

В

ДЛЯ ВУЗОВ

В.М. Воздвиженский
В.А. Грачев
В.В. Спасский

ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ПЛАВКИ В МАШИНОСТРОЕНИИ

*Допущено Министерством высшего и
среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
вузов, обучающихся по специальности
"Машины и технология литейного
производства"*



МОСКВА
• МАШИНОСТРОЕНИЕ •
1984

ББК 34.61

В64

УДК 621.745.4:669:(075.8)
621.745.5 (075.8)

Рецензенты: кафедра «Машины и автоматизация литейного производства» МВТУ им. Н. Э. Баумана и д-р техн. наук проф. А. А. Жуков

Воздвиженский В. М. и др.

В64 Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении: Учеб. пособие для машиностроительных вузов по специальности «Машины и технология литейного производства»/В. М. Воздвиженский, В. А. Грачев, В. В. Спасский. — М.: Машиностроение, 1984. — 432 с., ил.

В пер.: 1 р. 10 к.

Изложен материал двух курсов «Литейные сплавы» и «Металлургические печи и плавка». Отражены основные вопросы теории и практики применения литейных сплавов и процессов их плавки в машиностроении.

В 2704020000-016 16-84
038(01)-84

ББК 34.61
6П4.1

**Вилен Михайлович Воздвиженский,
Владимир Александрович Грачев, Вячеслав Вячеславович Спасский**
**ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ПЛАВКИ
В МАШИНОСТРОЕНИИ**

Редактор Н. Г. Сальникова
Художественный редактор Ю. Г. Ворончихин
Переплет художника А. Н. Ковалева
Технический редактор Н. В. Тимофеенко Корректор О. Е. Мишина

ИБ № 3843

Сдано в набор 18.08.83. Подписано в печать 23.12.83. Т-22928.
Формат 84 × 108^{1/32}. Бумага типографская № 2.
Гарнитура литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 22,68. Усл. кр.-отт. 22,68. Уч.-изд. л. 24,58.
Тираж 13 000 экз. Заказ 217. Цена 1 р. 10 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство
«Машиностроение», 107076, Москва, Стромынский пер., д. 4

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении
Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

Предисловие

В соответствии с современными требованиями о фундаментальном изложении научных основ каждой учебной дисциплины вопросы теории выделены в самостоятельные главы. Учебный материал, посвященный цветным сплавам, расширен в связи с возрастанием роли и объема применения в промышленности новых алюминиевых, магниевых, титановых и жаропрочных никелевых сплавов.

В первой части книги в самостоятельную главу выделены вопросы структурообразования в литейных сплавах; значительно расширено изложение материалов по неравновесной кристаллизации и общей взаимосвязи литейных и эксплуатационных свойств сплавов с их химическим составом. Подробное изложение этих вопросов потребовалось в связи с небольшим объемом курса «Материаловедение», читаемого для студентов указанной специальности. Впервые введена самостоятельная глава об общих принципах разработки литейных сплавов. Весь теоретический материал, а также обзор конкретных групп литейных сплавов основаны на базе фундаментальных представлений теории диаграмм состояния.

Во второй части книги изложены физико-химические и технологические основы плавки, характерные для литейных сплавов. Рассмотрен ряд новых вопросов теории и практики плавки, в частности, плавки в современных плавильных агрегатах. При описании классификации и построении общих схем процессов использован системный подход.

Необходимо подчеркнуть, что все материалы по теории формирования, строения и свойств литейных сплавов, а также теории плавки рассмотрены только применительно к задачам данного курса с учетом того, что более полное изложение отдельных затронутых вопросов дается в курсах физико-химических основ литейного производства и теории литейных процессов.

Часть I «Литейные сплавы» (главы 1—7) написаны В. М. Воздвиженским (при работе над гл. 5 использованы материалы, подготовленные доц. А. А. Жуковым). Часть II «Плавка литейных сплавов» (главы 8—11) написана В. А. Грачевым (глава 12 — совместно В. А. Грачевым и В. В. Спасским).

Литейное производство является основной заготовительной базой машиностроения. На долю литых деталей в среднем приходится 50—70 % массы и до 20 % стоимости машин. В связи с этим литейные сплавы — очень распространенный промышленный материал.

Основные представления о сплавах известны из курса материаловедения. Классификация сплавов может проводиться по различным признакам. С позиций технологии изготовления деталей сплавы подразделяют на две большие группы — *деформируемые* и *литейные*. К каждой группе предъявляют требования по комплексу механических и специальных физико-химических свойств, а также дополнительные технологические требования (свариваемость, обрабатываемость резанием и т. п.). По назначению сплавы подразделяют на конструкционные, инструментальные и специального назначения (коррозионно-стойкие, антифрикционные и др.). Литейные сплавы очень разнообразны по составу, свойствам и назначению; основное, что объединяет их, — это литейный метод получения деталей. Именно он определяет ряд важнейших особенностей химического состава и строения сплавов.

Любой сплав можно расплавить и залить в литейную форму, но при этом велика вероятность возникновения множества дефектов, вследствие которых отливка по существу становится непригодной для использования. В связи с этим требуется наличие специального комплекса *литейных свойств сплава*, обеспечивающих при заданных механических свойствах получение качественных отли-

вок. В свою очередь, любое литейное свойство является сложной функцией многих физико-химических характеристик сплава, что обуславливает необходимость выделения литейных сплавов в самостоятельную группу.

Другой важной особенностью большинства литейных сплавов является *формирование окончательной структуры в отливке непосредственно в процессе кристаллизации*. И если в сплаве не происходит фазовая перекристаллизация (как в сталях) или значительное изменение растворимости в твердом состоянии, то структуру отливки невозможно существенно изменить последующей термической обработкой. Следовательно, литейщики должны уделять особое внимание проблеме управления формированием макро- и микростроения сплавов.

В последнее десятилетие у литейщиков значительно возрос интерес к металлургическим проблемам литейного производства — проблемам формирования строения и свойств литейных сплавов. Этот комплекс вопросов часто объединяют понятием «литейное металлведение». Основой для анализа процессов формирования строения сплавов в литом состоянии служит теория кристаллизации. Ее изучение в литейном производстве ведется применительно к реальным сплавам и тесно связано с исследованием закономерностей изменения строения и свойств сплавов в зависимости от их химического состава при различных температурах и фазовых состояниях.

Основные положения использования диаграмм состояния в теории литейных сплавов следующие.

1. Диаграммы состояния являются научной базой для анализа литейно-металлургических проблем формирования структуры и свойств литейных сплавов. Поскольку сама диаграмма состояния — это графическое отражение сложного физико-химического взаимодействия компонентов, то безусловно должна существовать связь между типом диаграммы состояния, ее характеристиками и свойствами сплавов.

2. Допустимо в первом приближении ориентироваться на двухкомпонентные диаграммы состояния, так как в большинстве промышленных сплавов можно выделить двухкомпонентную основу. Принцип анализа парных взаимодействий (каждой добавки с базовым компонентом) может быть положен в основу оценки влияния добавок в многокомпонентных сплавах.

3. Для отражения кинетических и структурных особенностей перехода сплава из жидкого состояния в твердое на диаграмму состояния целесообразно наносить дополнительные технологические линии и границы. Многие литейные свойства сплавов определяются взаимным расположением технологических границ и границ фазовых равновесий.

4. Анализ формирования структуры сплава и прогнозирование его литейных свойств производят с учетом положения фигуративной точки сплава относительно особых точек диаграммы состояния. Кроме того, используется ряд производных характеристик, вычисляемых по координатам (температуре и концентрации) особых точек.

5. *Важнейшей особенностью строения литейных сплавов в отливках является неравновесность фазового и структурного состояний.* Поэтому для анализа структурообразования в литом состоянии необходимо на диаграмму состояния нанести дополнительные линии, отражающие смещение границ фазовых областей в неравновесных условиях. Изучение зависимостей «состав—свойство» должно производиться с учетом положения неравновесных фазовых границ и точек.

Рассмотренные выше положения показывают, что анализ общих закономерностей формирования структуры и свойств сплавов в зависимости от их химического состава и в связи с диаграммой состояния должен занимать центральное место при изучении литейных сплавов.

**1.1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ**

В технологическом процессе изготовления отливки значительная роль принадлежит операциям, связанным с получением качественного жидкого металла.

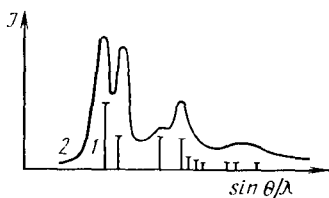
Рассмотрим, как изменяются строение и свойства металлов при плавлении. Большая заслуга в изучении этих вопросов принадлежит В. И. Данилову и его школе. Как известно, на рентгенограммах твердых кристаллических веществ имеются четкие (острые) максимумы при определенных углах отражения θ . Аналогичные, но пологие (размытые) максимумы наблюдаются в жидком состоянии вблизи от температуры плавления (рис. 1.1). С повышением температуры размытие максимумов увеличивается, и при достаточно большом перегреве (близко к температуре кипения) максимумы исчезают. Таким образом, температуры плавления $T_{пл}$ и кипения $T_{кип}$ являются двумя пороговыми величинами: при $T_{пл}$ разрушается *дальний порядок*, характерный для кристаллического строения, но сохраняется *ближний порядок*, т. е. закономерное расположение атомов в пределах нескольких межатомных расстояний; при $T_{кип}$ разрушается ближний порядок, и металл полностью утрачивает свойства, характерные для твердого состояния. Сопоставление $T_{пл}$ и $T_{кип}$ по табл. 1.1 показывает, что их различие для основных промышленных металлов достигает 1000 К и более.

Поэтому технологический перегрев металла на 100—200 К выше $T_{пл}$ при литье можно рассматривать как небольшой и считать, что металл находится «вблизи от температуры плавления».

При плавлении металлов сохраняется высокое значение координационного числа K . Так, у плотноупакованных металлов в твердом состоянии $K = 12$, а при плавлении $K = 8 \div 10$, т. е. каждый атом теряет только

двух-трех соседей. Следовательно, в жидком состоянии частично сохраняется относительное расположение атомов, характерное для твердого состояния. При этом межатомное расстояние и плотность металла изменяются не более чем на 3—6 %.

Теплота плавления металлов значительно меньше теплоты испарения (см. табл. 1.1). Если первая у большинства металлов лежит в пределах 5—20 кДж/моль,



то вторая составляет 100—450 кДж/моль; разница более чем на порядок. Это косвенно показывает, что при плавлении сохраняется тип связи, т. е. металлическая связь, а при испарении металлическая связь полностью разрушается. Отметим также, что молярные теплоемкости при температуре плавления у твердых и жидких металлов очень близки (см. табл. 1.1).

Следовательно, колебательный характер движения атомов не претерпевает принципиальных изменений.

Современные модели строения жидких металлов в той или иной степени развивают представления Я. И. Френ-

Таблица 1.1

Теплофизические свойства некоторых металлов¹

Металл	Температура, К		Плотность, 10 ³ кг/м ³	Теплота, кДж/моль		Изменение объема при плавлении, %	Молярная теплоемкость при T _{пл} , Дж/(моль·К)	
	плавления T _{пл}	кипения T _{кип}		плавления H _{пл}	испарения H _{исп}		Твердый	Жидкий
Fe	1812	3145	7,87	13,4	354	3,0	24,3	21,8
Al	933	2793	2,71	10,8	284	6,0	35,2	36,5
Cu	1356	2816	8,96	13,1	306	4,5	23,1	23,9
Mg	924	1376	1,74	9,0	133	3,1	34,3	36,9
Ti	1941	3442	4,50	17,2	422	3,2	51,2	49,0
Pb	600	2018	11,34	5,1	180	3,5	48,6	52,4

¹ В термодинамических расчетах используют температуру в кельвинах, в остальных случаях — в градусах Цельсия.

келя о квазикристаллической структуре жидкости; единой общепризнанной модели в настоящее время не существует. Е. М. Лившиц и Л. Д. Ландау рассматривают в жидкой фазе два вида флуктуаций: *гомофазные флуктуации*, не имеющие поверхности раздела с окружающей их матричной фазой, и *гетерофазные флуктуации* (группировка атомов), отделенные от матричной фазы поверхностью раздела. Согласно модели Г. Стюарта, отдельные группировки сохраняют упорядоченное расположение атомов, характерное для твердого металла, но не имеют постоянной формы, размеров и поверхности раздела. Центральная часть группировки отличается более упорядоченным строением, чем периферия, которая непрерывно обменивается атомами с окружающей неупорядоченной жидкостью. Для каждой температуры существует некоторое динамическое равновесие, которое позволяет установить среднестатистический размер группировок. Обычно это величины субмикроскопического порядка (по оценочным расчетам, выполненным Г. С. Ершовым и И. В. Гаврилиным [10], размер группировок составляет 2—5 нм; следовательно, в них входит от 500 до нескольких тысяч атомов). С повышением температуры количество и размеры группировок уменьшаются, а объем неупорядоченной жидкости быстро возрастает. Продолжительность «жизни» каждой группировки очень мала; она определяется интенсивностью теплового движения атомов и прочностью межатомной связи. Исследователи по-разному трактуют и называют эти группировки. Чаще всего применяют термин «*кластер*», который будем использовать в дальнейшем. По-видимому, в расплаве возможно одновременное существование нескольких типов кластеров, соответствующих структуре фаз твердого металла. Так, в жидком железе (при перегреве на 30—40 К) обнаружены микрообласти с ближним порядком и структурой, подобной ОЦК и ГЦК, а в чугунах — группировки с ближним порядком и структурой типа ГЦК и Fe_3C .

Сплавы отличаются от чистых металлов в жидком состоянии рядом характерных особенностей строения. Главная из них — *сохранение микрогетерогенности химического состава при плавлении многофазных сплавов*, содержащих в структуре избыточные выделения металлов или эвтектики. Иначе говоря, в сплавах в жидком состоянии сохраняются микрообъемы с повышенной концентрацией одного или нескольких компонентов. Кроме

того, может существовать субмикроскопическая неоднородность состава вследствие различной растворимости компонентов в кластерах и межкластерном объеме. С повышением температуры перегрева разность концентраций выравнивается, и сплав становится более гомогенным по химическому составу. Микрогетерогенность в жидком состоянии наиболее стойко сохраняется в сплавах эвтектического состава и близких к нему. Как следствие этого наблюдается явление наследственности структуры при переплаве металла (с небольшим перегревом).

Другая важная особенность сплавов и металлов технической чистоты — *наличие большого количества микроскопических и субмикроскопических частиц твердой фазы* — в основном окислов, натридов, сульфидов и интерметаллидов, а в чугунах — графита. По приближенным оценкам в 1 мм^3 жидкой стали содержится несколько миллионов твердых частиц. Таким образом, реальный жидкий сплав во многих случаях по существу является *коллоидной системой*, в которой дисперсная твердая фаза обладает чрезвычайно большой поверхностью раздела. Частицы дисперсной фазы вследствие взаимодействия с окружающей жидкостью имеют на поверхности особые сольватные оболочки и могут приобретать определенный заряд. При изменении внешних условий возможно либо дальнейшее диспергирование твердой фазы, либо коагуляция (слипание) отдельных частиц в более крупные конгломераты. Предполагают, что дисперсные частицы могут быть окружены оболочкой из множества кластеров, образуя устойчивую группировку — *поликластер*.

Обе рассмотренные выше особенности строения реальных жидких сплавов оказывают существенное влияние на процесс кристаллизации и формирование структуры.

Свойства расплавов определяют процессы при рафинировании сплавов, влияют на заполнение полости литейной формы и теплообмен в затвердевающей отливке.

Вязкость (внутреннее трение) η [Па·с] — это свойство жидкости, характеризующее сопротивление действию внешних сил, вызывающих ее течение. С понижением температуры вязкость расплавов увеличивается, причем наиболее существенно при переходе сплава в жидкотвердое состояние при температуре ниже температуры ликвидуса. В реальных сплавах наличие микрогетерогенности химического состава и коллоидных ча-

стиц твердой фазы приводит к возрастанию вязкости, а также к различным аномалиям. Например, при равных перегревах сплавов выше температуры ликвидуса вязкость эвтектик будет несколько ниже, чем у до- и заэвтектических сплавов или у чистых компонентов — металлов и металловидов. Вязкость и поверхностное натяжение некоторых металлов и сплавов приведены ниже.

Материал . . .	Fe	Al	Cu	Mg	Na	Сталь	Чугун	H ₂ O
η , Па·с . . .	5,5	1,2	3,6	1,3	0,6	2,8	1,5—2,0	1,8
σ , Н/м . . .	1,80	0,85	1,10	0,51	0,08	1,50	1,10	0,08

Поверхностное натяжение σ [Н/м] — это работа образования единицы площади поверхности раздела фаз.

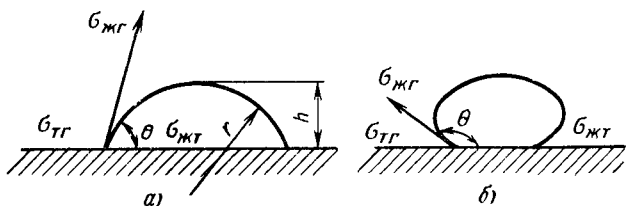


Рис. 1.2. Схема равновесия сил на поверхности раздела фаз при смачивании (а) и несмачивании (б) твердой фазы жидкостью; r и h — радиус и высота сегментного зародыша новой фазы

В жидкостях поверхностное натяжение часто определяют как силу, действующую на единицу длины контура поверхности раздела фаз. Следует учитывать, что различная чистота металла и разные методики определения σ дают существенно отличающиеся значения, особенно для тугоплавких металлов. Температура слабо влияет на величину поверхностного натяжения.

Взаимодействие расплава с твердой фазой зависит от межфазного поверхностного натяжения. При образовании капли на твердой подложке (рис. 1.2) на границе раздела фаз возникает равновесие трех сил, численно равных соответствующим величинам поверхностного натяжения: $\sigma_{ж.т}$ — на границе жидкость — твердое тело ($\sigma_{ж.т}$ иногда называют *межфазным натяжением*); $\sigma_{ж.г}$ — на границе жидкость — газ (пар), именно эта величина дается в справочных таблицах; $\sigma_{г.г}$ — на границе газ — (пар) — твердое тело. Угол между векторами $\sigma_{ж.т}$ и $\sigma_{ж.г}$, обозначенный θ , является характеристикой поверхностного взаимодействия расплава с твердой подложкой и

называется *углом смачивания*. Согласно уравнению Лапласа, $\cos \theta = (\sigma_{т.г} - \sigma_{ж.т})/\sigma_{ж.г}$. Если $\theta < 90^\circ$, то расплав смачивает твердую поверхность; при $\theta > 90^\circ$ поверхность не смачивается (см. рис. 1.2). В большинстве случаев металлические расплавы плохо смачивают материал формы (например, при взаимодействии расплава углеродистой стали с кварцевым песком, глиноземом или магнезитом θ составляет 120, 140 и 180° соответственно). Различная степень смачиваемости поверхности определяет проникновение жидкого металла в поверхность формы и величину пригара.

Поверхностное натяжение расплавов промышленных сплавов зависит от их химического состава, так как одни добавки или примеси являются *поверхностно-активными* и понижают σ , а другие — повышают. Поверхностно-активные примеси, сильно изменяющие межфазное поверхностное натяжение, оказывают существенное влияние на процесс кристаллизации даже при малых концентрациях (0,001—0,1 %). Дисперсные твердые частицы, существующие в металлическом расплаве, также изменяют величину σ . В большинстве случаев это влияние не однозначно.

1.2. ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Существует два механизма зарождения кристаллов: *гомогенный* (самопроизвольный) и *гетерогенный* на частицах твердой фазы.

