

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

Кафедра технологии литейных процессов

Производство отливок из сплавов цветных металлов

Под общей редакцией профессора
В.Д. Белова

3-е издание, переработанное и дополненное

Допущено учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению Металлургия



Москва 2011

УДК 621.74:669.2/.8
П68

Рецензенты:

зав. каф. ТМ и ЛП, проф. *А.И. Батышев* (МГОО им. В.С. Черномырдина);
зам. гл. металлурга, канд. техн. наук *В.В. Гусева*
(ОАО «Авиационная корпорация «Рубин»)

Авторы: А.В. Курдюмов, В.Д. Белов, М.В. Пикунов,
В.М. Чурсин, С.П. Герасимов, В.С. Моисеев

Производство отливок из сплавов цветных металлов :
П68 учебник / А.В. Курдюмов, В.Д. Белов, М.В. Пикунов [и др.] ;
под ред. В.Д. Белова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд. Дом
МИСиС, 2011. – 615 с.
ISBN 978-5-87623-573-2

Приведены физико-химические свойства цветных металлов и сплавов, изложены современные представления о взаимодействии металлических расплавов с газами, огнеупорными материалами, шлаками и флюсами. Даны сведения о рафинировании и модифицировании расплавов. Описаны оборудование и технология получения фасонных отливок и слитков из алюминиевых, магниевых, медных, никелевых, титановых, цинковых, оловянно-свинцовых сплавов, а также сплавов на основе серебра, золота, платины, палладия. Рассмотрены вопросы охраны труда и защиты окружающей среды.

При подготовке учебника к третьему изданию (второе издание 1996 г.) авторы переработали и дополнили материал практически всех разделов, внесли исправления и учли замечания сотрудников литейных кафедр ряда вузов России, Украины, Белоруссии и Казахстана.

Учебник предназначен для студентов специальности «Литейное производство черных и цветных металлов» и бакалавров по профилю «Технология литейных процессов». Может быть использован при подготовке магистров по направлению «Металлургия» и аспирантов специальности «Литейное производство».

УДК 621.74:669.2/.8

ISBN 978-5-87623-573-2

© Коллектив авторов, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие..... | 7 |
| Введение..... | 9 |
| Раздел I. Физико-металлургические и технологические основы плавки и литья сплавов цветных металлов..... | 14 |
| Глава 1. Общие сведения о цветных металлах и сплавах..... | 14 |
| 1.1. Цветные металлы..... | 14 |
| 1.2. Сплавы цветных металлов..... | 16 |
| Глава 2. Физические свойства жидких металлов и сплавов..... | 22 |
| 2.1. Температура плавления и плотность металлов и сплавов..... | 22 |
| 2.2. Поверхностная энергия и вязкость металлических расплавов. Диффузия в жидких металлах..... | 24 |
| 2.3. Давление пара металлов и сплавов..... | 30 |
| 2.4. Теплофизические и электрические свойства металлов и сплавов..... | 31 |
| 2.5. О строении металлических расплавов..... | 35 |
| Глава 3. Взаимодействие жидких металлов с газами, материалами тиглей и футеровкой плавильных печей..... | 37 |
| 3.1. Общие закономерности взаимодействия металлических расплавов с газами..... | 38 |
| 3.2. Взаимодействие жидких металлов с водородом, кислородом, азотом, сложными газами..... | 41 |
| 3.3. Взаимодействие жидких металлов с материалами тиглей и футеровкой плавильных печей..... | 53 |
| Глава 4. Основы технологии плавки..... | 58 |
| 4.1. Основные положения разработки технологии плавки..... | 58 |
| 4.2. Защита расплавов от взаимодействия с атмосферой при плавке..... | 64 |
| 4.3. Рафинирование металлических расплавов..... | 68 |
| 4.4. Раскисление металлических расплавов..... | 75 |
| 4.5. Модифицирование металлических расплавов..... | 77 |
| Раздел II. Производство фасонных отливок из сплавов цветных металлов..... | 80 |
| Глава 5. Печи для плавки цветных металлов и сплавов..... | 80 |
| 5.1. Классификация плавильных печей..... | 80 |
| 5.2. Пламенные плавильные печи..... | 85 |
| 5.3. Электрические печи сопротивления..... | 91 |

| | |
|---|-----|
| 5.4. Индукционные тигельные печи | 95 |
| 5.5. Индукционные каналные печи | 105 |
| 5.6. Электрошлаковые печи..... | 112 |
| 5.7. Плазменные печи..... | 114 |
| 5.8. Электродуговые и электронно-лучевые печи..... | 119 |
| 5.9. Дуговые печи постоянного тока | 120 |
| Глава 6. Общая характеристика и классификация отливок..... | 126 |
| 6.1. Требования к отливкам | 126 |
| 6.2. Классификация отливок..... | 138 |
| Глава 7. Производство отливок из алюминиевых сплавов..... | 148 |
| 7.1. Состав и свойства первичного алюминия | 148 |
| 7.2. Состав и свойства алюминиевых сплавов..... | 151 |
| 7.3. Особенности плавки алюминиевых сплавов | 169 |
| 7.4. Особенности технологии производства фасонных отливок | 201 |
| Глава 8. Производство отливок из магниевых сплавов | 234 |
| 8.1. Состав и свойства первичного магния | 234 |
| 8.2. Состав и свойства магниевых сплавов | 236 |
| 8.3. Особенности плавки магниевых сплавов..... | 246 |
| 8.4. Особенности технологии производства фасонных отливок | 261 |
| Глава 9. Производство отливок из медных сплавов..... | 274 |
| 9.1. Состав и свойства меди..... | 274 |
| 9.2. Состав и свойства медных сплавов | 278 |
| 9.3. Особенности плавки меди и медных сплавов..... | 293 |
| 9.4. Технология плавки медных сплавов..... | 304 |
| 9.5. Технология производства фасонных отливок из медных сплавов..... | 322 |
| Глава 10. Производство отливок из никелевых сплавов | 339 |
| 10.1. Свойства никеля | 339 |
| 10.2. Состав и свойства никелевых сплавов | 340 |
| 10.3. Особенности плавки никелевых сплавов | 345 |
| 10.4. Особенности технологии производства фасонных отливок | 351 |
| Глава 11. Производство отливок из титановых сплавов..... | 363 |
| 11.1. Состав и свойства титана..... | 363 |
| 11.2. Состав и свойства титановых сплавов..... | 365 |
| 11.3. Особенности плавки титановых сплавов | 374 |
| 11.4. Плавно-заливочное оборудование | 380 |

| | |
|--|-----|
| 11.5. Особенности технологии производства фасонных отливок | 390 |
| Глава 12. Производство отливок из сплавов тугоплавких металлов..... | 420 |
| 12.1. Свойства тугоплавких металлов | 420 |
| 12.2. Свойства ниобиевых и молибденовых сплавов..... | 423 |
| 12.3. Особенности плавки тугоплавких сплавов | 425 |
| Глава 13. Производство отливок из сплавов легкоплавких металлов..... | 433 |
| 13.1. Состав и свойства цинковых сплавов..... | 433 |
| 13.2. Особенности плавки цинковых сплавов..... | 440 |
| 13.3. Состав и свойства оловянных сплавов | 444 |
| 13.4. Особенности плавки оловянных сплавов..... | 450 |
| 13.5. Состав и свойства свинцовых сплавов | 451 |
| 13.6. Особенности плавки свинцовых сплавов..... | 457 |
| 13.7. Состав и свойства кадмиевых сплавов | 459 |
| 13.8. Особенности технологии производства фасонных отливок из легкоплавких сплавов | 461 |
| Глава 14. Производство отливок из сплавов благородных металлов | 463 |
| 14.1. Состав и свойства золотых сплавов..... | 463 |
| 14.2. Состав и свойства серебряных сплавов..... | 466 |
| 14.3. Состав и свойства платиновых сплавов | 469 |
| 14.4. Состав и свойства палладиевых сплавов..... | 471 |
| 14.5. Производство отливок из сплавов благородных металлов | 472 |
| Раздел III. Производство слитков из сплавов цветных металлов | 473 |
| Глава 15. Основы производства слитков..... | 473 |
| 15.1. О качестве слитков | 474 |
| 15.2. Особенности получения слитков различными способами..... | 479 |
| 15.3. Непрерывное литье заготовок малых сечений. Гранульная технология | 509 |
| Глава 16. Производство слитков из сплавов легких цветных металлов | 539 |
| 16.1. Производство слитков из алюминиевых сплавов..... | 539 |
| 16.2. Производство слитков из магниевых сплавов | 555 |

| | |
|--|-----|
| Глава 17. Производство слитков из сплавов тяжелых цветных металлов | 561 |
| 17.1. Производство слитков из медных и никелевых сплавов | 561 |
| 17.2. Производство слитков из цинковых сплавов..... | 574 |
| 17.3. Производство слитков из сплавов благородных металлов | 576 |
| Глава 18. Производство слитков из титановых сплавов | 578 |
| 18.1. Печи для производства слитков | 578 |
| 18.2. Технологический процесс изготовления слитков в вакуумных электродуговых печах | 586 |
| 18.3. Производство слитков с использованием гарнисажной плавки | 592 |
| Глава 19. Охрана труда и окружающей среды в производстве отливок из сплавов цветных металлов | 594 |
| 19.1. Общая характеристика федерального закона «Об охране окружающей среды». Сведения о других законах и подзаконных актах экологического законодательства | 594 |
| 19.2. Правила безопасной работы при плавке сплавов цветных металлов | 597 |
| 19.3. Защита от вредных (токсичных) веществ | 600 |
| 19.4. Опасные и вредные факторы при плавке сплавов цветных металлов и меры защиты от них | 602 |
| Библиографический список | 608 |
| Приложения | 611 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Практически вся масса производимых цветных металлов перерабатывается в слитки и фасонные отливки. Исключение составляют редкие тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден), заготовки из которых в основном получают методами порошковой металлургии.

По данным Ассоциации литейщиков России в 2010 г. производство отливок из цветных сплавов в стране составило 400 тыс. т, в том числе из алюминиевых сплавов (включая слитки) – 300 тыс. т, из магниевых сплавов – 15 тыс. т, из медных сплавов – 60 тыс. т, из цинковых сплавов – 10 тыс. т и из других сплавов – 15 тыс. т.

