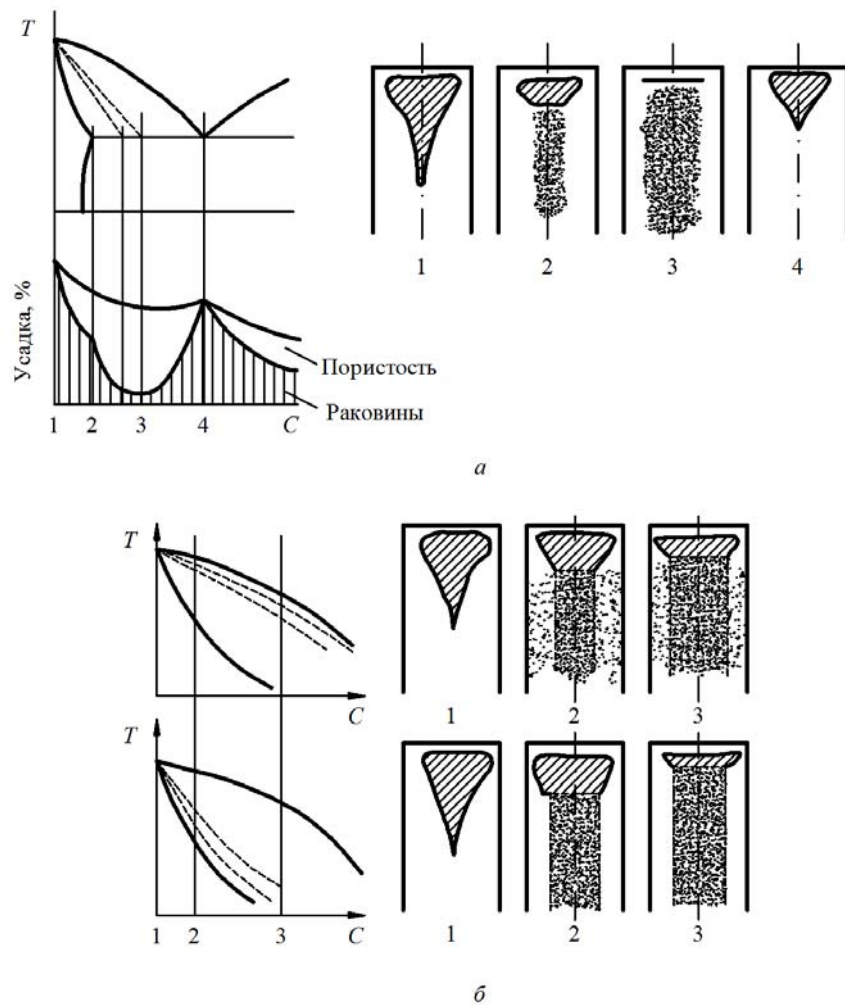


Рис. 12.4. Связь развития усадочных пустот с диаграммой состояния (а) и положения технологических границ (б)

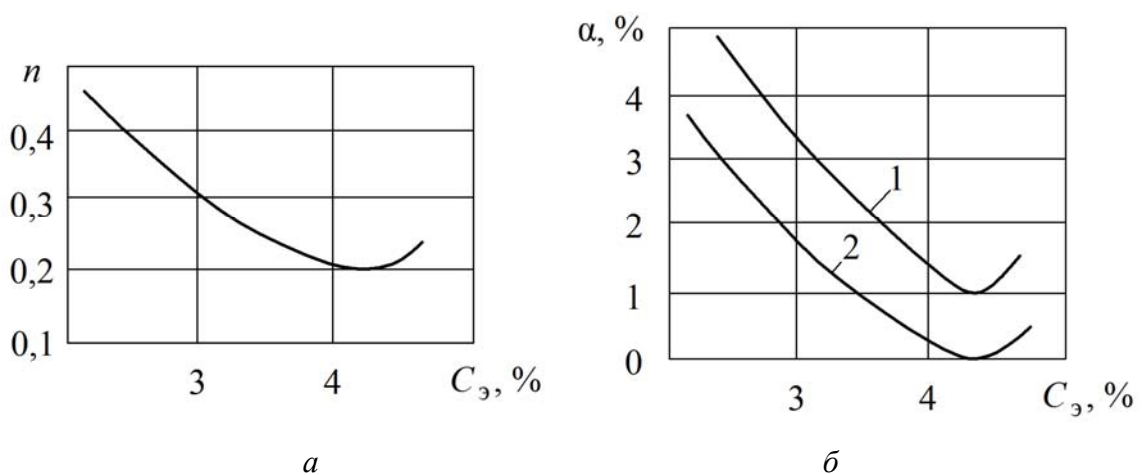


Рис. 12.5. Влияние углеродного эквивалента C_3 на коэффициент формы области усадочной раковины n (а) и на коэффициент усадки α (б): 1 – песчано-глинистая форма; 2 – жидкостекольная форма

На выделение графита в чугуна наибольшее влияние оказывает содержание углерода, кремния и фосфора. Удобной характеристикой чугуна является *углеродный эквивалент* C_3 ([рис. 12.5](#)), который находят по формуле

$$C_3 = C + \frac{1}{2}Si + \frac{1}{2}P, \quad (12.2)$$

где C , Si , P – массовая доля элементов, %.

Поскольку чугун представляет собой сплав, кристаллизующийся в интервале температур, то для оценки развития в нем усадочных пустот необходимо учитывать коэффициент формы области усадочных раковины n ([рис. 12.5, а](#)), определяемый соотношением

$$n = \frac{\rho}{R}. \quad (12.3)$$

Зависимость коэффициента усадки α ([рис. 12.5, б](#)) от углеродного эквивалента и материала форм фактически представляет собой комплексную характеристику отношения объема пустот усадочной раковины к объему отливки.

Относительная величина усадочной раковины отличается у разных сплавов. Очень широки интервалы значений и для сплавов одного типа. Так, например, объем усадочной раковины у стали составляет от 3 до 10 % начального объема расплава, у серого чугуна – 1,5–2,5 %, у модифицированного чугуна – 2,0–3,5 %, у белого чугуна – 2,5–6,0 %, у чугуна с шаровидным графитом – 0–13 %. Большой разброс этих значений связан со сложностью процесса, который зависит от следующих факторов:

1. Материала отливки (сравнительно малая разница в химическом составе сплавов одного типа, разное содержание газов, у чугунов весьма различный ход графитизации, разная температура заливки, различные теплофизические свойства).

2. Формы (податливость под давлением сплава, расширение формы, ее прочность и теплофизические свойства). Определенную роль играет техника формовки и заливки.

3. Конструкции отливки (стойкость к деформации (жесткость или податливость) и величина последней).

Приведенные три основных фактора проявляют себя одновременно и их влияние алгебраически складывается.

При определенных обстоятельствах получается малая, при других – большая усадочная раковина. Предотвратить образование усадочных раковин невозможно, но в наших силах так управлять температурным и силовым полями отливки, чтобы усадочные раковины получались только в прибылях.

Форма усадочной раковины обусловлена скоростью понижения уровня, то есть перемещения частиц жидкого сплава, и ходом нарастания затверде-

шей корки (рис. 12.6). Оба эти фактора отражаются отношением между поверхностью кристаллизации F_k (причем имеется в виду простое последовательное затвердевание) и соответствующей ей поверхностью зеркала жидкого сплава F_3 :

$$\frac{F_k}{F_3} = \varphi. \quad (12.4)$$

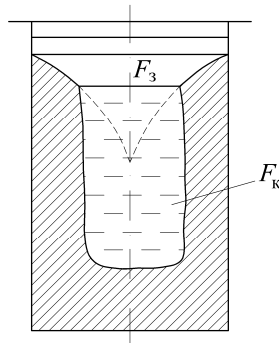


Рис. 12.6. Эскиз для определения мгновенного значения отношения φ

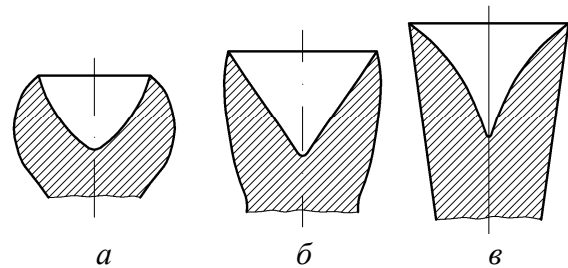


Рис. 12.7. Зависимость между формой усадочной раковины и величиной φ , а тем самым и формой прибыли: а – величина φ снижается во времени; б – $\varphi = \text{const}$; в – φ увеличивается во времени

Величины F_k и F_3 изменяются во время затвердевания, а вместе с ними изменяется и отношение φ . Чем больше φ , тем круче поверхность усадочной раковины. Усадочная раковина с меняющейся крутизной свидетельствует, таким образом, о соответствующих изменениях в процессе затвердевания (рис. 12.7). Такая раковина имеет глубокое сужение (рис. 12.7, в). Наилучшая форма раковины представлена на рис. 12.7, а. Здесь имеет место просто опускание всего уровня, когда φ в течение всего периода затвердевания понижается. На практике мы из экономических соображений стремимся хотя бы приблизиться к этому идеалу.

На отношение φ , а тем самым и на глубину усадочной раковины можно влиять путем охлаждения отливок за счет соответствующей комбинации формовочных материалов с разной теплопроводимостью.

Этой же цели может служить и надлежащее изменение конструкции.

При определенных обстоятельствах φ не будет увеличиваться к концу затвердевания и может даже снижаться; при этом уменьшится и крутизна стенок усадочной раковины. Такие случаи весьма благоприятны при расширенной прибыли, потому что можно достигнуть небольшого остаточного веса прибыли после ее затвердевания, то есть после того, как определенная часть расплава переместилась в отливку (рис. 12.7, а). При конкретных условиях усадочная раковина может получиться точно конусной (рис. 12.7, б).

Если малое численное значение φ сохранится до конца затвердевания, то усадочная раковина будет мелкой, а оставшаяся часть прибыли будет не-

велика. Таким образом, знание и использование приведенных зависимостей дают и экономические результаты.

Положение усадочной раковины зависит в основном от конструкции отливок, которые можно разделить на простые, представляющие собой один термический узел, и сложные, состоящие из многих термических узлов.

Морфология затвердевания – это изменение характера движения, когда сплав начинает затвердевать. Свободная конвекция в затвердевающем сплаве практически подавляется, так как значительно возрастает вязкость и структурная жесткость сплава. Возникают новые условия для движения сплава и, прежде всего, усадка – сокращение объема сплава при затвердевании и охлаждении. Величина усадки в период затвердевания зависит от природы сплава и составляет около 6 % относительно объема сплава.

Движение сплава для компенсации усадки может носить различный характер, что зависит от формы, строения, расположения формирующейся твердой фазы, то есть от формы, размеров, взаимного расположения растущих кристаллитов. Эту характеристику кристаллизующегося сплава называют морфологией затвердевания.

Морфология затвердевания зависит от вида диаграммы состояния, от положения сплава на этой диаграмме и от интенсивности теплообмена, которая характеризуется различной скоростью затвердевания и различной величиной температурного градиента в затвердевающем сплаве.

Качественно разницу в характере движения сплава можно оценить в зависимости от морфологии затвердевания. При плоском фронте затвердевания, характерном для высокочистых металлов, существует четкая поверхность раздела между твердой и жидкой фазами и компенсация усадки осуществляется путем перемещения всего жидкого объема, всей незатвердевшей массы сплава (*жидкое питание*). При объемном затвердевании сплава, когда растущие кристаллиты не связаны друг с другом или прочность межкусталлитных связей мала, сокращение объема при затвердевании будет компенсироваться движением двухфазной массы металла, состоящей из твердых кристаллитов, окруженных жидкой фазой (*суспензионное питание*). Если при объемном затвердевании сплава кристаллиты прочно связаны друг с другом и образуют общую жесткую систему, то компенсация усадки будет осуществляться течением жидкой фазы по междендритным и внутридендритным каналам, образованным незатвердевшим сплавом (*фильтрационное питание*).

Естественно, что закономерности и эффективность жидкого, суспензионного и фильтрационного питания имеют большие различия, так как различен характер движения сплава.

Все многообразие форм и взаимного расположения кристаллитов можно свести к ряду специфичных морфологических схем ([рис. 12.8](#)), определяющих различный характер питания, разную специфику и способность сплава к движению. Схемы *а–г* характеризуют направленную кристаллиза-

цию сплава, ∂ -з – формирование равновесной, то есть безразлично ориентированной структуры сплава.

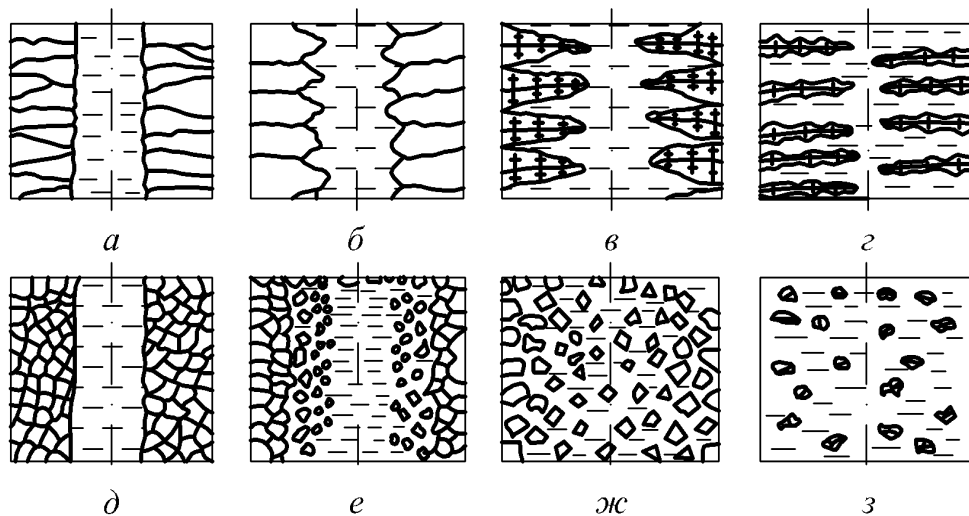


Рис. 12.8. Типовые морфологические схемы затвердевания: а, д – плоский фронт затвердевания; б – шероховатый фронт затвердевания; в – направленно-объемное затвердевание; г – объемно-направленное затвердевание; е – полужатвердевшая корка; ж – кашеобразный сплав; з – суспензия с низким процентом твердой фазы

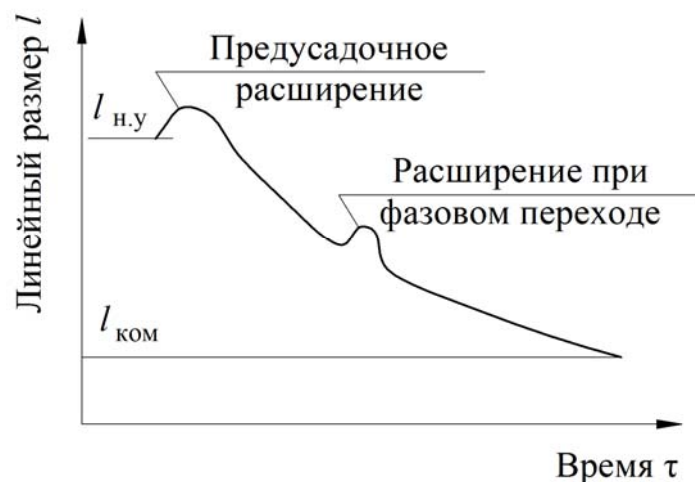


Рис. 12.9. Типовая кривая линейной усадки

У ряда сплавов усадке предшествует *предусадочное расширение* ([рис. 12.9](#)), связанное с увеличением объема при затвердевании (например, при кристаллизации серого чугуна), интенсивным выделением газов, расширением первоначально образовавшейся переохлажденной оболочки отливки и др. Величина расширения обычно не превосходит 0,05–0,30 %. С помощью специальных приборов, фиксирующих изменение длины охлаждающегося образца, можно получить кривую протекания линейной усадки во времени. На кривой линейной усадки ([рис. 12.9](#)) находят отражение также фазовые превращения в твердом металле, идущие с изменением объема.

Предусадочное расширение сплавов вызывает появление в отливках горячих трещин, пористости, ликвации, что снижает механические свойства, плотность и герметичность деталей. Раскрытие природы этого явления дает возможность управлять технологическими процессами, чтобы эффективно бороться с пороками.

Накопленный опыт экспериментальных исследований позволяет всесторонне оценить действие различных факторов на развитие предусадочного расширения. Описанные гипотезы и объяснения причин содержат ряд противоречивых и труднообъяснимых положений:

1. Предусадочное расширение по данным разных авторов происходит при различных температурах внутри интервала ликвидус–солидус. В одних случаях – при температуре, близкой к температуре границы жидко-твердого состояния, в других – ближе к температуре ликвидуса.

2. Нет объяснения величины предусадочного расширения (0,2–1,0 %).

3. Существующие точки зрения не могут объяснить зависимости предусадочного расширения от скорости охлаждения и, в частности, от размеров образцов.

4. Принятые гипотезы не могут объяснить, почему при формировании столбчатой структуры предусадочное расширение отсутствует.

5. Отсутствует объяснение различного влияния небольших добавок элементов на изменение предусадочного расширения сплавов. Например, добавка 1 % Те к сплаву МЛ12 увеличивает предусадочное расширение вдвое, а добавка к этому сплаву по 1 % Cu, Nd, Pb снижает предусадочное расширение до нуля.

6. В большинстве случаев причиной предусадочного расширения считают газовыделение. Но в то же время некоторые исследователи отмечают наличие предусадочного расширения при отсутствии газов в сплаве.

Отмеченные выше противоречия и «темные пятна» получают логическое объяснение, если предусадочное расширение рассматривать с учетом особенностей формирования структуры сплавов, размеров и формы образующихся и растущих кристаллитов, с учетом механики сплавов при затвердевании.

Все экспериментальные данные свидетельствуют о том, что предусадочное расширение проявляется внутри интервала ликвидус–солидус, то есть при одновременном присутствии в сплаве твердых кристаллов и жидкой фазы. При этом следует подчеркнуть характерную особенность предусадочного расширения, которое происходит после некоторой усадки: предусадочному расширению обычно предшествует некоторая усадка. Усадка как процесс сокращения размеров сопровождается перемещением. Отсюда естественно, что предусадочное расширение необходимо связывать с особенностями поведения сплава, содержащего твердые кристаллиты, разделенные жидкой фазой, во время движения. А основная особенность дисперсных, зернистых сред состоит в том, что при движении они увеличиваются в объеме – «разбухают».

Это явление в зернистых средах объясняется тем, что во время движения нарушается плотная упаковка зерен. При наличии градиента скорости в

результате трения о стенки формы соседние зерна перемещаются с различной скоростью, в результате чего происходит перемещение зерен относительно друг друга. Грани равноосных полиэдрических зерен расположены под разными углами. Поэтому движение зерен часто не совпадает с направлением действующей силы при усадке, зерна перемещаются по граням в различных направлениях, возможны и повороты зерен. В результате образуются межзеренные полости, приводящие к увеличению объема – разбуханию всех движущейся массы сплава. Это увеличение объема, фиксируемое приборами при изучении усадки, и представляет собой предусадочное расширение сплава. Величина разбухания движущейся зернистой массы в среднем совпадает с величиной предусадочного расширения – в линейном выражении до $\sim 1,5\%$.