Основной причиной процесса кристаллизации является уменьшение свободной энергии системы G при переходе из жидкого состояния в твердое. Зависимость G от температуры T различна для твердой и жидкой фаз. Схематически она изображена на рис. 1.3. При некоторой температуре T_0 кривые пересекаются — это температура динамического равновесия твердой и жидкой фаз ($G_{ж} = G_{т}$). Процесс кристаллизации может устойчиво идти только в том случае, если $G_{т} < G_{ж}$, для чего требуется, чтобы температура кристаллизации $T_{кр}$ была ниже T_0 . Разность температур $T_0 - T_{кр} = \Delta T$ называется *переохлаждением*.

Для анализа процесса кристаллизации рассмотрим простейшую физическую модель — изотропное формирование сферического зародыша в расплаве (усложнение

формы зародыша не вносит принципиальных изменений в рассуждения). При формировании кристаллического зародыша энергетическое состояние системы изменяется вследствие протекания двух конкурирующих процессов. Во-первых, происходит снижение энергии при переходе объема металла из жидкого состояния в более стабильное твердое состояние. Это снижение энергии можно подсчитать как произведение изменения удельной объемной энергии ΔG_V на объем сферы зародыша: $-\Delta G_V (4/3) \pi r^3$,

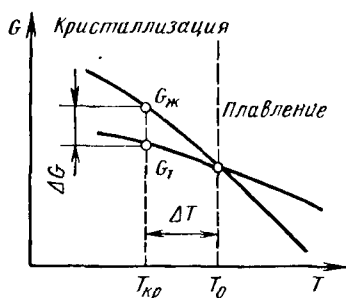


Рис. 1.3. Изменения свободной энергии жидкой $G_{ж}$ и твердой $G_{т}$ фаз в зависимости от температуры

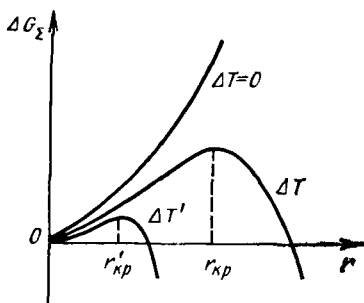


Рис. 1.4. Изменение свободной энергии и критического размера сферического зародыша $r_{кр}$ при различном переохлаждении ($\Delta T' > \Delta T$)

где r — радиус зародыша. Во-вторых, происходит повышение энергии в результате образования поверхности раздела фаз: $+\Delta G_s 4\pi r^2$, где ΔG_s — изменение удельной поверхностной энергии. Если ΔG_V выразить через теплоту кристаллизации L и относительное переохлаждение $\Delta T/T_0$, а ΔG_s — через поверхностное натяжение ($\Delta G_s = \sigma$), то суммарное изменение свободной энергии сферического зародыша

$$\Delta G_{\Sigma} = -(L\Delta T/T_0) (4/3) \pi r^3 + \sigma 4\pi r^2. \quad (1.1)$$

Графическая интерпретация уравнения представлена на рис. 1.4. Экстремальному значению ΔG_{Σ} соответствует минимальный (по размерам) устойчивый зародыш, называемый *критическим*. При $r > r_{кр}$ происходит устойчивый рост зародыша, так как ΔG_{Σ} будет уменьшаться; при $r < r_{кр}$ зародыш неустойчив и растворяется. Для вычисления $r_{кр}$ приравняем нулю первую производную от ΔG_{Σ} по r и, проведя сокращения, получим

$$r_{кр} = 2\sigma T_0 / (L \Delta T). \quad (1.2)$$

Эта формула хорошо показывает роль двух важнейших факторов, позволяющих изменять $r_{кр}$ и регулировать в литейных сплавах размер зерна и размер структурных составляющих.

Прежде всего рассмотрим роль переохлаждения. С повышением скорости охлаждения увеличивается переохлаждение расплава от ΔT до $\Delta T'$, и по формуле (1.2) радиус критического зародыша уменьшается до $r'_{кр}$ (см. рис. 1.4). В результате зародыши размером от $r'_{кр}$ до $r_{кр}$, которые ранее были неустойчивы и растворялись, в новых

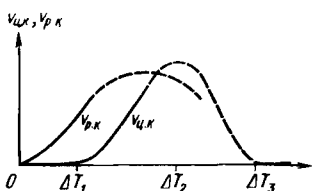


Рис. 1.5. Изменение скорости зарождения центров кристаллизации $v_{ц.к}$ и линейной скорости роста кристаллов $v_{р.к}$ в зависимости от переохлаждения ΔT

условиях охлаждения становятся устойчивыми и могут расти. Следовательно, в расплаве увеличивается число активных центров кристаллизации и происходит измельчение зерна сплава.

Другим важным фактором является поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Снижение σ уменьшает $r_{кр}$ [см. (1.2)] и вызывает также измельчение струк-

туры сплава. На практике снижение межфазного поверхностного натяжения достигается введением либо растворимых поверхностно-активных добавок, либо нерастворимых структурно-подобных дисперсных частиц, на которых формируется зародыш. Эти методы измельчения структуры сплава называются *модифицированием* и широко используются в промышленности. Таким образом, анализ даже простейшей модели процесса зародышеобразования при кристаллизации позволяет указать основные направления воздействия на сплавы с целью изменения их структуры и свойств.

Из курса материаловедения известно, что для описания процесса кристаллизации используются понятия *скорость зарождения центров кристаллизации* $v_{ц.к}$ (число центров, появляющихся в единичном объеме за 1 с) и *скорость роста кристаллов* $v_{р.к}$. Непосредственно вблизи равновесной температуры плавления T_0 имеется область переохлаждения ΔT_1 , в которой скорость зарождения центров практически равна нулю (рис. 1.5). Этот участок называется *интервалом метастабильности расплава*. С увеличением переохлаждения $v_{ц.к}$ возрастает. В обыч-

ных промышленных условиях охлаждения металлы не склонны к большим переохлаждениям; ΔT колеблется от десятых долей до 10—20 К. В результате реализуется только восходящая ветвь кривой и наблюдается монотонная зависимость: *чем больше переохлаждение, тем больше центров кристаллизации.*

В общем виде линейная скорость роста кристаллов $v_{р.к}$ описывается кривой с максимумом, так как $v_{р.к} = 0$ при $\Delta T = 0$ и $\Delta T = \infty$, когда полностью подавлен диффузионный процесс. В обычных условиях кристаллизации для $v_{р.к}$ также реализуется лишь восходящая ветвь кривой. При этом интервал метастабильности значительно меньше, чем для $v_{ц.к}$. В результате при совмещении обеих кривых на одном графике максимумы соответствуют разным значениям ΔT (см. рис. 1.5). Взаимное положение кривых существенно влияет на величину зерна в сплаве. Например, при малых скоростях охлаждения и соответственно малых ΔT возникает небольшое число центров кристаллизации, но линейная скорость роста достаточно велика. В результате образуется крупнозернистая структура. С увеличением скорости охлаждения происходит измельчение зерна вследствие того, что $v_{р.к}$ возрастает слабо, а $v_{ц.к}$ значительно сильнее.

1.3. ФОРМИРОВАНИЕ ДЕНДРИТНОГО СТРОЕНИЯ СПЛАВОВ

Кристаллы с правильной огранкой при кристаллизации сплавов наблюдаются редко; *типичными образованиями твердой фазы являются дендриты — древовидные разветвленные кристаллы.* Каждый дендрит вырастает из одного центра кристаллизации и имеет определенную кристаллографическую ориентировку.

Формирование дендритов вместо полногранных кристаллов является следствием воздействия многих факторов. Важнейший из них — анизотропия строения и свойств кристалла. Этот фактор определяет преимущественный рост кристалла в направлении, перпендикулярном к плоскостям с наиболее плотной упаковкой атомов; в результате вершины и ребра растут быстрее, чем грани.

Другой важной причиной является наличие примесей в расплаве, которые могут препятствовать свободному росту грани. В результате ребра и вершины находятся в более благоприятном положении, чем грани, так как

лучше омываются конвекционными потоками. Кроме того, перед гранью кристалла температура должна быть несколько выше вследствие выделения теплоты кристаллизации. По мнению А. А. Бочвара [2], на формирование дендритов наиболее сильно влияют примеси. Во многих

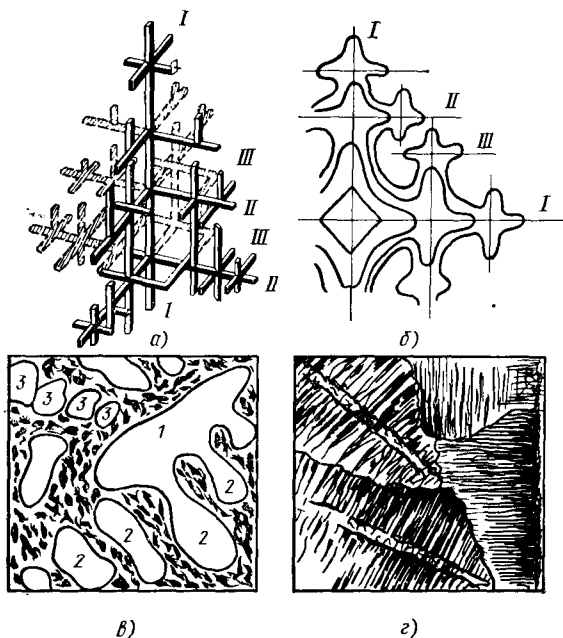


Рис. 1.6. Дендритное строение сплава в литом состоянии:

а — схема роста дендрита по Д. К. Чернову (I—III — оси первого, второго и третьего порядка); *б* — то же, по А. А. Бочвару; *в* — микроструктура сплава — дендрит, окруженный эвтектикой (1, 2 — продольное сечение осей I и II порядка, 3 — поперечное сечение осей II порядка); *г* — макроструктура сплава — закристаллизовавшиеся дендриты

случаях их введение приводит к замене полногранной формы роста на дендритную. Существенным фактором являются также условия охлаждения: увеличение скорости кристаллизации и возрастание переохлаждения расплава способствуют образованию дендритных форм.

Более энергичный рост кристалла у вершин и слабый рост в центрах граней искажают полногранную форму и приводят к развитию ветвистого дендрита (рис. 1.6, *а*, *б*). Первоначально растут ветви, называемые осями первого порядка, от них под определенным углом — ветви, назы-

ваемые осями второго порядка; наблюдаются также очень короткие слабо развитые оси третьего порядка. Ветви дендритов к окончанию кристаллизации металла плотно срастаются. В сплавах некоторые компоненты и примеси вытесняются в междуосные пространства и тем самым отделяют оси дендрита друг от друга прослойками включений, твердым раствором измененного состава, или эвтектикой (рис. 1.6, в).

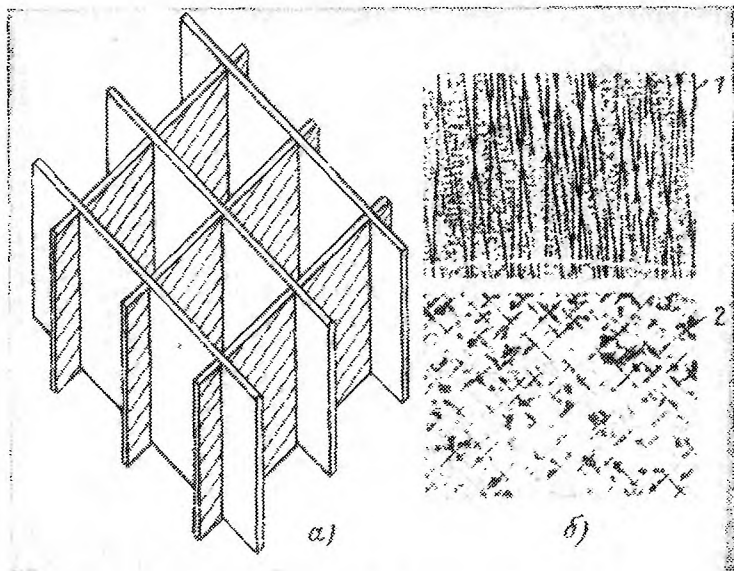


Рис. 1.7. Схема строения коробчато-ячеистого дендрита по Б. Чалмерсу (а) и макроструктура (б) никелевого жаропрочного сплава с дендритами коробчатого типа после направленного затвердевания; сечение в продольном (1) и поперечном (2) направлениях по отношению к оси теплоотвода

По наблюдениям Б. Чалмерса [26], в условиях, когда в жидкой фазе существует небольшой, но резкий положительный температурный градиент, а оттесняемые примеси диффундируют в жидкую фазу, в сплаве образуются *ячеистые дендриты*. Они состоят из квадратно-пирамидальных или коробчатых ячеек, которые образуют ветви дендритов. В результате возникает «крестообразная» микро- и макроструктура, рисунок которой зависит от направления сечения шлифа (рис. 1.7). Подобные струк-

туры характерны для отливок из медных, никелевых и некоторых других сплавов, полученных в условиях направленного теплоотвода.

Дендритное строение металла выявляется на макрошлифах. Каждый сформировавшийся дендрит образует отдельное *макрозерно* (см. рис. 1.6, г). В процессе кристаллизации дендриты беспрепятственно растут только в начальный момент, затем они сталкиваются и мешают росту друг друга. В результате макрозерна имеют неопределенную внешнюю форму, а их размеры колеблются в очень широких пределах: от десятых долей до десятков миллиметров. *Дендритное строение определяет специфику макро- и микроструктуры сплавов в литом состоянии.* По геометрической форме принято различать равноосные и столбчатые зерна. Соответственно макроструктура может быть *равноосной, столбчатой* или *смешанной*.

Вопрос о причинах и условиях формирования той или иной макроструктуры в отливке достаточно сложен и является предметом самостоятельного курса — теории формирования отливки. Наиболее полно и современно эта проблема изложена Г. Ф. Баландиным [1]. В курсе — «Литейные сплавы» — рассматривается лишь вопрос, в какой мере макроструктура отливки связана со свойствами самого сплава и типом его базовой диаграммы состояния. Во многих практически важных случаях именно эти факторы играют существенную роль.

1.4. ВЗАИМОСВЯЗЬ ХАРАКТЕРА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ И МАКРОСТРОЕНИЯ ОТЛИВКИ С ВИДОМ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ

Характер затвердевания сплавов и формирование макро- и микродефектов в отливке связаны с видом базовой диаграммы состояния и шириной температурного интервала кристаллизации сплава $\Delta t_{кр} = t_L - t_S$. Это послужило основанием для условного разделения сплавов на узкоинтервальные ($\Delta t_{кр} \leq 10-30^\circ\text{C}$), среднеинтервальные и широкоинтервальные ($\Delta t_{кр} \geq 100-150^\circ\text{C}$). Значение $\Delta t_{кр}$ сплава в простых случаях (для двухкомпонентных сплавов) может быть оценено непосредственно по соответствующей диаграмме состояния. Однако при этом необходимо учитывать, что даже небольшие добавки

или примеси могут значительно расширять $\Delta t_{кр}$ вследствие образования легкоплавких эвтектик. Поэтому температуру ликвидуса и солидуса промышленных сплавов обычно определяют экспериментально.

Если сравнивать однотипные сплавы с различным $\Delta t_{кр}$ в условиях одинаковой скорости охлаждения $v_{охл}$ и одинакового температурного градиента по сечению стенки отливки $t = f(l)$, то выявляются следующие закономерности.

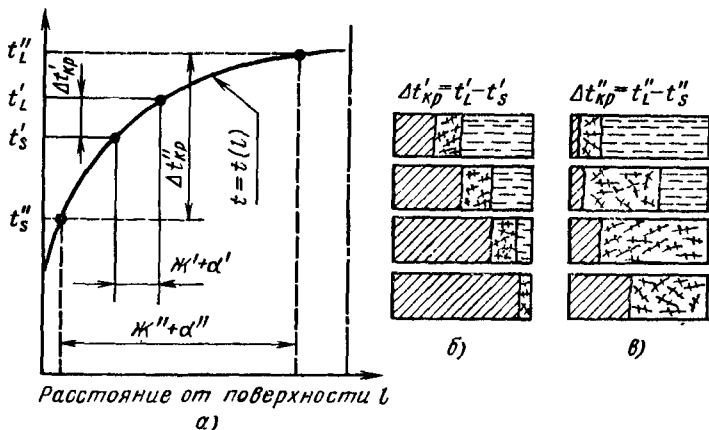


Рис. 1.8. Распределение температуры по сечению отливки (а) и схема последовательного (б) и объемного (в) затвердевания сплавов; t_L , t_S — температуры ликвидуса и солидуса

При формировании отливок из узкоинтервальных сплавов ($\Delta t'_{кр}$ на рис. 1.8, а) обычно отмечается узкая зона твердожидкого состояния $Ж' + \alpha'$. По мере охлаждения эта зона последовательно смещается от поверхности к осевой части отливки (рис. 1.8, б). Затвердевание идет преимущественно путем перемещения фронта раздела между твердой и жидкой фазой. Такой тип формирования отливки называется *последовательным затвердеванием*. Узкоинтервальные сплавы склонны к образованию столбчатой структуры с повышенной плотностью; примеси оттесняются в осевую часть отливки, где возможно возникновение значительных рыхлот. Примером узкоинтервальных сплавов могут служить латуни.

При формировании отливок из широкоинтервальных сплавов ($\Delta t''_{кр}$ на рис. 1.8, а) область твердожидкого состояния $Ж'' + \alpha''$ может распространяться на большую

часть сечения отливки, в результате чего по всему объему формируются разветвленные дендриты с различной ориентировкой (рис. 1.8, в). Такой тип формирования отливки называется *объемным*. При этом затвердевании обычно образуется равноосная макроструктура с сильно развитой усадочной пористостью, равномерно распределенной по сечению отливки. Широкоинтервальные сплавы склонны к образованию различных литейных дефектов и поэтому обладают посредственными литейными свойствами. Примером широкоинтервальных сплавов могут служить алюминиевые сплавы с 5—10 % Си.

Необходимо подчеркнуть, что «в чистом виде» последовательное затвердевание (без зоны твердожидкого состояния) или объемное затвердевание (с областью твердожидкого состояния по всему сечению отливки) на практике не наблюдается. При затвердевании отливок, как правило, в них всегда существует область двухфазного твердожидкого состояния, протяженность которой зависит как от ширины $\Delta t_{кр}$ и теплофизических свойств сплава, так и от условий охлаждения отливок. Например, при создании в отливках очень крутого температурного градиента $t = f(l)$ можно получить узкую зону твердожидкого состояния даже в отливках из широкоинтервальных сплавов, т. е. обеспечить последовательное затвердевание вместо объемного.