При этом производство отливок из чугуна, стали и сплавов цветных металлов распределяются следующим образом (%):

| | |
|---|-----|
| Литье в сырые песчано-глинистые формы | 50 |
| Литье в разовые формы из ХТС..... | 29 |
| Литье в кокиль | 5,0 |
| Литье под давлением | 8,0 |
| Центробежное литье | 5,0 |
| Литье в оболочковые формы..... | 0,5 |
| Литье по выплавляемым моделям | 1,0 |
| Литье по газифицируемым моделям | 0,3 |
| Непрерывное литье | 0,8 |
| Другие технологии литья | 0,4 |

В период 2006–2010 гг. в России на фоне общего экономического кризиса наметился некоторый рост производства отливок из алюминиевых и магниевых сплавов, которые в ряде случаев заменяют литые детали из чугуна и стали.

Литейная отрасль является основой машиностроения, участвуя в формировании более 90 % ее финальной продукции. Без качественных отливок невозможно производство продукции тяжелого и железнодорожного машиностроения, электро- и судостроения, авиа- и автопрома и других отраслей.

В последние годы литейное производство в России развивается преимущественно на базе импортируемых технологий, материалов и оборудования. При этом формирующаяся в России рыночная экономика требует не только производства конкурентноспособной продукции, но и организации ее выпуска в кратчайшие сроки.

В связи с этим подготовка специалистов для литейной отрасли должна осуществляться на качественно более высоком уровне. Это

касается не только модернизации материальных баз литейных кафедр в вузах, но и пересмотра учебных планов и содержания учебных курсов.

При подготовке учебника к 3-му изданию (2-е издание 1996 г.) авторы переработали и дополнили материал практически всех разделов, внесли исправления и учли замечания сотрудников литейных кафедр ряда вузов России, Украины, Белоруссии и Казахстана.

В 3-м издании учебника «Производство отливок из сплавов цветных металлов» предисловие и главы 6, 7, 8, 13 и 16 написаны В.Д. Беловым, который в их основу положил материал, написанный ранее А.В. Курдюмовым. Введение и главы 2, 3, 4 и 15 написаны М.В. Пикуновым, главы 1, 9, 14, 17 и 19 – В.М. Чурсиным и переработаны и дополнены С.П. Герасимовым, главы 5, 10, 11, 12 и 18 – В.С. Моисеевым. В подготовке материалов к переизданию принимали участие Т.А. Базлова, Н.А. Названова, Е.А. Герасименко и С.А. Таволжанский (глава 15).

ВВЕДЕНИЕ

Литейное производство – одно из древнейших ремесел, освоенных человечеством. Первыми литейными материалами были медь и ее сплавы – бронзы. Древние бронзы содержали 1...15 % мышьяка, 3...12 % олова, до 3 % свинца и цинка, примеси серы, сурьмы, серебра. Выплавка меди, бронз, а также золота, серебра и сплавов на их основе и получение литых изделий (оружия, украшений, посуды и др.) в разных регионах Европы и Азии начались в IV–II тысячелетиях до н.э. На территории восточно-европейской части Российской Федерации развитое литейное ремесло появилось в середине IV тысячелетия до н.э. на Северном Кавказе и несколько позже в степной зоне между Волгой и Доном.

Отливки из бронзы получали литьем в каменные и обожженные глиняные (керамические) формы. Каменные формы делали из мягких пород известняка или песчаника. В каменной плите вырезали рабочую полость. Такие формы сразу после заливки накрывали плоской плитой, так что одна сторона отливки оказывалась плоской. Позже стали использовать керамические формы, состоявшие из двух частей. Их изготавливали из сырой смеси глины и песка, используя модели будущих литых изделий. Затем формы сушили, обжигали для придания прочности, скрепляли две половины и заливали. Полученные таким образом отливки имели всестороннюю фасонную поверхность. Еще позже в литейную форму между двумя ее половинами стали закладывать керамические вставки (стержни), что позволило изготавливать полые отливки. Именно таким образом отливали топоры с проушиной для рукояти – один из наиболее распространенных в те времена видов оружия.

Мелкие литые украшения (кольца, подвески, серьги) из бронзы, золота, серебра получали «литьем по воску». В этом случае сначала изготавливали восковые модели как точные копии будущих изделий. Эти модели погружали в жидкоподвижную глинисто-песчаную массу, которую затем высушивали и обжигали. Воск выгорал, и в образовавшуюся полость заливали металл.

Бронзы и позже латуни (сплавы меди с цинком) на протяжении многих веков были главным материалом для изготовления художественных отливок, памятников и скульптур. До наших дней сохрани-

лась бронзовая конная статуя римского императора Марка Аврелия (II век н.э.).

Большой шаг в развитии бронзового литья был сделан с началом литья колоколов и пушек в XV–XVI вв. Русские мастера-умельцы изготовили знаменитые отливки: «Царь-пушку» массой 40 т (Андрей Чохов, 1586), и «Царь-колокол» массой 200 т (Иван и Михаил Моторины, 1736). Широко известны отлитые из бронзы памятники Петру I в Петербурге (1775) и «Тысячелетие России» в Новгороде (1862). В наше время был изготовлен литой бронзовый памятник Юрию Долгорукому – основателю Москвы (1954).

В XVIII в. в Европе на первое место по массовости и универсальности использования выходит новый литейный материал – чугун, послуживший основой развития машинной индустрии в первой половине XIX в. В Китае литые изделия из чугуна известны за несколько столетий до н.э.

К началу XX в. литейное производство цветных металлов и сплавов заключалось в получении фасонных отливок из оловянных бронз и латуней, а также слитков из меди, бронзы и латуней. Фасонные отливки изготавливали только литьем в песчаные формы (тогда говорили и писали «земляные формы», «литье в землю»). Слитки получали массой не более 200 кг литьем в чугунные формы-изложницы.

Следующий этап развития литейного производства цветных металлов и сплавов начался примерно с 1920–1930 гг., когда начали применяться новые сплавы цветных металлов, прежде всего на основе алюминия. Одновременно началось освоение фасонного и заготовительного литья из специальных бронз и латуней – алюминиевых, кремниевых, марганцевых. В 1935–1945 гг. разворачивается литье под давлением из цинковых сплавов, затем из алюминиевых сплавов и латуни, содержащей 40 % цинка. Период 1950–1970 гг. был ознаменован разработкой технологии плавки и литья титана и его сплавов, циркония и сплавов на его основе, молибдена, вольфрама, хрома, ниобия, редкоземельных металлов, урана.

Освоение новых сплавов потребовало коренной перестройки технологии плавки и плавильного оборудования, применения новых материалов для литейных форм и новых способов их изготовления. Массовый характер производства способствовал разработке новых принципов организации производства, основанных на широкой ме-

ханизации и автоматизации процессов изготовления форм и стержней, плавки, заливки форм, обработки отливок.

Необходимость получения литых заготовок высокого качества потребовала исследований свойств жидких металлов, процессов взаимодействия расплавов с газами, огнеупорными материалами, шлаками и флюсами, процессов рафинирования расплавов от включений и газов, процессов заполнения литейных форм расплавом, изучения кристаллизации металлов при различных скоростях охлаждения, исследований затвердевания отливок с сопутствующими явлениями – объемной и линейной усадкой, возникновением различной структуры, ликвацией, напряжениями. Начало этих исследований в Советском Союзе связано с именем академика А.А. Бочвара, заложившим основы теории литейных свойств сплавов в 1930–1940 гг.

Начиная с 1920–1930 гг. для плавки цветных металлов и сплавов начали использовать электрические печи: сопротивления, индукционные каналные и тигельные. Плавка тугоплавких металлов практически оказалась возможной только при использовании электродугового разряда и электронного луча, что произошло в 1950–1960 гг.

В 1935–1950 гг. начался переход к литью в металлические формы – кокили и к литью под давлением. В 1950–1960 гг. возродился на новой основе древний способ литья по воску, названный точным литьем и называемый ныне литьем по выплавляемым моделям.

В заготовительном литье (производстве слитков для последующей обработки давлением с целью изготовления деформированных полуфабрикатов – листов, лент, прутков, проволоки, фольги) в 1920–1930 гг. вместо чугунных начали широко использовать водоохлаждаемые изложницы. В 1940–1960 гг. происходит внедрение полунепрерывного литья слитков из алюминиевых, магниевых, медных сплавов.

В 1930–1940 гг. произошли коренные изменения в принципах построения технологии производства отливок. Эти изменения были обусловлены как резким отличием свойств новых литейных сплавов от свойств старых (серого чугуна и оловянной бронзы), так и возросшим уровнем требований к отливкам по прочности, плотности и однородности структуры и свойств.

Были разработаны конструкции новых *расширяющихся* литниковых систем в отличие от старых *сужающихся*. В расширяющихся системах площади поперечного сечения каналов увеличиваются от стояка к литникам-питателям, так что самым узким местом литнико-

вой системы является сечение стояка на переходе к шлаковик-коллектору. В этом случае первые порции металла, вытекающие из стояка в шлаовик, не могут его заполнить. Истечение расплава из шлаовика в литники происходит под действием очень небольшого напора в незаполненном шлаовике. Этот небольшой напор создает соответственно небольшую линейную скорость поступления расплава в полость литейной формы. Струи расплава в форме не разбиваются на капли, не захватывают воздух; не разрушается оксидная пленка на поверхности расплава в форме, расплав не загрязняется оксидными пленками. Благодаря этим достоинствам расширяющиеся литниковые системы применяют в настоящее время для получения ответственных отливок из всех сплавов.

Другим важным достижением в технологии получения высококачественных отливок, развитым и реализованным в период освоения фасонного литья из новых сплавов цветных металлов, является принцип направленного затвердевания отливок. Опыт, накопленный при получении отливок из серого чугуна и оловянной бронзы, говорил, что необходимо рассредоточить подвод расплава в литейную форму, обеспечивая в первую очередь надежное заполнение полости формы и не допуская местного ее разогрева. Объем серого чугуна незначительно меняется при кристаллизации, и поэтому отливки из этого сплава практически не поражаются усадочной пористостью или раковинами и не нуждаются в прибылях. Оловянные бронзы с 8...10 % олова имеют большой интервал кристаллизации, поэтому при литье в песчаные формы вся объемная усадка в отливках проявляется в виде мелкой рассеянной пористости, неразличимой невооруженным глазом. Создается впечатление, что металл в отливке плотный. Прибыли как технологические приливы на отливках в этом случае не нужны, в литейной форме необходим лишь выпор – вертикальный канал из полости формы, появление расплава в котором служит признаком заполнения литейной формы.