При рассмотрении механизма предусадочного расширения становится явной и очевидной причина отсутствия предусадочного расширения при затвердевании чистых металлов, а также в случае формирования столбчатой структуры при затвердевании сплавов в температурном интервале. В обоих этих случаях кристаллизация носит более направленный характер, твердые кристаллиты достаточно жестко связаны и не способны перемещаться для компенсации усадки. Усадка компенсируется не за счет движения двухфазной зернистой жидкости. А за счет движения жидкой фазы между кристаллитами и их ветвями.

Получает логическое объяснение влияние скорости охлаждения на величину предусадочного расширения. При больших скоростях охлаждения в отливках возникают крутые температурные градиенты, приводящие к сугубо направленному затвердеванию с узкой двухфазной зоной. Предусадочное расширение мало или совсем отсутствует.

Очень малые скорости затвердевания сопровождаются малыми скоростями усадки. При очень медленном движении чрезвычайно малую величину имеют градиенты скоростей. Поэтому сдвиг зерен относительно друг друга маловероятен, а, следовательно, мало и предусадочное расширение. С увеличением газосодержания сплава предусадочное расширение возрастает, потому что выделение газа в молекулярной форме более благоприятно происходит в готовых межкристаллитных полостях, которые увеличиваются в объеме под давлением выделившегося газа.

Итак, предусадочное расширение происходит на стадии двухфазной массы сплава, когда концентрация твердой фазы достигает критической величины, сохраняющей способность к движению при определенном сдвиговом напряжении. В результате усадки при движении зернистой массы, состоящей из кристаллитов, разделенных жидкой фазой, происходит «разбухание» массы сплава из-за взаимного сдвига зерен и их скольжения или поворота. Величина и температура прохождения предусадочного расширения зависят от морфологии затвердевания сплавов, от размеров формирующих кристаллитов.

Этапы и коэффициенты усадки

Усадочные процессы в отливках вызваны изменением объема жидкого, затвердевшего и твердого металла, обуславливающим образование усадочных пустот, изменение наружных размеров, развитие деформаций и остаточных напряжений, появление трещин. По этой причине весьма важно понимать механизм возникновения того или иного вида дефектов и возможные меры борьбы с ними.

После заливки металла в форму при температуре $t_{\text{зал}}$ начинается его охлаждение в жидком состоянии, сопровождающееся изменением объема (рис. 12.10):

$$\Delta V_{\text{ж}} = \alpha_{\text{вж}} V_0 \Delta t_{\text{ж}} = \alpha_{\text{вж}} V_0 (t_{\text{зал}} - t), \quad (12.5)$$

где $\alpha_{\text{вж}}$ – коэффициент объемной усадки в жидком состоянии.

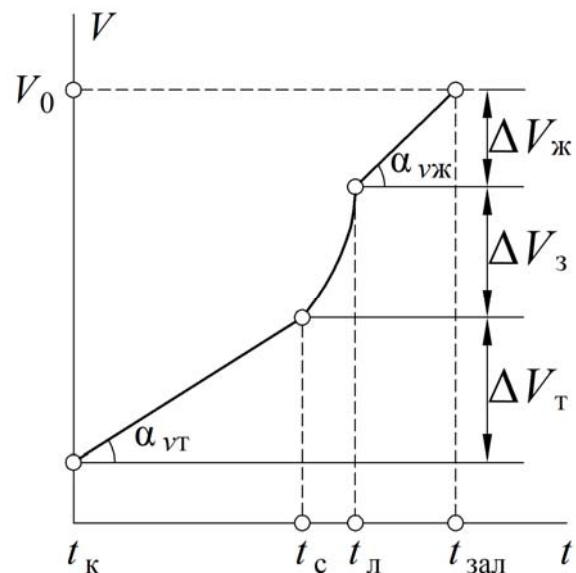


Рис. 12.10. Изменение объема металла при понижении температуры

Как видно, чем больше перегрев металла при заливке $\Delta t_{\text{пер}} = t_{\text{зал}} - t_{\text{л}}$, тем больше сокращение объема металла в жидком состоянии, вызывающее понижение уровня расплава. Для различных сплавов $\alpha_{\text{вж}}$ составляет 1–4 % на 100° перегрева, то есть является величиной, дающей существенный вклад в общую величину объемной усадки.

В температурном интервале кристаллизации $\Delta t_{\text{инт}} = t_{\text{л}} - t_{\text{с}}$ совместно протекают три вида объемной усадки:

– усадка жидкого металла: $\Delta V_{\text{ж}} \cong \alpha_{\text{вж}} \frac{V_0 + 0}{2} \Delta t_{\text{инт}}$, объем которого непрерывно сокращается от V_0 до нуля;

– усадка металла при фазовом переходе из жидкого состояния в твердое: $\Delta V_{\text{ф}} = \varepsilon_{\text{вф}} V_0$ с удельным сокращением объема $\varepsilon_{\text{вф}}$;

– усадка твердого металла: $\Delta V_T \cong \alpha_{vT} \frac{0 + V_0}{2} \Delta t_{\text{инт}}$, объем которого при кристаллизации возрастает от нуля до V_0 с коэффициентом объемной усадки в твердом состоянии α_{vT} .

Общая относительная величина усадки при затвердевании равна

$$\varepsilon_{v3} = \frac{\Delta V_3}{V_0} = \frac{\Delta V_{\text{ж}} + \Delta V_{\text{ф}} + \Delta V_T}{V_0} = \frac{\alpha_{vж} + \alpha_{vT}}{2} \Delta t_{\text{инт}} + \varepsilon_{vф}. \quad (12.6)$$

Основным слагаемым этой суммы является $\varepsilon_{vф}$, составляющая для различных сплавов от 1 до 6 %. Как следует из формулы (12.6), усадка при затвердевании широкоинтервальных сплавов существенно больше, чем в чистых металлах и эвтектических сплавах, где $\varepsilon_{v3} = \varepsilon_{vф}$. При многофазной кристаллизации сплавов эвтектических и перитектических систем величина $\varepsilon_{vф}$ является взвешенной суммой коэффициентов усадки для различных фаз, выделяющихся при переходе из жидкого состояния в твердое, и зависит от соотношения объемов этих фаз. Например, при затвердевании эвтектического чугуна в зависимости от интенсивности теплоотвода может кристаллизироваться белый чугун, состоящий из ледебурита (эвтектическая смесь аустенита и цементита), или серый чугун, содержащий аустенитно-графитную эвтектику, в которой удельный объем аустенита меньше, чем у расплава ($\varepsilon_{vф} > 0$), а графита – больше ($\varepsilon_{vф} < 0$). В чугунах разного состава ε_{v3} изменяется в зависимости от степени графитизации от минус 1,5 до плюс 3,0 %.

При охлаждении твердого металла от солидуса t_c до конечной температуры t_k ($t_k \approx 0$) происходит изменение объема ΔV_T (рис. 12.10), которое вызывает сокращение наружных размеров отливки и при отсутствии структурных и фазовых превращений описывается выражением

$$\varepsilon_{vT} = \frac{\Delta V_T}{V_0} = \alpha_{vT} (t_c - t). \quad (12.7)$$

Коэффициент объемной усадки в твердом состоянии α_{vT} равен утроенной величине коэффициента линейной усадки α_T ($\alpha_{vT} \approx 3\alpha_T$) и для литейных сплавов составляет 0,3–0,9 % на 100°. Для тугоплавких сплавов ε_{vT} достигает особенно значительной величины вследствие широкого интервала температур усадки (соответственно и линейная усадка, например, у стали немного больше, чем у чугуна, что предопределяет большую опасность напряжений, коробления и трещин в стальных отливках).

Из общей величины объемной усадки $\varepsilon_v = \varepsilon_{vж} + \varepsilon_{v3} + \varepsilon_{vT}$ основную долю (50–60 %) составляет усадка в твердом состоянии, усадка при затвердевании дает вклад 30–45 %. Приведенные данные показывают, насколько значительными могут быть последствия усадочных процессов в отливках, если ими не управлять для предотвращения образования дефектов.

Например, известно, что наличие в стали 1–2 % пористости вызывает падение ее пластических свойств (ударной вязкости и относительного сужения) практически до нуля. Остаточные напряжения в отливках могут достигать в неблагоприятных условиях 70–80 % предела прочности и вызывать внезапное образование трещин при весьма малых эксплуатационных нагрузках.

Усадочные пустоты образуются в отливках в период затвердевания в результате совместного протекания указанных ранее трех видов объемной усадки – $\varepsilon_{вж}$, $\varepsilon_{вз}$ и $\varepsilon_{вт}$ (рис. 12.11).

Усадка жидкого металла $\varepsilon_{вж}$ частично протекает до начала затвердевания, то есть до образования твердой фазы на поверхности отливки. Эта усадка $\varepsilon'_{вж} = \Delta V'_{ж}/V_0$, проявляющаяся в понижении уровня расплава, оказывается внешней по отношению к отливке и не входит в объем образующихся внутри нее усадочных пустот (рис. 12.11, а).

В момент начала затвердевания наружные слои отливки достигают температуры $t_{кр}$ (ликвидуса), а в центре жидкий металл может сохранять значительный перегрев над ликвидусом (рис. 12.11, б). Последующее охлаждение этого расплава и его усадка в жидком состоянии $\varepsilon''_{вж}$ происходит внутри отливки и, вызывая понижение уровня расплава, увеличивает суммарный объем усадочных пустот.

Из сказанного выше следует, что с повышением интенсивности теплоотвода, когда перепад температур в отливке увеличивается (рис. 12.11, б, кривая 1), слагаемое $\varepsilon''_{вж}$ возрастает до предельной величины

$$(\varepsilon''_{вж})_{\max} = \alpha_{вж} (t_{зал} - t_{кр}).$$

При малой интенсивности теплоотвода, когда температура по сечению отливки выравнивается (рис. 12.11, б, кривая 3), к моменту начала затвердевания перегрев металла во всем объеме практически полностью снимается, так что $\varepsilon''_{вж} \approx 0$. В общем случае

$$\varepsilon''_{вж} = \alpha_{вж} [(t_{ж})_{ср} - t_{кр}],$$

где $(t_{ж})_{ср}$ – средняя температура жидкого металла в момент начала затвердевания отливки.

Усадка при затвердевании $\varepsilon_{вз}$ вызывает понижение уровня расплава внутри отливки и полностью входит в объем образующихся усадочных пустот.

Усадка твердого металла $\varepsilon_{вт}$ в результате понижения температуры образовавшейся твердой корки вызывает сокращение как наружных размеров отливки, так и внутренней полости, занятой незатвердевшим расплавом (рис. 12.11, в), и приводит к повышению уровня жидкого металла. Объем внутренней полости изменяется за период затвердевания от V_0 до нуля, поэтому общая объемная усадка твердого металла составит

$$\varepsilon_{\text{вт}} = \frac{\Delta V_{\text{т}}}{V_0} = \alpha_{\text{вт}} \frac{1+0}{2} [t_{\text{кр}} - (t_{\text{т}})_{\text{ср}}], \quad (12.8)$$

где $(t_{\text{т}})_{\text{ср}}$ – средняя температура твердой корки (рис. 12.11, з).

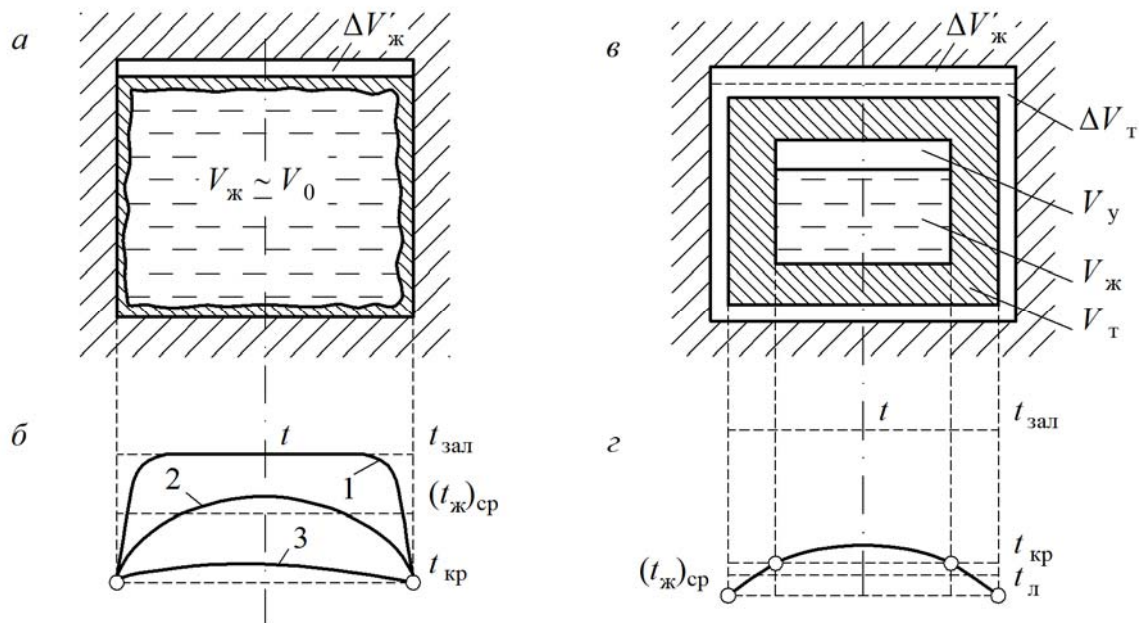


Рис. 12.11. Взаимосвязь образования усадочных пустот (а, в) и распределения температур (б, з) при затвердевании отливки при малой (1); средней (2) и высокой (3) интенсивности теплоотвода

Если сумма $\varepsilon''_{\text{вж}}$ и $\varepsilon_{\text{вз}}$ будет равна $\varepsilon_{\text{вт}}$, то общее изменение уровня расплава будет нулевым и усадочные пустоты не образуются. Обычно $\varepsilon''_{\text{вж}} + \varepsilon_{\text{вз}} > \varepsilon_{\text{вт}}$, поэтому возникает усадочная пустота, относительный объем которой составляет

$$v_y = \frac{V_y}{V_0} = \varepsilon''_{\text{вж}} + \varepsilon_{\text{вз}} - \varepsilon_{\text{вт}}. \quad (12.9)$$

В ряде случаев, когда $\varepsilon''_{\text{вж}} + \varepsilon_{\text{вз}} < \varepsilon_{\text{вт}}$, наблюдается выдавливание некоторого количества расплава из отливки, при этом отливка не содержит усадочных пустот, таким образом, в общем случае можно записать:

$$v_y = \alpha_{\text{вж}} [(t_{\text{ж}})_{\text{ср}} - t_{\text{кр}}] + \varepsilon_{\text{вз}} - \frac{1}{2} \alpha_{\text{вт}} [t_{\text{кр}} - (t_{\text{т}})_{\text{ср}}]. \quad (12.10)$$

Анализ показывает, что основным слагаемым этой суммы является $\varepsilon_{\text{вз}}$, однако последний член $\varepsilon_{\text{вт}}$ может достигать 25–30 % (для стальных слитков и отливок в металлических формах), существенно уменьшая объем образующихся пустот. Если затвердевание сопровождается не сокращением, а увеличе-

нием наружных размеров отливки (так называемое «предусадочное расширение»), то ε_{VT} имеет обратный знак и приводит к увеличению общего объема пустот, поэтому обычно выражение (12.11) записывается в общем виде:

$$v_y = \varepsilon''_{\text{vж}} + \varepsilon_{\text{vз}} \pm \varepsilon_{\text{VT}}. \quad (12.11)$$

Если в период заливки металла в форму происходит частичное охлаждение и затвердевание расплава, то к моменту окончания заливки $\tau_{\text{зал}}$ соответствующая часть усадки будет компенсирована доливкой расплава. Влияние условий заливки металла на объем образующихся усадочных пустот определяется соотношением длительностей заливки $\tau_{\text{зал}}$ и затвердевания τ_3 :

$$v_y = \left(1 - \frac{\tau_{\text{зал}}}{\tau_3}\right) (\varepsilon''_{\text{vж}} \mp \varepsilon_{\text{vз}} \mp \varepsilon_{\text{VT}}). \quad (12.12)$$

Чем выше интенсивность теплоотвода (меньше τ_3) и больше продолжительность заливки $\tau_{\text{зал}}$, тем меньше v_y . Непрерывная разливка металла реализует предельный случай, когда $\tau_{\text{зал}}$ достигает τ_3 , то есть скорость доливки металла в водоохлаждаемый кристаллизатор точно согласована со скоростью затвердевания металла и извлечения слитка из кристаллизатора, при этом обеспечивается $v_y = 0$.

Для разработки мер борьбы с усадочными пустотами важное значение имеет не только общий объем пустот, но и его распределение между концентрированными раковинами v_p и рассеянной пористостью $v_{\text{п}}$.

Усадка металла $\varepsilon_{\text{vз}}$ сосредоточена в междущих промежутках дендритов зоны затвердевания шириной ϕ , ограниченной поверхностями ликвидуса и солидуса (рис. 12.12). Если расплав под влиянием гидростатического напора столба жидкого металла и капиллярных сил может перемещаться в зоне затвердевания вплоть до границы солидуса, то его поступление из центральной жидкой зоны полностью компенсирует эту усадку. В результате этого соответственно будет понижаться уровень расплава, образуется концентрированная усадочная раковина объемом $v_p = v_y$, а затвердевающий металл будет совершенно плотным ($v_{\text{п}} = 0$).

В той части зоны затвердевания, где фильтрационное перемещение расплава затруднено, усадка металла сосредоточивается в междущих промежутках дендритов и дает рассеянную микроскопическую усадочную пористость.

Максимальные размеры возникающих пор соответствуют средним расстояниям между осями дендрита наиболее высокого порядка (II–III). В образующиеся поры выделяются растворенные в металле газы, увеличивая их объем, поэтому пористость приобретает газосадочный характер. Если бы перемещение расплава в зоне затвердевания было полностью исключено, то вся усадка была бы сосредоточена в порах ($v_{\text{п}} = v_y$) и концентрированная раковина не образовывалась бы ($v_p = 0$).

В общем случае объем усадочной раковины определяется компенсированной долей усадки при затвердевании, поэтому соотношение между v_p и v_n в общем объеме пустот $v_y = v_p + v_n$ зависит от ширины зоны затвердевания ϕ и условий фильтрации расплава между растущими кристаллитами.