Область затвердевания в отливке размещается между изотермическими поверхностями с температурами солидуса и ликвидуса. Она состоит из двух зон — твердожидкой и жидкотвердой (рис. 1.9, а). Название зон отражает различное физическое состояние: в первом случае подчеркивается, что рассматриваемая часть отливки представляет собой твердое тело, имеющее скелет из твердой фазы и включения жидкой фазы; во втором случае — это жидкое тело с включениями разрозненных выделений твердой фазы. Если из не полностью затвердевшей отливки вылить жидкую фазу, то с ней удалится и зона жидкотвердого состояния. Поэтому границу между двумя указанными зонами в двухфазной области $\alpha + Ж$ называют *границей выливаемости*. В твердожидкой зоне выделяют также участок, в котором жидкая фаза разобрана растущими кристаллами твердой фазы и не может непосредственно подпитываться по микроканалам. Граница этого участка называется *границей питания*. По мере охлаждения отливки все границы продвигаются к осевой

зоне. Каждой границе соответствует определенная температура. Поэтому для серии сплавов данной системы температуры границ выливаемости и питания можно нанести на диаграмму состояния (рис. 1.9, б). Несколько ниже границы выливаемости располагается *граница (линия) образования твердого скелета*, с момента достижения которой начинает возникать линейная усадка отливки. С границей выливаемости совпадает или располагается несколько выше ее (на диаграмме состояния) граница остановки потока жидкого металла в каналах литейной

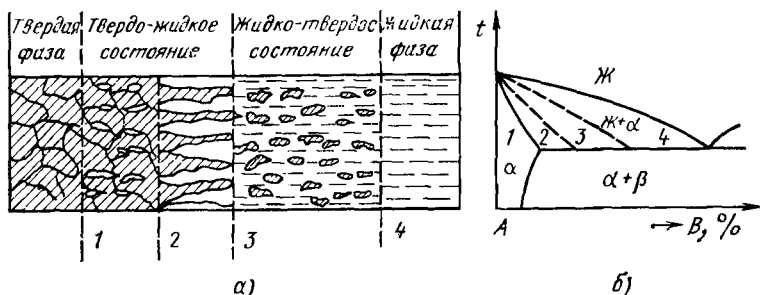


Рис. 1.9. Строение области затвердевания (а) и положение технологических границ на диаграмме состояния (б):

1 и 4 — равновесные линии солидуса и ликвидуса; 2, 3 — границы питания и выливаемости

формы; она названа *линией нулевой жидкотекучести*. Все указанные температуры и границы не являются физическими константами, они могут изменять свое положение в зависимости от условий охлаждения и характера кристаллизации сплава. Если кристаллизация идет путем образования разветвленных дендритов, пронизывающих объем жидкой фазы, то твердый кристаллический скелет образуется уже при 15—30 % твердой фазы, и граница выливаемости будет располагаться близко к ликвидусу. Для компактных дендритов и глобулярных форм кристаллизации граница выливаемости располагается ближе к солидусу при образовании 50—70 % твердой фазы. Очевидно, что во втором случае сплавы будут лучше заполнять литейную форму, чем в первом.

Кинетика затвердевания сплавов должна учитываться при различных расчетах заполнения литейных форм и затвердевания отливок. Необходимые сведения можно получить путем анализа диаграммы состояния сплавов

(рис. 1.10). Напомним, что по правилу отрезков фигуративная точка сплава 1 концентрации C_1 при температуре t_1 (точка n) делит коноду $C_L - C_S$ на отрезки, пропорциональные количеству твердой m_s и жидкой m_L фаз. Следовательно, относительное количество твердой фазы $M_S = (C_L - C_1)/(C_L - C_S)$. Скорость нарастания твердой фазы может быть вычислена как производная dM_S/dt . Эта величина называется *темпом кристаллизации*; она является важной характеристикой процесса формирования твердой фазы. Изменение M_S сплава при пониже-

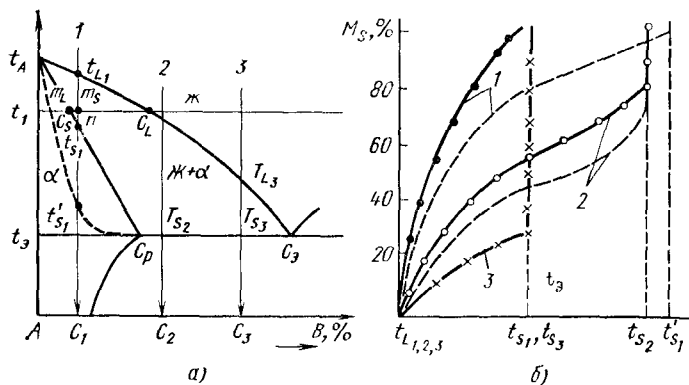


Рис. 1.10. Анализ кинетики затвердевания сплавов по диаграмме состояния

нии температуры от t_L до t_S определяется типом диаграммы состояния, формой и относительным расположением кривых ликвидуса — солидуса, а также положением фигуративной точки сплава на диаграмме состояния относительно эвтектической точки.

В сплавах — твердых растворах (сплав 1 на рис. 1.10, а) к моменту достижения температуры t_1 в середине температурного интервала кристаллизации ($t_{L1} - t_{S1}$) выделяется до 75 % твердой фазы. Следовательно, темп кристаллизации наиболее высок в начале процесса, а затем замедляется. (Таким образом протекает затвердевание углеродистых сталей, латуней, некоторых алюминиевых и магниевых сплавов.) Это явление еще более заметно в случае «выпуклого» солидуса (штриховая линия на рис. 1.10). При этом затвердевание характеризуется резким снижением темпа кристаллизации и «затягиванием» процесса вблизи температуры солидуса (рис. 1.10, б).

В сплаве 2 с небольшим количеством эвтектики темп кристаллизации более равномерен, а форма солидуса влияет в меньшей степени; кристаллизация эвтектики отражается вертикальным участком кривой на рис. 1.10, б.

В сплаве 3 с большим количеством эвтектики основная масса твердой фазы выделяется при эвтектической температуре t_3 . Таким образом, два сплава 1 и 3 с одинаковым $\Delta t_{кр}$ сильно отличаются кинетикой нарастания твердой фазы, что следует учитывать при теплофизических расчетах. (В целях упрощения формул можно условно принять, что твердая фаза формируется при постоянной температуре: в сплаве 1 при t_{L1} , а в сплаве 3 — при t_3 .)

1.5. ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ

Свойства сплавов в литом состоянии зависят не только от макростроения. Не меньшее значение имеет микро- и субмикроструктура сплава. Во многих случаях именно микростроение определяет комплекс механических свойств литейного сплава. При изучении микроструктуры сплавов обычно используют увеличения на один-два порядка больше, чем при наблюдении макростроения. Основной структурной составляющей многих промышленных сплавов являются *микрочерна* твердого раствора. В литом состоянии они представляют собой сечения осей дендритов плоскостью микрошлифа (см. рис. 1.6, в) и поэтому также называются *дендритными ячейками*. Микрочерна (дендритные ячейки) имеют различную форму, размеры и кристаллографическую ориентировку.

Дендриты являются первичными выделениями при кристаллизации. Часто они окружены эвтектикой. Соотношение между этими двумя основными структурными составляющими определяется положением фигуративной точки сплава на диаграмме состояния относительно эвтектической точки. В структуре типа « $\alpha_1 +$ эвтектика» (см. рис. 1.6, в) сечения дендритных осей заметно выделяются. Некоторые небольшие дендриты при увеличении 100—200 могут почти целиком размещаться в поле зрения. Значительно труднее распознать дендритное строение в структуре твердого раствора (см. п. 6.3 и 6.4). При полной фазовой перекристаллизации дендритное строение совершенно утрачивается. Например, в литейных угле-

родистых сталях вместо первичных дендритов аустенита наблюдается ферритно-перлитная структура, а для выявления первичной структуры необходимо применить специальные способы травления.

Дендрит — типичная, но не единственная форма первичных выделений; встречаются также кристаллы с огранкой. В большинстве случаев это различные химические соединения. Их внешний вид на микрошлифе зависит от направления сечения. Так, первичные кристаллы кремния (в заэвтектическом силумине), представляющие

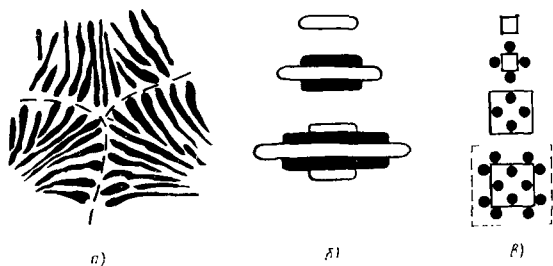


Рис. 1.11. Схема микростроения эвтектических колоний:

а — эвтектические зерна; *б, в* — рост эвтектической колонии пластинчатого (по Б. Я. Пинесу) и матричного типов (по Я. В. Гречному)

собой шестигранную призму, на микрошлифе могут выглядеть как шестигранные, прямоугольные или треугольные образования.

Эвтектика в литейных сплавах представляет собой конгломерат из двух или более фаз, совместно кристаллизующихся из расплава. Закономерное расположение фаз, как правило, позволяет выделить *эвтектические колонии или зерна*. В пределах каждого зерна фазы имеют определенную ориентировку, более совершенную внутри и несколько нарушающуюся к периферии зерна (рис. 1.11, *а*).

Известно несколько структурных разновидностей эвтектики, их классификация не является общепризнанной. Обычно различают пластинчатые ориентированные, стерженьковые, глобулярные, игольчатые и пластинчатые неориентированные эвтектики (рис. 1.12). Эта классификация рассматривает только наблюдаемое на микрошлифе строение эвтектики. Однако плоскостное изображение микроструктуры на микрошлифе часто не дает правильного представления о реальном пространственном строе-

нии эвтектической колонии. Так, в стерженьковой эвтектике при различных направлениях сечения эвтектической колонии может наблюдаться микроструктура либо с округлыми, либо с параллельными выделениями (рис. 1.12, б). По кинетике формирования эвтектической колонии и взаимному расположению фаз все эвтектики можно объединить в три группы: слоисто-пластинчатые, матричные и каркасно-матричные.

Основы современного представления о формировании и строении эвтектик были заложены в 30-х годах в клас-

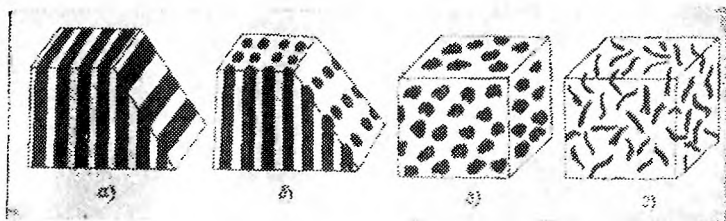


Рис. 1.12. Структурные разновидности эвтектики:

а — ориентированная пластинчатая; *б* — стерженьковая; *в* — глобулярная; *г* — неориентированная пластинчатая

сических работах А. А. Бочвара. Наблюдая кристаллизацию эвтектик в органических жидкостях, он установил, что кристаллиты обеих фаз могут зарождаться отдельно. Но более характерным является случай, когда кристаллит одной из фаз (ведущей фазы) зарождается в первую очередь. При его росте окружающий объем жидкой фазы обогащается другим компонентом, что облегчает зарождение второй фазы. Собственно эвтектическая кристаллизация начинается с момента соприкосновения кристаллов обеих фаз. Дальнейший совместный и одновременный рост кристаллов обеспечивает более интенсивное диффузионное перераспределение компонентов сплава в соответствии с химическим составом фаз. Поэтому эвтектическая кристаллизация протекает с гораздо большей скоростью, чем кристаллизация отдельных первичных фаз. Чередование зарождения и роста фаз приводит к образованию *слоисто-пластинчатой структуры* (рис. 1.11, б).

Более поздние исследования В. Тиллера, Я. В. Гречного и Ю. Н. Тарана выявили, что *большинство эвтек-*

тик в металлических сплавах являются матричными структурами. Их формирование начинается также с зарождения кристаллита ведущей (базовой) фазы, на поверхности которой затем зарождаются кристаллиты второй фазы. При дальнейшей кристаллизации новые кристаллиты базовой фазы не возникают, а происходит ее прорастание между отдельными кристаллитами второй фазы (рис. 1.11, в). В результате базовая фаза образует монокристаллическую матрицу эвтектической колонии, а вся колония (зерно) оказывается выросшей из одного центра кристаллизации. Базовой (матричной) фазой в литейных сплавах могут являться как сложные химические соединения типа интерметаллидов и карбидов, так и твердые растворы. Форма, дисперсность и относительное расположение второй фазы (в том числе межпластинчатое расстояние) зависят от многих факторов, связанных с химическим составом расплава и условиями кристаллизации.

В *каркасно-матричных эвтектиках* вторая фаза в пределах эвтектической колонии также является непрерывной и образует сплошной каркас. По наблюдениям Ю. Н. Тарана, в этом случае рост эвтектической колонии представляет собой процесс *взаимного прорастания двух разветвленных кристаллитов*. На микрошлифе такая эвтектика может выглядеть как разрозненные выделения в матрице (рис. 1.12, г). В действительности же эти выделения являются сечениями ответвлений каркасного кристаллита, выросшего, как и матричный кристаллит, из одного центра кристаллизации. Типичным примером такой эвтектики является феррито-графитовая эвтектика в сером чугуна (см. п. 5.5) или эвтектика $\alpha + \text{Si}$ в силуминах (см. п. 6.4).

Соотношение фаз в эвтектике зависит от соотношения концентрации компонентов в эвтектической точке C_3 и в предельно насыщенных растворах. При существенном смещении точки C_3 к одному из компонентов фаза на основе этого компонента обычно образует матрицу. Так, в сплавах Al—Si $C_3 = 82,3\%$ Al и эвтектика (в немодифицированном состоянии) представляет собой кристаллиты кремния в матрице алюминиевого раствора (см. п. 6.4). В подобной структуре эвтектические выделения можно ошибочно принять за первичные.

Свойства эвтектики определяются главным образом свойствами матрицы. Характерным примером в этом отно-

шении являются эвтектики в белом и сером чугуна. В первом случае отмечается высокая твердость и хрупкость (цементитная матрица), во втором — незначительная твердость (ферритная матрица).

В многокомпонентных сплавах эвтектика может состоять из трех и более фаз. Причем ее формирование обычно идет последовательно: сначала кристаллизуется двойная эвтектика, потом тройная и т. д. Различить эти составляющие в окончательно затвердевшем сплаве достаточно сложно. Принципиальных различий между двойными и многофазными эвтектиками нет.

Количественные характеристики строения сплавов в литом состоянии — это размер зерна (макро) D и дендритной ячейки d , объемная доля каждой структурной составляющей q , средний размер (толщина) избыточных включений m и их удельная поверхность s . В эвтектике (или эвтоктоиде) измеряется величина эвтектического зерна (колони) и степень дисперсности, т. е. толщина пластинок фаз. *В качестве основной характеристики целесообразно использовать размер дендритной ячейки, с которым связаны линейной зависимостью толщина и поверхность включений избыточных фаз.* (Например, для алюминиевых сплавов, по данным В. С. Золотаревского [12], $m = 2,3 + 0,05d$.) Объемная доля фаз может быть подсчитана по уравнению $q = sm/40$. Все указанные характеристики определяются на микрошлифе методом секущих или другим способом. Для быстрых визуальных оценок микроструктуры в условиях заводских лабораторий широко используются наборы эталонных структур, которым присваиваются условные номера или баллы. Наиболее подробно система оценок в баллах по эталонным микроструктурам разработана для чугуна (ГОСТ 3443—77). Для цветных сплавов используются эталонные структуры по ГОСТ 21073.1—75. Ниже показано влияние размера и характера расположения структурных составляющих на свойства литейных сплавов.

Субструктура сплавов в литом состоянии (размер и распределение высокодисперсных выделений избыточных фаз, размер блоков, плотность и характер расположения дислокаций) оказывает определенное влияние на комплекс их свойств. По данным Б. М. Драпкина и А. А. Шатульского, упорядоченное расположение субмикроскопических выделений упрочняющей фазы в литом никелевом жаропрочном сплаве ЖС6 повышает его жаропрочность на

15—20 % (по сравнению с неупорядоченным), при этом размер зерна и размер дендритных ячеек d сохраняются неизменными.

Управление структурой сплавов — это проблема, которая всегда привлекала внимание литейщиков. Как отмечает Г. Ф. Баландин [1], в настоящее время задача заключается в том, чтобы *получить отливку с заданным размером и формой макрозерна, а также с определенной микроструктурой*. Одним из

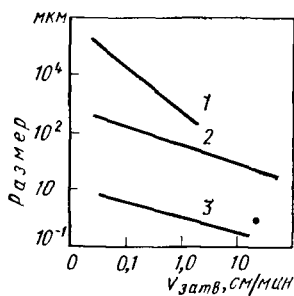


Рис. 1.13. Зависимость размера макрозерна (1), междоусового расстояния дендритов (2) в стали и межпластинчатого расстояния в эвтектике $Al + CuAl_2$ (3) от скорости затвердевания сплава $v_{затв}$ (по данным Б. Б. Гуляева и Д. Левингстона)

важных факторов, позволяющих регулировать размер зерна сплава, является скорость охлаждения. С увеличением скорости охлаждения отливки возрастает скорость затвердевания сплава ($v_{затв}$) и скорость кристаллизации отдельных структурных составляющих, первичные дендриты становятся короткими и менее разветвленными, а их оси более тонкими; измельчается также эвтектика и другие структурные составляющие. Следовательно, повышение скорости охлаждения приводит к уменьшению размеров зерна (макро) и дендритной ячейки (микрозерна). Для многих

сплавов в широком диапазоне скоростей затвердевания наблюдается простая зависимость $d = Bv_{затв}^{-n}$, где B — коэффициент, связанный с диффузионной подвижностью компонентов в расплаве (рис. 1.13). Между D и $v_{затв}$ такой четкой зависимости в большинстве случаев нет, так как размер макрозерна в значительной мере определяется также температурой перегрева сплава перед заливкой.

Затруднение роста эвтектического зерна при увеличении $v_{затв}$ может быть связано с различием теплофизических свойств образующих его фаз. Так, в эвтектике $Al-Si$, состоящей из матрицы твердого раствора алюминия и кристаллов кремния, теплопроводность алюминия, составляющая $185 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, значительно выше, чем теплопроводность кремния, равная $45 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; в то же время теплота кристаллизации кремния ($46,2 \text{ кДж/моль}$)

выше теплоты кристаллизации алюминия (10,8 кДж/моль). Такое сочетание свойств создает предпочтительные условия для роста кристаллов алюминия, которые блокируют рост выделений кремния; в результате происходит измельчение эвтектики. Аналогичная ситуация наблюдается при кристаллизации эвтектического графита в аустенитной матрице (в серых чугунах) или неметаллических включений и металлидов в сталях и цветных сплавах. Таким образом, *измельчение всех структурных составляющих является наиболее характерной особенностью воздействия повышенных скоростей затвердевания.*

Значительное различие скоростей охлаждения, а следовательно, и скоростей затвердевания наблюдается по сечению крупногабаритных толстостенных отливок. Этим, в основном объясняется различие свойств сплава в периферийных и внутренних участках отливки. Пониженная скорость охлаждения, вызывающая образование крупнозернистой структуры с грубыми выделениями избыточных фаз, а также ликвационные неоднородности и пористость в осевых участках толстых стенок отливки заметно снижают комплекс механических свойств, особенно пластичность. Свойства в осевой части отливки могут быть повышены и выровнены по сечению путем воздействия на процесс кристаллизации с помощью модификаторов или термической обработкой, основанной на фазовой перекристаллизации.

В настоящее время большое внимание уделяют разработке и применению в промышленности способов литья, обеспечивающих *направленное затвердевание и кристаллизацию отливки.* В подобных случаях структура сплава имеет четкую ориентировку по оси теплоотвода. Метод направленной кристаллизации позволяет получить в отливке заданную кристаллографическую ориентировку. Предельным и оптимальным случаем в процессе направленной кристаллизации является получение *монокристаллитного* состояния, когда структура всей отливки представляет собой одно зерно. В отношении многих сплавов это состояние правильнее было бы назвать «*монодендритным*», так как структура всей отливки представляет собой один ячеистый коробчатый дендрит. Большой интерес представляет также направленное затвердевание эвтектических сплавов, когда эвтектический пакет растет только в продольном направлении за счет удлинения пластинок. В результате возникает волокни-

стая структура — своеобразный литой композиционный материал. «Волокна» интерметаллидной фазы армируют твердый раствор и обеспечивают высокую жаропрочность сплава.