Для получения отливок высокого качества из новых сплавов оказалось необходимым организовать направленное затвердевание от тонких участков отливки к более массивным и далее к прибылям. При этом убыль объема при затвердевании каждого участка отливки восполняется расплавом из участка, еще не начавшего затвердевать, и, наконец, из прибылей, которые затвердевают последними. Для соблюдения принципа направленного затвердевания подвод жидкого

металла в полость литейной формы предусматривается около прибыли с тем, чтобы в ходе заполнения эта часть формы разогрелась, и затвердевание здесь замедлилось. Принцип направленного затвердевания, сформулированный при освоении производства отливок из алюминиевых и магниевых сплавов, сейчас обязателен для получения качественных отливок из любых сплавов.

В Советском Союзе разработка научных основ плавки сплавов цветных металлов, их кристаллизации, освоение технологии получения фасонных отливок и слитков является заслугой большой группы ученых, многие из которых были тесно связаны с высшей школой. К ним в первую очередь относятся А.А. Бочвар, С.М. Воронов, И.Е. Горшков, А.Г. Спасский, М.В. Шаров, В.И. Добаткин.

Литейное производство сплавов цветных металлов, включающее в себя производство фасонных отливок и слитков, интенсивно развивается. Поскольку вся масса цветных металлов, за исключением очень малой доли, приходящейся на редкие тугоплавкие металлы (не более 0,1 %), перерабатывается на слитки и фасонные отливки, общие масштабы производства цветных металлов дают представление о развитии этой отрасли литейного производства. В 1955–1960 гг. в мире ежегодно выпускалось 12...14 млн т всех цветных металлов. К 2005 г. их выпуск возрос до примерно 45 млн т в год. Наиболее значительно за это время возросло производство алюминия – с 4...5 млн т в 1960 г. до 20...25 млн т в 2005 г.

Мировое производство фасонных отливок из всех сплавов составляло в 1985–1990 гг. около 70 млн т в год, на долю цветного литья приходилось примерно 6 % от этого количества. В СССР в 1983–1988 гг. общее производство фасонных отливок (из чугуна, стали и сплавов цветных металлов) достигало 25 млн т в год. В 2004–2008 гг. в Российской Федерации ежегодно производилось около 6 млн т фасонных отливок из всех сплавов, в том числе около 900 тыс. т из сплавов цветных металлов, из которых 700 тыс. т приходится на отливки из алюминиевых сплавов.

Раздел I. ФИЗИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

1.1. Цветные металлы

Цветные металлы – промышленное название всех металлов, кроме железа. Цветные металлы и сплавы условно подразделяют на легкие и тяжелые. К легким относятся металлы, у которых плотность не превышает 5 г/см^3 : магний, бериллий, алюминий, титан и др. Самым легким металлом является литий ($0,536 \text{ г/см}^3$), который применяют в качестве легирующего компонента в магниевых и алюминиевых сплавах, а также для раскисления меди. К тяжелым относят металлы, у которых плотность выше 5 г/см^3 . Самыми тяжелыми элементами являются осмий ($22,48 \text{ г/см}^3$), иридий ($22,46 \text{ г/см}^3$), рений ($21,0 \text{ г/см}^3$), а также золото ($19,3 \text{ г/см}^3$) и вольфрам ($19,3 \text{ г/см}^3$).

Цветные металлы подразделяют также по температурам плавления. К легкоплавким относятся металлы, имеющие температуру плавления до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ – цинк, свинец, кадмий, висмут, олово, щелочные металлы, галлий, ртуть. Тугоплавкими считаются металлы, плавящиеся при температурах свыше $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ – титан, хром, ванадий, цирконий, молибден и др.

Среди цветных металлов имеются малопрочные с временным сопротивлением при растяжении $\sigma_b < 50 \text{ МПа}$. К ним относятся олово, свинец, висмут, кадмий. Практически все металлы, которые являются основой современных конструкционных сплавов (алюминий, магний, медь, цинк, никель, кобальт, серебро и др.), имеют σ_b до 500 МПа .

По пластичности цветные металлы подразделяют на пластичные с относительным удлинением $\delta > 3...5 \%$ и хрупкие с $\delta < 3 \%$. К типичным хрупким металлам относятся галлий, висмут, сурьма. Большинство цветных металлов являются пластичными. Пластичность металлов в значительной степени зависит от концентрации в них естест-

венных примесей. Чем чище металл, тем выше пластичность. Так, если 20 лет назад хром считали хрупким металлом, то в настоящее время за счет высокой очистки удалось получить пластичный хром с $\delta \approx 5...10\%$.

Из многих замечательных свойств некоторых цветных металлов следует отметить их высокую электро- и теплопроводность. Высокой электропроводностью обладают серебро, медь, золото, алюминий, которые широко используются как проводниковые материалы. За эталон электропроводности (и теплопроводности) принята электропроводность чистой меди, у которой обратная характеристика – электросопротивление – составляет $1,72 \cdot 10^{-8}$ Ом·м (100 % электропроводности). Соотношение электропроводности основных проводниковых материалов – меди, серебра, золота и алюминия – составляет соответственно 100, 108, 71, 57, т.е. наибольшей электропроводностью обладает серебро. Ряд цветных металлов имеет очень низкую электропроводность (в % от электропроводности меди): висмут 1, сурьма 7, галлий 5.

Коррозионная стойкость различных металлов сравнивается по величине скорости потери массы (мг) с 1 см^2 в 1 ч в азотной кислоте с концентрацией 30...60 % при комнатной температуре. Чем меньше эта величина, тем более устойчив против коррозии металл. Однако фактическая стойкость против коррозии является более сложной характеристикой, так как металл, не стойкий в азотной кислоте, может в другой среде превосходить элемент, который является стойким в азотной кислоте.

Коррозионностойкими являются золото, хром, ниобий, тантал, свинец. Совершенно нестойки щелочные и щелочноземельные металлы.

Чистые цветные металлы благодаря их высоким коррозионным свойствам применяют для покрытия поверхности некоррозионно-стойких металлов и сплавов. Так, почти половина выплавленного цинка используется для защиты углеродистой стали (оцинкованное железо). Чистый алюминий применяют для покрытия (плакирования) прочных алюминиевых сплавов с медью (дуралюминов), которые имеют меньшую коррозионную стойкость, чем чистый алюминий. Чистое олово применяют для покрытия пищевой жести, из которой изготавливают консервные банки.

Важным показателем в практическом использовании различных цветных металлов является их стоимость. Цветные металлы являются дорогостоящими и дефицитными материалами, поэтому экономное их расходование, сокращение их потерь на различных стадиях литейного передела является важнейшей задачей в литейном производстве.

С начала 90-х годов прошлого века в мире производится из первичного сырья ежегодно 14...16 млн т алюминия, 8...9 млн т меди, 5...6 млн т цинка, 4...5 млн т свинца, 0,6...0,7 млн т никеля, 0,2...0,3 млн т магния, 0,20...0,25 млн т олова, около 150 тыс. т молибдена, 100 тыс. т титана.

1.2. Сплавы цветных металлов

Сплавы состоят из нескольких компонентов. Основным компонентом или основой сплава принято считать элемент, содержание которого превышает 50 %.

Кроме основы сплава, в его состав входят легирующие компоненты, специально вводимые для придания тех или иных свойств, и различные примеси, которые обычно являются нежелательными (вредными) или допустимыми. По внешним признакам (цвету, плотности и др.) и по основным физико-химическим свойствам сплавы схожи с основным металлом. Однако имеются и исключения. Некоторые сплавы по цвету, внешнему виду и свойствам могут быть похожи не на основу сплава, а воспринимать характерные признаки основных легирующих компонентов. Так, нейзильбер (65 % Cu, 20 % Zn, 15 % Ni) имеет белый цвет и по свойствам ближе стоит к никелевым, чем к медным сплавам; то же относится и к мельхиорам (19...30 % Ni, остальное – Cu), а также к так называемому «белому» золоту. Присутствие в золоте никеля и цинка (в сумме 10...30 %) придает золоту белый цвет. Алюминиевые литейные сплавы, содержащие магний (8...12 %), при плавке ведут себя как магниевые сплавы, так как, в частности, требуют специальных мер, предотвращающих окисление сплава при плавке и литье в контакте с воздухом и влагой формы.

Составы сплавов в России регламентируются государственными стандартами (ГОСТ), техническими условиями (ТУ), а также различными отраслевыми стандартами. В современной технике применяют большое число сплавов цветных металлов. Только стандартных де-

формируемых сплавов цветных металлов насчитывается более 300. Литейных сплавов цветных металлов имеется свыше 100.

Сплавы цветных металлов в настоящее время не имеют единого стандартного обозначения. Алюминиевые и магниевые сплавы обозначаются буквами, указывающими либо на принадлежность к основному металлу (А – алюминиевые, М – магниевые), либо к определенному типу сплавов (Д – дуралюмины), либо обозначающими одновременно основу сплава и его назначение (АК – алюминиевый, ковочный). Вслед за буквами идут цифры, которые обозначают нумерацию сплава, обычно не связанную ни с его химическим составом, ни со свойствами. Примерно по такому же принципу построены обозначения титановых сплавов (ВТ-1, ВТ-2), где буква В означает организацию-разработчика (ВИАМ), буква Т – титановый.

Литейные алюминиевые сплавы по ГОСТ 1583–93 маркируются сочетанием букв и цифр, где буквы означают легирующие компоненты, а цифры – их среднее содержание в сплаве. Так, сплав АК5М2 расшифровывается следующим образом: сплав алюминиевый (А), содержащий в качестве легирующих компонентов 5 % Si (К5) и 2 % Cu (М2).

В литературе могут встречаться обозначения литейных алюминиевых сплавов по ГОСТ 2685–73, взамен которого был принят ГОСТ 1583–89. В этом случае в марке сплава указаны буквы АЛ и далее цифры, обозначающие порядковый номер сплава.

Значительно более показательно и удобнее обозначаются стандартные медные, никелевые, цинковые и некоторые другие сплавы цветных металлов. Медные сплавы обозначаются буквами и цифрами, непосредственно определяющими наименование сплава и его химический состав в качественном и количественном отношении. Так, оловянные (ГОСТ 613–79) и безоловянные (ГОСТ 493–79) литейные бронзы обозначаются следующим образом: БрО5Ц5С5, где Бр – бронза, содержащая олово (О), цинк (Ц) и свинец (С), а цифры показывают среднее содержание этих компонентов в процентах¹. Таким же образом обозначаются и безоловянные бронзы, например алюминиевая бронза БрА9Ж4Н4, где А – алюминий, Ж – железо, Н – никель. В деформируемых бронзах после наименования сплава Бр идет сначала буквы всех легирующих компонентов сплава, а затем

¹ Здесь и далее – в процентах по массе.