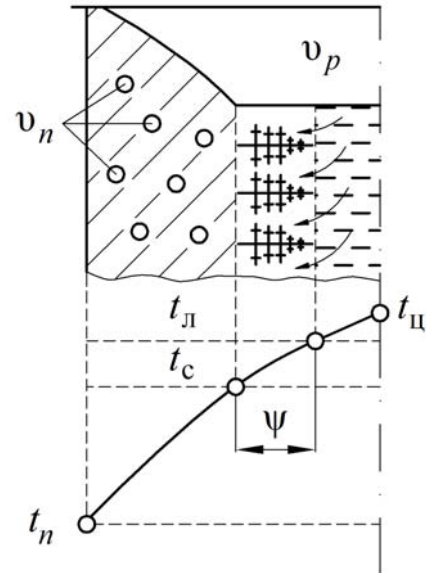


Рис. 12.12. Образование концентрированной раковины v_p и рассеянной усадочной пористости v_n в период затвердевания отливки

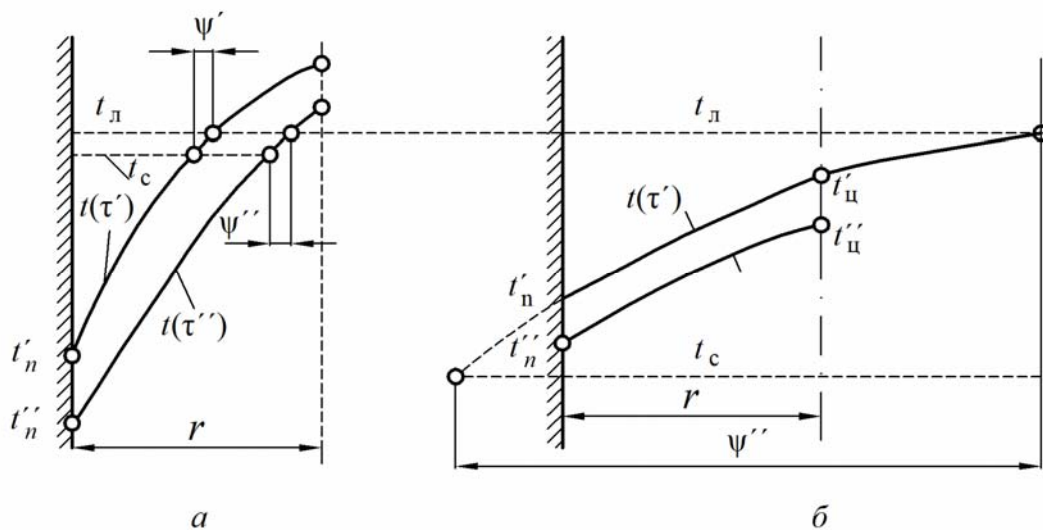


Рис. 12.13. Последовательное (а) и объемное (б) затвердевание отливки

При последовательном затвердевании металла с узкой зоной ϕ ($\phi/r \leq 1$) (рис. 12.13, а) преимущественно формируется концентрированная раковина и отливка имеет высокую плотность ($v_p \approx v_y$, $v_n \approx 0$). В условиях объемного затвердевания ($\phi/r \geq 1$), когда процесс объемной усадки протекает по всему сечению отливки (рис. 12.13, б), возникает рассеянная пористость без образования усадочной раковины ($v_n \approx v_y$, $v_p \approx 0$).

В общем случае отмечается соответствие между характером затвердевания, который оценивается относительной шириной зоны затвердевания ϕ/r и характером образующихся усадочных пустот (рис. 12.14).

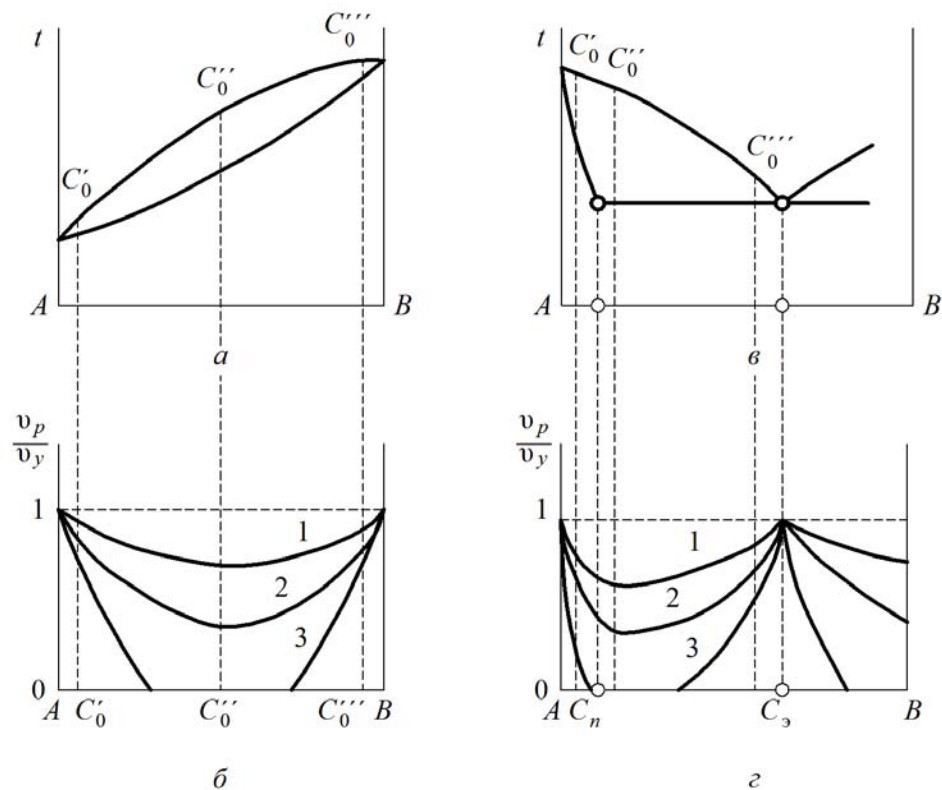


Рис. 12.14. Зависимость относительного объема концентрированных усадочных раковин v_p/v_y от положения сплава на диаграмме состояния типа непрерывных твердых растворов (а) и эвтектического типа с ограниченной растворимостью (б) при высокой (1), средней (2) и малой (3) интенсивности теплоотвода (в, г)

Узкоинтервальные сплавы при любой интенсивности теплоотвода затвердевают с образованием концентрированной усадочной раковины. Широкоинтервальные сплавы в зависимости от интенсивности теплоотвода могут образовывать как преимущественно рассеянную пористость (при малой интенсивности теплоотвода), так и концентрированную раковину (при высокой интенсивности теплоотвода).

Для сплавов, затвердевающих последовательно и образующих концентрированную раковину, необходимо создавать режим направленного затвердевания в направлении к прибыли. Конфигурацию, место установки и размеры прибыли выбирают таким образом, чтобы усадочная раковина была полностью локализована в объеме прибыли, а отливка не содержала никаких раковин. Впоследствии прибыльная часть отливки отрезается и направляется в переплав, поэтому необходимо стремиться к минимальному расходу металла на прибыли. Для повышения эффективности работы прибылей используют указанные ранее тепловые факторы, обеспечивающие теплоизоляцию или разогрев металла в прибыли.

Контрольные задания

1. Перечислите усадочные процессы, назовите основные понятия и дайте их определения.
2. Назовите типы усадочных раковин, образующихся в отливках.
3. Расскажите о причинах возникновения усадочной пористости.
4. Перечислите причины возникновения усадочных пустот в отливке и их связь с диаграммой состояния.
5. Приведите причины возникновения концентрированных раковин в отливках.
6. Объясните влияние углеродного эквивалента на коэффициент усадки.
7. Приведите факторы, влияющие на образование усадочных дефектов в отливках.
8. Назовите причины возникновения усадочных пустот и меры их предотвращения.
9. Назовите меры предотвращения усадочной пористости.
10. Дайте определение следующим понятиям: углеродный эквивалент и степень эвтектичности.

Лекция 13**Регулирование работы прибылей****План лекции**

1. Питание отливок при усадке.
2. Расчет прибылей.

Питание отливок при усадке

Основным средством устранения усадочной раковины из литой заготовки является *прибыль*. *Прибыль* представляет собой технологический элемент, в котором должна быть сосредоточена область усадочной раковины и который отделяется от отливки в процессе обработки. В процессе формирования отливки *прибыль* составляет с ней единое целое. Кроме сосредоточения усадочной раковины, *прибыль* является средством ослабления развития зональной пористости и сборником загрязнений, всплывающих из жидкого металла в процессе затвердевания.

Сложная отливка, состоящая из элементов различной толщины, при затвердевании обычно разделяется на несколько обособленных *узлов питания*. Образование усадочных раковин в каждом узле питания можно компенсировать за счет одного источника питания ([рис. 13.1, а](#)).

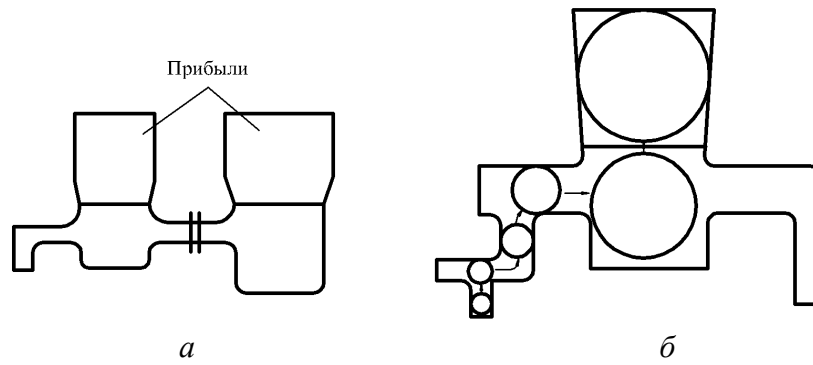


Рис. 13.1. Разделение отливки на узлы питания (а) и метод выкатывания шарика (б)

Процесс питания отливки должен быть организован таким образом, чтобы в каждом ее узле действовал принцип направленного затвердевания от тонких элементов к толстым и, наконец, к прибыли. Проверка выполнения этого принципа осуществляется методом выкатывания шарика. В самый тонкий элемент узла мысленно помещается шарик ([рис. 13.1, б](#)), который при переходе в каждый новый элемент расширяется (сжиматься он не может). Если он беспрепятственно выкатывается в прибыль, значит, принцип направленного затвердевания выполнен.

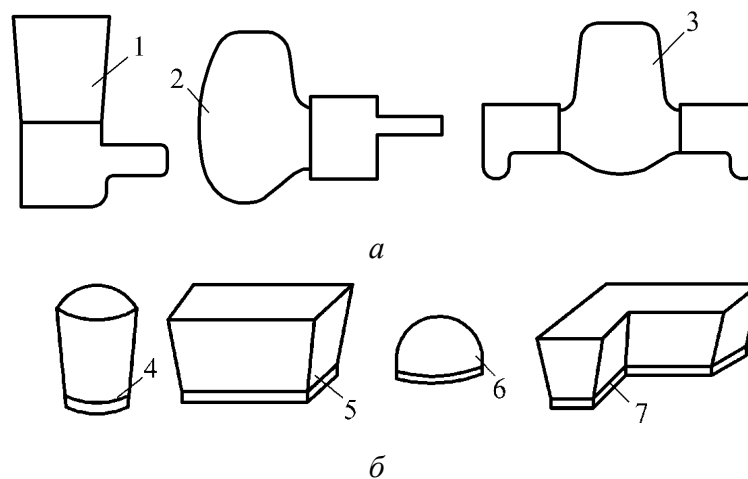


Рис. 13.2. Классификация прибылей

Прибыли классифицируются по расположению относительно узла питания отливки, по способу формовки ([рис. 13.2, а](#)) и по конфигурации ([рис. 13.2, б](#)).

По расположению относительно узла питания прибыли делятся на прямые, или верхние 1; отводные, или боковые 2; в том числе групповые 3, питающие несколько отливок. По способу формовки прибыли делятся на открытые 1 и закрытые 2. По конфигурации – на цилиндрические 4, плоские 5, сферические 6 и фигурные 7.

Регулирование работы прибыли производится тепловыми и механическими методами. Для стали расход металла на прибыли составляет от 15 (для слитков) до 100 % (для фасонных отливок) от массы литой заготовки. В то же время объем усадочной раковины, для ликвидации которой прибыли предназначены, не превосходит 4 %. Остальной металл требуется для поддержания источника питания в виде бассейна жидкого металла до конца затвердевания отливки. Любое сокращение скорости охлаждения металла в прибыли должно позволить соответственно уменьшить ее объем.

Теплоизоляция прибыли осуществляется, прежде всего, путем засыпки зеркала жидкого металла теплоизолирующими порошками. В простейшем случае это сухой песок, в других случаях – малотеплопроводные смеси (отходы производства слюды, вермикулит и др.). Такая засыпка уменьшает величину m до значений 0,6–0,8.

Большой эффект дает одновременное оформление боковой поверхности прибыли теплоизолирующим огнеупорным материалом. При литье в песчаные формы это достигается путем заключения прибылей в стаканы из пеношамота, перлита или другого материала. При литье в металлические формы прибыли всегда оформляют стержнями.

Еще более эффективным средством, чем теплоизоляция, является *обогрев прибылей*. Предлагался и опробовался с различным успехом ряд методов обогрева прибылей стальных отливок и в особенности слитков. Наиболее доступным и экономически целесообразным для отливок оказался метод засыпки их разогревающими или экзотермическими смесями.

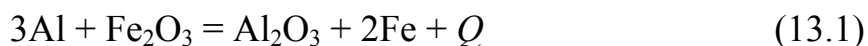
На стальных отливках применяют два типичных состава экзотермических смесей ([табл. 13.1](#)).

Таблица 13.1

Составы разогревающих смесей

Материал	Диаметр прибыли, мм	
	100	150–300
Алюминий в порошке	19	17
Окалина или железная руда	57	46
Соли (Na_2NO_3 или KNO_3)	–	10
Шлак или зола	–	12
Глина	–	5
Цемент	25	10

Под действием теплоты заливаемого металла алюминиевый порошок взаимодействует с окисью железа по реакции



Образующийся при сгорании смеси шлак покрывает прибыль хорошо теплоизолирующей коркой.

Перетекание металла из прибыли в отливку происходит под действием двух сил: гидростатического напора и атмосферного давления. Давление в 1 кгс/мм^2 уравнивает столб расплавленной стали или чугуна длиной 1450 мм. Высота прибылей большинства стальных отливок средней массы составляет 200–400 мм. Следовательно, *атмосферное давление* оказывает большое влияние на процессы питания.

В случаях, когда отливка имеет развитые плоские поверхности и закрытую прибыль, в начальной стадии затвердевания поверхностная корка может полностью изолировать внутреннюю часть отливки (рис. 13.3). За счет выделения газов из формовочной смеси под действием этого давления в форме возникает давление, равное или несколько большее атмосферного, из-за чего корка на плоских поверхностях прогибается как мембрана. В результате уровень металла в прибыли не опускается, а внутри отливки создается вакуум.

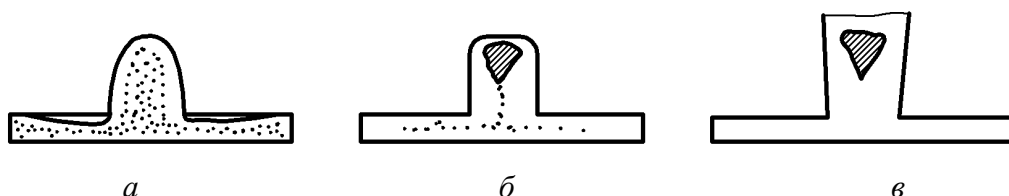


Рис. 13.3. Влияние атмосферного давления на работу прибыли: *а* – закрытая прибыль (атмосферное давление не проникло); *б* – закрытая прибыль (атмосферное давление проникло); *в* – открытая прибыль

При утолщении и охлаждении поверхностной корки она становится жесткой и перестает прогибаться. Усадочная раковина получается в этом случае недоразвитой, а пористость проникает в тело отливки даже при больших размерах прибыли. Это определяется недостаточностью гидростатического давления металла для нормального развития процесса питания при отсутствии воздействия атмосферного давления.

Для предотвращения указанных явлений необходимо принять меры для обеспечения проникновения атмосферного давления в полость усадочной раковины. В открытых прибылях это происходит само собой. Для закрытых прибылей обычно достаточно предусматривать на верхней поверхности плоскую площадку, которая легко прорывается под действием внешнего давления. Если верхняя часть прибыли имеет сферическую форму, то она обладает устойчивостью и может изолировать усадочную раковину.

На работу прибыли и формирование усадочной раковины оказывает влияние вибрация. Под ее воздействием область усадочной раковины приобретает форму блюдечка, ее глубина уменьшается и размер прибыли в принципе может быть уменьшен.

Устранение усадочных пустот может быть достигнуто также прессованием затвердевающей отливки поршнем. Поршень может иметь конфигурацию, соответствующую верхней фасонной поверхности отливки. В таком ви-

де процесс называется кристаллизацией под давлением (в отличие от литья под давлением, когда последнее действует только при заполнении формы металлом). В условиях поршневого прессования усадка металла компенсируется непрерывной деформацией затвердевающей части отливки, усадочная раковина не образуется и прибыль не нужна.

При выборе места установки прибыли целесообразно отдавать предпочтение верхним поверхностям. Прибыль должна устанавливаться на наиболее массивном элементе каждого крупного узла питания. Присоединять отводные прибыли к боковым поверхностям отливки целесообразно только в тех случаях, когда они используются как групповые или когда установка верхней прибыли усложняет механическую обработку литой заготовки.

Поскольку прибыль ослабляет осевую пористость на отливках большой протяженности, даже постоянной толщины стенок, то их устанавливают по несколько штук. Район воздействия прибыли на осевую пористость ограничен; она устраняется полностью лишь на расстоянии 1,5–2,0 толщин стенки отливки. Некоторое ослабление пористости наблюдается на расстоянии до 5–7 толщин. На большее расстояние в стенке постоянной толщины прибыль влияния не оказывает. Можно рекомендовать следующие максимальные расстояния между прибылями при установке их на стальных отливках с постоянной толщиной стенок ([табл. 13.2](#)).

Таблица 13.2

Максимальное расстояние между прибылями

Толщина стенок отливки, мм	Максимальное расстояние между прибылями, мм
20	200–300
40	300–400
60	400–600

Расчет прибылей

При выборе типа необходимо отдавать предпочтение прямым цилиндрическим закрытым прибылям.

Помимо экономичности и обеспечения лучших условий питания они обладают следующими преимуществами: для цилиндрических прибылей проще и дешевле изготовление моделей; закрытые прибыли упрощают формовку, препятствуют окислению металла при заливке, способствуют сокращению их необходимого объема за счет теплоизоляции сверху, обеспечивают постоянство объема прибыли.

Открытые прибыли целесообразно применять при изготовлении крупных отливок, когда можно осуществить доливку в них свежих порций металла для улучшения питания или применить теплоизолирующие засыпки.

Идеальный объем прибыли $V_{\text{пр.ид}}$ определяется по уравнению

$$V_{\text{пр.ид}} = V_o \left(\frac{\rho'_{\text{спл}}}{\rho'_{\text{зал}}} - 1 \right), \quad (13.2)$$

где V_o – объем отливки или соответствующей части ее; $\rho'_{\text{спл}}$ – удельный объем сплава при температуре солидуса; $\rho'_{\text{зал}}$ – удельный объем расплава при температуре заливки.

Об экономичности прибыли можно судить по коэффициенту использования $\eta_{\text{пр}}$, который равен

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{V_{\text{ур}}}{V_{\text{пр}}}. \quad (13.3)$$

Если по своей величине прибыль приближается к идеальной, то $\eta_{\text{пр}}$ стремится к единице. Чем больше $\eta_{\text{пр}}$, тем меньше остаточная часть прибыли, тем прибыль экономичней. Обратное отношение

$$x = \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{ур}}} \quad (13.4)$$

можно называть коэффициентом неэкономичности прибыли. Обычно величина x бывает больше 1, колеблясь между 5 и 15. Если это отношение стремится к единице, то величина прибыли приближается к идеальной.

Технологическим выходом годного при литье принято называть отношение массы отливки $\phi_{\text{отл}}$ к массе металла, пошедшего на изготовление этой отливки:

$$\text{ТВГ} = \frac{\phi_{\text{отл}}}{\phi_{\text{отл}} + \phi_{\text{приб}} + \phi_{\text{л.с}} + \phi_{\text{пот}}}, \quad (13.5)$$

где $\phi_{\text{приб}}$ – масса прибылей на отливке; $\phi_{\text{л.с}}$ – масса литниковой системы, приходящаяся на одну отливку; $\phi_{\text{пот}}$ – масса сливов, облоев, скрапа и безвозвратных потерь за счет угара при плавке.

Сумма, стоящая в знаменателе формулы (13.5), дает вес металлозавалки на одну отливку.