1.6. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВАХ

Неметаллические включения представляют собой частицы различной формы и размеров, расположенные в объеме сплава. В подавляющем большинстве случаев неметаллические включения ухудшают механические и технологические свойства сплавов и поэтому являются нежелательными структурными составляющими. Предельное содержание включений регламентируется техническими условиями на сплав. Необходимо отметить, что чувствительность сплавов к неметаллическим включениям неодинакова. Например, в сталях чистота по неметаллическим включениям является одним из основных условий получения качественного металла. В то же время чугуны благодаря особенностям своей структуры мало чувствительны к неметаллическим включениям.

По характеру происхождения все неметаллические включения подразделяют на две группы: 1) *эндогенные включения*, образуемые в сплаве в результате химического взаимодействия его компонентов с примесями, футеровкой печи и окружающей атмосферой; 2) *экзогенные включения*, образуемые в результате механического захвата металлом «посторонних» частиц огнеупоров из футеровки печи, частиц материала литейной формы, размываемой при заливке металла, а также шлаковых частиц.

В первую группу входят главным образом окислы, сульфиды и нитриды, составляющие до 9/10 включений в большинстве литейных сплавов. Ко второй группе относятся сложные окислы металлов и неметаллических элементов, силициды и некоторые другие соединения. При контакте с жидким металлом экзогенные включения в некоторых случаях успевают полностью или частично прореагировать с компонентами сплава и превратиться по существу в эндогенные включения. Поэтому по характеру и форме включений не всегда можно судить об их первоначальном происхождении. Наиболее часто это наблюдается в сплавах с высокой температурой плавления (сталь, никелевые сплавы) и сплавах повышенной хими-

ческой активности (титановые сплавы). В остальных случаях экзогенные включения можно отличить по их неправильной угловатой форме, большому размеру и сложной структуре.

По внешней форме различают *глобулярные (сферические)*, *кристаллические (с внешней огранкой)*, *дендритные*, *пленочные* и *неправильные включения*. Включения выявляют на микрошлифах в нетравленном состоянии или после специальных способов травления. Количество и характер расположения неметаллических включений в структуре сплавов определяют на микрошлифе либо методами стереометрической металлографии, либо путем сравнения с эталонными структурами. (В последнем случае оценка производится в условных баллах.)

В зависимости от соотношения температур плавления неметаллического включения и сплава включения подразделяют на тугоплавкие (нерастворимые) и легкоплавкие (растворимые). *Тугоплавкие эндогенные включения* формируются в процессе плавки и поэтому называются также *первичными*. Они сохраняются практически неизменными при затвердевании металлов. Их количество, дисперсность и характер расположения мало зависят от обычных условий охлаждения отливки. Однако при длительных выдержках расплава или при сильно замедленном затвердевании толстотенных отливок включения укрупняются за счет процесса коалесценции. Тугоплавкие (первичные) включения имеют в большинстве случаев кристаллическую или глобулярную форму и располагаются в структуре сплава сравнительно равномерно.

Легкоплавкие (вторичные) включения растворимы в жидком металле. Они формируются в процессе охлаждения расплава за счет изменения растворимости, а также в период кристаллизации сплава. Эндогенные включения особенно чувствительны к масштабному фактору отливок: с увеличением толщины сечения отливки размер включений увеличивается. Включения разнообразны по форме и часто кристаллизуются совместно с эвтектическими составляющими сплава или образуют с компонентами сплава самостоятельные эвтектики, располагающиеся по границам дендритных ячеек (например, сульфиды железа в стали или окислы меди в медных сплавах). Такое расположение неметаллических включений наиболее опасно, так как резко снижает пластические свойства сплава при высоких и низких температурах.

Модифицированием называется процесс воздействия на кристаллизацию и структуру сплава путем введения специальных добавок — модификаторов. В большинстве случаев целью модифицирования является получение мелкозернистой структуры с дисперсными или скоагулированными выделениями избыточных фаз (интерметаллидов, карбидов, графита и т. д.). Добавки или примеси, препятствующие проявлению модифицирующего эффекта, названы демодификаторами.

Классификацию модификаторов впервые выполнил П. А. Ребиндер. Все модифицирующие добавки по физико-химической природе их воздействия на процесс образования кристаллических зародышей он подразделил на модификаторы I и II рода. К модификаторам I рода отнесены вещества, образующие в расплаве высокодисперсные твердые частицы, на которых формируются центры кристаллизации, а к модификаторам II рода — растворимые вещества, избирательно адсорбирующиеся на гранях кристаллического зародыша, изменяющие межфазное поверхностное натяжение и характер роста кристаллов. Первоначально к модификаторам II рода относились только поверхностно-активные вещества. В настоящее время эту категорию модификаторов следует расширить за счет других растворимых добавок, так как конечная цель модифицирования рассматривается в более широком плане: регулирование размера, формы и ориентировки структурных составляющих сплава.

Модификаторы I рода. Промышленные сплавы содержат большое количество нерастворенных твердых частиц; кроме того, в период заполнения формы поток жидкого металла дробит ветви первичных дендритов, обломки которых могут разноситься по всему объему отливки; и наконец, сплав соприкасается со стенками формы. Во всех этих случаях контакта жидкого расплава с твердыми фазами формирование кристаллического зародыша происходит на твердой фазе. При этом резко сокращается интервал метастабильности расплава и ускоряется процесс кристаллизации. В результате металлы технической чистоты (с дисперсными частицами) не склонны к глубоким переохлаждениям.

Активность (и эффективность с технологической точки зрения) воздействия твердой частицы на процесс кристал-

лизации зависит от степени соответствия строения и физико-химических свойств сплава и частицы, что, в свою очередь, определяет межфазное поверхностное натяжение. Рассмотрим случай полного тождества строения твердой частицы и образующегося на ней кристаллического зародыша. Это наблюдается при кристаллизации сплава на обломках своих первичных кристаллов. По формуле Лапласа, если $\sigma_{ж.т} \approx 0$ и $\sigma_{т.г} \approx \sigma_{ж.г}$, то $\cos \theta \approx 1$ и $\theta \approx 0$, а $r_{кр} \approx \infty$. Но тогда и $h \approx 0$, и $v_{зар} \approx 0$ (см. рис. 1.2, а), т. е. любой малый зародыш будет способен к устойчивому росту. Следовательно, для наиболее активного воздействия частицы на процесс кристаллизации необходимо, чтобы частица и растущий кристалл имели однотипное кристаллическое строение и незначительное различие параметров кристаллической решетки. Именно в этом случае «подстройка» к твердой частице кристаллов сплава будет соответствовать минимуму поверхностной энергии. Указанное выше положение вытекает из принципа структурного и размерного соответствия, который был сформулирован в работах С. Т. Конобеевского и П. Д. Данкова и положен в основу практического выбора активных модификаторов I рода.

На основании работ М. В. Мальцева, Б. Б. Гуляева [8], Г. С. Ершова [10], В. Е. Неймарка [20], И. В. Гаврилина и других исследователей можно сформулировать ряд условий для выбора добавок (частиц) с наибольшей модифицирующей активностью: 1) необходимо использовать тугоплавкие нерастворимые вещества, образующие в расплаве самостоятельную фазу (чем больше температура плавления вещества дисперсной частицы, тем значительнее энергетический выигрыш при образовании на ее основе поликластера); 2) частицы твердой фазы должны в максимальной мере подчиняться принципу структурного и размерного соответствия; 3) более эффективны дисперсные частицы с большой суммарной поверхностью раздела фаз и сопоставимые по размерам с кластерами (порядка 1—10 нм); 4) желательно, чтобы частицы обладали металлическими свойствами (по типу химической связи); 5) наиболее эффективны частицы устойчивых химических соединений эндогенного происхождения, т. е. образовавшихся в расплаве в результате взаимодействия добавки с одним из компонентов или основой сплава; 6) в большинстве случаев эффективные добавки

образуют с основой сплава интерметаллиды и эвтектику (или перитектику) с эвтектической точкой, сильно смещенной к базовому компоненту. В заэвтектической области кривая ликвидуса круто поднимается вверх к точке диссоциации интерметаллида; при этом растворимость добавки в твердом состоянии очень мала.

Модифицирующие добавки вводят в виде лигатуры в шихту или непосредственно в расплав. Дисперсные частицы твердой фазы образуются в расплаве в результате химического взаимодействия добавки с компонентами сплава или с окружающей атмосферой. Типичным примером является модифицирование алюминиевых сплавов добавками титана или ванадия (в количестве до 0,15 %), образующими тугоплавкие интерметаллиды $TiAl_3$ и VAI_6 , или модифицирование стали добавками алюминия и титана, образующими тугоплавкие соединения Al_2O_3 и TiN .

Наблюдения показали, что определенным модифицирующим эффектом обладают также многие дисперсные частицы, которые не подчиняются принципу структурного и размерного соответствия; в основном это дисперсные частицы окислов и других неметаллических включений. Если указанные вещества ввести в расплав в виде порошка, то в начальный момент эффекта не наблюдается, однако через некоторое время, после переплава, частицы активизируются и начинают проявлять модифицирующий эффект. Причины такой активизации примесей недостаточно ясны. Предполагают, что на поверхности частиц постепенно образуется особый моноатомный слой, который облегчает последующее «сращивание» кристаллов с подложкой; возможно, это связано с образованием поликластеров.

С наличием активных частиц в сплаве связывается явление наследственности: при переплаве (с небольшим перегревом) в ряде случаев сохраняется размер зерна и распределение включений, бывшее в сплаве в исходном состоянии. При значительном перегреве металла происходит обратный процесс — дезактивация примесей: они перестают быть активными центрами зарождения кристаллов, так как, по-видимому, происходит изменение в их поверхностном слое. Кроме того, при длительной выдержке перегретого расплава в печи может происходить процесс коагуляции частиц, слияние их в более крупные конгломераты с меньшей активной поверхностью.

Следовательно, перегрев увеличивает склонность сплава к образованию крупнозернистой структуры.

Модификаторы II рода. Примеси, неограниченно растворимые в жидкой фазе и мало растворимые в твердых фазах (0,001—0,1 %), во время кристаллизации в большинстве случаев оттесняются на поверхность растущих кристаллов. Если примесь или добавка не изменяют поверхностные свойства кристаллизующейся фазы, то процесс воздействия на кристаллизацию в основном сводится к «механическому» (точнее, к концентрационному) торможению роста твердой фазы без существенного изменения энергетических характеристик. Если же добавка является поверхностно-активной по отношению к растущей фазе, то во время роста кристалла она избирательно концентрируется на его гранях (на осях дендрита) и в какой-то момент создает сплошной адсорбционный слой. Рост кристалла тормозится, а затем прекращается. В то же время в свободном расплаве успевают возникнуть новые центры кристаллизации. Поверхностно-активные добавки изменяют энергию активации процесса зародышеобразования и интервал метастабильности; из формулы (1.2) следует, что снижение поверхностного натяжения уменьшает $r_{кр}$. Все указанные процессы в конечном счете приводят к измельчению зерна и структурных составляющих сплава. В этом заключается основной эффект влияния поверхностно-активных добавок — модификаторов II рода.

При разработке модификаторов для новых сплавов часто руководствуются уже известными закономерностями влияния различных элементов. Так, установлено, что добавки элементов I группы (Li, Na, K, Rb, Cs) положительно влияют на структуру алюминиевых сплавов; редкоземельных элементов (РЗЭ) — на структуру стали; элементов III группы (Sc, Y, La) — на структуру чугуна. Для эмпирического подбора поверхностно-активных добавок предложено много критериев; простейшие из них — это разности каких-либо свойств добавки и металла — основы (обозначены символом Δ). По степени надежности (в %) подобные критерии можно расположить в следующем порядке: $\Delta\sigma$ (92 %), $\Delta T_{пл}$ (81 %), $\Delta V_{ат}$ (78 %), ΔS_{298} (69 %).

По современным представлениям природа воздействия поверхностно-активной добавки на σ в конечном счете сводится к электронному обмену. Одни атомы являются

донорами, т. е. отдают часть своих электронов с внешних оболочек в электронный газ, другие — акцепторами (забирают электроны). В результате на границе раздела фаз создаются энергетически устойчивые комплексы с пониженным уровнем поверхностной энергии.

Согласно кластерной модели, растворимые добавки распределяются в расплаве неравномерно: растворимость добавки в кластере приблизительно равна растворимости в твердом кристалле $C_{ТВ}$ (так как строение кластера подобно строению твердого металла), а избыток добавки находится в межкластерном пространстве. Следовательно, добавки с малым значением $C_{ТВ}$ будут почти целиком находиться в межкластерном пространстве и изменять характер связи между кластерами. Добавки-доноры, легко отдающие валентные электроны в электронный газ с образованием металлической связи, должны способствовать укреплению связей между кластерами и их объединению, что равносильно росту кластеров. Такие добавки являются модификаторами II рода. Если добавка ослабляет металлическую связь (ведет себя как акцептор), то проявляется демодифицирующий эффект. И наконец, добавки с высокой растворимостью в твердом состоянии и однотипной химической связью с базовым металлом сплава следует отнести к легирующим. Таким образом, на базе кластерной теории строения жидкого металла возможно провести классификацию добавок и примесей.

Необходимо подчеркнуть, что элементам нельзя приписывать абсолютное значение модифицирующей активности, она оценивается только по отношению к какому-либо конкретному металлу — основе сплава. Кроме того, влияние добавок проявляется комплексно.

Например, алюминий в стали с рассматриваемых позиций является слабым демодификатором II рода, но в то же время он сильный модификатор I рода, чем и определяется конечный эффект при его введении в сталь.

Проведенные исследования показали целесообразность создания комплексных модификаторов, когда добавка или несколько добавок (в виде готовой лигатуры) оказывают положительное воздействие на сплав по типу модификаторов I и II рода одновременно. Комплексные модификаторы наиболее эффективны и находят широкое применение в промышленности (например, модификатор на основе Fe—Si—Ca с добавками Al, Ti, Ce и La, применяемый для модифицирования серых чугунов).

1.8. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И СПЕЦИАЛЬНЫХ СПОСОБОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Воздействие модификаторов на структуру сплавов имеет много особенностей, связанных с технологическими условиями модифицирования и количеством вводимого модификатора. Различные зависимости размера зерна от концентрации модификатора можно свести к двум основным типам (рис. 1.14): 1) монотонное измельчение зерна по мере увеличения содержания модификатора; причем при очень малых концентрациях влияние модификатора несущественно, а при концентрациях более 0,2—0,6 % оно стабилизируется; 2) немонотонное измельчение зерна с областью оптимальной концентрации $C_{\text{опт}}$ (порядка 0,01—0,1 %), превышение которой приводит к увеличению размера зерна.

Воздействие модификаторов на отдельные структурные составляющие сплава схематически изображено на рис. 1.15. В сплавах — твердых растворах происходит (рис. 1.15) измельчение первичного зерна (структура 1, 2); если же в плаве происходит фазовая перекристаллизация (структуры 1, 3), то измельчается также и вторичное зерно (структуры 1, 2, 4); такая зависимость характерна для углеродистых сталей с ферритно-перлитной структурой. В сплавах с первичными выделениями и эвтектикой происходит измельчение обеих структурных составляющих (структуры 5, 6): вместо крупнопластинчатой эвтектики (структура 7) образуется тонкопластинчатая с очень короткими пластинами (структура 8). Крупные отдельные структурные составляющие могут сильно измельчаться (структуры 9, 10) либо коагулировать и сфероидизироваться (структуры 9, 11); иногда измельчение и сфероидизация совмещаются. Подобные изменения характерны для структуры серого и высокопрочного чугуна.

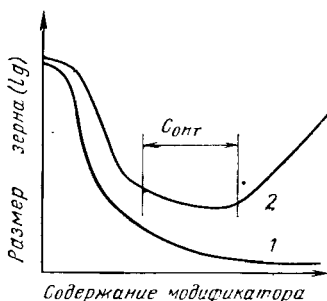


Рис. 1.14. Схема влияния содержания модификатора на величину зерна сплава:

1 — монотонное измельчение зерна;
2 — немонотонное измельчение зерна

Изменение структуры при модифицировании сплавов приводит к изменению комплекса механических свойств; кроме того, уменьшается загрязненность металла газами, возрастает плотность отливки.

Необходимо подчеркнуть две закономерности: 1) модифицирование особенно сильно влияет на пластичность

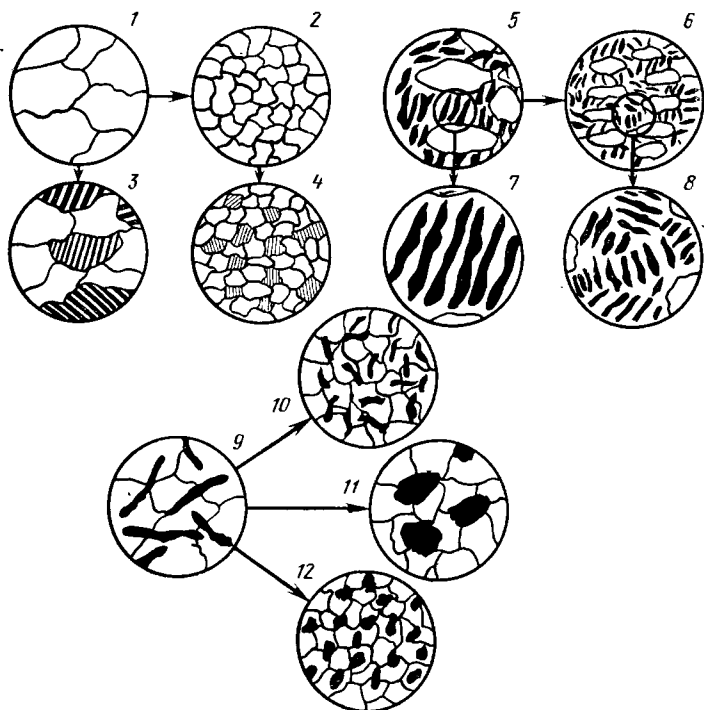


Рис. 1.15. Влияние модификаторов на структурные составляющие сплавов

малопластичных сплавов (за счет измельчения грубых выделений); прочность также повышается, но в меньшей степени; 2) эффект модифицирования усиливается при увеличении скорости охлаждения отливки. Так, в сером чугуна модифицирование позволяет увеличить σ_b от 450 до 550 МПа, а δ от 5 до 13 %; при этом твердость почти не изменяется. В силумине АЛ2 σ_b возрастает от 130 до 180—220 МПа, а пластичность δ от 2 до 10 %. Модифицирование приводит к выравниванию свойств сплава по

сечению отливки и поэтому особенно эффективно для крупногабаритных отливок. Например, в немодифицированном сплаве АЛ2 при увеличении диаметра отливки от 15 до 60 мм δ уменьшается с 5,5 до 1,5 % (в 3,5 раза), а $\sigma_{\text{в}}$ — с 135 до 110 МПа. В модифицированном сплаве это снижение значительно меньше: δ с 15 до 7,5 %, а $\sigma_{\text{в}}$ с 180 до 160 МПа, причем абсолютные значения свойств существенно выше.

Ультразвуковая обработка (а также обработка звуковыми частотами) заключается в воздействии на расплав механическими колебаниями с частотой порядка 10^3 — 10^7 Гц. Возбуждение ультразвуковых волн производится специальными волноводами — магнитострикторами, преобразующими электромагнитные колебания высокой частоты в механические.

Процессы, происходящие при воздействии ультразвука на жидкий или твердожидкий сплав, определяются главным образом возникновением кавитации, приводящей к разрушению первичных кристаллов и разрыву сплошности в расплаве. Вследствие кавитации происходит удаление растворенных газов, так как они выделяются в кавитационных разрежениях, а отдельные дисперсные пузырьки сливаются в более крупные и удаляются через поверхность расплава. Так, в алюминиевых сплавах содержание водорода может быть снижено с 0,4 до 0,05 см³/100 г, т. е. почти на порядок. Одновременно обеспечивается перемешивание расплава, при этом могут диспергироваться и равномерно распределяться в расплаве даже нерастворимые элементы, например, свинец в меди (в виде жидких частиц).