указываются цифры, относящиеся к среднему содержанию легирующих, например БрОФ6,5-0,4, где Ф – фосфор.

Сплавы медноцинковые или латуни имеют другое обозначение. Так, по ГОСТ 17711–93 для свинцовистой литейной латуни принята следующая маркировка: ЛЦ40С, где Л – латунь, Ц – цинк со средним содержанием 40 %, С – свинец со средним содержанием 1 %, остальное – медь.

В технической литературе могут встречаться обозначения литейных латуней по старой редакции ГОСТ 17711–72, которые существенно отличаются от обозначений действующего ГОСТа. Так, латунь ЛЦ40С ранее обозначалась как латунь марки ЛС59-1, т.е. латунь свинцовистая, со средним содержанием меди (а не цинка, как по действующему ГОСТу) 59 % и свинца 1 %, остальное – цинк.

Для получения отливок из латуней по ГОСТ 17711–80 выпускают литейные латуни в чушках (ГОСТ 1020–97). В этом ГОСТе марки латуней обозначаются без цифровых индексов (за исключением ЛК1 и ЛК2), а указываются только наименования легирующих компонентов (например, ЛС – латунь свинцовая, ЛК – латунь кремнистая и т.д.).

Латуни, обрабатываемые давлением (ГОСТ 15527–2004), обозначаются с указанием среднего содержания в сплаве не цинка (как в литейных латунях), а меди. Так, в латуни Л96 (томпаке) 96 % Cu, остальное – цинк. Многокомпонентные латуни маркируют следующим образом: ЛА77-2 – латунь, у которой среднее содержание меди 77 %, алюминия 2 %, остальное – цинк.

Удобные и сходные обозначения имеют никелевые и цинковые сплавы. Так, никелевый сплав НМц2,5, где Н – никель, Мц – марганец, которого в сплаве 2,5 %. В цинковом сплаве ЦАМ4-1; Ц – цинк, А – алюминий, М – медь; цифры соответственно указывают среднее содержание в сплаве алюминия и меди, остальное – цинк. В оловянном сплаве (баббите) Б83Б – баббит с 83 % олова, остальное – сурьма и медь.

Государственные стандарты не только регламентируют химический состав, но и представляют широкие возможности умело варьировать составом, выбирая те или иные оптимальные соотношения легирующих компонентов, обеспечивающие максимально возможные свойства для регламентированного химического состава. Такую возможность можно проиллюстрировать на примере алюминиевой бронзы БрА9Ж3Л (ГОСТ 493–79). В этой бронзе по ГОСТу допуска-

ется содержание алюминия от 8 до 10,5 %. Алюминий в большинстве алюминиевых бронз определяет показатели механических свойств. Если в бронзе содержание алюминия будет на нижнем допустимом пределе (при прочих равных количествах других компонентов и примесей), то пластичность литого металла будет в 1,5–2 раза выше, а прочность в 1,5–1,7 раза ниже, чем в бронзе, содержащей алюминий на верхнем допустимом пределе. Вместе с тем концентрация алюминия отражается на коррозионной стойкости отливок из алюминиевых бронз. В частности, для обеспечения повышенных коррозионных свойств верхний предел концентрации алюминия в бронзе не должен превышать 9 %. Необходимо также учитывать и экономический фактор: если в бронзе меньше алюминия, то соответственно больше меди и себестоимость такой бронзы будет несколько выше, чем у бронзы, у которой концентрация алюминия на верхнем пределе (алюминий дешевле меди примерно в 1,5 раза).

Сплавы цветных металлов по технологическим признакам подразделяют на две основные группы: литейные и деформируемые. Из деформируемых сплавов производят (отливают) заготовки в виде слитков с различным сечением (круглые, квадратные, плоские, прутки, трубные заготовки др.), которые в последующем подвергают разнообразным видам пластической обработки (прокатке, ковке, волочению и т.п.). Литейные сплавы применяют для изготовления фасонных отливок.

При выборе химического состава сплавов обеих групп руководствуются обычно необходимостью получения определенных механических, технологических и эксплуатационных свойств, при этом литейные сплавы должны обладать высокой жидкотекучестью, малой усадкой, низкой склонностью к образованию пористости, зональной ликвации и трещин при затрудненной усадке, а деформируемые – хорошей пластичностью и высокой способностью к обработке давлением.

Согласно общим теоретическим представлениям, хорошее сочетание прочности и пластичности характерно для однородных твердых растворов. Вместе с тем твердые растворы обладают низкими литейными свойствами. Поэтому сплавы этого типа используют преимущественно как деформируемые. В качестве литейных используют многофазные сплавы преимущественно эвтектического типа с узким интервалом кристаллизации. Эти сплавы обладают меньшей

пластичностью, имеют более низкую способность к обработке давлением, чем однородные твердые растворы, но имеют хорошие литейные свойства.

Закономерности влияния состава на литейные свойства в двойных системах эвтектического типа и непрерывного ряда твердых растворов сформулированы в теории А.А. Бочвара. Согласно этой теории в системах эвтектического типа вблизи эвтектики имеется обширная область доэвтектических и заэвтектических сплавов, имеющих малую линейную усадку, хорошую жидкотекучесть, не склонных к ликвации и образованию литейных трещин и не предрасположенных к образованию усадочной пористости при кристаллизации.

Благодаря хорошим литейным свойствам (особенно высокой жидкотекучести) и сравнительно невысоким температурам плавления алюминиевых, магниевых и других сплавов из них получают отливки сложной конфигурации с толщиной стенок до 0,5...2 мм, т.е. создают экономные легкие конструкции с высокими свойствами.

Темпы производства фасонных отливок из легких алюминиевых сплавов значительно опережают рост производства отливок из чугуна и стали. Производство фасонных отливок из алюминиевых сплавов за последние 25 лет возросло более чем в три раза. В настоящее время валовой выпуск отливок из различных сплавов цветных металлов в промышленно развитых странах характеризуется следующими соотношениями: алюминиевые сплавы 60...65 %, цинковые 15...20 %, медные 15...18 %, магниевые 3,0...3,5 %.

В общем объеме производства полуфабрикатов и заготовок из легких сплавов массовая доля фасонных отливок весьма существенна и составляет для алюминия и его сплавов 20...25 %, для магниевых сплавов 50...60 %.

Требования к деформируемым и литейным сплавам в современной технике постоянно возрастают. К конструкционным сплавам предъявляются повышенные требования к ресурсу эксплуатации, что предполагает более высокие свойства при одновременном облегчении конструкции.

Цветные сплавы являются дефицитными и дорогими материалами. Для приготовления сплавов применяют первичные металлы, а также вторичные цветные металлы, которые готовятся из лома и отходов. Производство вторичных цветных металлов и сплавов увеличивается с каждым годом. Сплавы, приготовленные из вторичных

металлов, как правило, значительно дешевле, чем те же сплавы, но приготовленные из чистых первичных металлов. Между составами тех и других аналогичных сплавов имеются различия лишь в несколько повышенных допусках на содержание отдельных примесей во вторичных сплавах. Однако при использовании для плавки современных плавильных агрегатов и оптимальных технологических процессов плавки можно обеспечить производство из вторичных сплавов литых изделий, не уступающих по качеству отливкам, изготовленным из первичных металлов. Конструкторы и технологилитейщики должны всегда стремиться к использованию вторичных сплавов, так как они обеспечивают более высокие экономические показатели литейного производства. Это объясняется тем, что в себестоимости производства отливок доля стоимости сплава составляет более 80 %.

Лом цветных металлов образуется в результате естественного износа машин и оборудования, а отходы цветных металлов – при их механической обработке, в процессах плавки и пластической обработки. Отходы при разливке металла в литейных цехах – это прибыли, литники, съемы, крупные затвердевшие брызги и т.п. Количество отходов в литейных цехах определяется совершенством технологии и уровнем производственной дисциплины. Чем чище поверхность отливок, меньше припуски на механическую обработку, выше точность размеров изделий, тем меньше отходов образуется на стадии механической обработки. В среднем доля отходов в общих сырьевых ресурсах составляет 55...60 %, а доля амортизационного лома – 40...45 %.

Отходы цветных металлов, образующиеся в литейных цехах, подразделяются на оборотные и товарные. К оборотным относятся отходы, которые можно использовать в качестве составляющих шихты (прибыли, литники и другие крупные отходы производства) на том же предприятии, в том же литейном цехе, где они образовались, а к товарным – часть отходов цветных металлов, которые планируются предприятиям для продажи. Для более рационального использования вторичного сырья в народном хозяйстве на лом и отходы цветных металлов установлен Государственный стандарт (ГОСТ 1639–93).

Объемы производства вторичных сплавов цветных металлов, особенно сплавов на основе алюминия, постоянно возрастают.

Глава 2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

2.1. Температура плавления и плотность металлов и сплавов

Температура плавления металла (сплава) во многом предопределяет способ его плавки. В зависимости от величины температуры плавления выбирают тип плавильной печи. Температура плавления и состав сплава определяют материал футеровки плавильной печи или тигля, а также материал литейной формы. При этом необходимо учитывать, что расплав обычно перегревается выше точки плавления металла или выше точки ликвидуса сплава примерно на 150...200 °С.

Как видно из табл. 2.1, температуры плавления металлов различаются очень значительно: от –39 (ртуть) до 3400 °С (вольфрам).

Плотность металлов необходима для вычисления массы отливок по их геометрическим размерам, обозначаемым на чертежах. Вычисление массы расплава, заключенной в плавильной ванне или тигле, также невозможно без знания плотности этого расплава. В некоторых случаях приходится решать обратную задачу – определить объем расплава по его массе.

Из приведенных в табл. 2.1 металлов самым легким является литий, который примерно в два раза легче воды. Металлами с наибольшей плотностью (19 300 кг/м³) являются вольфрам и золото. Наибольшей плотностью обладают платина, иридий, осмий, у которых плотность (кг/м³) соответственно составляет: 2145; 2240; 2250.