Величина ТВГ зависит от рода сплава, типоразмеров и массы отливок, их сложности и др. Средний выход годного составляет: чугуна – 70–75 %, стального литья – 58–65 %, цветного литья – 45–65 %.

Как показывает формула (13.5), выход годного существенно зависит от расхода металла на прибыли. Повышение ТВГ является важной технико-экономической задачей.

При расчете прибылей преследуются две основные цели:

- устранение усадочных дефектов и обеспечение необходимой плотности металла в питаемом узле отливки;
- конструирование прибыли минимально допустимого объема с наименьшим расходом жидкого металла.

Несмотря на разнообразие конкретных подходов, обобщенная сущность методики расчета прибылей сводится к отысканию зависимости:

$$V_{\text{п}} = \oint(V_0, \Gamma_0, \Gamma_{\text{п}}, Y_{\text{м}}, T_{\text{р}}, \Phi), \quad (13.6)$$

где $V_{\text{п}}$ – объем «предельной» прибыли; V_0 – объем питаемого узла; Γ_0 – геометрические параметры, характеризующие конфигурацию питаемого узла; $\Gamma_{\text{п}}$ – характеристика выбранной конструкции прибыли; $Y_{\text{м}}$ – характеристика усадочных свойств металла; $T_{\text{р}}$ – уровень требований к качеству отливки (например, плотность); Φ – факторы, описывающие относительную интенсивность охлаждения прибыли по сравнению с питаемым узлом.

Если классифицировать все формы узлов питания к двум простым конфигурациям (типа плиты или типа бруса, цилиндра), то зависимости для расчета зон действия прибыли $l_{\text{пр}}$, мм, и торцевого $l_{\text{т}}$, мм, будут следующие:

для узлов питания типа плиты

$$l_{\text{пр}} = K_{\text{пл}} \cdot A, \quad l_{\text{т}} = K_{\text{пл}} \cdot A; \quad (13.7)$$

для узлов питания типа бруска или цилиндра

$$l_{\text{пр}} = K_{\text{бр}} \sqrt{D}, \quad l_{\text{т}} = K_{\text{бр}} \sqrt{D}, \quad (13.8)$$

где A – толщина плиты; D – длина стороны бруска или диаметр цилиндра; K – коэффициент конфигурации питаемого узла.

При расчете $l_{\text{пр}}$ и $l_{\text{т}}$ учитывают вид литейных сплавов, типы узла питания и литейной формы (рис. 13.4, табл. 13.3).

Зона действия прибыли может быть увеличена на 30–40 % при подводе металла из литниковой системы непосредственно под прибыль. Ввиду того, что на процессы затвердевания и питания отливок оказывают влияние множество факторов, разработано и используется на практике множество различных методов расчета объема и геометрии прибылей для определенных

типов отливок и сплавов. Существует ряд приближенных универсальных методов расчета, применимых для обширной группы литейных сплавов. Один из таких методов – метод Р. Намюра, который дает довольно точные параметры прибылей для сплавов с небольшой двухфазной областью кристаллизации (углеродистые и легированные стали, высокопрочные чугуны и т.д.).

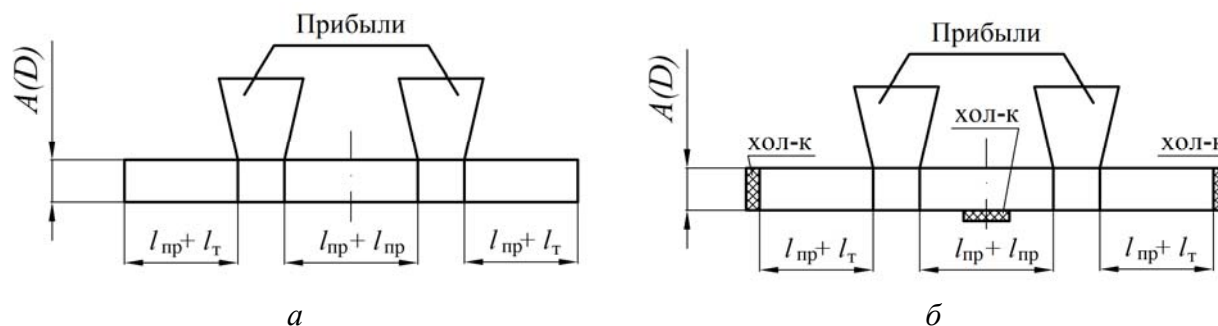


Рис. 13.4. Схемы для расчета зон действия прибылей и торцевого эффекта:
а – без холодильников; б – с холодильниками

Таблица 13.3

Классификация узлов питания и зоны действия прибылей

Виды литейных сплавов	Тип литейной формы	Расчетные формулы для $l_{пр}$ и $l_{т}$
<i>Отливки типа плиты</i>		
Сталь	Песчаная (рис. 13.4, а)	$l_{пр} = (2...3)A$, $l_{т} = 4,5A$
	То же с холодильниками (рис. 13.4, б)	$l_{пр} = (4,5...6,5)A$ $l_{пр} + l_{т} = (4,5...5,5)A$
Алюминиевые	Песчаная (рис. 13.4, а)	$l_{пр} = 3A$, $l_{пр} + l_{т} = 6,5A$
	Металлическая (рис. 13.4, а)	$l_{пр} = 2,5A$, $l_{пр} + l_{т} = 5,5A$
Латунь и алюминиевая бронза	То же с холодильниками (рис. 13.4, а)	$l_{пр} + l_{т} = 4A$
<i>Отливки типа бруска</i>		
Сталь	Песчаная (рис. 13.4, а)	$l_{пр} = 1,5D$, $(l_{пр} + l_{т}) = (30...44)\sqrt{D}$
	То же с холодильниками (рис. 13.4, б)	$l_{пр} = 30\sqrt{D}$, $l_{пр} + l_{т} = (30\sqrt{D} + D)$
Алюминиевые	Песчаная (рис. 13.4, а)	$l_{пр} + l_{т} = 6,8\sqrt{D}$
	Металлическая (рис. 13.4, а)	$l_{пр} + l_{т} = 6,5\sqrt{D}$
Латунь и алюминиевая бронза	То же с холодильниками (рис. 13.4, а)	$l_{пр} + l_{т} = 1,5D$

Объем прибыли, дм^3 , определяют из соотношения

$$V_{\Pi} = \frac{\omega \cdot \left(-\frac{v_o}{q_o \cdot S_o} \right)^3 + 2\varepsilon_v \cdot V_o}{1 - 2\varepsilon_v}. \quad (13.9)$$

Для расчета объема прибыли по методу Намюра необходимо, прежде всего, найти объем питаемого узла V_o и его эффективную суммарную площадь поверхности охлаждения S_o (за исключением поверхности контакта узла с прибылью и со смежными частями отливки). Выбранный узел питания разбивают на элементарные объемы, поверхности, для которых рассчитывается суммарный объем, дм^3 , и площадь поверхности узла, дм^2 :

$$V_o = \sum V_i, \quad (13.10)$$

$$S_o = \sum S_i. \quad (13.11)$$

Тогда приведенный размер узла питания

$$R_o = \frac{V_o}{S_o}. \quad (13.12)$$

Влияние конфигурации прибыли учитывается через безразмерный критерий – фактор формы прибыли ω ([табл. 13.3](#)), который вычисляют для каждого класса геометрически подобных прибылей по формуле $\omega = H_{\Pi} / D_{\Pi}$, где D_{Π} – диаметр основания прибыли; H_{Π} – высота прибыли. Ориентировочно можно принимать следующие значения ω :

если отливки стальные и из высокопрочного чугуна (прибыли открытые), то

$$\omega = \frac{H_n}{D_n} \approx 1,7 \dots 2,0, \quad (13.13)$$

если отливки стальные из высокопрочного чугуна (прибыли закрытые) и отливки из цветных сплавов, то

$$\omega = \frac{H_n}{D_n} \approx 1,25 \dots 1,5, \quad (13.14)$$

где D_n – диаметр основания прибыли; H_n – высота прибыли.

Для разных типов прибылей значения ω приведены в [табл. 13.4](#), которые могут быть использованы в приближенных расчетах. Относительная эф-

эффективность охлаждения отдельных поверхностей и сопряжений питаемого узла по сравнению с плоской оценкой учитывается при расчете V_n через поправочный коэффициент:

$$q_o = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + 4 \frac{V_o / S_o}{S_o / H_o}} \right), \quad (13.15)$$

где $H_o = \Sigma H_i$ – суммарная протяженность отдельных ребер, кривых поверхностей в узле питания (табл. 13.4).

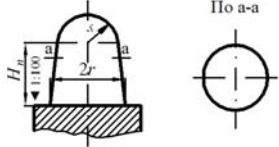
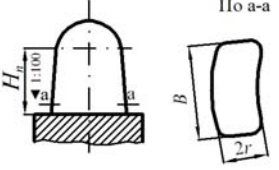
Величину n (фактор влияния свойств сплава и формы), которая необходима для расчета H_o , определяют по соотношению

$$n = \frac{\rho_{Me} (W + c_{Me} \cdot \Delta T)}{\rho_{\phi} \cdot c_{\phi} \cdot T_{\pi}}, \quad (13.16)$$

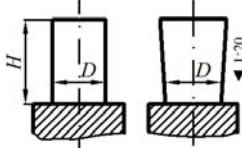
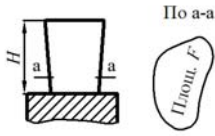
где ρ_{Me} , ρ_{ϕ} – удельные веса сплава и формы, кг/м³; c_{Me} , c_{ϕ} – теплоемкость сплава и формы, кДж/(кг·К); W – теплота плавления металла, кДж/кг; ΔT – перегрев сплава над ликвидусом, К ($\Delta T = T_{\text{заливки}} - T_{\text{ликвидуса}}$); T_{π} – температура на поверхности контакта отливка–форма (при литье в песчаные формы T равна $T_{\text{солидуса}}$), К.

Таблица 13.4

Расчет высоты прибылей по их объему
для типовых конструкций прибылей

Вид прибыли	Характеристика прибыли	Расчетная формула	Фактор формы прибыли
	Шаровая прибыль	$D = 1,24 \sqrt[3]{V_o}$	220
	Закрытая куполообразная цилиндрическая	$H^* = \frac{V_{\pi}}{\pi r^2} - \frac{2}{3} r;$ $H_{\pi} + r$	280
	Закрытая куполообразная с компактной формой горизонтального сечения	$H^* = \frac{V_{\pi} - 0,45 \pi r^2 \delta}{F};$ $H_{\pi} + r$	300

Продолжение табл. 13.4

	Открытая цилиндрическая или коническая	$H = \frac{4V_{\text{п}}}{\pi D^2};$ $H = 0,9 \frac{4V_{\text{п}}}{\pi D^2}$	340
	Открытая с компактной формой горизонтального сечения	$H = \frac{V_o}{0,95F}$	400

* Не менее высоты питаемого узла.

При расчете объема прибылей необходимо учитывать относительный объем усадочных раковин, возникающих в узле питания. Объем усадки ε_v зависит от свойств сплава, температуры и скорости заливки, размеров питаемого узла, типа формы и т.д. Существует множество расчетных методов определения объема усадочных раковин, их формы. Усадку можно учитывать по рекомендуемым значениям ε_v .

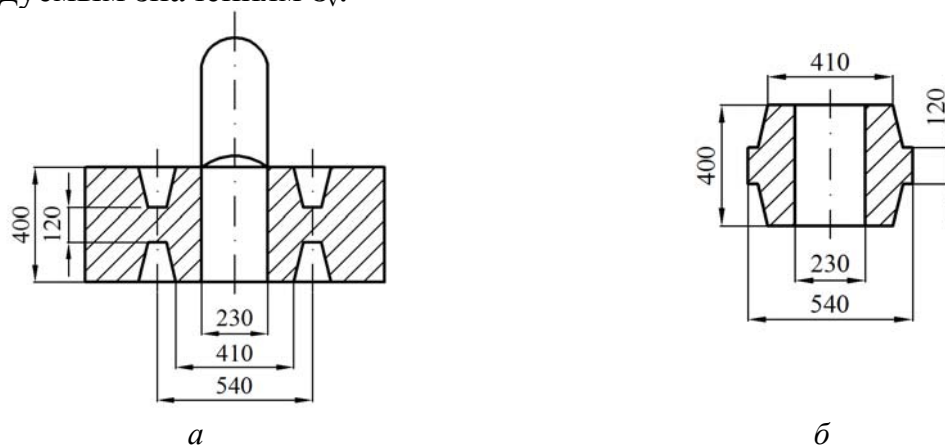


Рис. 13.5. Отливка: а – общий вид; б – узел питания

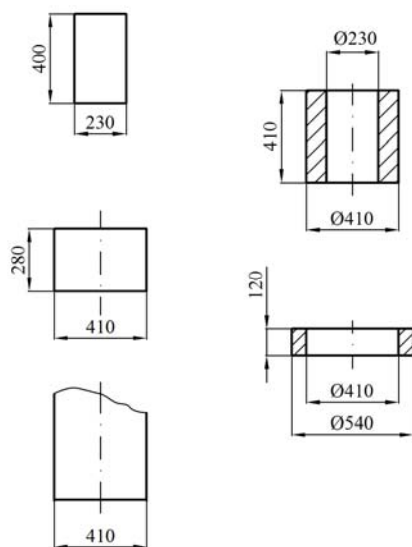


Рис. 13.6. Объемы отливки

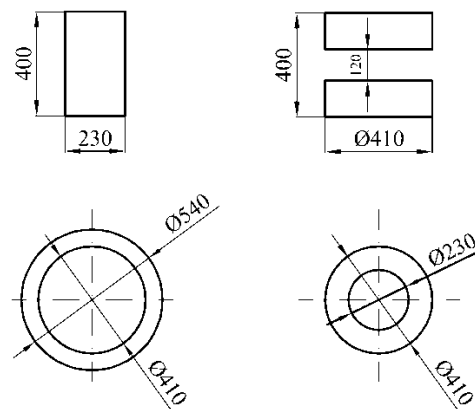


Рис. 13.7. Поверхности охлаждения отливки

После расчета $V_{\text{п}}$ исходя из размеров и конфигурации питаемого узла определяют размеры выбранной прибыли (табл. 13.4).

При расчете прибылей универсальным методом для отливки (рис. 13.5, а) выделяем центральный узел питания (рис. 13.5, б).

Для расчета V_o и S расчлняем узел питания на простейшие объемы (рис. 13.6) и поверхности охлаждения (рис. 13.7). Рассчитываем суммарные V_o , S_o и R_o по формулам, приведенным в табл. 13.5. Затем определяем поправочный коэффициент q_o по формуле (13.15).

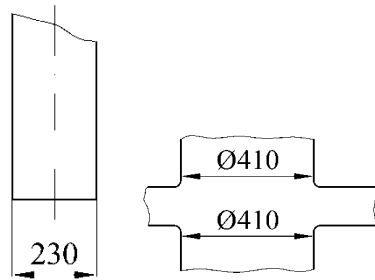


Рис. 13.8. Неплоские поверхности Охлаждения

Таблица 13.5

Схема вычисления H_o

Форма частей узла питания	Характеристика	Значения H_o^i	
		для выступающих углов и выпуклостей	для входящих углов и вогнутостей
	1. $\varphi = 90^\circ$	$+\frac{\pi}{4}nL$	$-nL$
	2. φ – любой	$+\frac{\pi}{4}nL \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2}$	$-nL \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2}$
	Квадратная призма	$+\pi nL + 2\pi nd$	$-4nL - 8nd$
	Полная цилиндрическая поверхность	$+\pi nL$	$-\pi nL$
	Часть конической поверхности	$+\frac{\psi}{360} \pi n \frac{L}{\cos \varphi}$	$-\frac{\psi}{360} \pi n \frac{L}{\cos \varphi}$

Для этого вначале находят коэффициент свойств сплава n по формуле (13.16), а затем по табл. 13.4 выбирают поверхности, ребра, углы сопряжений, для которых рассчитывают соответствующие H_i и их сумму H_0 (табл. 13.5) для неплоских поверхностей (рис. 13.8).

На следующем этапе выбирают тип прибыли, коэффициенты формы прибыли ω и усадки ε_v в соответствии с данными по полученному варианту задания.

Рассчитываем объем прибыли $V_{\text{п}}$ по формуле (13.7), выбираем радиус r или площадь F нижнего основания прибыли в зависимости от конфигурации и размеров питаемого узла и определяем высоту прибыли $H_{\text{п}}$.

Контрольные задания

1. Приведите методы расчета прибылей.
2. Расскажите о механизме питания отливок при усадке.
3. Расскажите о классификации прибылей.
4. Расскажите о классификации узлов питания и зоны действия прибылей.
5. Расскажите о последовательности расчета зоны действия прибылей.
6. Приведите типовые конструкции прибылей и расчет их высоты.
7. Дайте определение понятию прибыль.
8. Перечислите основные узлы питания отливки.
9. Расскажите о механизме влияния различных факторов на работу прибылей.
10. Расскажите о характеристике и форме прибылей и их расчете.

Лекция 14

Напряжения и трещины в отливках

План лекции

1. Развитие напряжений в отливках.
2. Развитие трещин в отливках.

Развитие напряжений в отливках

Процесс теплоотдачи от отливки протекает не только в период кристаллизации, но и при охлаждении отливки. Правильно выбранные режимы охлаждения позволяют предупредить возникновения в отливках таких дефектов, как напряжения и трещины.

При охлаждении изменяются механические свойства металла отливки. При температуре солидуса прочность сплава бывает почти нулевая. По мере снижения температуры прочность сплава повышается, однако, по данным некоторых авторов, остается очень низкой, например, сталей, – вплоть до температур примерно на 160–300 °С ниже температуры солидуса. В этом же интервале температур сталь имеет наименьшую пластичность. Излом образца стали при этой температуре имеет мелкозернистую структуру, типичную для изломов хрупких материалов. При более низких и высоких температурах пластичность стали бывает больше.

Только при дальнейшем охлаждении прочность увеличивается быстрее. Зависимость прочности, пластичности и предела текучести стали от температуры показана на [рис. 14.1](#).

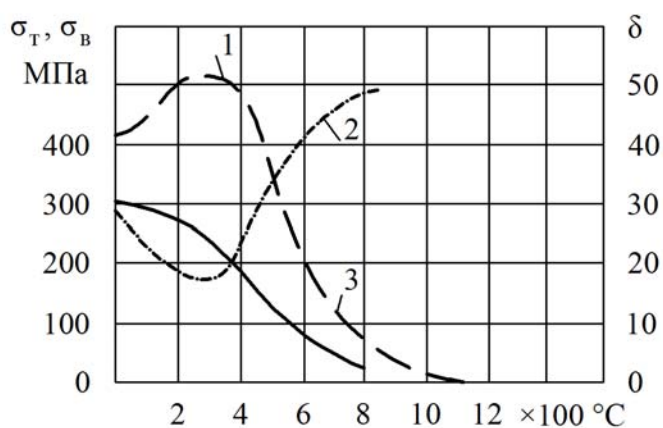


Рис. 14.1. Механические свойства стали при высоких температурах: 1 – σ_B ; 2 – δ ; 3 – σ_T

Характер кривых свидетельствует о том, что после затвердевания отливка имеет низкую прочность σ_B (стальная отливка до температуры примерно 1000 °С).

При дальнейшем охлаждении до температуры 400 °С прочность быстро повышается. Наибольшей прочности сплавы железа достигают примерно при температуре 300 °С. Ниже температуры 300 °С прочность бывает несколько меньше. Таким же образом при охлаждении изменяется и модуль упругости.