Обработка ультразвуком вызывает гомогенизирующий эффект за счет более полного развития диффузии и перемешивания расплава; исчезают ликвационные неоднородности как внутрикристаллического, так и зонального характера.

Дробление первичных дендритов и равномерное распределение их обломков в объеме расплава создают дополнительные центры кристаллизации и приводят к измельчению зерна. Дробятся и измельчаются также первичные выделения металлов в сплавах или графита в чугунах, изменяется строение и дисперсность эвтектики.

Наиболее эффективным является использование ультразвука в сочетании с модифицированием. Например,

ультразвуковая обработка алюминия, модифицированного добавкой титана (0,25 %), приводит к дополнительному повышению σ_B на 25 % и δ почти вдвое. Активация модификаторов I рода вызвана дополнительным диспергированием частиц, а также улучшением их смачиваемости расплавом. Активация модификаторов II рода объясняется влиянием ультразвуковой обработки на энергию зародышеобразования: модифицирующая добавка более равномерно адсорбируется на зародышах докритического размера и повышает их устойчивость.

Использование вибрации небольшой частоты (~ 50 Гц) не приводит к существенным изменениям структуры сплава, но улучшает питание отливки, разрушает первичные дендриты и несколько измельчает зерно; одновременно уменьшаются ликвационные явления.

Воздействие электрического и магнитного поля в ряде случаев дает такой же эффект, как и обработка ультразвуком: в результате возникновения электродинамических сил происходит перемешивание расплава, дробление первичных дендритов, измельчение зерна и выравнивание неоднородностей химического состава. Практическое применение этих эффектов осуществляется редко из-за недостаточной изученности процесса и технологических сложностей.

Механические свойства отливок определяются всей совокупностью характеристик макро- и микростроения: размером макрозерна и дендритных ячеек сплава, количеством, распределением и дисперсностью избыточных фаз, формой и распределением неметаллических включений и т. д. Как упоминалось выше, большинство этих характеристик структуры (за исключением объемной доли избыточных фаз) хорошо коррелируются с размером дендритных ячеек d . Поэтому в сплаве заданного химического состава влияние параметров микроструктуры на механические свойства можно свести в первом приближении к влиянию только размера дендритной ячейки.

Общая количественная зависимость механических свойств литого сплава от характеристик его структуры выражается уравнением

$$y = b + kd^{-n},$$

где y — механические свойства сплава ($HВ$, σ_T , σ_B , δ); b , k — эмпирические коэффициенты; n — параметр, изменяющийся от 0,5 до 1,0 в зависимости от используемых

в уравнении характеристик структуры (d или D) и рассчитываемых механических свойств (при $n = 0,5$ зависимость представляет собой уравнение Петча—Холла). По данным В. С. Золотаревского [12], хорошая адекватность уравнения при описании механических свойств алюминиевых литейных сплавов сохраняется при $D \leq 0,8 \div 1,0$ мм и в широком интервале значений d . Например, в сплавах Al—Cu уменьшение размера дендритной ячейки с 190 до 30 мкм с соответствующим увеличением дисперсности эвтектики приводит к возрастанию σ_B на 130 МПа (в 1,5—2 раза), а δ — в 5—10 раз. После термической обработки эффект влияния литой структуры сохраняется.

**2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ЛИТЕЙНЫХ СВОЙСТВ**

Литейными свойствами называются такие технологические характеристики сплавов, которые непосредственно влияют на качество отливок. Литейные свойства определяют возможность получения бездефектных отливок заданной конфигурации различными способами литья при регламентируемых механических и эксплуатационных свойствах, а также чистоте поверхности.

Все литейные свойства оцениваются технологическими пробами, т. е. отливками стандартизованных конфигураций и размеров, полученных в определенных технологических условиях литья (регламентируется температура формы, температура заливки, скорость охлаждения и т. д.). Практика показывает, что количественные оценки литейного свойства при использовании разных технологических проб не совпадают; для сплавов разных систем наблюдаются даже качественные несовпадения. Таким образом, количественная оценка литейного свойства всецело зависит от выбора технологической пробы; по существу это результат взаимодействия трех комплексных факторов: 1) свойств самого сплава; 2) свойств и конструкции формы; 3) технологических условий литья. Очевидно, что по этой причине литейные свойства сплава, наблюдаемые при получении *реальной отливки*, могут существенно отличаться от свойств, полученных на *технологической пробе*. (Сказанное целиком относится также к механическим свойствам сплава.)

Литейное свойство нельзя однозначно определить какой-либо одной физической или физико-химической характеристикой сплава, так как между ними существует сложная взаимосвязь. Исследование взаимосвязи литейных свойств сплавов с их химическим составом и физико-химическими характеристиками обычно базируется на диаграммах состояния. Это направление представляет

особый интерес, так как тип диаграммы состояния, конфигурация фазовых областей и положение особых точек по существу зависят именно от соотношения строения и фундаментальных физико-химических свойств компонентов. Поэтому *изучение зависимости «состав (положение сплава на диаграмме состояния) — литейное свойство» имеет глубокий физический смысл.*

К основным литейным свойствам сплавов относят жидкотекучесть, усадку (объемную и линейную), склонность к образованию пористости и раковин, склонность к образованию литейных напряжений и холодных трещин, трещиноустойчивость, ликвационные характеристики газопоглощение и образование неметаллических включений, пленообразование, склонность к образованию грубозернистой и столбчатой структуры. Систематическое исследование зависимости «состав—литейное свойство» было начато в 30—40-х годах советской школой литейщиков-металловедов под руководством А. А. Бочвара. Как отмечает Г. Ф. Баландин [1], результаты этих исследований оказали революционное влияние на развитие металлостроения и технологии литейных сплавов, а главное — на мировоззрение металлостроителей и литейщиков. *Технологичность литейных сплавов стала определяться как совокупность характеристик, отражающих склонность сплава к образованию тех или иных дефектов, однородности состава и определенного кристаллического строения отливки.* В послевоенный период эти работы были продолжены учениками А. А. Бочвара — И. И. Новиковым, А. М. Корольковым и др., а также Б. Б. Гуляевым с сотрудниками.

2.2. НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ЛИКВАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Ликвацией называется неоднородность химического состава сплава, возникающая в результате отклонения условий кристаллизации сплава от равновесных. Ликвацией обычно называют также сам процесс формирования неравновесных неоднородностей химического состава, включая образование неравновесных выделений фаз.

Как известно из курса материаловедения, при затвердевании в сплавах устанавливается различная концентрация компонентов в твердой (C_T) и жидкой ($C_{Ж}$) фазах,

что определяется положением коноды mn в двухфазной области диаграммы состояния (рис. 2.1). С понижением температуры концентрации C_T и $C_{Ж}$ изменяются (по солидусу и ликвидусу) путем диффузионных процессов взаимодействия между фазами и в самих фазах. При промышленных скоростях затвердевания отливок диффузия

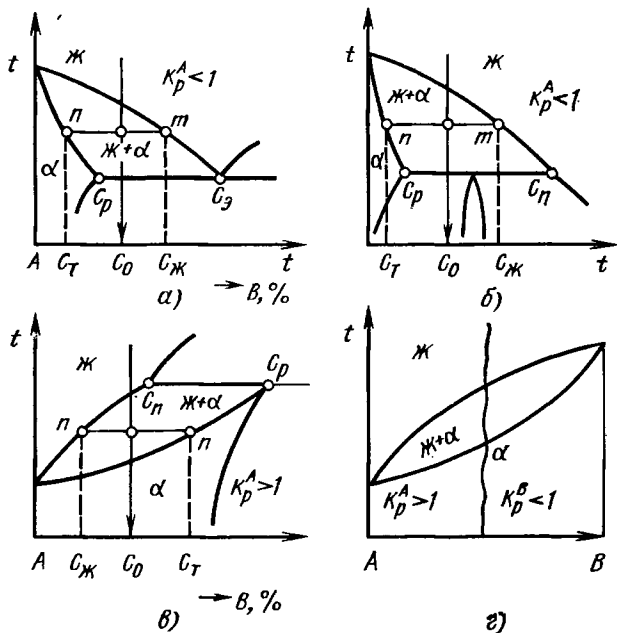


Рис. 2.1. К определению коэффициента распределения компонентов $A (K_p^A)$ и $B (K_p^B)$ в системах различного типа:

a — эвтектической; $б$ — с инконгруэнтно-плавящимся металлом; $в$ — перитектической; $г$ — с неограниченными твердыми растворами

не успевает произойти в полной мере, и поэтому не достигается состояние фазового равновесия в сплаве. Такая кристаллизация называется неравновесной; она является физико-химической основой процесса ликвации. Все виды ликвации определяются в конечном счете тем, насколько возникшее различие концентраций $\Delta C = C_{Ж} - C_T$ сохранится в твердом состоянии и как будут распределены области неоднородности химического состава по объему сплава. Жидкая фаза, обогащенная ликвирующими компонентами, называется ликватом. Конфигурация обла-

стей ликвационной неоднородности зависит от распределения ликвата в отливке.

Различие концентраций компонентов в твердой и жидкой фазах оценивается *коэффициентом распределения*: $K_p = C_T/C_{ж}$. Для эвтектических систем $K_p < 1$, для систем с перитектикой или неограниченными твердыми растворами следует рассматривать отдельно участки диаграммы у компонентов A и B (см. рис. 2.1). Приняв с некоторым приближением ликвидус и солидус прямолинейными, можно записать $K_p = C_p/C_s$ или $K_p = C_p/C_{п}$, где C_p — концентрация сплава, соответствующая точке предельной растворимости в твердом состоянии, а C_s и $C_{п}$ — концентрации сплавов, соответствующие эвтектической и перитектической точкам. Ниже будет показано, что K_p является характеристикой сплава, определяющей его ликвационные свойства.

Классификация видов ликвации производится в зависимости от причин возникновения, размеров и характера распределения ликвационных неоднородностей. *Внутрикристаллическая (дендритная) ликвация* — это неоднородность химического состава в микрообъемах сплава в пределах микрзерна, выросшего из одного центра. Необходимо различать ликвацию элементов, понижающих ($K_p < 1$) и повышающих ($K_p > 1$) температуру плавления сплава. *Зональная ликвация* — это неоднородность химического состава в макрообъемах с градиентом концентраций в отливке в целом или в отдельных ее частях. *Ликвация по плотности (гравитационная ликвация)* — это расслоение фаз сплава в жидком или жидкотвердом состоянии под влиянием сил тяготения.

Количественно ликвация характеризуется *степенью ликвации*, которая может подсчитываться различными способами. Если необходимо оценить зональную ликвацию в определенном локальном микро- или макрообъеме отливки, то используют отношение $\Delta C_{л} = C_{лок}/C_0$, которое подсчитывается для каждого ликвирующего элемента отдельно ($C_{лок}$ — концентрация элемента в точке, а C_0 — средняя концентрация того же элемента в сплаве). При оценке внутрикристаллической ликвации удобнее использовать относительную разность конечной C_K и начальной C_H концентрации каждого компонента в пределах микрзерна: $\Delta C_{л} = (C_K - C_H)/C_0$. В сплавах эвтектического типа C_K и C_H можно заменить соответственно на C_{max} и C_{min} , причем если в структуре сплава появи-

лась эвтектика, то $C_{\max} = C_9$ (при общей оценке ликвации) или $C_{\max} = C_p$ (при оценке ликвации по зерну твердого раствора). Такая оценка, связанная с диаграммой состояния, может служить также *характеристикой ликвационных свойств сплава*. Различные способы подсчета $\Delta C_{\text{л}}$ дают отличающиеся численные значения, но общие закономерности процесса выявляются одинаково.

Ликвацию в настоящее время изучают главным образом методами микрорентгеноспектрального анализа, который позволяет определить концентрацию компонентов в локальных объемах порядка $0,1 \text{ мкм}^3$.

Неравновесная кристаллизация сплавов может быть проанализирована по диаграмме состояния. В период затвердевания сплавов протекают три диффузионных процесса: 1) разделительная диффузия — перераспределение компонентов на фронте раздела фаз, вследствие чего устанавливается равновесная концентрация компонентов в твердой и жидкой фазах $C_{\text{т}}$ и $C_{\text{ж}}$; 2) диффузия в жидкой фазе, которая выравнивает различие концентраций компонентов между обогащенным слоем, прилегающим к поверхности растущего кристалла, и более удаленными слоями; 3) диффузия в твердой фазе, выравнивающая градиент концентрации внутри кристаллов твердой фазы. Степень развития ликвации зависит от полноты прохождения указанных трех процессов. В промышленных условиях затвердевания отливок разделительная диффузия протекает почти беспрепятственно; диффузия в твердой фазе, напротив, сильно тормозится, и для приближенных оценок можно принять коэффициент диффузии $D_{\text{т}} \approx 0$; диффузия в жидкой фазе тормозится незначительно.

Рассмотрим неравновесную кристаллизацию твердого раствора концентрации C_0 в условиях ограничения диффузии в твердой фазе и полного выравнивания состава в жидкой фазе. При температуре t_1 начинается кристаллизация сплава концентрации C_0 (рис. 2.2, а) и выделяется некоторое количество Δm_1 кристаллов состава $C_1 = C_{\text{н}}$. С понижением температуры на Δt при t_2 выделяются (равновесные!) кристаллы концентрации C_2 в количестве Δm_2 , а ранее образовавшиеся кристаллы Δm_1 остаются без изменения. Таким образом, средний состав твердой фазы при t_2 будет обозначаться точкой $C_2^{\text{т}}$. С понижением температуры до $t_3, t_4, t_5 \dots$ процесс протекает так же как описано выше; в результате *средний* состав твердой фазы $C_3^{\text{т}}, C_4^{\text{т}}, C_5^{\text{т}} \dots$ отличается от *равновесного*

($C_3, C_4, C_5 \dots$) меньшим содержанием компонента B . Соединив точки C_1^T, \dots, C_5^T , получаем линию изменения среднего состава твердой фазы в неравновесных условиях кристаллизации (штриховая линия на рис. 2.2, а). Положение этой линии определяется степенью подавления диффузии в твердой фазе: от некоторого крайнего положения при $D_T = 0$ до совпадения с линией солидуса при полном прохождении диффузии в твердой фазе.

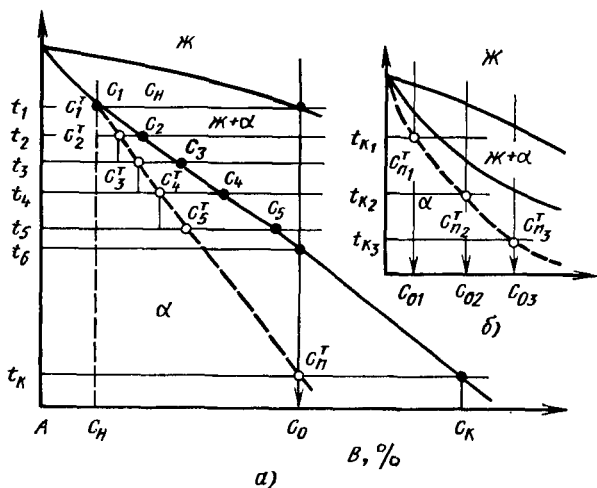


Рис. 2.2. Неравновесная кристаллизация сплавов — однородных твердых растворов:

а — изменение среднего состава твердого раствора; б — построение неравновесного солидуса

Затвердевание сплава заканчивается в момент равенства среднего состава твердой фазы и C_0 . Графически это означает пересечение линии среднего состава с ординатой сплава концентрации C_0 — точка C_n^T на рис. 2.2, а. Температура t_k , соответствующая точке C_n^T , является истинной температурой окончания кристаллизации сплава концентрации C_0 в неравновесных условиях и называется температурой неравновесного солидуса. При этом состав «последней порции» твердой фазы определится точкой C_K на линии солидуса. В целом состав твердой фазы будет изменяться от C_H в центральных участках до C_K в периферийных участках. Причем $C_H < C_0 < C_K$, но $C_{ср}^T = C_0$. Смещение температуры от t_s к t_k зависит от вида диаграммы

состояния сплавов и условий затвердевания. В большинстве промышленных сплавов смещение температуры составляет $10\text{--}20^\circ\text{C}$, а в некоторых широкоинтервальных сплавах достигает $50\text{--}100^\circ\text{C}$. Эти факты следует учитывать при использовании температуры солидуса сплава для различных расчетов формирования отливки. Точки C_n^T при t_k для каждого сплава системы можно нанести на диаграмму состояния. Они образуют *неравновесный солидус системы* (штриховая линия на рис. 2.2, б).

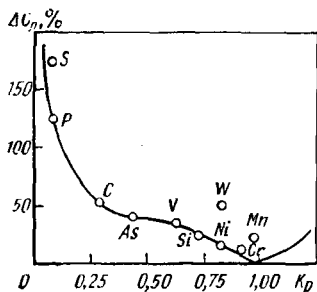


Рис. 2.3. Зависимость степени дендритной ликвации $\Delta C_{л}$ от коэффициента распределения элементов K_p в стали (по данным Б. Б. Гуляева)

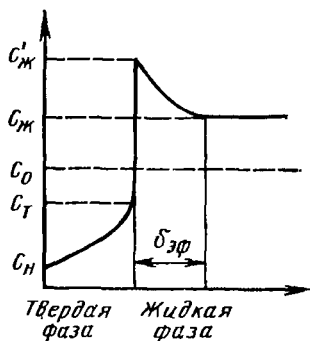


Рис. 2.4. Распределение концентрации компонента в твердой (C_T) и жидкой ($C_{ж}$) фазе при кристаллизации сплава в условиях торможения диффузии в твердой и жидкой фазах ($\delta_{эф}$ — концентрационное уплотнение)

Коэффициент распределения является одним из важнейших факторов, определяющих развитие ликвации. Степень ликвации зависит от того, насколько значение K_p отличается от единицы. Так, в узкоинтервальных сплавах при $K_p \approx 1$ $C_T \approx C_{ж}$ и $C_T \approx C_0$. Следовательно, ликвация развита очень слабо, а твердый раствор сравнительно однороден по химическому составу. В широкоинтервальных сплавах с увеличением разности концентраций $C_{ж}$ и C_T коэффициент K_p значительно отличается от единицы, а степень ликвации возрастает. Эти данные хорошо подтверждаются экспериментально на различных сплавах (рис. 2.3). Характер распределения ликвирующего компонента по дендритной ячейке твердого раствора зависит от того, больше или меньше единицы значение K_p . При $K_p < 1$ (эвтектические сплавы) $C_n < C_k$, следовательно,

ликвирующий компонент обогащает периферию дендритной ячейки; при $K_p > 1$ (перитектические сплавы) $C_n > C_k$ и ликвирующий компонент обогащает центр дендритной ячейки.

Диффузионные процессы оказывают сильное влияние на ликвацию. При очень медленном охлаждении отливки и полном развитии диффузии в твердой и жидкой фазе ликвация отсутствует. В промышленных условиях охлаждения диффузия в твердой фазе протекает только частично, и практически всегда возникают ликвационные явления. Диффузия в жидкой фазе также тормозится, но в меньшей степени. В результате вблизи фронта кристаллизации образуется слой, обогащенный ликвирующими компонентами (рис. 2.4). Он называется *концентрационным уплотнением* и имеет размеры порядка 10^{-2} — 10^{-4} см. Ветви дендрита в течение некоторого времени растут как бы в расплаве постоянной концентрации, что существенно влияет на распределение компонентов по микро- и макрозерну. Увеличение скорости охлаждения вызывает торможение диффузии в твердой фазе и обычно увеличивает степень ликвации; градиент концентрации ликвирующего компонента по зерну твердого раствора становится круче. Но очень высокие скорости охлаждения уменьшают степень ликвации в связи с сильным торможением всех диффузионных процессов, включая разделительную диффузию в жидкой фазе. Длительная выдержка ускоренно затвердевшей отливки при повышенной температуре (гомогенизация) обеспечивает выравнивание ликвационных микронеоднородностей в результате развития диффузии в твердой фазе. Но макронеоднородности (зональная ликвация) при этом сохраняются.