С повышением температуры плотность всех металлов в твердом состоянии уменьшается. У большинства металлов нагрев от комнатной температуры до температуры плавления вызывает уменьшение плотности на 3...6 % по отношению к плотности при 20 °С. Переход металла в жидкое состояние сопровождается в большинстве случаев увеличением объема и соответствующим уменьшением плотности. Существует, однако, несколько металлов и неметаллов, у которых наблюдается обратное изменение плотности при плавлении. Так, галлий, висмут, сурьма, германий и кремний при плавлении уменьшаются в объеме, т.е. ведут себя подобно воде. Повышение температуры жидкого металла вызывает дальнейшее уменьшение его плотности.

Температура плавления и плотность металлов

| Металл | Мольная масса, г/моль | Температура плавления, °C | Плотность, ρ , кг/м ³ | | | $\Delta\rho^*$, % |
|--------|-----------------------|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------|
| | | | $\rho_{\text{ТВ}}^{20^\circ\text{C}}$ | $\rho_{\text{ж}}^{t_{\text{пл}}}$ | $\rho_{\text{ж}}^{t_{\text{пл}}+100^\circ\text{C}}$ | |
| Al | 27 | 660 | 2700 | 2380 | 2350 | 7,4 |
| Be | 9 | 1285 | 1850 | 1690 | — | — |
| Bi | 209 | 271 | 9800 | 10000 | 9920 | -3,3 |
| W | 184 | 3400 | 19300 | 16740 | — | 5,0 |
| Ga | 70 | 30 | 5900 | 6100 | 6040 | -3,5 |
| Ge | 73 | 937 | 5300 | 5500 | 5440 | -5,0 |
| Fe | 56 | 1539 | 7870 | 7000 | 6910 | 5,0 |
| Au | 197 | 1063 | 19300 | 17350 | 17250 | 5,0 |
| Cd | 112 | 321 | 8640 | 8020 | 7950 | 4,3 |
| Ca | 40 | 840 | 1540 | — | — | — |
| Si | 28 | 1420 | 2350 | 2530 | 2500 | -10,0 |
| Li | 7 | 181 | 530 | 500 | — | — |
| Mg | 24 | 650 | 1740 | 1590 | 1550 | 5 |
| Mn | 55 | 1240 | 7400 | 6750 | — | — |
| Cu | 64 | 1083 | 8960 | 8000 | 7920 | 5,5 |
| Mo | 96 | 2620 | 10200 | 8900 | — | 4 |
| Na | 23 | 98 | 970 | — | — | — |
| Ni | 59 | 1455 | 8900 | 7900 | 7780 | 5,3 |
| Nb | 93 | 2460 | 8600 | 7850 | — | — |
| Sn | 119 | 232 | 7300 | 7000 | 6900 | 3,0 |
| Hg | 201 | -39 | 13550** | 13700 | 13460 | 3,7 |
| Pb | 207 | 327 | 11350 | 10680 | 10550 | 3,5 |
| Ag | 108 | 961 | 10500 | 9350 | 9260 | 4,0 |
| Sb | 122 | 630 | 6700 | 6490 | 6430 | -1,0 |
| Ti | 48 | 1670 | 4500 | 4100 | 4030 | 4 |
| Cr | 52 | 1815 | 7150 | 6300 | — | 6 |
| Zn | 65 | 419 | 7140 | 6570 | 6460 | 4,0 |
| Zr | 91 | 1850 | 6500 | 5900 | — | 5 |

*Изменение плотности при кристаллизации: $\Delta\rho = [(\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{ж}})/\rho_{\text{ТВ}}] \cdot 100$,

значения $\rho_{\text{ТВ}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ приведены при температуре кристаллизации (плавления).

** В жидком состоянии.

Строго говоря, график функции $\rho = f(t)$ не является прямой линией ни для твердого, ни для жидкого состояния металла. Однако для технических расчетов вполне можно пользоваться приводимыми в справочниках зависимостями вида $\rho_t = \rho_0(1 - bt)$, где b – постоянный коэффициент. Наряду с плотностью используется обратная величина $V = 1/\rho$, называемая удельным объемом, которая считается также ли-

нейно зависящей от температуры $V_t = V_0(1 + b't)$. Естественно, удельный объем увеличивается с ростом температуры.

Переходя к плотности сплавов, надо отметить, что сплавы как в твердом, так и в жидком состоянии не являются совершенными растворами, и сплавление всегда сопряжено с изменением объема. Как правило, отмечается уменьшение объема сплава в сравнении с суммарным объемом чистых компонентов. Однако для технических расчетов этим можно пренебречь, и плотность сплава в твердом или жидком состоянии можно определять по значениям плотности компонентов с учетом их содержания в сплаве.

Если сплав состоит из компонентов A, B, C , содержание которых в массовых процентах составляет x_A, x_B, x_C , плотность этого сплава равна

$$\rho_{\text{спл}} = 100/(x_A / \rho_A + x_B / \rho_B + x_C / \rho_C), \quad (2.1)$$

где ρ_A, ρ_B, ρ_C – плотности компонентов сплава.

Приведенную зависимость можно выразить через удельные объемы

$$100 \cdot V_{\text{спл}} = x_A V_A + x_B V_B + x_C V_C. \quad (2.2)$$

Из сравнения этих двух выражений следует, что аддитивной величиной, т.е. прямо зависящей от состава сплава в массовых процентах, является не плотность ρ , а удельный объем $V = 1/\rho$.

Изменение плотности жидкого металла при охлаждении и в процессе кристаллизации предопределяет важнейшее литейное свойство – объемную усадку, которая проявляется в отливках в виде усадочных раковин и усадочной пористости. В отливках из металлов и сплавов, увеличивающихся в объеме при кристаллизации, обнаруживается не усадка, а так называемый рост – выдавливание расплава на поверхность литой заготовки.

2.2. Поверхностная энергия и вязкость металлических расплавов.

Диффузия в жидких металлах

Как известно, на поверхности соприкосновения конденсированных фаз между собою или с газовой фазой имеется избыток энергии из-за того, что по одну сторону поверхности соприкосновения часть связей атомов оказывается свободной. Эта избыточная энергия в об-

щем случае называется *межфазной*, а для поверхности раздела жидкость–собственный пар ее называют *поверхностной*. Межфазная энергия оценивается работой, необходимой для создания единицы соответствующей поверхности раздела.

Наряду с поверхностной энергией используется характеристика, именуемая *поверхностным натяжением*. Поверхностное натяжение равно силе, действующей на единицу длины поверхности. Численные значения поверхностной энергии и поверхностного натяжения, если они выражены в одной системе единиц, совпадают по величине.

Ниже приведены значения поверхностной энергии σ некоторых металлов при температуре на 10...20 °С выше точки плавления (металлы расположены по возрастанию температуры плавления):

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Металл | Hg | Ga | Sn | Pb | Zn | Mg | Al |
| σ , мДж/м ² | 450 | 700 | 550 | 450 | 750 | 550 | 850 |
| Металл | Cu | Ni | Fe | Ti | Mo | W | |
| σ , мДж/м ² | 1250 | 1800 | 1800 | 1650 | 2250 | 2500 | |

Как видно, по сравнению с водой, обладающей поверхностной энергией 70 мДж/м², жидкие металлы имеют существенно большие значения поверхностной энергии. Чем более тугоплавок металл, тем больше у него поверхностная энергия. Эта закономерность не является строгой. Так, поверхностная энергия жидкого магния меньше, чем более легкоплавкого цинка, а поверхностная энергия легкоплавкого галлия больше, чем олова, свинца и магния.

Повышение температуры жидкого металла, или иначе, перегрев, всегда понижает поверхностную энергию. Это понижение невелико и составляет около 5 % на 100 градусов перегрева.

Изменение поверхностной энергии металла от введения в него добавок других металлов, т.е. при образовании сплавов, может проявляться различным образом. Некоторые добавки могут вызвать резкое снижение поверхностной энергии. Так, при введении в алюминий приблизительно 0,01 % натрия или висмута поверхностная энергия снижается с 850 до 600 мДж/м². Добавки свинца (0,05...0,1 %) в медь вызывают падение поверхностной энергии с 1250 до 900 мДж/м². Кислород (0,1 %) снижает поверхностную энергию железа с 1800 до 1100 мДж/м².

Добавки, действующие подобным образом, называют *поверхностно-активными*. При малых содержаниях они не распределяются равномерно по всему объему расплава, а сосредотачиваются в поверхно-

стном слое. Поверхностно-активными добавками по отношению к данному металлу обычно являются такие металлы или элементы, которые резко отличаются от него по своим свойствам. На диаграммах состояния это различие отражается либо в разрыве растворимости в жидкой фазе, либо в существовании очень легкоплавкой эвтектики между основным металлом и добавкой. Во всех случаях отмечается ничтожная растворимость добавки в твердом металле-основе.

Более часто вводимые в металл добавки вызывают постепенное изменение поверхностной энергии основного металла, примерно пропорциональное ее содержанию в образующемся сплаве. Такие случаи можно видеть у сплавов на основе меди с добавками до 5...10 % (каждого) олова, цинка, алюминия, кремния, а также у сплавов на основе алюминия с медью, цинком, магнием. В системе Cu–Ni при 1550 °С отмечается почти линейное изменение поверхностной энергии от ~1200 (чистая медь) до ~1750 мДж/м² (чистый никель).

Кроме поверхностной энергии, различают еще межфазную энергию на границе двух жидкостей (жидкий металл–жидкий шлак, жидкий металл–жидкий флюс), на границе жидкость–твердое тело (жидкий металл–огнеупорный материал, жидкий металл–растущий кристалл). Межфазная энергия на границе раздела двух конденсированных фаз всегда существенно меньше поверхностной энергии любой из этих фаз на границе с газовой фазой. Это объясняется тем, что на границе с конденсированной фазой в поверхностном слое жидкости или твердого тела значительно меньше свободных связей, чем на границе с газовой фазой.

Значения поверхностного натяжения расплавов, с которыми приходится иметь дело при плавке и литье, обычно заметно отличаются от справочных данных. У металлов и сплавов, которые неспособны растворять кислород и покрываются на воздухе пленкой нерастворимых оксидов, наблюдаются бóльшие (в 1,2–1,5 раза) значения поверхностного натяжения, чем приводимые в справочниках. Это относится к цинку, магнию, алюминию и всем сплавам на их основе. В этих случаях приходится говорить не о поверхностном натяжении, а о прочности поверхностного слоя, которая во многом зависит от свойств оксидов.