Противоположный характер имеет изменение относительного удлинения δ стали. При температуре около 800 °С этот параметр является высоким, затем понижается при более низких температурах и достигает минимума примерно при 300 °С. После полного остывания отливки δ вновь несколько повышается. Предел текучести σ_T при охлаждении стали повышается.

Следовательно, все механические свойства стали с изменением температуры непрерывно изменяются, однако никаких резких изменений механических свойств при какой-либо температуре не наблюдается.

Охлаждение отливки в форме является тепловым нестационарным процессом, точное математическое описание которого затруднительно. Поэтому

для наглядности выразим только начальное и конечное состояние. Тепло, аккумулированное в отливке, после ее затвердевания составит

$$Q = mc(t_c - t_o) = V\rho c(t_c - t_o) = V\rho c\Delta t_1, \text{ Дж}, \quad (14.1)$$

где m – масса отливки, кг; V – ее объем, м^3 ; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; t_c – температура солидуса, $^{\circ}\text{C}$; t_o – температура окружающего пространства (20°C), $^{\circ}\text{C}$; c – удельная теплоемкость металла, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$.

Это тепло перейдет в форму через поверхность отливки при коэффициенте теплопередачи α и средней разности температур между отливкой и формой $(t_m - t_f) = \Delta t_2$ за время τ_o . Тогда также справедливо, что

$$Q = S\alpha\Delta t_2\tau_o, \text{ Дж}. \quad (14.2)$$

Из сравнения обоих уравнений получим τ_o как функцию конфигурации отливки, физических свойств металла и формы и технологических условий:

$$\tau_o = \oint \left(\frac{V\rho c\Delta t_1}{S\alpha\Delta t_2} \right) = \oint \left(R \frac{\rho c}{\alpha} \cdot \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} \right). \quad (14.3)$$

Уравнение (14.3) отражает, что время остывания отливки находится в прямой зависимости от отношения объема к площади поверхности отливки V/S , которое обозначаем R (приведенная толщина отливки). Эта величина зависит от конструкции отливки. Далее время охлаждения находится в прямой зависимости от физических параметров металла, удельной массы металла ρ и его удельной теплоемкости c и в обратной зависимости от коэффициента теплопередачи α между металлом и формой. К этим физическим величинам можно отнести также Δt_1 , так как, если пренебречь температурой окружающей среды (20°C), то $\Delta t_1 = t_c$.

Наконец, время охлаждения находится в обратной зависимости от средней разности температур между отливкой и формой, которая определяется коэффициентом тепловой аккумуляции формы. В технологии изготовления отливок за время их охлаждения принимается время от ее заливки до момента извлечения из формы, когда отливка имеет температуру $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Если обозначим эту температуру t_k (конечная), то приблизительно получим

$$t_k = t_c e^{-k\tau}, \quad (14.4)$$

а отсюда

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{t_c}{t_k}, \quad (14.5)$$

где t_c – температура солидуса.

Коэффициент k находится в обратной зависимости от приведенной толщины отливки и определяется с помощью [рис. 14.2](#).

Различия в размерах тепловых узлов вызывают либо появление напряжений в отливке, либо их деформацию – коробление. Согласно уравнению [\(14.3\)](#) части отливки с разной толщиной стенок будут иметь различное время охлаждения.

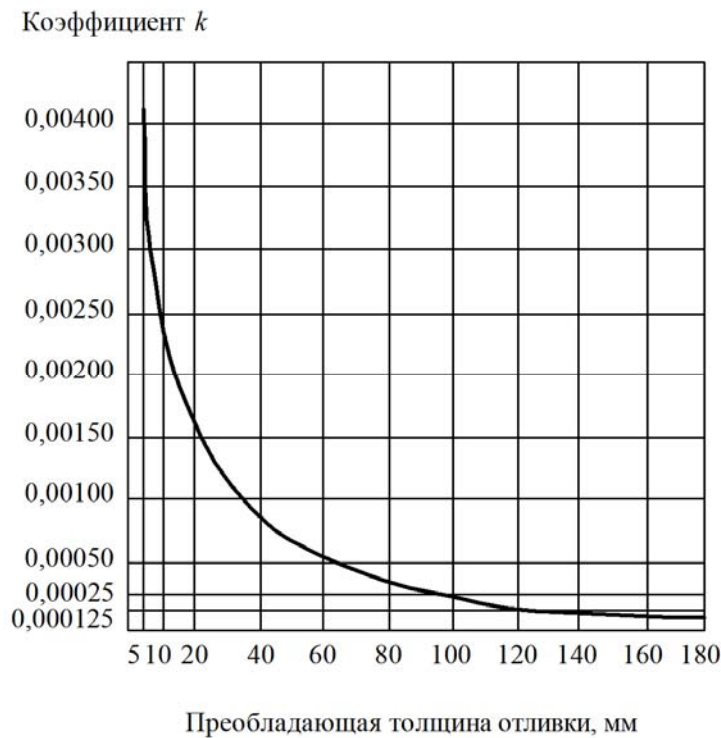


Рис. 14.2. Коэффициент k для расчета длительности охлаждения отливки

В чистых цветных металлах, не имеющих полиморфных превращений, длина образца l_T при температуре T и при исходной длине l_0 довольно точно описывается полиномом

$$l_T = l_0(1 + aT + bT^2 + cT^3), \quad (14.6)$$

где a , b , c – коэффициенты ([табл. 14.1](#)).

Таблица 14.1

Значения коэффициентов

Металл	$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^9$	$c \cdot 10^{12}$
Алюминий	20,2	14,0	5,9
Магний	25,0	8,3	1,3
Медь	16,7	2,6	0,9
Свинец	26,3	14,0	3,1

Зависимость линейной усадки от температуры применительно к стали в общем виде представлена на [рис. 14.3, а](#). Линейная усадка складывается из следующих этапов или участков: предусадочного расширения, происходящего при охлаждении в диапазоне самых высоких температур, начиная от точки кристаллизации $\varepsilon_{пр}$; доперлитной усадки $\varepsilon_{дп}$, происходящей в углеродистых сталях при 700–720 °С; расширения при распаде аустенита $\varepsilon_{\gamma \rightarrow \alpha}$; послеперлитной усадки – от начала перлитного превращения до нормальной температуры $\varepsilon_{пп}$. Выделяют полную усадку $\varepsilon_{пп}$ – от точки максимального предусадочного расширения до размера, соответствующего нормальной температуре, и литейную усадку $\varepsilon_{л}$ – от температуры кристаллизации или начала предусадочного расширения до нормальной температуры. Существуют следующие равенства:

$$\varepsilon_{п} = \varepsilon_{дп} + \varepsilon_{пп}, \quad (14.7)$$

$$\varepsilon_{л} = \varepsilon_{п} + \varepsilon_{пр}. \quad (14.8)$$

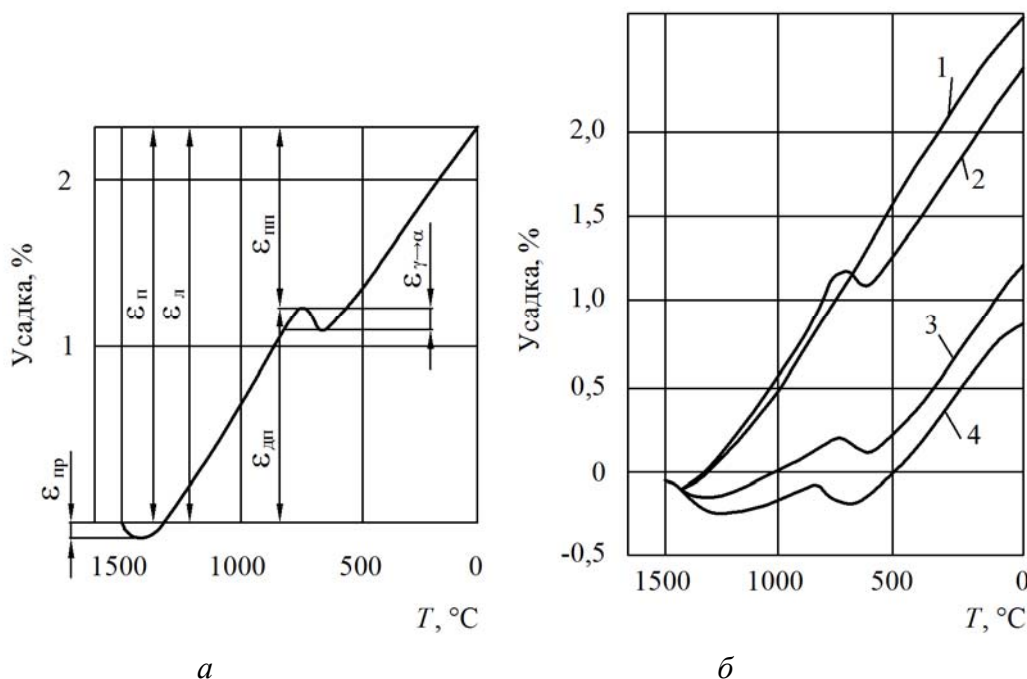


Рис. 14.3. Усадочные кривые железоуглеродистых сплавов: *а* – для стали (общая схема); *б* – для различных сплавов; 1 – аустенитная сталь; 2 – среднеуглеродистая сталь; 3 – обычный серый чугуны; 4 – магниевый чугуны

На [рис. 14.3, б](#), показаны типичные кривые для железоуглеродистых сплавов. Серый и в особенности высокопрочный магниевый чугун характеризуются весьма значительным предусадочным расширением. Оно объясняется выделением в твердой фазе графита, вызывающим увеличение объема сплава. Для обычной среднеуглеродистой стали предусадочное расширение ничтожно мало. Послеперлитная усадка, когда выделение графита закончено, для сталей и чугунов имеет близкие значения.

В легированных сталях при охлаждении на воздухе превращение аустенита происходит при различных температурах. В обычных углеродистых перлитных сталях это превращение протекает при температуре около 700°C ; в мартенситных сталях оно смещается в район температур 200°C , а для аустенитных и ферритных сталей – уходит в область отрицательных температур.

Величина *затрудненной усадки* литейного материала зависит от коэффициента усадки и способности к деформированию самого сплава, податливости формы и конструкции отливки. Величина торможения усадки возрастает при увеличении площади выступающих частей и длины отливки. При получении отливок типа втулок без фланцев усадка по длине бывает на 20–40 % больше, чем по диаметру.

Коробление отливок возникает в результате неравномерного охлаждения и усадки ее элементов, переходящей в пластические деформации. Неравномерность охлаждения вызывается различными размерами сечений или различными условиями отвода теплоты от элементов отливки, образующих единую связанную систему.

В качестве примеров на [рис. 14.4](#) представлены схемы коробления отливки типа бруска с неравномерным сечением и плиты. В результате ускоренного охлаждения тонкой части бруска ([рис. 14.4, а](#)) он будет изгибаться сначала толстой частью наружу, а при ускоренном охлаждении плоской плиты по периметру ([рис. 14.4, б](#)), которая также будет соответствующим образом изгибаться.

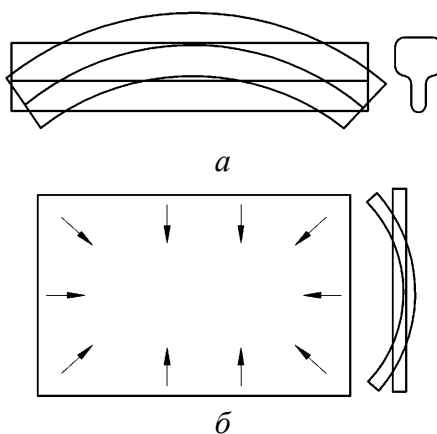


Рис. 14.4. Схемы коробления отливок
(в процессе охлаждения)

Если изгиб, вызванный неравномерным охлаждением, не выйдет из пределов упругих деформаций, то отливки после охлаждения примут первоначальную форму. Однако очень часто деформация приобретает пластический характер. Ее первоначальная форма после охлаждения не восстанавливается, приобретая обратный знак по сравнению со схемами, приведенными на [рис. 14.4](#). В этом случае отливки нуждаются в исправлении их формы при помощи механического деформирования.

В качестве основных мероприятий по предотвращению коробления отливок используются следующие:

- создание отливок с одинаковой толщиной всех ее связанных элементов, обеспечивающей равную скорость их охлаждения;
- применение ребер жесткости, препятствующих короблению;
- ускорение охлаждения массивных частей отливки при помощи холодильников или иными методами.

Виды напряжений. В процессе формирования отливки и охлаждения до температуры окружающей среды в ней возникает сложное напряженное состояние. По физической природе и размерам области уравнивания различают *напряжения I рода* – зональные напряжения, возникающие в макрообъемах с градиентом по всей отливке или отдельным ее частям; *напряжения II рода*, возникающие в макрообъемах в пределах микрзерна или группы зерен; *напряжения III рода* – в субмикроскопических областях в пределах кристаллической решетки.

По источнику происхождения напряжения их подразделяют на *усадочные*, возникающие в результате сопротивления усадке металла со стороны формы и стержней; *термические*, возникающие за счет градиента температур по сечению отливки и неравномерного или неодновременного сжатия (расширения) отдельных частей отливки, слоев структурных зон и *фазовые*, возникающие в результате различия удельных объемов фаз при фазовых превращениях. Независимо от источника происхождения все эти напряжения алгебраически складываются и их результирующее воздействие зависит от соотношения суммарного напряжения и механических свойств сплава.

Усадочные напряжения – всегда растягивающие. Их величина зависит от сопротивления формы и стержней. По размерам области уравнивания – это в основном напряжения I рода. При высоких температурах происходит релаксация усадочных напряжений вследствие пластической деформации. С переходом сплава в упругое состояние напряжения накапливаются и достигают максимума к моменту выбивки отливки из формы: после выбивки напряжения частично снимаются.

Механическое торможение усадки возникает в отливках, имеющих внутренние полости и выступающие части ([рис. 14.5](#)), так как сокращение наружных размеров отливок встречает сопротивление формы. В зависимости от материала формы (песчаная смесь, металлический кокиль и т.д.) это сопротивление приблизительно характеризуют коэффициентом жесткости μ : для

абсолютно податливых форм $\mu = 0$, для абсолютно жестких $\mu = 1$, в общем случае $0 < \mu < 1$.

Способность формы к деформированию под влиянием усилий, развиваемых отливкой при усадке, обратная ее жесткости, определяет действительную усадку отливки $\varepsilon_{отл}$ в отличие от свободной усадки $\varepsilon_{св}$, которую можно получить только в абсолютно податливой форме:

$$\varepsilon_{отл} = \varepsilon_{св} (1 - \mu). \quad (14.9)$$

Нереализованная усадка металла, подавленная сопротивлением формы, является деформацией отливки e :

$$e = \varepsilon_{св} - \varepsilon_{отл} = \mu \varepsilon_{св}. \quad (14.10)$$

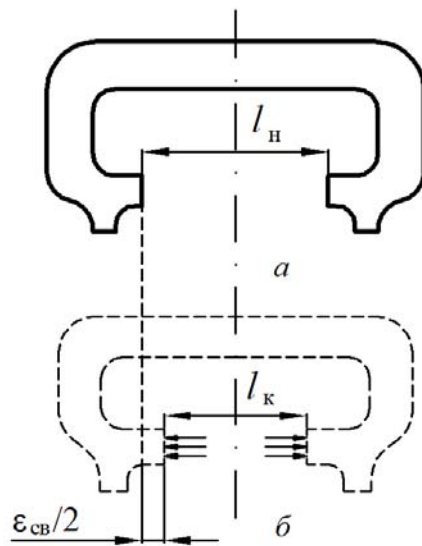


Рис. 14.5. Сопротивление усадке отливки в результате деформации формы на величину $l_n - l_k$

В податливых формах ($\mu \approx 0$) деформация отливки минимальна ($e \approx 0$), в жестких формах ($\mu \approx 1$) деформация численно равна нереализованной (потенциально возможной) свободной усадке $e \approx \varepsilon_{св}$.

В области высоких температур, когда металл находится в пластическом состоянии, деформации e , превышающие предельную пластичность материала δ , вызывают появление трещин, называемых горячими, или кристаллизационными. Это связано с тем, что в температурном интервале кристаллизации $t_d - t_c$, когда дендритные кристаллиты частично разделены прослойками жидкой фазы, пластичность металла резко снижается – до 0,1–0,5 %. При этом даже незначительное торможение линейной усадки способно вызвать появление деформаций e , превышающих пластичность δ , то есть

$$e = \mu \varepsilon_{св} > \delta, \quad (14.11)$$

и тогда образуется горячая трещина.

В области низких температур, когда металл переходит в упругое состояние, деформации, вызванные торможением усадки, способствуют появлению так называемых *усадочных напряжений*

$$\sigma_y = eE = \mu \varepsilon_{св}^* E = \alpha_T \mu E (t^* - t),$$

где E – модуль упругости; t – текущая температура; $\varepsilon_{св}^*$ – потенциальная свободная усадка отливки с момента условного перехода металла из чисто пластического в идеально упругое состояние при температуре t^* .

По мере понижения температуры отливки усадочные напряжения $\sigma_y(t)$ нарастают и достигают максимума после полного охлаждения ($t = t_k \approx 0$):

$$(\sigma_y)_{\max} = \alpha_T \mu E t^*. \quad (14.12)$$

Если величина $\sigma_y(t)$ в какой-то момент превысит предел прочности σ_B , то произойдет разрушение и образуется так называемая холодная трещина.

Для уменьшения σ_y в отливках сложной конфигурации, испытывающих значительное механическое торможение усадки, важно не только снижать жесткость формы μ , но и извлекать отливку из формы при такой температуре выбивки t_B , когда σ_y не достигает σ_B , то есть

$$t_B > t^* - \frac{\sigma_B}{\alpha_T \mu E}.$$

Очевидно, что усадочные напряжения не возникают, если выбивку производить при $t_B > t^*$, однако при этом могут достигать опасной величины термические напряжения, поэтому необходимо выдерживать отливки в форме до некоторой оптимальной температуры.

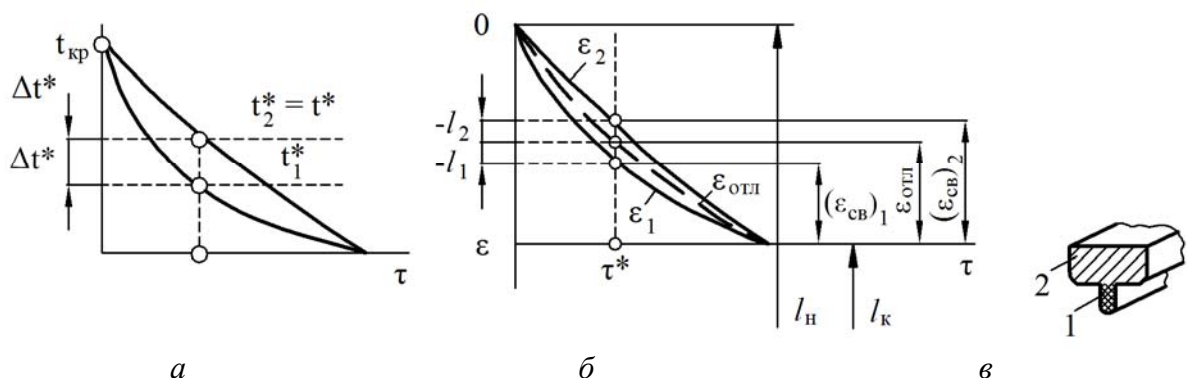


Рис. 14.6. Изменение температуры (а) и усадки (б) тонкого (1) и массивного (2) брусьев при охлаждении отливки сложного сечения (в)

Термическое торможение усадки возникает в результате взаимных деформаций при неравномерном охлаждении различных частей отливки сложной конфигурации (рис. 14.6, е). Массивные и тонкие части отливки затвердевают не одновременно и охлаждаются с различной скоростью, в результате чего между ними возникают перепады температур, величина которых сначала возрастает, достигает максимума, а затем снижается до нуля при полном охлаждении отливки.