Таким образом, степень ликвации (как дендритной, так и зональной) и характер распределения компонентов в микро- и макрообъемах отливки зависят от совместного влияния факторов трех основных групп: 1) свойств сплава; 2) условий формирования отливки; 3) условий охлаждения затвердевшей отливки в форме или последующей термической обработки. Вторая группа факторов обычно анализируется в курсе теории формирования отливки, поэтому основное внимание уделим свойствам самих сплавов, причем будем рассматривать их в связи с диаграммами состояния.

Внутрикристаллическая (дендритная) ликвация в сплавах эвтектического типа приводит к существенным изме-

нениям в структуре и свойствах. Опуская построения, аналогичные приведенным на рис. 2.2, изобразим штриховой линией неравновесный солидус $t_A - a'$ на эвтектической диаграмме (рис. 2.5). Вследствие ликвации эвтектическая температура t_3 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 об-

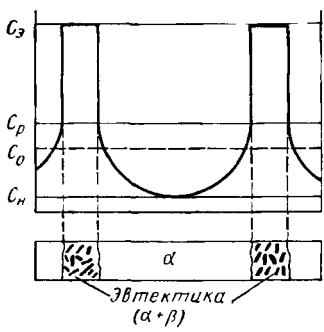
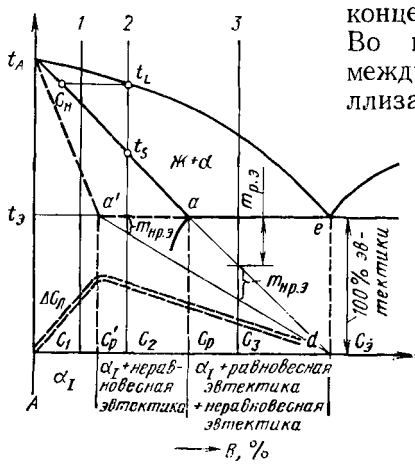


Рис. 2.5. Неравновесная кристаллизация сплавов в эвтектической системе:

двойная штриховая линия — изменение степени внутрикристаллической ликвации; $\Delta C_{л}$, $m_{нр.э}$ и $m_{р.э}$ — относительное количество равновесной и неравновесной эвтектики в структуре сплавов

Рис. 2.6. Схема распределения ликвирующего компонента в структурных составляющих сплава

разованием *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) (см. рис. 2.5) приведено на рис. 2.6. В твердом растворе ликвирующим компонентом обогащена периферия

зерна; скачок концентрации соответствует включениям эвтектики, где концентрация компонента B условно показана постоянной и равной C_0 (в действительности она различна в фазах, образующих эвтектику).

Анализ неравновесной кристаллизации различных сплавов в эвтектической системе [22] показывает, что наибольшая степень ликвации соответствует сплаву состава точки a' с максимальным неравновесным температурным интервалом кристаллизации (см. рис. 2.5). При соответствующей точке a' концентрации C'_p появляются первые неравновесные выделения эвтектики. *Наиболее склонны к ликвации широкоинтервальные сплавы.* Так, в сплавах Al — Cu ($C_p = 5,65\%$ Cu) выделения эвтектики $\alpha + \text{CuAl}_2$ и максимум дендритной ликвации фиксируются уже при 2,5—3,5% Cu. С удалением от точки C'_p (см. рис. 2.5) 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 увеличивается различие концентрации $C_H - C_K$ 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. 2.7 показано изменение микроструктуры сплавов, иллюстрирующее влияние ликвации и гомогенизации. Гомогенизирующий отжиг значительно улучшает пластичность сплавов.

Зональная ликвация — 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 в *результате 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.

Обычно выделяют три основных механизма перемещения ликвата: 1) смещения ликвата фронтом растущих кристаллов к осевой части отливки; 2) конвективное

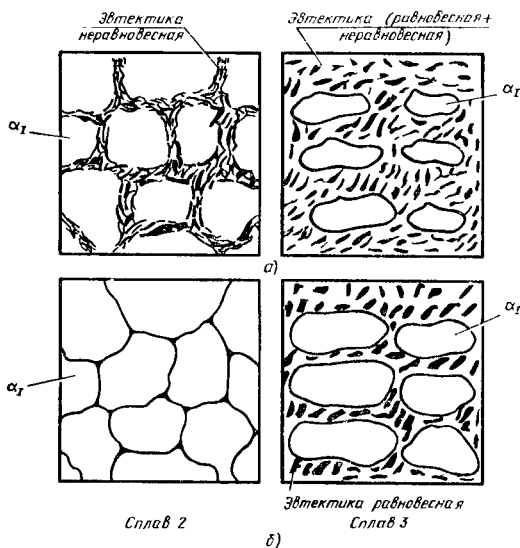


Рис. 2.7. Микроструктура сплавов 2 и 3 (см. рис. 2.5) в литом (а) и гомогенизированном (б) состояниях (растворение неравновесной эвтектики)

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. 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 незначительна или отсутствует (вследствие быстрого охлаждения); за поверхностным слоем располагается протяженная зона

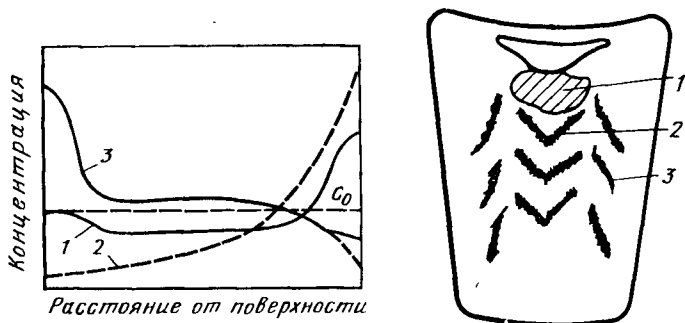


Рис. 2.8. Изменение концентрации компонента по сечению отливки при прямой (1, 2) и обратной (3) зональной ликвации в условиях частичной конвекции (1) и интенсивного механического перемешивания (2) расплава

Рис. 2.9. Схема расположения ликвационных дефектов в отливке:

1 — ликвационное пятно; 2 — осевая V-образная ликвация; 3 — внеосевая Δ -образная ликвация

«отрицательной» ликвации со средней концентрацией ликвирующего компонента немного ниже C_0 ; в осевой части имеется зона резко повышенной концентрации ликвирующего компонента (рис. 2.8). 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, а рядом с осевой зоной — дефекты, называемые Δ -образной внеосевой ликвацией или «усами» (рис. 2.9). Единого мнения о механизме возникновения этих дефектов 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.

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 и 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. 2.10); в сталях и чугунах обратная ликвация выражена слабо. Обогащение поверхностной зоны отливки происходит вследствие

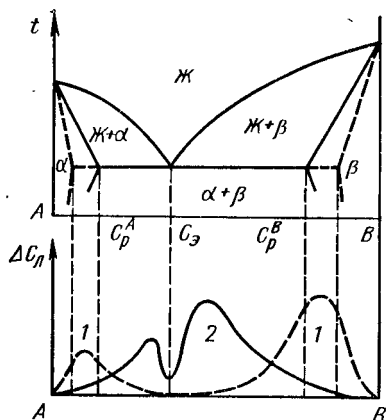


Рис. 2.10. Склонность сплавов эвтектической системы к зональной обратной (1) и гравитационной (2) ликвации

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. 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. 2.8. 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, или гравитационная ликвация, 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 (расплаивающихся) жидких фаз — чистых компонентов или их жидких растворов разной плотности (например, в свинцовой бронзе происходит расслоение меди и свинца).

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 (см. рис. 2.10) к гравитационной ликвации более склонны заэвтектические сплавы, так как $(C_3 - C_p^B) > (C_p^A - C_3)$.

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 (см. рис. 2.10). 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.

2.3. ЖИДКОТЕКУЧЕСТЬ СПЛАВОВ

Жидкотекучестью ($I_{жк}$) называется способность сплава течь и заполнять стандартную литейную форму — пробу. В производственных и лабораторных условиях

используется несколько различных проб в виде отливок: спирального прутка трапецеидального сечения (проба Керри) в разовые формы, прутка (проба Руфа) или трехпрутковой пробы в разовые или постоянные формы, U-образного образца в кокиль (проба Нехендзи) и др. Чаще всего жидкотекучесть определяется в соответствии с ГОСТ 16438—70 по спиральной пробе, отливаемой в песчаные сухие и сырые формы или кокиль. Измерительный канал представляет собой спиральный пруток

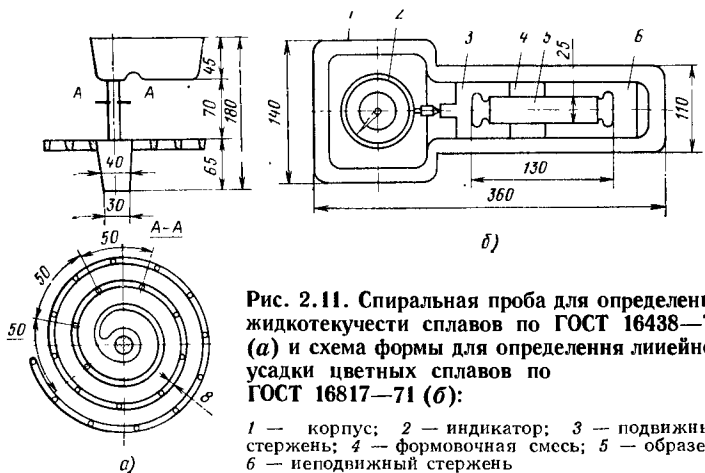


Рис. 2.11. Спиральная проба для определения жидкотекучести сплавов по ГОСТ 16438—70 (а) и схема формы для определения линейной усадки цветных сплавов по ГОСТ 16817—71 (б):

1 — корпус; 2 — индикатор; 3 — подвижный стержень; 4 — формовочная смесь; 5 — образец; 6 — неподвижный стержень

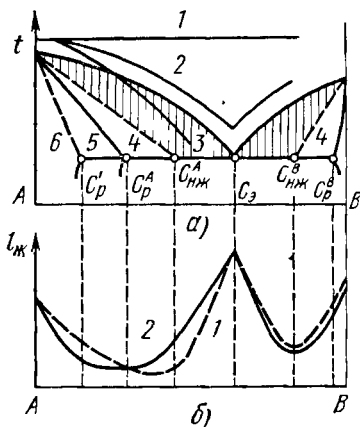
треугольного сечения со скругленными вершинами (рис. 2.11, а). Жидкотекучесть оценивается длиной в сантиметрах части измерительного канала (прутка), залитого сплавом.

Для обеспечения идентичных условий заполнения проб при сравнении жидкотекучести различных сплавов Ю. А. Нехендзи предложил различать три вида жидкотекучести: практическую, истинную и условно-истинную. *Практическая жидкотекучесть* определяется в условиях постоянной температуры заливки (и, следовательно, неодинакового перегрева) для всех сплавов данной группы (рис. 2.12). Это очень удобно для оценки влияния на жидкотекучесть изменений химического состава сплава (например, содержания углерода в стали) в цеховых условиях, когда в плавильном агрегате поддерживается постоянная температура. *Истинная жидкотекучесть* определяется в условиях одинакового перегрева над тем-

температурой линии нулевой жидкотекучести для всех сопоставляемых сплавов. Однако в большинстве случаев положение этой линии неизвестно, и воспользоваться данным методом невозможно. В связи с этим наибольшее распространение получили измерения жидкотекучести в условиях одинакового перегрева сплавов относительно температур ликвидуса. Жидкотекучесть, измеренная в таких условиях, называется *условно-истинной жидкотекучестью*.

Рис. 2.12. К определению жидкотекучести сплавов:

a — температуры нагрева сплавов перед заливкой при определении практической (1), условно-истинной (2) и истинной (3) жидкотекучести (заштрихован эффективный интервал кристаллизации $\Delta t_{кр}^{эф}$); *б* — фактическое изменение жидкотекучести $l_{ж}$ при известном положении ЛНЖ (1) и прогнозирования изменения $l_{ж}$ по концентрации в точках C_p и C'_p (2)



Механизм остановки потока жидкого металла в процессе затвердевания в пробе или в форме зависит от характера кристаллизации (объемная или последовательная), компактности или разветвленности первичных кристаллов и кинетики нарастания твердой фазы (корки) в каналах формы. Обычно различают три основных механизма.

1. **Перемерзание** — образование сужения между растущими от стенок корками твердой фазы и последующее смыкание их на участке вне головной части потока (рис. 2.13, *a*). Это характерно для узкоинтервальных сплавов с малой теплопроводностью, затвердевающих в форме с высокой теплоаккумулирующей способностью (например, при литье титановых сплавов в графитовые формы). Остановка потока происходит при образовании 40—60 % твердой фазы (по объему).

2. **Образование пробки** — смыкание корок в головной части потока или затвердевание носика потока (рис. 2.13, *б*). Этот механизм реализуется во многих сплавах с повышенной температурой плавления,

и небольшим интервалом кристаллизации, а так же в большинстве эвтектических сплавов. Количество твердой фазы к моменту остановки потока достигает 60—80 %.

3. Объемная остановка — прекращение течения металла в твердожидком состоянии вследствие образования в головной части потока большого количества дендритов и их обломков, в результате чего резко возрастает вязкость расплава (рис. 2.13, в). Этот механизм характерен для широкоинтервальных сплавов с высокой теплопро-

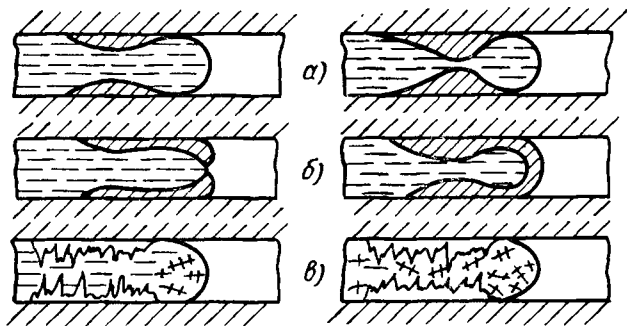


Рис. 2.13. Механизм остановки потока расплава в канале литейной формы:

а — перемерзание; б — образование пробки; в — объемная остановка

водностью, затвердевающих в форме с малой теплоаккумулирующей способностью, в результате чего создаются условия для образования разветвленных дендритов. Остановка потока происходит при образовании 20—35 % твердой фазы.

Взаимосвязь жидкотекучести сплавов с параметрами диаграммы состояния определяется главным образом температурным интервалом кристаллизации $\Delta t_{кр}$ и положением линии нулевой жидкотекучести (ЛНЖ). Как отмечалось выше, эта линия является геометрическим местом точек — температур нулевой жидкотекучести $t_{н.ж}$. Она располагается между ликвидусом и солидусом (см. рис. 2.12). Положение ЛНЖ колеблется в зависимости от характера первичной кристаллизации сплавов: при последовательной кристаллизации остановка расплава в канале формы происходит при образовании 60—80 % твердой фазы, при объемной кристаллизации (в виде разветвленных дендритов) для остановки расплава до-

статочно образования 20—30 % твердой фазы. Соответственно в первом случае ЛНЖ располагается ближе к линии солидуса, а во втором — вблизи от линии ликвидуса. Исследования показали, что на жидкотекучесть влияет не весь температурный интервал кристаллизации, а главным образом часть его, расположенная между линией ликвидуса и ЛНЖ, называемая *эффективным интервалом кристаллизации* $\Delta t_{кр}^{эф} = t_L - t_{н.ж}$. В связи с этим особый интерес приобретают точки $C_{н.ж}^A$ и $C_{н.ж}^B$, образуемые пересечением ЛНЖ с эвтектической горизонталью, так как этим точкам соответствует максимум $\Delta t_{кр}^{эф}$ (см. рис. 2.12).

При определении условно-истинной жидкотекучести сплавов эвтектической системы минимум $l_{ж}$ может наблюдаться вблизи точки $C_{н.ж}$ (заэвтектические сплавы на рис. 2.12), т. е. соответствовать максимальному $\Delta t_{кр}^{эф}$. Это объясняется тем, что широкоинтервальные сплавы в большей степени склонны к объемной кристаллизации и образованию разветвленных дендритов, затрудняющих течение расплава. При смещении концентрации сплава к чистому компоненту уменьшается $\Delta t_{кр}^{эф}$, возрастает склонность к последовательной кристаллизации и $l_{ж}$ увеличивается. При смещении концентрации сплава к точке C_e жидкотекучесть резко возрастает вследствие кристаллизации значительного количества эвтектики на завершающей стадии затвердевания сплава. *Максимальная жидкотекучесть наблюдается у эвтектических сплавов*, что обеспечивается последовательным затвердеванием, а также некоторым уменьшением вязкости расплава.

Роль $\Delta t_{кр}^{эф}$ неоднозначна. При сопоставлении сплавов на различной основе, существенно отличающихся теплофизическими свойствами и другими характеристиками, в ряде случаев отмечается, что чем больше $\Delta t_{кр}^{эф}$, тем выше жидкотекучесть, так как сплав более длительно находится в жидкоподвижном состоянии.

Экспериментальное построение ЛНЖ является трудоемким процессом, более сложным, чем прямое определение зависимости «состав — жидкотекучесть». В связи с этим на практике прогнозирование литейных свойств (в том числе и жидкотекучести) проводится по равновесной диаграмме состояния без нанесенных технологических

линий. При этом ориентировочно оценивается положение неравновесного солидуса и точки C'_p . С учетом этих обстоятельств можно выделить три типа зависимостей: 1) при малой растворимости ($C_p < 0,1-0,5\%$, правая часть рис. 2.12) минимум $l_{ж}$ не совпадает с точкой C_p^B , а смещен к эвтектической точке на расстояние от $1/4$ до $1/2$ длины отрезка $C_p^B - C_3$; 2) при средней растворимости ($C_p \approx 1-5\%$) минимум $l_{ж}$ находится вблизи точки C_p^A ; 3) при большой растворимости ($C_p > 5-10\%$, левая часть рис. 2.12) неравновесный солидус заметно сдвинут в сторону ординаты чистого компонента (в этих условиях смещается также линия нулевой жидкотекучести). Минимальное значение $l_{ж}$ наблюдается в сплавах с концентрацией, меньшей C_p^A . Минимум является очень пологим, фактически между точками C'_p и C_p^A (или $C_{н.ж}^A$) существует целая область минимальных значений $l_{ж}$.

Таким образом, в большинстве литейных сплавов минимум жидкотекучести можно связывать с положением точек C_p и C'_p .

Система	Al—Fe	Sn—Zn	Al—Si	Pb—Sb
$C_p, \%$	0,05	0,4	1,6	3,5
$C_3, \%$	1,8	9,0	11,7	11,1
$l'_{ж}, \%$	0,5	3—4	2—4	3,0
Система	Al—Cu	Mg—Al	Al—Mg	Pb—Sn
$C_p, \%$	5,6	12,7	17,4	19,0
$C_3, \%$	33,0	32,3	35,0	62,0
$l'_{ж}, \%$	3—5	3,0	5,0	20,0

Примечание. $l'_{ж}$ — концентрация второго компонента в сплаве с минимальной жидкотекучестью.