Поверхностные силы определяют явление *смачивания*. Условия смачивания зависят от соотношения межфазных энергий на трех поверхностях раздела фаз σ_{12} , σ_{23} , σ_{13} (рис. 2.1). Это соотношение вы-

ражается косинусом краевого угла смачивания $\cos\theta = (\sigma_{13} - \sigma_{12})/\sigma_{23}$. Если угол $\theta > 90^\circ$, фаза 2 плохо смачивает фазу 1. Если же $\theta < 90^\circ$, фаза 2 хорошо смачивает фазу 1. Наилучшее смачивание теоретически должно быть при $\theta \rightarrow 0$, когда $\cos\theta \rightarrow 1$. Это означает, что фаза 2 (капля жидкости) полностью растекается по фазе 1 (поверхности твердого тела).

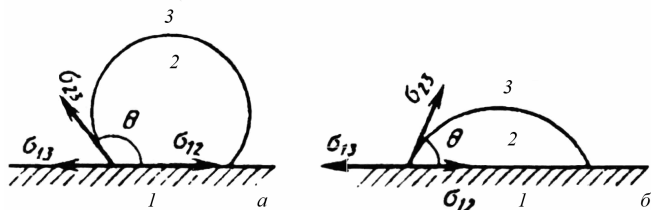


Рис. 2.1. Плохое (а) и хорошее (б) смачивание твердой фазы 1 жидкой фазой 2 в среде газообразной фазы 3

Поверхностные свойства расплава чрезвычайно важны для плавки и литья. Во всех случаях желательно, чтобы расплав не смачивал футеровку плавильных печей и литейную форму. Подбирая материалы для футеровки плавильной печи и литейной формы, регулируя состав атмосферы над расплавом при плавке и в литейной форме, удастся избежать смачивания.

Известно, что даже при $\theta > 90^\circ$ возможно затекание жидкости в цилиндрический канал радиусом r . Для затекания необходимо избыточное давление p , величина которого определяется формулой Лапласа: $p = 2\sigma \cos(180 - \theta)/r$, где σ – межфазная энергия на границе жидкость–атмосфера; θ – краевой угол смачивания материала стенок канала жидкостью в данной газовой среде. Давление p создается столбом расплава. При заданной технологии (размер отливки, материал футеровки печи и литейной формы, атмосфера в форме) оказываются неизменными все величины, входящие в формулу Лапласа, кроме радиуса канала r . Этот радиус определяется размерами R частиц зерновой составляющей смеси, из которой изготовлена литейная форма: $r \approx 0,2R$. Чем больше величина зерен, тем больше радиус каналов между ними. Чтобы предотвратить проникновение расплава в стенки формы, необходимо уменьшить размеры каналов. Это может быть достигнуто покрытием рабочей поверхности формы слоем мелкозернистого материала. На этом основан подбор так называемых

облицовочных смесей и литейных красок для рабочей поверхности литейных форм.

Вязкость жидкости определяет силу сопротивления, возникающую при движении двух соседних ее слоев с разными скоростями. Различают динамическую η и кинематическую вязкость $\nu = \eta/\rho$, где ρ – плотность жидкости. В системе СИ единицами измерения динамической вязкости служат паскаль-секунды (Па·с), кинематической вязкости – м²/с.

Ниже приведены значения динамической вязкости некоторых металлов при перегреве над точкой плавления на 10...20 °С:

| | | | | | | | | |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Металл | Hg | Sn | Zn | Mg | Al | Cu | Ni | Fe |
| η , мПа·с | 1,6 | 1,7 | 3,2 | 1,3 | 1,2 | 3,5 | 4,5 | 5,5 |

Динамическая вязкость легкоплавких металлов близка к вязкости воды (1,5 мПа·с). У более тугоплавких металлов наблюдаются заметно бóльшие значения динамической вязкости. Динамическая вязкость уменьшается при повышении температуры. Например, у алюминия динамическая вязкость снижается в 1,5 раза при повышении температуры от 700 до 800 °С.

Динамическая вязкость сплавов в зависимости от состава меняется сложным образом. Изменение вязкости от вводимых добавок в сплав осложняется тем, что одновременно меняется температура начала кристаллизации сплавов в соответствии с диаграммой состояния. Поэтому на изменение вязкости, вызываемое присутствием легирующих компонентов, накладываются изменения, вызываемые температурой, поскольку меняется удаленность от температуры ликвидуса в случае определения изотерм вязкости. Сопоставление вязкости сплавов при равном перегреве над ликвидусом показывает плавное изменение этого свойства в зависимости от состава. У сплавов эвтектического состава обычно наблюдаются несколько пониженные значения вязкости.

Отмечаемые иногда на практике случаи заметного возрастания вязкости расплавов всегда связаны либо с началом кристаллизации, либо с очень сильным загрязнением расплавов взвешенными частицами шлака или оксидов.

В металлических расплавах имеет место *диффузия* – самопроизвольное перемещение атомов (ионов). Явление диффузии описывается законами Фика. Первый закон Фика определяет поток вещества I (кг/м²·с) в зависимости от коэффициента диффузии D и градиента

концентрации $dc/dx : I = -Ddc/dx$. Если поток вещества определяется в килограммах через площадь в 1 м^2 за 1 с , концентрация – в килограммах в 1 м^3 , коэффициент диффузии D имеет размерность $\text{м}^2/\text{с}$.

Разные металлы, растворенные в одной основе, обладают различными коэффициентами диффузии. Однако для подавляющего большинства металлов коэффициент диффузии в жидком металле-основе находится в пределах $(1...5) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Такая же величина характерна и для коэффициента самодиффузии металлов. Те элементы, которые в твердом металле образуют твердые растворы внедрения, обладают в расплавленном металле значительно большим коэффициентом диффузии. Так, если медь и железо имеют коэффициент диффузии в жидком никеле $D_{\text{ж}} \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, то у азота и углерода этот коэффициент примерно в 10 раз больше, а коэффициент диффузии водорода в никеле и в других жидких металлах имеет величину порядка $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Это объясняется малыми размерами атомов азота и водорода. Повышение температуры жидкого металла вызывает возрастание коэффициента диффузии, который удваивается за каждые $50...75 \text{ }^\circ\text{C}$ перегрева.

В твердых металлах вблизи точки плавления коэффициент диффузии компонентов, образующих растворы замещения, составляет около $\sim 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, т.е. $D_{\text{тв}}$ меньше $D_{\text{ж}}$ более чем в 1000 раз.

Несмотря на более чем тысячекратное возрастание коэффициента диффузии в жидких металлах по сравнению с твердыми, практически невозможно добиться необходимого усреднения состава сплава при плавке только за счет диффузионного массопереноса.

В жидких металлах, кроме диффузионного, имеет место и конвективный массоперенос. Интенсивность конвективного массопереноса определяется кинематической вязкостью расплава, температурным коэффициентом объемного расширения, перепадом температур в расплаве, формой и размерами емкости, в которой находится расплав, величиной земного ускорения. Линейные скорости движения отдельных слоев расплава в условиях свободной конвекции могут превышать 1 м/с .

Расчеты и производственная практика показывают, что при плавке невозможно достичь необходимого усреднения состава расплава как за счет диффузии, так и за счет конвективного массопереноса. Поэтому при плавке всегда прибегают к механическому или электромагнитному перемешиванию расплава. Последнее явление имеет место при всех процессах индукционной плавки, что является большим преимуществом подобных процессов.

2.3. Давление пара металлов и сплавов

Давление пара жидких металлов p обычно выражается формулой вида $\lg p = -A/T + B - C \lg T$ и, как видно из этой формулы, растет при повышении температуры. Пары металлов, как правило, состоят из одноатомных частиц. В парах углерода, кремния, серы имеется некоторая доля двухатомных и более сложных частиц.

В табл. 2.2 приведены температуры плавления, кипения металлов (когда давление паров достигает атмосферного – 0,101 МПа) и величина давления паров металлов при их температурах плавления. Из приведенных данных видно, что прямой связи между температурами плавления и кипения металлов не существует. Низкоплавкое олово кипит при 2600 °С, а более тугоплавкий цинк имеет температуру кипения всего 910 °С. Марганец, плавящийся при 1240 °С, обладает температурой кипения 2100 °С, а медь с точкой плавления 1083 °С кипит при 2500 °С.

Таблица 2.2

Температуры плавления, кипения и давление пара металлов

| Металл | Температура, °С | | Давление пара при температуре плавления, Па |
|--------|-----------------|----------------|---|
| | плавления | кипения | |
| Hg | -39 | 357 | 10^{-4} |
| Sn | 232 | 2600 | 10^{-21} |
| Cd | 321 | 770 | $5 \cdot 10^4$ |
| Pb | 327 | 1900 | 10^{-4} |
| Zn | 419 | 910 | 14 |
| Mg | 650 | 1100 | 520 |
| Al | 660 | 2500 | 10^{-6} |
| Ca | 840 | 1500 | 270 |
| Cu | 1083 | 2500 | 0,15 |
| Mn | 1240 | 2100 | 133 |
| Si | 1420 | 3200 | 0,15 |
| Ni | 1455 | 2900 | 1,3 |
| Fe | 1540 | 2900 | 1,3 |
| Ti | 1670 | 3100 | 1,3 |
| Zr | 1850 | 4300 | 10^{-3} |
| Cr | 1880 | 2500 | 1000 |
| Mo | 2620 | 4600 | 1,3 |
| W | 3400 | 5500 | 1,3 |
| C | ≈ 4000 | ≈ 4000 | $\approx 10^5$ |

Для оценки поведения металла при плавке большее значение, чем температура кипения, имеет величина давления пара при температуре плавления, так как именно она предопределяет величину потерь в результате испарения. У большинства металлов эта величина $1,3 \dots 1 \cdot 10^{-21}$ Па). Такие металлы, как кадмий, цинк, магний, кальций, марганец, хром, обладают значительно большими величинами давления пара при температуре плавления (от 14 до $10^4 \dots 10^5$ Па). Эти металлы называют легколетучими.

Давление пара сплава складывается из суммы парциальных давлений всех компонентов и примесей, входящих в его состав. Если сплав рассматривать как совершенный раствор, то парциальное давление пара любого компонента или примеси p_i определяется законом Рауля: $p_i = p_i^0 n_i$, где p_i^0 – давление пара чистого компонента, n_i – его мольная доля в сплаве. Если сплав нельзя считать совершенным раствором, то в данную формулу вводят коэффициент активности γ_i компонента в сплаве. Тогда парциальное давление пара компонента сплава будет выражаться следующим образом: $p_i = \gamma_i p_i^0 n_i$. Общее давление пара всего сплава $p_{\text{спл}} = \sum p_i$.