В зависимости от изменения температуры обе части отливки сокращают свои размеры на величину $(\epsilon_{\text{св}})_{1,2} = \alpha_{\text{т}} \Delta t_{1,2}$, где индексы 1 и 2 относятся к тонкой и массивной частям соответственно. Если бы они были не связаны и их усадка не зависела друг от друга, то она была бы равна свободной: $(\epsilon_{\text{отл}})_{1,2} = (\epsilon_{\text{св}})_{1,2}$.

В связанной системе более интенсивное сокращение размеров одной части вызывает деформации сжатия в другой и, наоборот, приводит к появлению деформаций растяжения в первой части. Эти деформации равны разнице между потенциальной свободной усадкой и действительной усадкой отливки как единого целого:

$$e_{1,2} = (\epsilon_{\text{св}})_{1,2} - \epsilon_{\text{отл}}. \quad (14.13)$$

В области высоких температур ($t > t^*$) деформации носят пластический характер и не приводят к появлению напряжений ($E \approx 0$), хотя и вызывают снижение свойств металла в результате образования большого числа дислокаций в структуре. После перехода всей отливки в упругое состояние (с момента τ^* на рис. 14.6, а, когда $t_2 < t^*$) возникающие деформации приводят к появлению *термических напряжений* $(\sigma_{\text{т}})_{1,2} = E e_{1,2}$. С момента τ^* до полного остывания массивная часть отливки, охлаждаясь от t_2^* , получит большую свободную усадку $(\epsilon_{\text{св}})_2 = \alpha_{\text{т}} t_2^*$, чем тонкая $(\epsilon_{\text{св}})_1 = \alpha_{\text{т}} t_1$ (рис. 14.6, б). Поэтому после полного охлаждения массивная часть будет согласно формуле (178) растянута на величину $e_2 = \alpha_{\text{т}} t_2^* - \epsilon_{\text{отл}}$, так как усадка отливки за тот же период $\epsilon_{\text{отл}} < (\epsilon_{\text{св}})_2$. Соответственно, тонкая часть при остывании от более низкой температуры t_1^* будет сжата на величину $-e_1 = \alpha_{\text{т}} t_1^* - \epsilon_{\text{отл}}$, так как $\epsilon_{\text{отл}} > (\epsilon_{\text{св}})_1$. Выражая $\epsilon_{\text{отл}}$ через среднюю температуру в момент τ^* , получаем

$$\epsilon_{\text{отл}} = \alpha_{\text{т}} \frac{t_1 \cdot f_1 + t_2 \cdot f_2}{f_1 + f_2},$$

где f_1, f_2 – сечения тонкого и массивного элементов.

После несложных преобразований получим

$$(\sigma_{\text{т}})_{1,2} = \mp \frac{f_{2,1}}{f_1 + f_2} \alpha_{\text{т}} E \Delta t^*, \quad (14.14)$$

где $\Delta t^* = t_2^* - t_1^*$ – перепад температур в отливке в момент τ^* .

Таким образом, термические напряжения возникают в момент условного перехода отливки в упругое состояние, возрастают по мере охлаждения и достигают максимального значения (формула (14.14)) после полного выравнивания температур. Величина σ_t определяется перепадом температур Δt^* , то есть неравномерностью охлаждения различных частей отливки, а распределение напряжений зависит от соотношения площадей их сечения f_1 и f_2 . Отливки из материала с большим модулем упругости E имеют более высокий уровень остаточных напряжений.

Уменьшение теплопроводности сплава увеличивает градиент температуры по сечению отливки и, следовательно, уровень напряжений I рода. Очевидно также влияние температурного коэффициента линейного расширения α_t на уровень напряжений I рода. В результате α_t структурных составляющих могут возникать также термические напряжения II рода. Анализ процесса возникновения термических напряжений показывает, что остаточные напряжения не зависят от размеров отливки и пропорциональны различию сечений элементов отливки. При этом в толстых сечениях развиваются растягивающие напряжения, в тонких – сжимающие.

Фазовые напряжения в наибольшей степени зависят от свойств сплава (точнее, от свойств фаз и структурных составляющих). Возникновение и уровень напряжений определяется: 1) различием удельных объемов фаз; 2) упругими и пластическими свойствами матрицы сплава (то есть основной структурной составляющей); 3) последовательностью протекания фазового превращения в объеме отливки (из-за наличия градиента температур фазовые превращения протекают, как правило, не одновременно). Из сказанного, очевидно, что по размерам области уравнивания это напряжения I и II рода.

Большое значение имеет температура, при которой происходит фазовое превращение, так как с повышением температуры свойства матрицы и избыточных фаз сильно изменяются, в результате чего снижается прочность и повышается пластичность. Поэтому при высокотемпературных превращениях, даже в случае большого различия удельных объемов фаз, происходит релаксация напряжений в результате микропластических сдвигов и не возникает больших остаточных напряжений. Превращения при температурах в зоне упругости сплава и пониженной пластичности вызывают большие временные напряжения, релаксация которых может осуществляться только путем микроразрушений – образования микротрещин. Наиболее опасны с этой точки зрения фазовые превращения в высоколегированных сталях с мартенситной матрицей, в отбеленных чугунах с ледебуритной матрице и в жаропрочных сплавах, содержащих большое количество интерметаллидов.

Снятие напряжений. Для снятия напряжений обычно используют термическую обработку различных видов. При отжиге I рода температура нагрева не связана с температурой фазовых превращений. Отжиг стальных и чугунных отливок обычно производится при температуре 450–650 °С в течение

2–10 ч. Отливки из алюминиевых сплавов отжигают при 250–350 °С. С повышением температуры нагрева скорость релаксации напряжений резко возрастает, следовательно, сокращается необходимая длительность отжига. Отжиг II рода связан с фазовой перекристаллизацией сплава, поэтому он наиболее полно снимает напряжения в отливках и одновременно исправляет крупнозернистую кристаллическую структуру в сталях и некоторых сплавах.

Крупногабаритные чугунные отливки (базовые детали станков и т.п.) для частичного снятия остаточных напряжений и предотвращения коробления иногда подвергаются длительному вылеживанию с течением нескольких месяцев при температуре окружающей среды. Этот процесс обычно называют естественным старением, что не соответствует технологии, принятой в металловедении.

Развитие трещин в отливках

Образование трещин в сплавах. В зависимости от температурных условий образования трещины подразделяются на горячие и холодные. *Горячие трещины* обычно имеют усадочное происхождение и возникают в интервале температур затвердевания сплава. Они проходят по границам макрозерна и имеют неровную окисленную поверхность, на которой иногда видны дендриты. В крупных дендритах горячие трещины могут образовываться по периферии дендритных ячеек. *Холодные трещины* возникают вследствие высоких внутренних напряжений в отливке. Они обычно имеют гладкую светлую или зернистую поверхность с цветами побежалости.

Зарождение и развитие трещин в отливках определяются четырьмя группами факторов: 1) податливостью формы, а также ее теплофизическими свойствами и конструкцией; 2) конструкцией отливки (наличием тепловых узлов и сочетанием различных сечений, способом подвода металла и т.д.); 3) условиями формирования отливки, определяющими последовательность затвердевания ее частей, а также возможность получения заданной макро- и микроструктуры сплава; 4) усадочными, механическим и теплофизическими свойствами, а также характером его кристаллизации. Технологические условия литья влияют путем изменения кинетики формирования отливки.

В настоящее время проблема трещинообразования в отливках приобретает особое значение, так как широко используются неподатливые формы (кокили, пресс-формы для литья под давлением, керамические формы), а также высоколегированные специальные сплавы, содержащие большое количество хрупких интерметаллидных фаз и имеющие повышенную склонность к трещинообразованию.

Наиболее характерны для отливок являются горячие трещины, кинетика образования которых изучалась А.А. Бочкаревым, Г.Т. Гудковым и их учениками. Было установлено, что горячие трещины начинаются с момента

перехода сплава в твердожидкое состояние при температуре ниже температуры образования твердого скелета $t_{ск}$ и начала свободной линейной усадки, то есть в эффективном интервале затвердевания.

Горячие трещины образуются вследствие торможения свободной усадки со стороны формы или стержней и локализации возникающей при этом деформации растяжения. В то же время при температурах, близких температуре солидуса, сплавы обладают низким комплексом механических свойств: малой прочностью (примерно 1–2 МПа) и пониженной пластичностью ([рис. 14.7](#)).

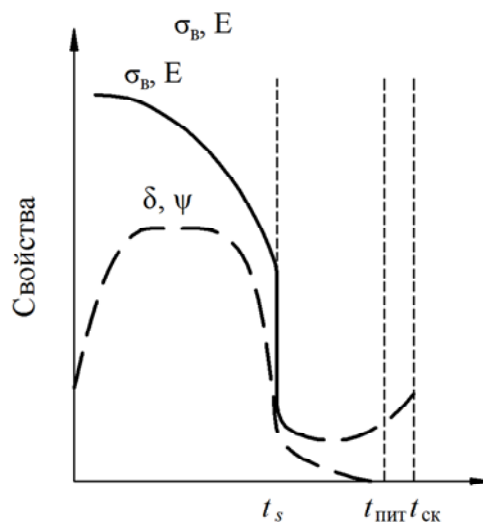


Рис. 14.7. Схема изменения механических свойств сплава вблизи температуры солидуса t_s с учетом температуры границы питания $t_{пит}$ и температуры образования твердого скелета $t_{ск}$

Явление резкого падения пластичности вблизи t_s получило название *высокотемпературной хрупкости*, или *горячеломкости*, а опасный интервал температур между $t_{ск}$ и t_s был назван Н.Н. Прохоровым *температурным интервалом хрупкости* (ТИХ). В этом же интервале температур наблюдается наибольшая усадочная деформация. Такое неблагоприятное сочетание факторов приводит к повышенной вероятности образования трещин в зоне горячеломкости.

Зарождение и развитие трещин связаны с наличием некоторого количества жидкой фазы — «жидких прослоек» по границам дендритов (порядка 5–15 %). Разрывы по стыкам дендритов образуются в том случае, когда усадочная деформация превосходит некоторую критическую величину, допустимую для интервала хрупкости. Если количество жидкой фазы составляет более 20–25 %, то возможно «залечивание» возникающих разрывов поступающим расплавом. Этим объясняется снижение горячеломкости при температуре, близкой к $t_{ск}$, или концентрации компонентов более $C_{ск}$. Таким образом, можно говорить о некотором **критическом количестве жидкой фазы**, наиболее опасном для образования горячих трещин.

Склонность сплавов к образованию трещин связана с шириной температурного интервала кристаллизации. Формирование усадочных напряжений $\sigma_{ус}$ происходит в период прохождения сплавом эффективного интервала за-

твердевания, причем максимум σ_{yc} соответствует максимуму $\Delta t_{затв}^{эф}$. В то же время из-за образования жидких прослоек по границам зерен запас пластичности ψ в этих сплавах минимален. В связи с этим сплавы склонны к образованию горячих трещин и имеют минимальную трещиностойчивость.

Как следует из [рис. 14.8](#), эти сплавы располагаются между точками C'_p – C_p , так как затвердевание сплавов в реальных условиях завершается при температуре неравновесного солидуса.

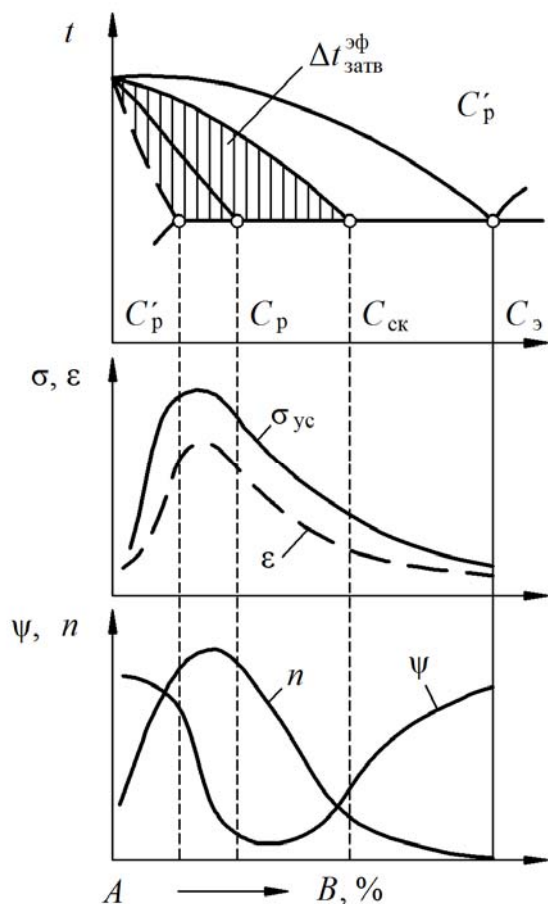


Рис. 14.8. Изменение усадочных свойств сплавов в эвтектической системе (σ_{yc} – усадочные напряжения; ε – деформация; ψ – запас пластичности; n – склонность к образованию горячих трещин)

В системах с небольшой растворимостью в твердом состоянии (Al–Si) сплавы с минимальной трещиностойчивостью имеют концентрацию вблизи C_p . В системах со значительной растворимостью (Al–Cu, Al–Mg) наибольшее количество трещин отмечается в сплавах с концентрацией меньше C_p , то есть соответствует точке C'_p . В чистых металлах и узкоинтервальных сплавах с большим количеством эвтектики развивается последовательная кристаллизация, дендриты не разделяются прослойками жидкой фазы, трещиностойчивость имеет максимальные значения. Развитие горячих трещин зависит также от макро- и микроструктуры сплавов. Наибольшей трещиностойчивостью обладает равномерная мелкозернистая макро- и микроструктура, значительно меньшей – крупнозернистая равновесная структура.

Столбчатая структура образует «поверхности слабины» в местах стыка двух фронтов кристаллизации. Включения окисных пленок и неметаллических частиц также снижают трещиностойчивость. Фазовые превращения в сплавах действуют различным образом на трещиностойчивость. Образование фаз с большим удельным объемом в твердотвердом состоянии или при высокой температуре сжимает усадочную деформацию и вследствие этого – склонность к образованию горячих трещин (выделение графита в серых чугунах резко повышает их трещиностойчивость). В других случаях фазовая перекристаллизация увеличивает усадочную деформацию и трещиностойчивость падает (так влияет превращение $\delta \rightarrow \gamma$ в низкоуглеродистых сталях).

В тройных и многокомпонентных сплавах причины и механизм возникновения трещин бывают такими же, как и в двойных сплавах. Принцип «критического количества жидкой фазы» позволяет предсказывать, что добавки или примеси, вызывающие в сплавах образование небольшого количества легкоплавкой эвтектики, обычно располагающейся по границам дендритных ячеек и расширяющей $\Delta t_{\text{затв}}^{\text{эф}}$, приведут к резкому падению трещиностойчивости сплава.

В приведенных выше зависимостях склонность сплава к образованию трещин рассматривалась как среднестатистическая характеристика возникновения трещин в специальных литых пробах или фасонных отливках. Количественные показатели горячеломкости сплавов в большинстве случаев связывают его оценкой *запаса пластичности* в ТИХ. В то же время четко установлено, что горячие трещины являются результатом *хрупкого* (а не вязкого!) разрушения сплава по границам зерен. Для преодоления этого противоречия предложено рассматривать сплав как некоторое реологическое тело, которое в интервале двухфазного $\alpha + \text{Ж}$ состояния обладает определенным комплексом вязкоупругих свойств. Экспериментальные и теоретические исследования позволили сделать принципиально новые выводы.

Для количественной характеристики горячеломкости сплавов предлагается использовать предельную (упругую) деформацию этих сплавов при температуре солидуса $\varepsilon \approx \sigma_0/E_1$, где σ_0 – прочность; E_1 – модуль упругости сплавов при температуре солидуса.

Необходимо отметить, что известные показатели горячеломкости обоих типов (то есть использующие оценку запаса пластичности или предельную упругую деформацию) удовлетворительно коррелируются с экспериментальными данными, но не могут предложить надежную априорную оценку свойств сплава. В связи с этим склонность сплавов к образованию трещин обычно оценивается по специальным технологическим пробам.

Наибольшее распространение получили два метода: 1) определение «критического сечения» (или длины) образцов из сплавов различного химического состава, при котором в условиях полностью затрудненной усадки горячие трещины еще не появляются; 2) определение «критического состава»,

при котором наблюдается появление или исчезновение трещин (испытание этой серии сплавов производится на одинаковых образцах). Оба метода дают численно отличающиеся значения, но пригодные для качественных сравнений.

Борьба с горячими трещинами большей частью осуществляется технологическим путем (увеличением податливости форм, изменением конструкции отливки и т.д.), так как марка сплава обусловлена технологическими условиями и не может произвольно изменяться. Однако нельзя недооценивать роль структуры и свойств сплава. Незначительные изменения химического состава (в пределах допуска), снижение содержания вредных примесей, введение небольших технологических добавок, модифицирование – все это может значительно увеличить трещиностойкость сплава и резко снизить брак по горячим трещинам без изменения технологии изготовления формы и конструкции отливки или тепловых условий ее формирования.

Контрольные задания

1. Приведите причины возникновения трещин в отливках и меры их предупреждения.
2. Приведите причины возникновения напряжений, возникающих в отливках и их виды.
3. Расскажите о мерах предупреждения напряжений, возникающих в отливках.
4. Расскажите о причинах возникновения усадочных напряжений и причинах их возникновения.
5. Расскажите о причинах возникновения линейной усадки, коробления в отливках и причинах их возникновения.
6. Расскажите о причинах возникновения затрудненной усадки и мерах их предупреждения.
7. Расскажите о причинах возникновения механического торможения усадки в отливках.
8. Расскажите о причинах возникновения термического торможения усадки в отливках.
9. Расскажите о причинах возникновения горячих трещин в отливках и мерах их предупреждения.
10. Приведите причины возникновения холодных трещин в отливках и мерах их предупреждения.

Лекция 15

Нанотехнологии и новые литейные процессы

План лекции

1. Общая характеристика наноматериалов.
2. Методы синтеза нанокристаллических порошков.
3. Нанотехнологии в литейных процессах.

Общая характеристика наноматериалов

Часто употребляемое определение нанотехнологии как комплекса методов работы с объектами размером менее 100 нанометров недостаточно точно описывает как объект, так и отличие нанотехнологии от традиционных технологий. Объекты нанотехнологий, с одной стороны, могут иметь характеристические размеры указанного диапазона, а именно:

- наночастицы, нанопорошки (объекты, у которых три характеристических размера находятся в диапазоне до 100 нм)
- нанотрубки, нановолокна (объекты, у которых два характеристических размера находятся в диапазоне до 100 нм)
- нанопленки (объекты, у которых один характеристический размер находится в диапазоне до 100 нм).

С другой стороны, объектом нанотехнологий могут быть макроскопические объекты, атомарная структура которых контролируемо создается с разрешением на уровне отдельных атомов ([рис. 15.1](#)).