Форма кривых «состав — жидкотекучесть» зависит также от ряда технологических факторов и методики определения $l_{ж}$. При заливке спиральной пробы в подогретый кокиль четко выявляется минимум $l_{ж}$ вблизи точки C'_p (рис. 2.14) и пологий максимум вблизи точки C_3 . При заливке той же пробы в сырую песчаную форму (с меньшей, чем в предыдущем случае, теплоаккумулирующей способностью) жидкотекучесть резко снижается при введении небольших добавок магния, а затем почти не изменяется, так как практически не зависит от $\Delta t_{кр}$ и определяется главным образом энтальпией сплава в интервале температур $t_{пер} - t_L$. При эвтектической кон-

Рис. 2.14. Зависимость формы кривых «состав — жидкотекучесть» от методики их построения для сплавов Al—Mg:

1 — заливка пробы в песчаную форму (по данным В. П. Иванова); 2 — заливка пробы в подогретый кокиль (по данным А. М. Королькова)

центрации отмечается острый максимум $l_{ж}$.

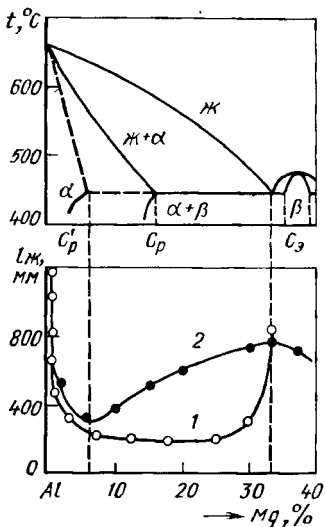
В тройных и многокомпонентных сплавах сохраняются общие закономерности: минимумы на кривых жидкотекучести соответствуют сплавам, затвердевающим в широком интервале температур, а максимумы — эвтектическим сплавам.

Расчет жидкотекучести (по А. А. Рыжикову) хорошо иллюстрирует роль и характер влияния основных факторов.

По определению, жидкотекучесть измеряется длиной прутка l (с периметром сечения p) сплава, затвердевшего в канале пробы. Для этого случая уравнение теплового баланса запишется в виде $Q_{пер} + Q_{крист} = Q_{отвед}$, где $Q_{пер} = V\gamma c (t_{зал} - t_{н.ж})$ — теплота, выделяющаяся при снятии перегрева жидкого металла $\Delta t_{пер}$, т. е. при охлаждении от $t_{зал}$ до температуры нулевой жидкотекучести $t_{н.ж}$ (V — объем прутка пробы, γ — плотность сплава, c — теплоемкость сплава); $Q_{крист} = V\gamma/L$ — теплота, выделяющаяся при кристаллизации сплава (L — удельная теплота кристаллизации); $Q_{отвед} = l\rho\alpha (t_m^{cp} - t_f^{cp})$ — теплота, отведенная в форму (α — средний коэффициент теплоотдачи с поверхности расплава, t_m^{cp} и t_f^{cp} — средние температуры жидкого металла и формы). Подставив соответствующие значения Q в уравнение теплового баланса и решив его относительно $l = l_{ж}$, получим

$$l = (V/p) (\gamma/\alpha) [c(t_{зал} - t_{н.ж}) + L] / (t_m^{cp} - t_f^{cp}).$$

Из уравнения следует, что на жидкотекучесть влияет несколько групп факторов (помимо рассмотренных в предыдущем параграфе).



Физические свойства сплава. Сплавы с большей теплоемкостью лучше заполняют форму. Если первичные кристаллы имеют высокое значение L , то $l_{ж}$ заметно увеличивается. Характерным примером являются сплавы Al — Si: в заэвтектических сплавах $l_{ж}$ не убывает, а возрастает вследствие выделения первичных кристаллов кремния, компактных по форме и с высокой теплотой кристаллизации.

Увеличению $l_{ж}$ способствует также снижение вязкости, хотя между этими величинами и не существует прямо пропорциональной зависимости.

Теплофизические свойства формы. Они определяют коэффициент теплоотдачи с поверхности расплава, который можно рассчитывать по формуле, предложенной А. И. Вейником: $\alpha = b_{\phi} / (\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{\tau})$, где $b_{\phi} = \sqrt{\lambda_{\phi} c_{\phi} \gamma_{\phi}}$ — коэффициент теплоаккумулирующей способности формы (λ_{ϕ} , c_{ϕ} и γ_{ϕ} — соответственно теплопроводность, теплоемкость и плотность формы). Очевидно, с увеличением b_{ϕ} и возрастанием α заполнение формы и $l_{ж}$ ухудшаются.

Конфигурация пробы. Объем пробы, приходящийся на единицу длины периметра (V/p), оказывает влияние на $l_{ж}$. Поэтому сопоставимы значения $l_{ж}$, полученные только на одинаковых пробах (с равными V/p и b_{ϕ}). В противном случае значения $l_{ж}$ одного и того же сплава могут существенно различаться (см. рис. 2.14, кривые 1 и 2).

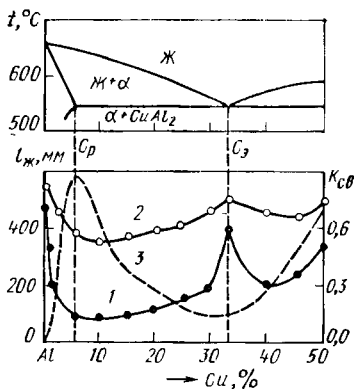
Технологические условия литья. Перегрев металла над температурой нулевой жидкотекучести ($t_{зал} - t_{н.ж}$) и подогрев формы $t_{\phi}^{ср}$ являются очень действенными факторами для увеличения жидкотекучести. Существует полуэмпирическая зависимость $l_{ж} = A \sqrt{\Delta t_{пер} + B}$, где A и B — постоянные для данной пробы и группы сплавов. На практике возможность использования перегрева ограничена, так как при большом $\Delta t_{пер}$ возрастают газопоглощение и склонность сплава к образованию грубозернистой структуры, изменяются усадочные характеристики, увеличиваются пористость и объем усадочной раковины.

Заполняемость является более общим понятием, чем жидкотекучесть. Заполняемость обычно связывается с конструкцией и теплофизическими свойствами формы, размером и расположением отдельных ее элементов, со способом подвода металла и технологическими условиями литья. Жидкотекучесть рассматривают как один из фак-

торов, влияющих на заполняемость и определяющих роль свойств самого сплава.

Сопоставление жидкотекучести и заполняемости протяженных полостей литейных форм (рис. 2.15), выполненное В. В. Чистяковым, показало, что положение сплава на диаграмме состояния влияет на заполняемость в меньшей степени, чем на жидкотекучесть. Это объясняется особым характером заполнения двумерных протяженных полостей путем образования проточных зон.

Рис. 2.15. Зависимость жидкотекучести (1), заполняемости протяженных полостей отливок (2) и литейной свариваемости потоков $K_{св}$ (3) от химического состава и ширины $\Delta t_{кр}$ сплавов Al—Cu (по данным В. В. Чистякова)



Подобные факты следует учитывать при использовании значений $l_{ж}$ для оценки заполнения реальных литейных форм.

В процессе заполнения сложных по конфигурации форм происходят встречи потоков расплава в жидкотвердом состоянии. Для получения качественной отливки необходимо обеспечить литейную свариваемость потоков. Литейная свариваемость, в свою очередь, зависит от характера кристаллизации сплава и ширины $\Delta t_{кр}$ (см. рис. 2.15). Лучшей свариваемостью обладают широкоинтервальные сплавы с объемной кристаллизацией, которые, имея худшую жидкотекучесть и заполняемость, в то же время мало предрасположены к образованию спаев. Узкоинтервальные сплавы, эвтектики и чистые металлы, кристаллизующиеся последовательно, с узкой зоной твердожидкого состояния, напротив, плохо свариваются и склонны к образованию спаев и неслитин. Это подтверждается практикой: при литье в песчаные формы алюминиевых и медных сплавов спаи практически не образуются, в то же время получение отливок из чистых

металлов без спаев затруднительно. Очень склонны к образованию спаев узкоинтервальные титановые сплавы при литье в графитовые формы.

2.4. УСАДОЧНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Усадкой называется уменьшение объема и линейных размеров отливки в процессе ее формирования, а также охлаждения с температуры заливки до температуры окружающей среды. Усадка является одним из важнейших литейных свойств сплавов.

Виды усадки. Для оценки усадки используют понятия: относительная усадка ϵ и коэффициент усадки в интервале температур $\alpha_{t_1-t_2}$. В зависимости от агрегатного состояния сплава различают усадку в жидком $\epsilon_{ж}$, твердожидком $\epsilon_{т.ж}$ и твердом $\epsilon_{т}$ состояниях. Полная усадка $\epsilon_{полн}$ является суммой этих трех слагаемых. *Основу усадки составляет термическое сжатие, которое увеличивается или уменьшается в результате фазовых превращений и изменения растворимости газов.* У ряда сплавов вблизи от температуры ликвидуса наблюдается увеличение объема, называемое предусадочным расширением.

Для характеристики усадки на различных этапах формирования отливки используют следующие способы ее оценки. *Объемная усадка ϵ_v* — относительное изменение объема сплава — используется для характеристики изменения в жидком или твердожидком состоянии, а также для полного изменения объема $\epsilon_{полн}$. *Линейная усадка ϵ_l* оценивает относительное изменение размеров отливки с момента перехода ее в твердое или твердожидкое состояние с разрозненными включениями жидкой фазы и твердой наружной коркой. По данным Ю. А. Нехендзи, можно принять соотношение $\epsilon_v \approx 3\epsilon_l$. *Литейная усадка $\epsilon_{лит}$* — относительная (в процентах) разность линейных размеров модели и отливки $\epsilon_{лит} = (l_{мод} - l_{отл})/l_{отл}$. Она оценивает полное изменение размеров отливки и поэтому наиболее удобна для использования в технологических расчетах и операциях. Литейная усадка зависит не только от свойств и состояния сплава, но также от конструкции отливки и формы, от технологических условий литья и других факторов. В связи с торможением усадочного процесса формой (для фасонных отливок) необходимо различать *свободную и затрудненную усадку*, которые численно не совпадают.

Общее уменьшение объема сплава в процессе усадки отливки дают три составляющие: наружная усадка, усадочная раковина и пористость. *Наружная усадка* — изменение наружных размеров и объема. Именно этот вид усадки оценивается характеристикой $\epsilon_{\text{лит}}$. *Усадочная раковина* — полость в теле отливки или прибыльной части, образующаяся вследствие некомпенсированной объемной усадки при затвердевании. Различают внутренние раковины, образующиеся обычно в тепловых узлах, и наружную раковину, которая может быть открытой или закрытой (т. е. под коркой металла). Размер усадочной раковины зависит от усадочных свойств сплава, условий формирования отливки и технологических условий литья. *Усадочная пористость* — скопление мелких пустот, возникающих в изолированных микрообъемах отливки, обычно в междоузльных пространствах дендритов, в условиях отсутствия питания жидким расплавом. Различают *рассеянную пористость*, распределенную более или менее равномерно по всему объему отливки, и *зональную пористость*, сосредоточенную в осевых частях, в тепловых узлах и других участках отливки. Формирование пористости при затвердевании отливки идет параллельно с процессом выделения газов, которые заполняют поры и могут создавать в них значительное давление. В связи с этим в реальных условиях пористость в большинстве случаев имеет газосадочный характер. Развитие усадочных дефектов и их распределение в отливке зависят от взаимодействия факторов, отражающих усадочные свойства сплава, а также тепловые и кинетические условия формирования отливки.

Склонность сплава к образованию усадочных дефектов (раковин и пористости) определяется на технологических пробах — небольших отливках, имеющих форму усеченного конуса или шара. Конфигурация и размеры проб ГОСТом не регламентируются.

Линейная усадка цветных металлов и сплавов определяется согласно ГОСТ 16817-71 путем отливки пробы в сухую песчаную или металлическую (полукокильную) форму. Проба представляет собой призматический образец сечением 25×25 мм и длиной 130 мм с выемками с обоих концов. В результате усадки при затвердевании образец перемещает подвижную часть формы (см. рис. 2.11, б), что фиксируется стрелочным индикатором.

Относительную линейную усадку подсчитывают по формуле

$$\epsilon_l = [(l_{\text{нач}} + \Delta l_{\text{пу}} - l_{\text{кон}}) / l_{\text{нач}}] 100\%$$

где $l_{\text{нач}}$ и $l_{\text{кон}}$ — начальное и конечное показание индикатора, а $\Delta l_{\text{пу}}$ — предусадочное расширение.

Линейная усадка большинства сплавов колеблется в пределах 0,7—2,2 % (углеродистой стали 1,2—2,2 %, серого чугуна 0,7—1,3 %, силумина 1—1,2 %, магниевых сплавов 1—1,6 %, бронзы 1—1,5 %).

Образование усадки. Исследованиями А. А. Бочвара установлено, что в сплавах, кристаллизующихся в интервале температур, *линейная усадка проявляется после образования в отливке твердого кристаллического скелета* когда, несмотря на наличие остаточного количества жидкости, в целом отливка ведет себя как твердое тело. В зависимости от формы первичных кристаллов, степени развития и разветвленности дендритов количество твердой фазы, при котором формируется твердый скелет,

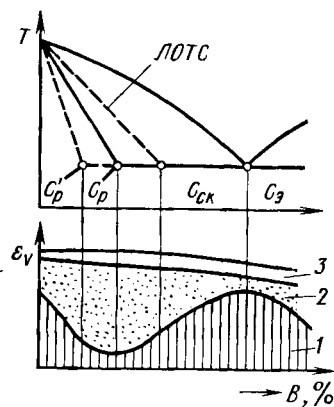


Рис. 2.16. Распределение объемной усадки ϵ_v между усадочной раковинной (1), пористостью (2) и наружной усадкой (3) в сплавах эвтектической системы (по данным А. А. Бочвара)

колеблется в очень широких пределах — от 20 до 80 % от общего объема сплава. Соответственно на диаграмме состояния может быть нанесена *линия образования твердого скелета (ЛОТС)*, которая располагается возле границы выливаемости, несколько ниже ее (рис. 2.16). При достижении температуры образования твердого скелета $t_{\text{СК}}$ сплав с технологической точки зрения переходит в твердое состояние и в нем может оцениваться линейная усадка; при температуре выше $t_{\text{СК}}$ усадочные процессы возможно оценивать только объемной усадкой. Температура $t_{\text{СК}}$ делит температурный интервал кристаллизации $\Delta t_{\text{кр}}$ на две области: эффективный интервал кристаллизации $\Delta t_{\text{кр}}^{\text{эф}} = t_L - t_{\text{СК}}$ и эффективный интервал затвердевания $\Delta t_{\text{затв}}^{\text{эф}} =$

$= t_{\text{ср}} - t_s$ (оба названия условные). Формирование усадочной раковины происходит главным образом в интервале $\Delta t_{\text{кр}}^{\text{эф}}$ (после образования сплошной твердой корки на поверхности отливки), а формирование усадочной пористости — большей частью в интервале $\Delta t_{\text{затв}}^{\text{эф}}$ (при затрудненности питания междусосных пространств дендритов). Таким образом, развитие усадочных дефектов того или иного типа оказывается непосредственно связанным с положением фигуративной точки сплава на диаграмме состояния относительно точек C_p , C'_p и C_s , а также $C_{\text{ср}}$.

Впервые общая схема распределения усадочных пустот между раковиной и порами в зависимости от $\Delta t_{\text{кр}}$ была приведена в работах А. А. Бочвара [2]. Последующие исследования уточнили эту зависимость с учетом положения ЛОТС (или точки $C_{\text{ср}}$) и неравновесного солидуса. *Максимум развития пористости фиксируется при концентрациях вблизи точек C_p или C'_p (см. рис. 2.16).*

Усадочные свойства некоторых сплавов приведены ниже.

Система	Al—Si	Cu—Si	Al—Cu	Mg—Al	Cu—Sn
C_p , %	1,65	5,3	5,65	12,6	13,5
Концентрация второго компонента в сплаве, %:					
с максимальной пористостью	1,5—2,0	4,0—5,0	4,5—5,0	6,0—10,0	—
с максимальным количеством горячих трещин	0,8—1,2	2,0	1,8—3,2	—	2,0

В целом картина аналогична изменению положения минимума жидкотекучести в зависимости от концентрации C_p (см. с. 60). Общий вывод заключается в следующем: *широкоинтервальные сплавы склонны к образованию усадочной пористости, в узкоинтервальных сплавах усадочные изменения объема сосредоточены в усадочной раковине.*

По наблюдениям Б. Б. Гуляева [8], при смещении технологических границ сплава (ЛОТС и расположенной ниже ее границы питания) к ликвидусу зона осевой пористости в отливках сужается, но рассеянная пористость может увеличиваться. При смещении технологических границ к солидусу зона осевой пористости может расширяться, но общий объем всех видов пористости должен уменьшаться.

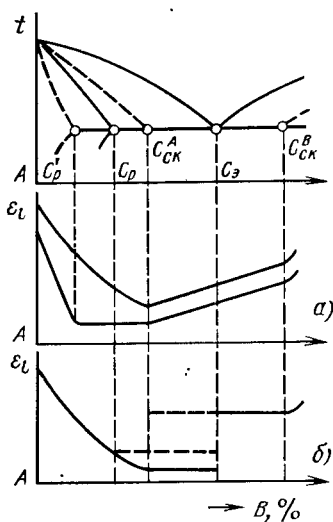


Рис. 2.17. Изменение линейной усадки ϵ_l в сплавах эвтектической системы:

a — при аддитивности усадки в интервале концентраций $C_{СК}^A$ (C_p^A) — $C_{СК}^B$ (C_p^B); b — при разрыве аддитивности вблизи концентраций $C_э$ или $C_{СК}^A$ ($C_{СК}$)

Закономерности изменения линейной усадки в зависимости от положения сплавов на диаграмме состояния иллюстрирует рис. 2.17.

1. В сплавах с существенной растворимостью в твердом состоянии ($C_p > 1-5 \%$) на участке до точки $C_{СК}^A$ ϵ_l изменяется по некоторой ниспадающей кривой, а на участке между точками $C_{СК}^A$ и $C_{СК}^B$ наблюдается закон аддитивности — прямолинейная зависимость (сплавы Al — Mg и др.). Иногда излом кривой происходит в точках C_p или C_p^A , а на участке $C_p - C_{СК}^A$ отмечается площадка (сплавы Al — Si).

2. Если усадочные свойства первичных выделений (α_1 и β_1) сильно отличаются, то происходит разрыв аддитивной зависимости вблизи от эвтектической точки, или точки $C_{СК}^A$ ($C_{СК}^B$) — рис. 2.17, б (сплавы Sn — Pb, Al — Sn и др.). Отрезки прямых располагаются горизонтально, т. е. усадка целиком определяется той структурной составляющей, которая преобладает в смеси кристаллов.

В сложных многокомпонентных сплавах распределение усадочных пустот и изменение ϵ_l в общем подчиняется рассмотренным выше зависимостям.

Влияние технологических факторов на усадку. Перегрев сплава перед заливкой влияет на все виды усадки вследствие увеличения разности объемов жидкого (при $t_{зал}$) и твердого металлов и изменения кинетики роста первичных выделений дендритов. Обычно отмечают увеличение объема усадочной раковины при одновременном возрастании пористости и грубозернистости (в этом заключается одна из причин, заставляющих ограничивать перегрев металла перед заливкой).

Скорость охлаждения отливки изменяет ее кристаллическое строение — форму, размеры и разветвленность дендритов, а также размер структурных составляющих. Вследствие этого с увеличением скорости охлаждения возрастает плотность сплава, увеличивается объем усадочной раковины (за счет сокращения пористости), несколько возрастает линейная усадка. Большое значение имеет также направленность затвердевания отливки. При правильном построении этого процесса практически все усадочное изменение объема может быть сведено к наружной усадке или усадочной раковине, выведенной в прибыльную часть отливки.