Произведение $\gamma_i n_i$ называется активностью компонента. Активность выражает кажущееся содержание компонента в сплаве. Коэффициент активности γ может быть больше или меньше единицы. Он отражает сложные явления в сплаве, связанные с взаимодействием атомов компонентов. В совершенном растворе $\gamma_i = 1$, активность совпадает с содержанием, выраженным в мольных долях или мольных процентах.

Давление пара металла предопределяет не только величину потерь вследствие испарения при плавке. Значительные трудности возникают при плавке сплавов, в состав которых входят компоненты с различным давлением пара. Компоненты, обладающие большим давлением пара, испаряются более интенсивно. Из-за этого расплав обедняется ими, и заданный состав сплава не выдерживается. Поэтому приходится вводить избыток подобных компонентов в процессе плавки. Этот избыток, как правило, определяют опытным путем.

2.4. Теплофизические и электрические свойства металлов и сплавов

Главнейшими теплофизическими свойствами, имеющими значение для процессов приготовления сплавов и затвердевания отливок,

являются *теплота плавления, теплоемкость, теплопроводность*. Для процесса плавки в ряде случаев приобретает значение *теплота образования сплавов*.

Теплота плавления и теплоемкость определяют количество энергии, необходимое для нагрева металла, расплавления и нагрева расплава до нужной температуры. Теплопроводность предопределяет скорость прогрева металла. Все эти характеристики имеют решающее значение для затвердевания и охлаждения отливок. От их величин зависит время затвердевания и распределение температуры в отливке.

Теплота плавления ряда металлов и элементов имеет следующую величину (Дж/кг):

| | | | |
|---------|---------|---------|-----------|
| Sn..... | 60 000 | Cu..... | 205 000 |
| Bi..... | 55 000 | Be..... | 1 390 000 |
| Pb..... | 24 700 | Si..... | 1 700 000 |
| Zn..... | 111 000 | Ni..... | 303 000 |
| Mg..... | 373 000 | Fe..... | 277 000 |
| Al..... | 394 000 | Ti..... | 315 000 |
| Ge..... | 478 000 | Mo..... | 360 000 |

В величинах теплоты плавления, выраженных в Дж/кг, видна очень большая разница у различных металлов и элементов. У легкоплавких металлов от олова до алюминия теплота плавления составляет несколько десятков или сотен кДж/кг. У более тугоплавких – от меди до молибдена – лежит в пределах $200...350 \cdot 10^3$ Дж/кг. Чрезвычайно большую теплоту плавления имеют бериллий и кремний – $1390 \cdot 10^3$ и $1700 \cdot 10^3$ Дж/кг. Физически правильнее сравнивать молярную теплоту плавления, которая равна энергии, необходимой для плавления 1 моля вещества, т.е. такой массы кристаллической решетки, где имеется $6,023 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (число Авогадро). Для перехода к молярной теплоте плавления необходимо указанные выше числа умножить на молярную массу металла (элемента) в килограммах. Переход к молярной теплоте плавления дает возможность увидеть, что у непериодических металлов эта характеристика возрастает от 5 кДж/моль у свинца до 12...13 кДж/моль у меди и бериллия. Переходные металлы – никель, железо, титан, молибден – имеют несколько большую молярную теплоту плавления. По молярной теплоте плавления из общего ряда выпадают олово, висмут и особенно германий и кремний. Германий и кремний имеют кристаллическую решетку с ковалентными связями между атомами, поэтому у них молярная теплота плавления превышает таковую у металлов

в 3–4 раза. Олово и висмут обладают рыхлыми кристаллическими решетками, в которых имеется некоторая доля ковалентных связей. В связи с этим их молярная теплота плавления составляет 7...11 вместо ожидаемых 3...5 кДж/моль.

Теплоемкость (c) и теплопроводность (λ) некоторых металлов в жидком состоянии вблизи точки кристаллизации имеют следующие значения:

| Металлы | Sn | Pb | Zn | Al | Cu | Ni | Fe |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| c , кДж/(кг·К)..... | 0,27 | 0,14 | 0,48 | 1,09 | 0,51 | 0,63 | 0,71 |
| λ , Вт/(м·К) | 30 | 16 | 60 | 70 | 170 | – | 30 |

По сравнению с теплоемкостью твердого металла при температуре плавления эти значения больше примерно в 1,1–1,3 раза. Какой-либо закономерности не усматривается при сравнении теплоемкости, выраженной через кДж/(кг · К). Переход к молярной теплоемкости показывает, что у жидких металлов она составляет 30...40 Дж/(моль · К) и возрастает с увеличением температуры плавления металлов. Теплоемкость жидких металлов мало меняется с повышением температуры.

Теплопроводность жидких металлов примерно в два раза меньше теплопроводности твердых металлов при температуре вблизи точки плавления. Теплообмен в жидких металлах осуществляется не только теплопроводностью λ , но и за счет свободной конвекции, которая определяется зависимостью плотности жидкого металла от температуры, вязкостью металла, его теплопроводностью и ускорением свободного падения. Поэтому для оценки теплообмена в жидких металлах вместо табличных значений теплопроводности λ используется эффективная величина $\lambda_{эф}$, которая превышает табличную в 10–15 раз.

Теплообмен между жидким металлом и твердой поверхностью литейной формы характеризуется коэффициентом теплоотдачи α [Вт/(м² · К)] от жидкого металла с температурой t_m к твердой поверхности с температурой t_n . Величина $\Delta t = (t_m - t_n)$ определяет теплообмен. Зависимость между α и Δt выражается в критериальной форме: $Nu = C Gr_m^n Pr_m^{0,4}$, где $Nu = \alpha l / \lambda$ – критерий Нуссельта, в котором α – коэффициент теплоотдачи, λ – табличная теплопроводность жидкого металла, l – линейный размер стенки в вертикальном направлении; C – коэффициент, величину которого определяют по справочникам в зависимости от критерия Грасгофа Gr и критерия Прандтля Pr .

Теплота образования жидких сплавов измеряется той энергией, которая поглощается или выделяется при взаимном растворении двух жидких металлов, взятых при одинаковой температуре. В термодинамике принято считать положительной энергию, поглощенную системой, и приписывать ей знак «+». Энергия, выделившаяся из системы, имеет знак «-». Количество энергии, поглощенное или выделенное при образовании сплавов, относят к 1 молю сплава и называют интегральной молярной теплотой образования или смешения.

В двухкомпонентных сплавах теплота образования, обозначаемая ΔH , обычно меняется по кривой с экстремумом, который приходится на сплавы, в которых молярные доли компонентов составляют 0,4...0,6. Эта наибольшая по абсолютному значению теплота образования обозначается ΔH_{\max} . Она составляет несколько кДж/моль с положительным или отрицательным знаком, если в системе наблюдаются непрерывные твердые растворы от *A* до *B*. Примером таких систем могут служить Au–Cu, Bi–Sb. Такая же величина ΔH_{\max} обнаруживается в системах, где при переходе в твердое состояние образуются два ограниченных твердых раствора по эвтектическому превращению (системы Ag–Cu, Al–Si). Если же в системе в твердом состоянии имеются промежуточные фазы, то теплота образования жидких сплавов всегда отрицательна и может иметь большую величину. Подобными системами являются Mg–Sn, Al–Cu, Fe–Si, Ni–Si, у которых $\Delta H_{\max} = 15...40$ кДж/моль. У системы Y–Si $\Delta H_{\max} = -80$ кДж/моль.

Отрицательный знак теплоты образования сплава свидетельствует о выделении тепла при сплавлении, поэтому при введении в жидкую медь твердого алюминия или в жидкий никель твердого кремния в количестве 5...10 % температура расплава не только не понижается, но повышается на 150...200 °С.

Электрическое сопротивление металлов и сплавов приходится принимать во внимание при плавке в индукционных печах, где тепловая энергия выделяется в самом расплаве за счет индуцируемых вихревых токов.

Все вещества, в том числе металлы, характеризуются удельным электросопротивлением $\rho_{\text{эл}}$ (табл. 2.3).

Как видно, с повышением температуры до точки плавления электросопротивление большинства металлов возрастает в 2–10 раз по сравнению со значением при комнатной температуре. Плавление металла сопровождается дальнейшим существенным (примерно в 1,2–2,2 раза) увеличением электросопротивления металлов.

При плавлении металлов, у которых между атомами в решетке частично действуют ковалентные связи, удельное электросопротивление снижается, например, у сурьмы и висмута в 1,5 и 3,5 раза. У германия и кремния, в решетке которых действуют только ковалентные связи, это снижение очень велико (в 15–30 раз). Падение удельного электросопротивления этих элементов объясняется появлением свободных электронов. Повышение температуры вызывает у всех жидких металлов рост электросопротивления.

Таблица 2.3

Удельное электросопротивление металлов и кремния $\rho_{эл}$

| Металл | $\rho_{эл}$, Ом·м | | |
|--------|-----------------------------|---|---|
| | Твердый металл при 20 °С | Твердый металл при $t_{\text{плав}}$ | Жидкий металл при $t_{\text{крист}}$ |
| Zn | $6 \cdot 10^{-8}$ | $17 \cdot 10^{-8}$ | $40 \cdot 10^{-8}$ |
| Mg | $4,4 \cdot 10^{-8}$ | $15 \cdot 10^{-8}$ | $27 \cdot 10^{-8}$ |
| Al | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $11 \cdot 10^{-8}$ | $24 \cdot 10^{-8}$ |
| Cu | $1,7 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ | $21 \cdot 10^{-8}$ |
| Ni | $8,7 \cdot 10^{-8}$ | $65 \cdot 10^{-8}$ | $85 \cdot 10^{-8}$ |
| Fe | $1 \cdot 10^{-7}$ | $13 \cdot 10^{-7}$ | $24 \cdot 10^{-7}$ |
| Si | $10^{-5} \cdot 10^{-2}$ | $10^{-6} \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-7}$ |

Электросопротивление жидких сплавов находится в сложной зависимости от их состава, но во всех случаях оно больше, чем электросопротивление чистого металла-основы сплава.