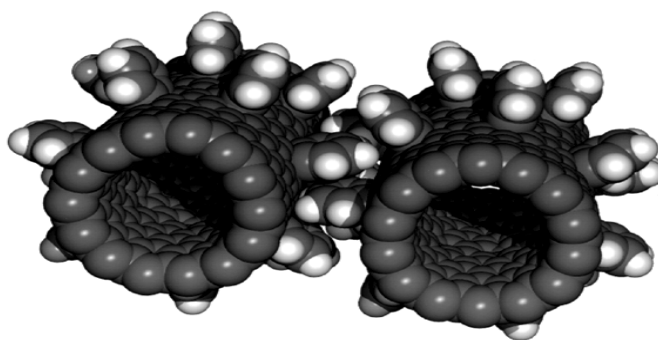


Рис. 15.1. Объект нанотехнологии «Шестерня»

Наноматериалы качественно отличаются от традиционных, поскольку на таких масштабах привычные макроскопические технологии обращения с материей часто неприменимы, а микроскопические явления, пренебрежительно слабые на привычных масштабах, становятся намного значительнее.

В практическом аспекте это технологии производства конструкционных материалов и их компонентов, необходимых для создания, обработки и манипуляции атомами, молекулами и частицами, размеры которых находятся в пределах от 1 до 100 нанометров. Однако нанотехнология сейчас находится в начальной стадии развития, поскольку основные открытия, предсказываемые в этой области, пока не сделаны. Тем не менее проводимые исследования уже дают практические результаты. Использование в нанотехнологии передовых научных результатов позволяет относить ее к высоким технологиям.

При работе с такими малыми размерами проявляются квантовые эффекты и эффекты межмолекулярных взаимодействий, такие как вандерваальсовы взаимодействия. Нанотехнология и, в особенности, молекулярная технология – новые области, очень мало исследованные. С одной стороны, развитие современного машиностроения идет по пути уменьшения размеров материалов, устройств и т.д. С другой стороны, классические методы производства подходят к своему естественному экономическому и технологическому барьеру, когда размер материала уменьшается не намного, зато экономические затраты возрастают экспоненциально. Нанотехнология – следующий логический шаг развития машиностроения, электроники и других наукоемких производств.

Методы синтеза нанокристаллических порошков

В настоящее время разработано большое количество методов для получения различных наноматериалов.

К числу наиболее распространенных методов синтеза наноматериалов можно отнести газофазный синтез, плазмохимический синтез, осаждение из коллоидных растворов, термическое осаждение и восстановление, механо-синтез, детонационный синтез и электровзрыв.

Газофазный синтез (конденсация паров). Изолированные частицы обычно получают испарением металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа вблизи холодной поверхности или на ней. Размер частиц зависит от давления газа и в меньшей степени от скорости испарения. Получаемые испарением и конденсацией нанокристаллические частицы размером > 20 нм имеют сферическую форму, а более крупные частицы могут быть ограничены.

Установки, использующие принцип испарения – конденсации, различаются способом ввода испаряемого материала, способом подвода энергии для испарения, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора полученного порошка. Для объемных конденсатов более харак-

терны частицы сферической формы, тогда как частицы поверхностного конденсата имеют огранку.

Плазмохимический синтез. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000–8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргоновая плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100–200 нм и более.

Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Главные недостатки плазмохимического синтеза – широкое распределение частиц по размерам и вследствие этого наличие довольно крупных (до 1–5 мкм) частиц, то есть низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. Получаемые в результате плазмохимического синтеза порошки имеют правильную форму и размер частиц от 10 до 100 мкм и более.

Осаждение из коллоидных растворов. Обычный способ получения наночастиц с помощью коллоидных растворов заключается в синтезе их исходных реагентов раствора и прерывании реакции в определенный момент времени, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое.

Метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью и позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или устройств микроэлектроники. Основная проблема данного метода связана с тем, как избежать коалесценции частиц. Стабилизация коллоидных частиц и кластеров достигается с помощью молекул лиганда, в качестве которых используют различные полимеры.

Термическое осаждение и восстановление. При термическом разложении используют обычно сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды и имиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы.

Распространенным методом создания высокодисперсных металлических порошков является восстановление металлов (гидроксидов, хлоридов, нитритов, карбонатов) в токе водорода при температуре ниже 500 К.

Основным недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, так как продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений. Достоинства данного метода – это низкое содержание примесей и узкое распределение частиц порошков по размерам.

Механосинтез, детонационный синтез и электровзрыв. Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, при которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос, а также осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов.

Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков из различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежительно мала.

Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, средний размер получаемых порошков может составлять от 200 до 5–10 нм.

Быстро развивающимся методом получения тонкодисперсных порошков является электрический взрыв проводника при прохождении по нему мощного импульса тока длительностью 10^{-5} – 10^{-7} с плотностью 10^4 – 10^6 А/мм². Для этой цели используется проволока диаметром 0,1–1,0 мм.

Электрический взрыв проводника представляет собой резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения энергии в нем при пропускании импульсного тока большой плотности. Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металлов со скоростью $1 \cdot 10^7$ К/с до высоких температур $T > 10^4$ К.

В последние годы стал развиваться электроэрозионный способ образования субмикрокристаллических и нанокристаллических порошков металлов и сплавов.

Компактные нанокристаллические материалы получают следующими методами.

Компактирование порошков. Для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания прессованных образцов. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 от рентгеновской), когда процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре $T < 0,1 T_m$ (T_m – температура плавления). Создание таких плотных прессовок является серьезной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорош-

ков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

Для компактирования нанопорошков был предложен магнитно-импульсный метод, который позволяет генерировать волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Этот метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, он позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически безопасен и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества.

Осаждение на подложку. Осаждением на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, то есть непрерывные слои нанокристаллического материала.

В этом способе образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря формированию компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования.

Осаждение на подложку может происходить из паров металла, плазмы или коллоидного раствора.

Кристаллизация аморфных сплавов. По этому методу нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Спиннингование, то есть получение тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью быстрого (скорость $> 10^6$ К/с) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана, отработано достаточно хорошо.

Далее аморфная лента отжигается при контролируемой температуре для кристаллизации. При этом отжиг проводится так, чтобы возникло большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низка.

Интенсивная пластическая деформация. Этот способ используется для получения компактных сверхмелкозернистых материалов со средним размером зерен ≤ 100 нм (или субмикрокристаллических материалов – СМК).

В основе метода получения СМК-материалов лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния.

Для достижения больших деформаций материала применяют различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатку, всестороннюю ковку.

Основной особенностью структуры СМК-материалов, полученных данным методом, являются неравновесные границы зерен, которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений служат тройные стыки зерен. Ширина межзеренных границ в СМК-материалах составляет от 2 до 10 нм. Неравновесные границы зерен содержат большое количе-

ство дислокаций, а в стыках зерен существуют нескомпенсированные дисклинации. Дислокации и дисклинации создают дальнедействующее поле напряжений, концентрирующиеся вблизи границ зерен и тройных стыков, и являются причиной избыточной энергии этих границ.

Нанотехнологии в литейных процессах

Наноматериалы, получаемые химическим, плазмохимическим, взрывоимпульсным и другими методами в связи с малыми объемами их производства, эффективно используются в различных отраслях промышленности, таких как медицина, электроника, оптика и др., обеспечивая материалам и изделиям на их основе уникальные свойства.

Литейное производство является одной из наиболее материалоемких отраслей промышленности, при котором использование наноматериалов даже в качестве добавок требует организации их производства в значительных объемах. Пути решения этой проблемы ищут ученые и производители всего мира практически всех отраслей науки и техники.

Перспективной можно рассматривать возможность реализации трех направлений разработок в области литейного материаловедения:

- оптимизацию свойств наноматериалов от режимов их механоактивации при измельчении в различных мельницах-активаторах;
- разработку способов механосинтеза нанокомпозиций с оптимизацией режимов их получения;
- оптимизацию свойств литейных композиций для сплавов и форм, наноструктурированных добавками, полученными различными способами.

Наноматериалы и композиции целесообразно исследовать комплексно по следующим группам свойств:

- геометрические параметры (средний размер частиц, удельная поверхность, пофракционная размерность частиц, форма и топография частиц);
- фазовый состав (качественная оценка содержания основного вещества, присутствующие примеси в минеральном состоянии и следы примесных минералов);
- энергетическое состояние частиц материалов в массе материала по интенсивности и ширине характеристических отражений на рентгенограммах, параметрах кристаллической решетки.

В настоящее время разработаны эффективные технологии наноструктурирования материалов (смесей, красок, лигатур и т.д.) и изделий (тиглей, модифицирующих таблетированных композиций) небольшими добавками наноматериалов.

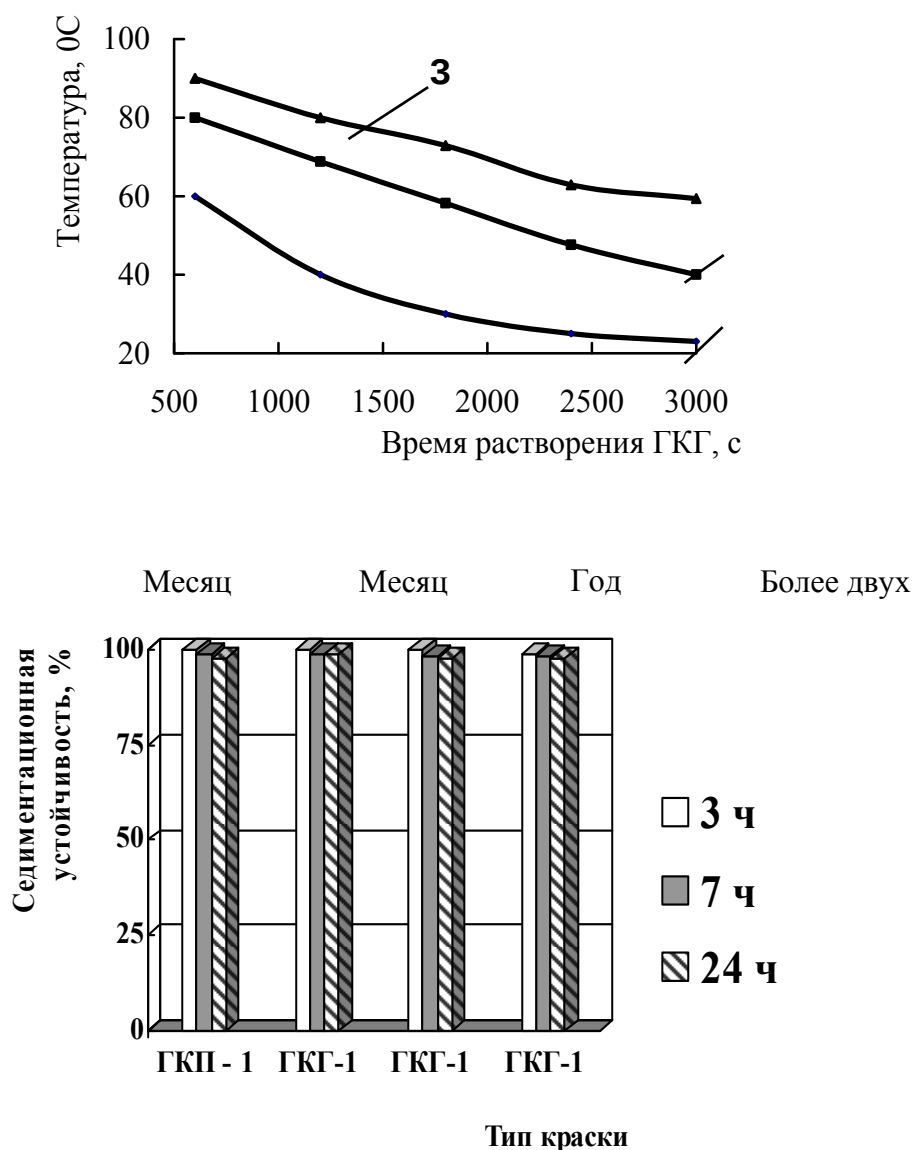


Рис. 15.2. Тиксотропные свойства краски: срок хранения:
1 – месяц; 2 – год; 3 – более двух лет

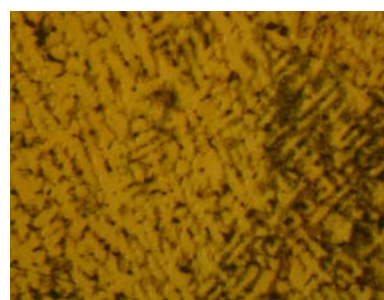
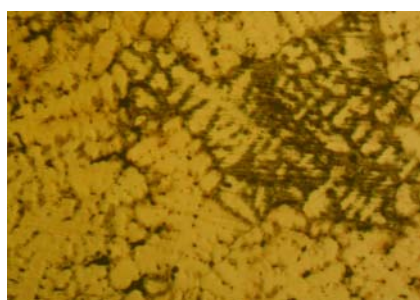
Исследования свойств противопригарных покрытий с добавками наноматериалов, как видно на [рис. 15.2](#), показали, что седиментационная устойчивость для покрытия на основе порошковой композиции ГКП-1 даже через месяц ее хранения составляет 100 % через 3 ч отстаивания и 98 % – через сутки отстаивания.

Покрытия, полученные растворением гранулированных композиций с различной температурой подогрева воды, имеют и различную скорость растворения в зависимости от срока хранения их в гранулированном состоянии. После месячного хранения ([рис. 15.2](#), кривая 1) они растворяются при температуре 30–40 °C в течение 20–30 мин. Чтобы растворить за такое же время гранулы через год и более длительный срок хранения, необходимо воду подогревать до 60–80 °C, в противном случае время приготовления краски увеличивается до 1 ч и более. Для реализации такой технологии на предприятии

рекомендуется в случае длительного хранения предварительное замачивание или более длительное перемешивание, чтобы исключить энергозатраты на подогрев воды. Данные покрытия обладают высокой прочностью и термостойкостью, чем стандартные графито-бентонитовые краски, так как в их составе имеются наноструктурирующие добавки (прочность при стандартной технологии составляет не менее 0,5 кг песка на истирание покрытия, у ГКП-1,2 и ГКГ-1,2 – более 3 кг песка; термостойкость составляет 70 % и 95 % соответственно).



Макроструктура



Микроструктура

a
б

Рис. 15.3. Структура медных сплавов до (а) и после (б) модифицирования

Другим наиболее перспективным направлением использования наноматериалов в литейном производстве является модифицирование.

Размер зерна медных сплавов, например бронзы, после модифицирования наноструктурированными графитсодержащими таблетками уменьшался с 4,28 до 0,58 мм, а размер дендритной ячейки – с 190 до 120 мкм ([рис. 15.3](#)).

Таким образом, внедряя нанотехнологии в литейное производство можно существенно улучшить качество отливок.

Контрольные задания

1. Назовите материалы, которые относятся к наноматериалам.
2. Назовите методы получения наноматериалов.
3. Расскажите о газофазной синтезе.
4. Расскажите о плазмохимическом синтезе.
5. Расскажите, в чем заключается суть метода термического осаждения и восстановления.
6. Расскажите о материалах, которые получают методом осаждения из коллоидных растворов.
7. Расскажите о механосинтезе, детонационном синтезе и электровзрыве.
8. Расскажите о способах получения компактных нанокристаллических материалов.
9. Расскажите о возможности применения наноматериалов в литейном производстве.
10. Расскажите о перспективах развития наноматериалов.

Лекция 16**Дефекты отливок и причинно-следственные связи с литейными процессами****План лекции**

1. Классификация дефектов.
2. Пригар.
3. Поверхностное натяжение формы и ужимины.
4. Ситовидная пористость.

Классификация дефектов

Дефекты классифицируют по следующим группам:

группа I: дефекты, возникающие вследствие химического и механического взаимодействия с газами и влагой;

группа II – дефекты усадочного происхождения;

группа III – неметаллические включения в отливке, не вызываемые взаимодействием с газами и влагой;

группа IV – несоответствие состава сплава, свойств, структуры и размеров отливок требованиям стандарта

Пригар

Существует несколько теорий, объясняющих механизм проникновения расплава в форму. Согласно одной теории предполагается проникновение металлических паров в поры формовочного материала и их последующее конденсирование. Однако расчеты показали, что количество конденсирующегося пара было бы слишком мало, чтобы вызвать проникновение металла в форму. Против этой теории свидетельствует и то, что химический состав проникающего металла такой же, как в отливке. С учетом большой разницы давлений паров различных элементов в металле такая предполагаемая конденсация не могла бы осуществляться.

При контакте расплава с формой могут наблюдаться два случая: 1) расплав не проникает в поры между зёрнами; 2) расплав проникает в поры между зёрнами и просачивается по ним в глубину формы.

Механическое воздействие давления расплава. Математико-физическая граница между этими двумя случаями определена так называемым критическим давлением, характеризующим проникновение расплава в поры формы. Его можно определить как давление, необходимое для вдавливания расплава в капилляр (рис. 16.1). Для его расчета и экспериментального измерения можно с определенным приближением применить капилляр радиусом r , соответствующим размерам пор между зёрнами уплотненной формы. Давление против проникновения расплава между зёрнами песка описывается уравнением

$$p_z = \frac{2\sigma_n \cos \delta}{r}, \quad (16.1)$$

где p_z – давление против проникновения металла в форму, Па; σ_n – поверхностное натяжение жидкого металла, Н/м; δ – краевой угол смачивания между капилляром и жидким металлом; r – радиус капилляра, м.

Так, например, давление, препятствующее проникновению металла в капилляр радиусом $r = 0,2 \cdot 10^{-3}$ м (что примерно соответствует слабо уплотненной форме с наполнителем шаровидной формы диаметром $\alpha = 1 \cdot 10^{-3}$ м) при $\delta = 180^\circ$ и $\sigma_n = 1,5$ Н/м равно $15 \cdot 10^{-3}$ Па, что соответствует статическому напору 1,5 м H_2O или 0,214 м сплава плотностью $\rho = 7 \cdot 10^3$ кг/м³.

Отрицательное значение p_z указывает, что мениск расплава (который является вогнутым) соответствует давлению, направленному от границы металл–газ в форму. Очевидно, что величина p_z , полученная из приведенного уравнения, отражает внутреннее давление, препятствующее проникновению металла в капилляр, а его превышение приводит к проникновению металла в капилляр.

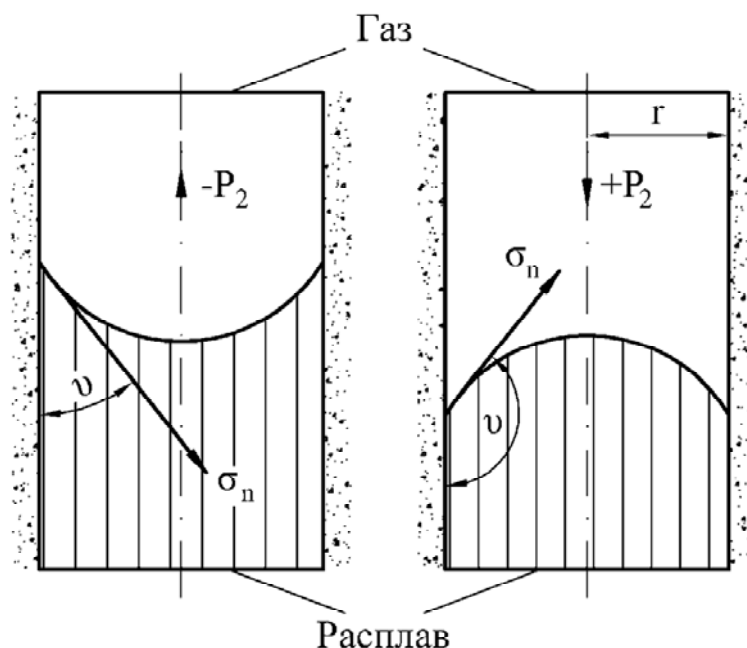


Рис. 16.1. Взаимодействие сил при проникновении расплава в поры формы

Очевидно, что вдавление металла в капилляр может быть вызвано внешним давлением (например газом) или вакуумом на конце капилляра. Опасного значения давление может достичь и под действием металлостатического напора металла, заполняющего форму при атмосферном давлении. Для второго случая можно рассчитать минимальный напор $h_{\text{п}}$, соответствующий высоте металла плотностью ρ , при котором металлостатическое давление находится в равновесии с давлением поверхностного натяжения.