2.5. О строении металлических расплавов

Переход металла в жидкое состояние внешне проявляется в коренном изменении его поведения: жидкий металл приобретает текучесть и способен заполнять емкости под действием силы тяжести. Однако плотность, теплоемкость, теплопроводность, давление пара металлов, находящихся в жидком состоянии, имеют тот же порядок величин, что и металлов, находящихся в твердом состоянии вблизи температуры плавления. Это говорит о том, что взаимодействие между частицами в жидком металле определяется теми же силами, что и в твердом.

С помощью структурных исследований в жидких металлах обнаружен так называемый ближний порядок в размещении частиц. Сущность ближнего порядка состоит в том, что ближайшие соседи у

каждого атома занимают определенные позиции. Выяснилось, что у металлов с плотноупакованной кристаллической структурой ближний порядок в жидком состоянии очень похож на ближний порядок в кристаллической решетке. У таких металлов координационное число, т.е. число ближайших соседей, у каждого атома при плавлении уменьшается с 12 до 10...11. То, что плавление не вызывает в металлах полного разрушения связей между атомами, видно из сравнения теплоты сублимации и теплоты плавления. Теплота сублимации, необходимая для перевода металла в газообразное состояние, когда рвутся все связи у каждого атома (пары металлов одноатомны), в десятки раз превышает теплоту плавления.

Исследования показали, что в большинстве жидких металлов имеются группировки с различным строением как напоминающим структуру кристаллов, так и отличающимся от нее. Группировки всех видов называют кластерами. Кроме них в жидком металле, по видимому, имеются и «бесструктурные» области. Повышение температуры расплава и удаление от точки кристаллизации во всех случаях вызывают постепенное уменьшение доли группировок, обладающих какой-либо структурой, и превращение жидкого металла в бесструктурную жидкость. В некоторых двойных сплавах эвтектического состава обнаружены два вида группировок, обогащенных атомами каждым из компонентов. Этот случай называют микрогетерогенным строением расплавов.

Следует отметить, что в настоящее время не создана общая теория жидкого состояния металлов, способная с единых позиций объяснить закономерности изменений свойств и структуры, вызываемых температурой и легированием. Несмотря на незавершенность теоретических представлений о металлических расплавах, ведутся активные поиски способов различного воздействия на расплав с целью влияния на свойства твердого металла. Обнаружено, что перегрев некоторых расплавов до определенной температуры с последующим ускоренным охлаждением способен вызвать заметные изменения структуры сплавов в твердом состоянии и улучшение их механических свойств. Подобная обработка получила название «высокотемпературная обработка расплавов» – ВТОР.

Глава 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ С ГАЗАМИ, МАТЕРИАЛАМИ ТИГЛЕЙ И ФУТЕРОВКОЙ ПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

Газовой средой, в которой осуществляется плавка, может быть воздух, продукты сгорания органического топлива, содержащие оксиды углерода, пары воды, оксиды серы, несгоревшие углеводороды, а также искусственно создаваемая атмосфера различных газов. Атмосферой при плавке может быть вакуум – среда с очень малым содержанием газа, характеризуемая остаточным давлением, доводимым до $1 \cdot 10^{-3}$ Па. В любом случае в газовой среде над расплавом имеются пары самого металла, парциальное давление которых определяется температурой расплава.

Соприкосновение металлического расплава с газовой средой вызывает различные процессы, направленные в сторону достижения равновесия между соприкасающимися средами. Результатом этих процессов чаще всего является загрязнение металлического расплава различными растворимыми и нерастворимыми примесями. Однако возможны и обратные случаи, когда металлический расплав очищается от загрязнений вследствие перехода их в газовую среду.

Содержание газов в металлах принято выражать в процентах по массе, мольных процентах или долях, а также объемом газа (см^3), приходящимся на 100 г металла. В последнем случае весь содержащийся в металле газ считают выделенным в свободном состоянии и приведенным к нормальным условиям (температура 20°C и давление 1,01 МПа).

Взаимодействие жидких металлов с материалами, которые используют для футеровки плавильных печей и разливочных ковшей, а также для изготовления тиглей и кристаллизаторов, многообразно и сложно. Материал плавильной емкости должен прежде всего выдерживать механические нагрузки при соответствующих температурах. Это механическое взаимодействие усугубляется сложными физико-химическими явлениями между расплавом и соприкасающимся с ним твердым материалом. При этом возможны процессы восстановления-окисления, взаимного растворения, пропитывание футеровки расплавом.

3.1. Общие закономерности взаимодействия металлических расплавов с газами

Если чистый жидкий металл достаточно долго соприкасается с газовой средой, и развиваются процессы, направленные к достижению равновесия в системе, взаимодействие жидкого металла с газом можно проследить по имеющимся диаграммам состояния. Возможны следующие три типа подобного взаимодействия и соответствующие изменения в составе и состоянии расплава:

1. Газовая среда инертна по отношению к жидкому металлу, поэтому ни растворения газа в расплаве, ни образования каких-либо соединений не происходит. Отсутствие растворения газа оценивается с практической точки зрения. Сюда относятся случаи с достаточно малой растворимостью, не имеющей значения для процесса плавки металлов. Отсутствие взаимодействия можно наблюдать между любым металлом и любым инертным газом нулевой группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, а также в некоторых системах: металл – водород (металл – олово, свинец и др.), металл – азот (металл – медь, серебро, цинк и др.).

2. При взаимодействии жидкого металла с газом отмечается значительная растворимость газа в расплаве. Здесь также имеется в виду практически значимая растворимость, которая ощутимо влияет на качество сплава и определяет технологию плавки. В системах, где происходит подобное взаимодействие, в конечном итоге будут существовать насыщенный газом жидкий раствор и газовая фаза. Возможно также, что по достижении в расплаве предельного содержания газа начнется образование химического соединения между газом и металлом. Для процесса плавки определяющим обстоятельством является именно образование раствора газа в жидком металле. Данный тип взаимодействия наблюдается во многих системах металл – водород.

3. Взаимодействие жидкого металла с газом выражается в образовании устойчивых химических соединений металл–газ. Растворимость газа в жидком металле в этих случаях пренебрежимо мала. Подобное взаимодействие наблюдается во многих системах металл–кислород (Al, Mg, Zn и др.).

Процесс взаимодействия жидкого металла с газами состоит из нескольких ступеней. Поступление молекул газа к поверхности жидкого металла обеспечивается путем молекулярной диффузии и конвективного массопереноса. При давлении, составляющем 10^4 Па и более,

массоперенос в газах осуществляется в основном конвекцией. Следующая ступень заключается в переходе молекул газа на поверхность расплава. Этот процесс называется адсорбцией.

Молекулы газа, адсорбированные на поверхности расплава, распадаются на атомы и готовы как для образования молекул химического соединения металл–газ, так и для диффузии вглубь расплава. Если взаимодействие состоит в возникновении нерастворимого в расплаве соединения, то на поверхности расплава начинает нарастать слой этого соединения. Скорость взаимодействия определяется, кроме прочих обстоятельств, площадью этого слоя, которую можно оценить, сравнивая объемы образующегося соединения и расходуемого металла с учетом стехиометрии соединения и плотностей металла и соединения. Если объем возникающего соединения значительно меньше объема расходуемого металла, слой соединения неизбежно должен иметь надрывы и трещины, куда свободно проникает газ. В этих случаях взаимодействие проходит с почти неизменной скоростью. Если же указанные объемы близки друг к другу, то газ должен диффундировать через слой соединения. Поскольку толщина слоя непрерывно увеличивается, скорость взаимодействия будет уменьшаться. Так происходит, например, взаимодействие жидкого алюминия с кислородом, приводящее к образованию сплошной пленки оксида алюминия на поверхности расплава.

При экзотермическом процессе образования соединения металл–газ может происходить местное повышение температуры, приводящее к возгоранию расплава. Это наблюдается, например, при перегреве жидкого магния и его сплавов на воздухе выше 700 °С, при перегреве цинка выше 600 °С.

Если расплав способен растворять газ, то адсорбированные атомы газа диффундируют вглубь расплава. В металлических расплавах газы могут растворяться лишь в атомарном состоянии. Процесс растворения газа в приповерхностном слое целиком определяется диффузией. В глубине расплава распространение атомов газов осуществляется главным образом конвективным массопереносом. Нередко вследствие ограниченности массопереноса в расплаве на его поверхности возникает слой соединения, хотя во всей массе расплава предельная концентрация газа в растворе еще не достигнута.

Равновесная растворимость $[Г]$ двухатомного газа в металле в общем случае описывается зависимостью

$$[\Gamma] = \sqrt{p_{\Gamma_2}} A_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (3.1)$$

где p_{Γ_2} – давление газа над расплавом;

A_0 – постоянный множитель;

ΔH – теплота растворения газа, отнесенная к 1 молю этого газа;

R – газовая постоянная;

T – температура, К.

Логарифмирование формулы (3.1) дает следующее выражение:

$$\lg[\Gamma] = 1/2 \lg p_{\Gamma_2} + A - B/T. \quad (3.2)$$

При постоянной температуре зависимость (3.1) переходит в закон квадратного корня (закон Сивертса): $[\Gamma] = k\sqrt{p_{\Gamma_2}}$, из которого с очевидностью следует, что при растворении газов в металлах двухатомные газовые молекулы распадаются на атомы.

Во многих системах металл–газ растворение газа проходит с поглощением тепла. Следовательно, величина $\Delta H > 0$, поэтому увеличение температуры при постоянном давлении газа вызывает рост его содержания в металле. Имеется также большое число металлов, в которых растворение газа сопровождается выделением тепла ($\Delta H < 0$). В таких металлах повышение температуры сопровождается снижением содержания растворенного газа в расплаве.

Изменение содержания растворенного газа в металлах в зависимости от температуры и давления соответствует равновесным значениям лишь при достаточно медленных изменениях внешних условий. Если же эти изменения происходят быстро, содержание растворенного газа отстает от значений, определяемых приведенными формулами, из-за того, что некоторые из ступеней общего процесса растворения не обеспечивают передачу нужного количества газа. Обычно таким узким местом является диффузия. В итоге получаются завышенные или заниженные значения содержания растворенного в металле газа.

Особенно осложняются явления при уменьшении температуры и давления газа над расплавом, если при этом должна снижаться растворимость газа. В большинстве случаев газ, выделяющийся из раствора, не успевает проходить через свободную поверхность расплава. Усиливающееся перенасыщение расплава приводит к выделению