Металлостатическое давление определяют по уравнению

$$p_{\text{м}} = h_{\text{п}} \rho g, \text{ Па,}$$

где $h_{\text{п}}$ – высота металла, м; ρ – плотность, кг/м³; g – ускорение силы тяжести, м/с².

После подстановки этого выражения в уравнение для определения давления расплава в капилляре можно рассчитать напор $h_{\text{п}}$ – так называемый критический металлостатический напор:

$$h_{\text{п}} = \frac{2\sigma_{\text{п}} \cos \delta}{r\rho g}.$$

Очевидно, что один и тот же металл при постоянной температуре ($\rho = \text{const}$, $\sigma_{\text{п}} = \text{const}$), если предположить одинаковое значение δ , будет тем хуже проникать в зазоры между зёрнами (капилляр), чем меньше будет их размер, то есть чем больше будет степень уплотнения формовочного мате-

риала. С увеличением уплотнения формы возрастает критический напор $h_{\text{к}}$ и проникновение металла между зернами наполнителя.

Если угол смачивания δ будет меньше 90° ($\delta < 90^\circ$), то материал смачивается расплавом, что способствует проникновению металла в капилляры, так как выражение для критического металлоостатического давления принимает отрицательное значение. Другими словами, металл засасывается в форму без металлоостатического давления.

У металлов и сплавов с низкой плотностью (которую имеют легкие металлы и сплавы) опасность проникновения металла в пространства между зернами небольшая, поскольку при низкой плотности этих материалов ρ критическое давление $h_{\text{к}}$ очень высокое.

Критическое давление $h_{\text{к}}$ колеблется для стали, заливаемой в нормально уплотненные формовочные смеси, в интервале 0,5–0,7 м столба жидкой стали. Если для песка со средней величиной зерна $d_{50} = 1 \cdot 10^{-3}$ м критический напор $h_{\text{к}} = 0,36$ м столба стали, то для песка со средней величиной зерна $d_{50} = 6 \cdot 10^{-5}$ м этот напор повышается до 1,6 м столба стали.

Таким образом, проникновение металла снижается при уменьшении зерен песка. Установлена взаимосвязь между проникновением металла и газопроницаемостью, величиной зерна и температурой спекания. Экспериментально была показана зависимость между проникновением расплава в формы и их газопроницаемостью, поскольку поведение формы при прохождении через нее воздуха и жидкого металла одинаково.

Экспериментальные работы показали, что давление, необходимое для преодоления поверхностного натяжения и создания условий для непрерывного проникновения расплава в форму, прямо пропорционально величине поверхностного натяжения данного металла.

Эффективность действия поверхностного натяжения может значительно измениться при образовании на поверхности расплава окисной пленки. Это можно наблюдать, например, в расплавленном алюминии, поверхность которого покрыта оксидной пленкой, повышающей кажущееся поверхностное натяжение до трех раз.

Химическое и физико-химическое воздействие. Известно, что элементы, вызывающие повышение текучести расплава, одновременно облегчают его проникновение в форму, причем при более низкой температуре. Например, добавки фосфора в сталь (около 0,9 % Р) вызывают значительное повышение ее текучести, что приводит к глубокому проникновению металла в форму. Титан, наоборот, известен как элемент, снижающий текучесть стали. При его добавлении в сталь проникновение металла в форму происходит лишь при повышенных температурах.

Пока температура поверхности отливки выше температуры солидуса, что наблюдается в сталях с повышенным содержанием углерода, проникновение металла в форму может произойти. Поэтому, если на поверхности формы присутствует науглероживающее вещество, то также может произой-

ти местное расширение интервала затвердевания и повышение проникновения металла в форму.

После заливки металла в форму и охлаждения отливки можно наблюдать в слое песка, прилегающем к поверхности отливки, полное изменение его свойств. Образовавшаяся сплошная масса имеет типичный серый цвет и блестящую поверхность. В некоторых случаях этот слой прочно связан с отливкой.

На разрезе этого слоя песка можно видеть исходные кварцевые зерна, которые частично окружены темным шлаковидным веществом (рис. 16.2). В данном случае это вещество связывает зерна вместе подобно цементу. Химический анализ такого поверхностного слоя следующий: 88 % SiO_2 , 1,6 % Fe_2O_3 и 9,2 % FeO . Исходная формовочная смесь содержала примерно 97,7 % свободных кварцевых зерен.

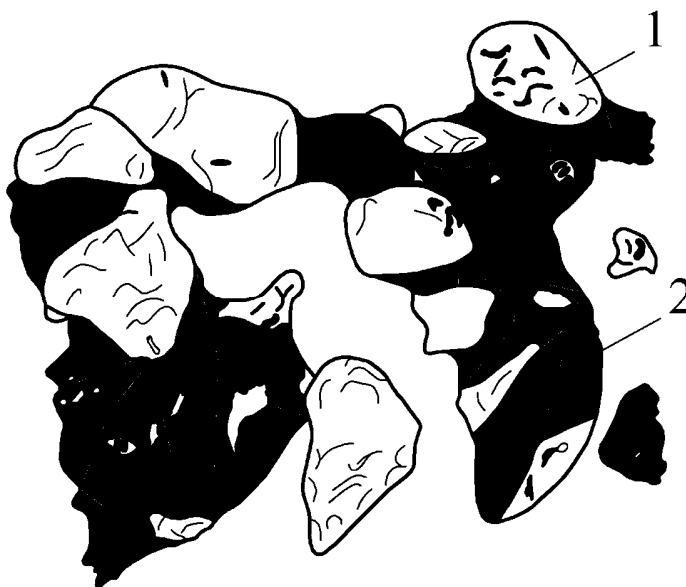


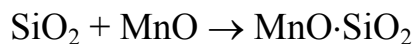
Рис. 16.2. Схема образования пригара: 1 – зерна песка;
2 – шлаковидного вещества

Микрорентгеновский анализ показал в этом слое наличие фаялита ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), который образуется при высокой температуре металла и достаточном времени реакции FeO (из расплава) с SiO_2 (наполнителя).

В присутствии оксида алюминия образуется муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Из приведенного анализа следует, что спекание кварцевых зерен песка может продолжаться до относительно низких температур.

На процесс проникновения расплава оказывает влияние также содержание марганца в заливаемом металле. Например, если сталь содержит примерно 0,6 % Mn , то оксид марганца, обнаруженный в слое песка, образующего пригар, составляет примерно 3 % общего содержания марганца. При повышенном содержании марганца, например при заливке аустенитной марганцевой стали, основной оксид марганца MnO активно реагирует с кварцевыми зернами (SiO_2), которые имеют кислотный характер:



Образовавшееся соединение силиката марганца отличается низкой температурой плавления.

В обоих случаях проникновение расплава, вызванное химическими процессами, можно значительно ограничить снижением температуры заливаемого металла и тщательным его раскислением.

Полностью предупредить протекание химических процессов можно лишь изменением вида формовочного материала. Например, протекание приведенных химических реакций можно предотвратить применением магнезита или хромомагнезита, которые не имеют кислотного характера.

Поверхностное расширение формы и ужимины

После заливки происходит интенсивная передача тепла металла в форму. Вследствие этого поверхностный слой формовочной смеси за короткое время нагревается до высокой температуры, в то время как более удаленные слои смеси остаются непрогретыми. Возникший градиент температуры на поверхности формы вызывает неравномерное расширение отдельных слоев смеси.

Кварцевый песок является основным компонентом формовочной смеси и при повышении температуры расширяется, причем наиболее опасное расширение происходит до температуры 573 °С. При этой температуре изменяется аллотропическая модификация песка.

Неравномерное расширение слоев смеси под поверхностью формы вызывает в ней напряжение, которое является опасным и может привести к повреждению формы. В зоне, где наблюдается наибольшее расширение песка ([рис. 16.3](#)), то есть на поверхности формы, расширяющийся формовочный материал тормозится соседними, слабоподвергшимися действию тепла, слоями, поэтому в нем возникает напряжение сжатия, которое при соответствующей конфигурации отливки переходит в напряжение, перпендикулярное к поверхности формы. Если это напряжение превысит жесткость напряженного слоя, то при определенных условиях (низкая прочность формовочного материала, влажность и газы) он может вспучиться и отслоиться. Этот механизм повреждения формы в литературе описывается как образование ужимин. Протекает этот процесс сложно, так как формовочная смесь представляет собой неоднородный материал, в котором при нагревании вначале происходит микрорасширение, вызывающее взаимное смещение зерен и частичное заполнение свободных пространств между ними, а лишь потом макрорасширение.

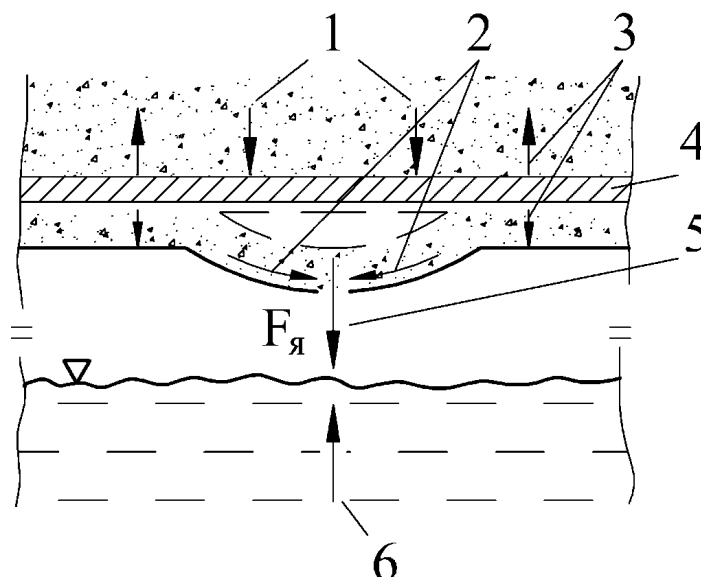


Рис. 16.3. Факторы, влияющие на образование ужимин: 1 – давление газов; 2 – сжимающее напряжение, обусловленное расширением зерен песка; 3 – растягивающее напряжение смеси; 4 – конденсационная зона; 5 – результирующая сила, вызывающая отслоение поверхностной корки смеси; 6 – направление перемещения поверхности расплава

Образованию ужимин способствуют слишком обширные горизонтальные стенки отливки при неправильно выбранном положении формы при заливке, а также неудачный выбор формовочной смеси, имеющей большое тепловое расширение или низкую сырую прочность, и образование в подповерхностном слое формы зоны конденсации влаги.

Местному образованию ужимин может способствовать слабое уплотнение формы и иногда протекание большого количества металла по отдельным участкам поверхности формы из-за неправильного подвода питателей.

Неравномерное тепловое расширение на поверхности формы и стержня может вызвать и мелкие поверхностные трещины, которые проходят только через поверхностный слой. Если металл достаточно перегрет, то он проникает в трещинки и заполняет их. Так возникают наросты в виде более или менее выступающих ребристых или жилородных образований на поверхности отливки.

Причиной этих дефектов являются прежде всего неудовлетворительные свойства формовочной смеси, в частности, ее низкая прочность и пластичность и одновременно большая усадка при сушке.

Ситовидная пористость

К поверхностным дефектам отливок, обусловленным взаимодействием металла с поверхностью формы, относится ситовидная пористость, опасная прежде всего для отливок из стали и высокопрочного чугуна. Ситовидная

пористость образует сплошную зону удлиненных пузырьков, вытянутых перпендикулярно к поверхности отливки ([рис. 16.4](#)).

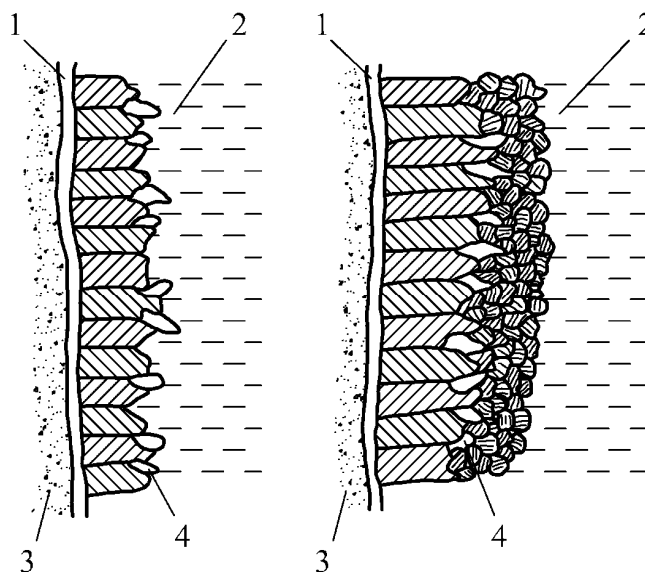


Рис. 16.4. Форма пузырьков ситовидной пористости и характер их роста: 1 – оксиды железа; 2 – расплав; 3 – форма; 4 – ситовидная пористость

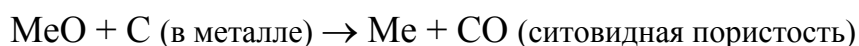
Существует много мнений о возникновении ситовидной пористости в стали, высокопрочном и сером чугуна. Причины ищут в металле, форме и воздушной среде. Некоторые из более важных причин ситовидной пористости приводим ниже:

1. Водород или азот, растворяющиеся в расплаве при его контакте с формой, или их сочетание. В процессе затвердевания растворимость этих газов в металле быстро снижается и они выделяются, образуя ситовидную пористость:

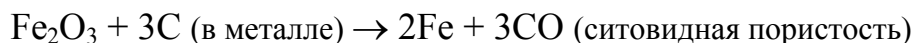


Водородная теория была применена для сплавов Mg, Al, Cu, Fe, а азотная – только для сплавов Fe.

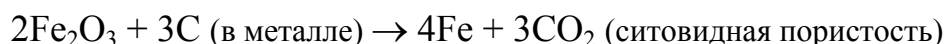
2. Образование CO, однако только в сплавах железа. В расплаве присутствует кислород в форме оксидов. Содержание кислорода в нем возрастает при контакте металла с формой, поскольку на поверхности отливки образуются оксиды FeO. При определенном содержании кислорода в металле происходит восстановление оксидов углеродом расплава по реакции



Образовавшиеся пузырьки СО могут затем увеличиваться за счет диффузии водорода, иногда других газов, которые в них ассоциируются в молекулы. СО как причина ситовидной пористости указывается для отливок из стали, высокопрочного и серого чугуна. В работах Гаака приводится теория возникновения ситовидной пористости в сером чугуне при наличии корольков внутри газовых пор вследствие протекания следующих реакций:



или



Присутствующие С или СО₂ образуют в пузырьках пленку графита.

3. Образование водяного пара. Эта гипотеза была предложена, в частности, для сплавов Си, но была применена и для сплавов железа (для отливок из стали). Водяной пар образуется при повышенной температуре в сырой форме по уравнению



4. Образование сероводорода. Эта теория была применена специально для высокопрочного чугуна. При обработке чугуна магнием образуется MgS, который частично остается в расплаве. При заливке в сырые формы происходит реакция



Таким образом, пористость в отливках из сплавов железа появляется главным образом при их изготовлении в сырой форме. Для стали наиболее важной причиной считают СО, в то время как в сером чугуне и, в особенности высокопрочном, – водород. Однако механизм образования ситовидной пористости не является простым, на его образование оказывают влияние одновременно и другие газы: азот, водяной пар, углекислый газ и т.п.

Для предупреждения ситовидной пористости отливок производится тщательное раскисление металла и обеспечивается полная защита стали от воздействия влаги и водяного пара. Для этого необходимо хорошо просушивать футеровку печи и приспособления, которые входят в контакт с жидким металлом.

Контрольные задания

1. Приведите классификацию дефектов.
2. Назовите причины поверхностного расширения формы и ужимины.
3. Приведите факторы и причины образования дефектов в отливках.
4. Назовите основные разновидности пригара отливок.
5. Перечислите меры предупреждения пригара на отливках.
6. Назовите причины возникновения ситовидной пористости.
7. Перечислите меры предупреждения ситовидной пористости на отливках.
8. Расскажите о причинах возникновения механического пригара на отливках.
9. Приведите причины возникновения химического пригара на отливках и меры его предупреждения.
10. Перечислите факторы образования ужимин в отливках.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пржибыл, Й. Некоторые вопросы литейной теории / Й. Пржибыл. – М. : Машгиз, 1961. – 138 с.
2. Пржибыл, Й. Теория литейных процессов / Й. Пржибыл. – М. : Мир, 1967. – 328 с.
3. Чалмерес, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерес. – М. : Metallurgia, 1968. – 288 с.
4. Баландин, Г. Ф. Формирование кристаллического строения отливок / Г. Ф. Баландин. – М. : Машиностроение, 1973. – 287 с.
5. Чечулин, В. А. Усадка металлов и сплавов / В. А. Чечулин. – Свердловск : УПИ, 1983. – 47 с.
6. Оно, А. Затвердевание металлов / А. Оно. – М. : Metallurgia, 1980. – 147 с.
7. Пикунов, М. В. Теория литейных процессов : курс лекций / М. В. Пикунов. – М. : МИСиС, 1991. – 99 с.
8. Пикунов, М. В. Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затвердевание отливок / М. В. Пикунов. – М. : МИСиС, 1997. – 374 с.
9. Гуляев, Б. Б. Теория литейных процессов / Б. Б. Гуляев. – Л. : Машиностроение, 1976. – 214 с.
10. Воздвиженский, В. М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении / В. М. Воздвиженский, В. А. Грачев, В. В. Спасский. – М. : Машиностроение, 1984. – 432 с.
11. Теоретические основы литейной технологии / А. Ветишка, Й. Брэддик, И. Мацашек, С. Словак. – Киев : Вища шк., 1981. – 318 с.
12. Кауфман, А. С. Модифицирование чугуна для получения шаровидного графита : метод. указания / А. С. Кауфман, Ю. Л. Вуньков, В. В. Хлынов ; УПИ. – Свердловск, 1989. – 14 с.
13. Чечулин, В. А. Охлаждение затвердевших отливок : учеб. пособие / В. А. Чечулин ; УПИ. – Свердловск, 1981. – 43 с.
14. Основы теории и технологии литейного производства : учеб. пособие / В. М. Голод, И. В. Грузных, А. Я. Иоффе, А. В. Кузин ; ЛПИ. – Л., 1986. – 87 с.
15. Васильев, В. А. Физико-химические основы литейного производства / В. А. Васильев ; МГТУ. – М., 1994. – 320 с.
16. Скребцов, А. М. Конвекция и кристаллизация металлического расплава в слитках и отливках / А. М. Скребцов. – М. : Metallurgia, 1993. – 144 с.
17. Баландин, Г. Ф. Теория формирования отливки / Г. Ф. Баландин ; МГТУ. – М., 1998. – 360 с.
18. Гаврилин, И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / И. В. Гаврилин ; ВГУ. – Владимир, 2000. – 260 с.
19. Журнал «Литейное производство», 1980–2000 г.