Внешнее давление оказывает сильное влияние на перераспределение усадочных пустот между порами и раковиной. Кристаллизация при повышенном давлении используется как технологический прием для снижения пористости и повышения плотности и герметичности отливок; наружная усадка при этом несколько возрастает.

Газонасыщенность металла обычно приводит к резкому увеличению пористости (газовой и газоусадочной) при одновременном уменьшении размеров усадочной раковины; снижается также линейная усадка. Повышенное газосодержание резко ухудшает комплекс свойств металла и отливки и поэтому недопустимо.

Модифицирование сплавов приводит к измельчению зерна и структурных составляющих, уменьшает газонасыщенность и тем самым способствует повышению плотности сплава.

В заключение отметим, что технологические факторы особенно сильно влияют на усадочные процессы в широкоинтервальных сплавах, склонных к объемному затвердеванию. В отливках из таких сплавов соотношение между объемом пор и усадочной раковиной может изменяться в очень широких пределах. В связи с этим *все зависимости усадочных и других литейных свойств от положения сплава на диаграмме состояния справедливы только в условиях постоянства технологических факторов*. В противном случае будут оцениваться не усадочные свойства сплавов, а влияние условий формирования отливки. В практике литейного производства при анализе причин брака и разработке технологических процессов необходимо учитывать весь комплекс условий — и технологические факторы, и усадочные характеристики сплавов.

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 крупным частям ее; *напряжения II рода* — в микрообъемах, в пределах микрзерна или группы зерен; *напряжения III рода* — в субмикроскопических областях, в пределах кристаллической решетки.

При изучении сплавов необходимо рассматривать напряженное состояние и механизм релаксации напряжений отдельно в микрообъемах (на уровне отдельных структурных составляющих) и макрообъемах (т. е. в отливке в целом или в отдельных крупных частях ее). Микропластические сдвиги, исчерпание запаса пластичности и местные разрушения — образование микротрещин — могут происходить без заметных внешних изменений в геометрии отливки. Макроизменения будут наблюдаться только после сильной пластической деформации в большинстве зерен или при образовании крупных трещин за счет роста и слияния мелких.

По источнику происхождения напряжения 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 и структурных зон; *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.

Термические напряжения зависят не только от условий формирования отливки, но и от теплофизических свойств сплава. Например, уменьшение теплопроводности сплава увеличивает градиент температур 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 различия α_t структурных составляющих могут возникать также термические напряжения II рода. Анализ процесса возникновения термических напряжений [8] 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 определяются: 1) различием удельных объемов фаз; 2) упругими и пластическими свойствами матрицы сплава (т. е. 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: 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. Кроме того, сохраняются высокие остаточные напряжения. Наиболее опасны с этой точки зрения фазовые превращения в высоколегированных

сталиях с мартенситной матрицей, в отбеленных чугунах с ледебуритной матрицей и в жаропрочных сплавах, содержащих большое количество интерметаллидов.

Склонность сплавов к образованию напряжений оценивается различными технологическими пробами, которые представляют собой небольшие отливки, включающие участки с различным (усадочная решетка) или переменным сечением. По окончании охлаждения отливку разрезают, и существующие в ней напряжения вызывают деформации отдельных ее частей. Деформации измеряют специальными датчиками или непосредственным промером по базовым отметкам. По степени деформации рассчитывают значение напряжений. Размеры и конфигурация проб ГОСТом не регламентируются.

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 чугуновых 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, и, 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 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 в течение нескольких месяцев при температуре окружающей среды. Этот процесс обычно называют естественным старением, что не соответствует терминологии, принятой в металловедении.

Образование трещин в сплавах. В зависимости от температурных условий образования трещины подразделяют 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* возни-

кают 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 определенной макро- и микроструктуры сплава; 4) усадочными, механическими и теплофизическими свойствами сплава, 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 горячие трещины, кинетика образования которых изучалась А. А. Бочваром, Н. Т. Гудцовым и их учениками. Было установлено, что горячие трещины начинают зарождаться с момента перехода сплава в твердожидкое состояние при температуре ниже температуры образования твердого скелета $t_{ск}$ и начала свободной линейной усадки, т. е. 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 ($\sim 1-2$ МПа) и пониженной пластичностью (рис. 2.18). 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 фак-

торов 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 %). По данным И. И. Новикова [21], разрывы по стыкам дендритов образуются в том случае, когда усадочная деформация превосходит некоторую критическую величину, допустимую для интервала хрупкости. Если количество жидкой

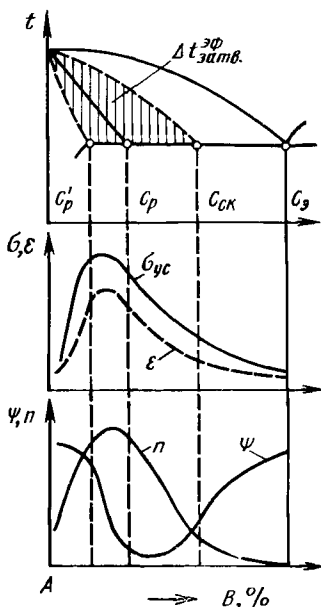
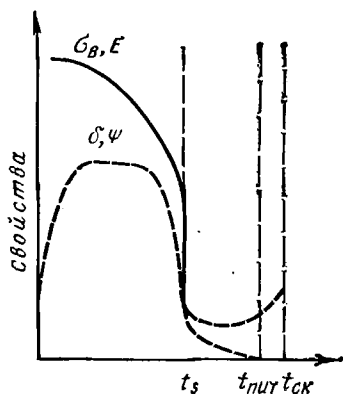


Рис. 2.18. Схема изменения механических свойств сплава вблизи температуры солидуса t_S с учетом температуры границы питания $t_{пит}$ и температуры образования твердого скелета $t_{СК}$

Рис. 2.19. Изменение усадочных свойств сплавов в эвтектической системе:

$\sigma_{ус}$ — усадочные напряжения; ϵ — деформация; ψ — запас пластичности; n — склонность к образованию горячих трещин

фазы более 20—25 %, то возможно «залечивание» возникших 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 с точки зрения образования горячих трещин.

Склонность сплавов к образованию трещин связана с шириной температурного интервала кристаллизации.

Формирование усадочных напряжений σ_{yc} происходит в период прохождения сплавом эффективного интервала затвердевания, причем максимум σ_{yc} соответствует максимуму $\Delta t_{затв.}^{\Phi}$. В то же время из-за образования жидких прослоек по границам зерен запас пластичности (Ψ) в этих сплавах минимален (рис. 2.19). В связи с этим сплавы с максимальным эффективным интервалом затвердевания наиболее склонны к образованию горячих трещин и имеют минимальную трещиностойчивость. Как следует из рис. 2.19, эти сплавы располагаются между точками C'_p — C_p , так как затвердевание сплавов в реальных условиях завершается при температуре неравновесного солидуса. 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 , т. е. соответствует точке C'_p (см. с. 67). В чистых металлах и узкоинтервальных сплавах с большим количеством эвтектики развивается последовательная кристаллизация, дендриты не разделяются прослойками жидкой фазы, трещиностойчивость имеет максимальные значения. Сопоставляя рис. 2.16, 2.17 и 2.19, легко увидеть взаимосвязь трещинообразования с усадочными процессами.

Развитие горячих трещин зависит также от макро- и микроструктуры сплавов. Наибольшей трещиностойчивостью обладает равномерная мелкозернистая макро- и микроструктура, значительно меньшей — крупнозернистая равноосная структура. Столбчатая структура образует «поверхности слабины» в местах стыка двух фронтов кристаллизации. Включения окисных плен и неметаллических частиц также снижают трещиностойчивость.

Фазовые превращения в сплавах действуют различным образом на трещиностойчивость. Образование фаз с большим удельным объемом в твердожидком состоянии или при высокой температуре снижает 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).

По данным А. М. Королькова [15], в тройных и многокомпонентных сплавах причины и механизм возникновения горячих трещин такие же, как в двойных сплавах. Принцип «критического количества жидкой фазы» позволяет предсказать, что добавки или примеси, вызывающие в сплавах образование небольшого количества легкоплавкой эвтектики, обычно располагающейся по границам дендритных ячеек и расширяющей $\Delta l_{затв}^{3ф}$, приведут к резкому падению трещиностойкости сплава.

В приведенных выше зависимостях склонность сплавов к образованию трещин рассматривалась как некоторая среднестатистическая характеристика возникновения трещин в специальных литых пробах или фасонных отливках. Количественные показатели горячеломкости сплавов в большинстве случаев связывают его с 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 Г. Ф. Баландин и Л. П. Каширцев [1] предложили рассматривать сплав, как некоторое реологическое тело, которое в интервале двухфазного $\alpha + Ж$ состояния обладает определенным комплексом вязкоупругих свойств. Экспериментальные и теоретические исследования позволили Г. Ф. Баландину и Л. П. Каширцеву 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, а E_1 — модуль упругости сплавов при температуре солидуса.

Необходимо отметить, что известные показатели горячеломкости обоих типов (т. е. использующие оценку запаса пластичности или предельную упругую деформацию) удовлетворительно коррелируются с экспериментальными данными, но не могут дать 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 всей серии сплавов производится на одинаковых образцах). Оба метода дают численно отличающиеся значения, но пригодны для качественных сравнений.

Борьба с горячими трещинами большей частью осуществляется технологическим путем (увеличением податливости формы, изменением конструкции отливки и т. д.), так как марка сплава обусловлена техническими условиями и не может произвольно заменяться. Однако нельзя недооценивать роли 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.

2.6. ГАЗЫ В ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВАХ

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

Состояние газов оказывает большое влияние на свойства сплава и отливки. В твердом металле газы могут находиться в *свободном состоянии* в газовых (или газосадочных) порах и раковинах. Выделение газов в свободном состоянии происходит вследствие уменьшения их растворимости в жидкой и твердой фазе с понижением температуры и особенно в процессе затвердевания отливки. При формировании самостоятельной газовой фазы (пузырька) затрачивается работа на образование поверхности раздела фаз — $\sigma_{ж.г}$. Поэтому, как и в случае кристаллизации металла на подложке, контакт с дисперсными включениями твердой фазы — частицами окислов, обломками дендритов, а также стенками формы — облегчает

образование газовых пузырьков. Следовательно, очистка расплава от дисперсных твердых частиц затруднит образование газовой пористости. Газовые раковины и поры резко снижают механические и служебные характеристики отливок.

Часть газов находится в сплаве в *растворенном состоянии*. В этом случае их влияние на свойства сплава не отличается от влияния других элементов, образующих твердые растворы внедрения: с увеличением концентрации повышается твердость, снижается пластичность; прочность первоначально повышается, но при развитии хрупкости — снижается. Это обстоятельство часто является решающим при определении допустимого содержания газов в сплаве.

Незначительная часть газов находится в *адсорбированном состоянии* на свободных поверхностях газовых и усадочных пор, трещин и по границам зерна. В обычных условиях эксплуатации отливок адсорбированные газы не вызывают существенных изменений свойств.

Газы могут образовывать с компонентами и примесями в сплавах химические соединения, т. е. переходить в *связанное состояние*. Стабильные при $t_{зал}$ химические соединения по существу уже не имеют отношения к газам, а являются неметаллическими включениями. Нестабильные соединения (например, гидриды) при нагреве распадаются, и газ переходит в раствор или выделяется в свободном состоянии. Возможно также протекание различных реакций с образованием газообразной фазы, например, в недостаточно раскисленной стали.

Водород в сплавах является наиболее опасной примесью. Это объясняется рядом причин: распространенностью источника загрязнения (водяные пары), высокой растворимостью и диффузионной подвижностью вследствие малого атомного диаметра, нестабильностью гидридов, что делает невозможным связывание водорода в устойчивые соединения. При анализе газонасыщенности сплавов установлено, что водород составляет 70—90 % всего газосодержания. Его растворимость в жидком алюминии и железе при температуре плавления составляет 0,52 и 30,2 см³/100 г; в твердом состоянии при той же температуре растворимость на порядок ниже: 0,03 и 3,2 см³/100 г соответственно. Следовательно, при затвердевании выделяется большое количество водорода в свободном состоянии и образуется газовая пористость; давление

водорода в порых и микротрещинах достигает высоких значений. Водород, остающийся в твердом растворе внедрения, при некоторых концентрациях катастрофически снижает пластичность сплавов и вызывает «водородную хрупкость». Это явление наиболее характерно для высокопрочных сталей и титановых сплавов. Удаление водорода осуществляется вакуумированием расплава или вакуумным отжигом отливок.

Азот в сплавах также обладает хорошей растворимостью и попадает в металл главным образом вследствие диссоциации молекулярного атмосферного азота при высоких температурах. Растворимость азота в твердом состоянии во многих сплавах достаточно высока — в аустенитных сталях она достигает $20 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. В легированных сталях азот образует стойкие нитриды со многими элементами (Ti, Mo, Cr и др.), хорошо растворяется в высокохромистых сталях и может использоваться как легирующий элемент аустенитостабилизирующего типа (вводится в количестве 0,1—0,2 % в виде азотированного феррохрома). С алюминием и магнием азот образует нитриды, с медью практически не взаимодействует. Эти данные показывают, что участие азота в формировании газовой пористости сравнительно невелико.

Кислород в сплавах образует окислы, которые являются неметаллическими включениями — Al_2O_3 , Si_2O , FeO , Ti_2O и др.; его влияние следует оценивать главным образом с этих позиций. В твердом растворе обычно содержится незначительное количество кислорода (кроме сплавов титана).

3.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Сплавом называется макроскопически однородная система, состоящая из двух и более химических элементов (компонентов). Литейные сплавы получают сплавлением компонентов, в качестве которых могут использоваться как металлы, так и неметаллические элементы. Все компоненты подразделяют на несколько видов.

Базовый компонент (основа сплава) — преобладающий в сплаве элемент. В промышленных литейных сплавах в качестве базового компонента используются Fe, Al, Cu, Mg, Ni, Zn, Ti, Co. Сплавы на базе других элементов имеют узко специальное назначение и применяются редко.

Легирующие элементы (добавки) — компоненты, специально вводимые в сплав для получения требуемого комплекса свойств. Их подразделяют на основные (вводятся в количестве от 2—5 до 20—35 %), вспомогательные (обычно вводятся в количестве менее 2—5 %) и микролегирующие (менее 0,1—0,3 %). Отнесение легирующих элементов к основным или вспомогательным производится не только по их концентрации в сплаве, но прежде всего по влиянию на фазовый состав и комплекс свойств сплава. Базовый компонент с основными легирующими элементами образует основу сплава, определяющую особенности механических и технологических свойств. Вспомогательные легирующие элементы усиливают действие основных или придают сплаву особые свойства.

Модифицирующие добавки — это небольшие (0,05—0,2 %) добавки модификаторов I и II рода или комплексные добавки в виде готовых лигатур. Примеси — элементы, попадающие в сплав либо с шихтой, либо в период плавки из футеровки печи, из атмосферы и т. п. Различают примеси постоянные и случайные. По типу воздействия на комплекс свойств сплава примеси подразделяют на вред-

ные (их количество строго ограничивается); *технологические*, оказывающие положительное влияние на свойства сплава (раскислители или другие добавки), и *нейтральные*. В технических условиях на сплавы часто указываются также скрытые примеси, регламентируемые общим ограничением: «Остальных примесей не более...».

Металловеды и литейщики, работающие со сплавами, в первую очередь стремятся выбрать сплав из числа существующих. При отсутствии подходящего сплава проводят модернизацию наиболее близкого по комплексу свойств сплава: вносят изменения в химический состав, режим термической обработки и т. д. Если все это не дает результатов (или априорно известно, что не даст результатов), то проводят разработку — синтез нового сплава на базе какого-либо прототипа. Термин *синтез сплавов* предложил Б. Б. Гуляев [9], подразумевая под ним общую методику разработки оптимальных сплавов, т. е. сплавов с заранее заданными свойствами.

Разработке и модернизации сплавов уделяют большое внимание, однако *не существует формального описания методики, точное соблюдение которой гарантировало бы обязательное получение желаемого результата*. (Как, например, точное соблюдение технологии изготовления отливки, подробно расписанной в технологических картах, предполагает заведомое получение отливки требуемой конфигурации и свойств.) В разработке сплавов используется много представлений, основанных на знании общих закономерностей взаимодействия компонентов.

3.2. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С БАЗОВЫМ КОМПОНЕНТОМ

Выбор базового компонента практически всегда оказывается predeterminedным техническим заданием на свойства сплава. Поэтому основное внимание при разработке или модернизации сплава отводится выбору легирующего комплекса. *Выбор производится на основе оценки взаимодействия элементов периодической системы с базовым компонентом и между собой* путем анализа соответствующих диаграмм состояния и зависимостей «состав — свойство». Многие закономерности и взаимосвязи литейных свойств сплавов с видом диаграммы состояния рассмотрены в предыдущей главе. В одних

случаях свойства имеют экстремальные значения вблизи концентраций C_p (или C_p') и C_3 , в других случаях при этих концентрациях отмечаются перегибы на кривых изменения свойств. Следовательно, вид базовых диаграмм состояния и положения особых точек на них являются важнейшими характеристиками для общей

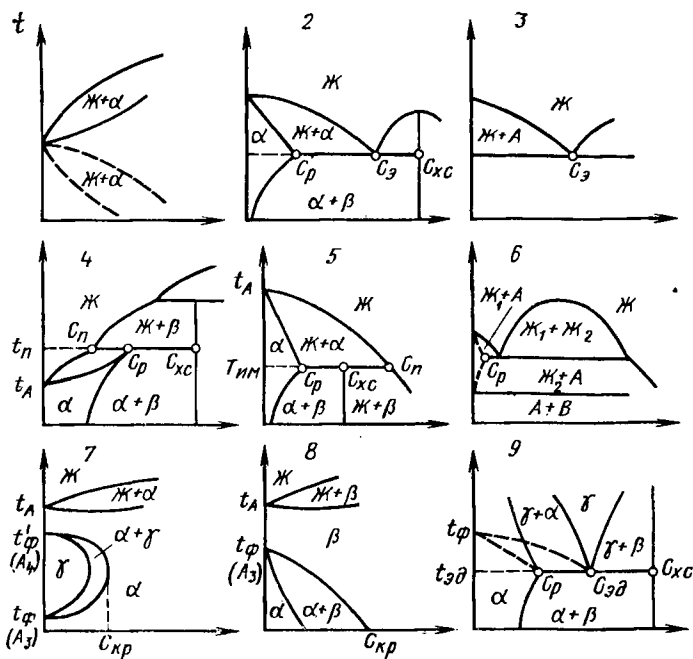


Рис. 3.1. Основные типы начальных участков (первых блоков 1—9) диаграммы состояния литейных сплавов «базовый компонент — легирующий элемент (примесь)»

оценки свойств сплавов. Основные типы начальных участков диаграмм состояния литейных сплавов, названных блоками, представлены на рис. 3.1. Рассмотрим их подробнее.

Непрерывные твердые растворы (рис. 3.1, блок 1) с повышающимся (или понижающимся) ликвидусом и солидусом редко используются в качестве основы литейных сплавов. Элементы, образующие блок этого типа, применяются как основные и вспомогательные добавки.

Эвтектическое превращение в системе с ограниченным твердым раствором (рис. 3.1, блок 2) наиболее харак-

терно для литейных сплавов. Обычно рассматривается эвтектический блок «базовый компонент — ближайшее к нему химическое соединение (интерметаллид)». Если концентрация C_p пренебрежимо мала ($<0,05\%$), то диаграмма состояния изображается в виде блока 3. Элементы, образующие с базовым металлом эвтектический блок типа 2, широко используются в качестве основных и вспомогательных добавок, в литейных сплавах. Элементы, образующие блок 3 со смещенной эвтектикой, могут являться вредными примесями.

Перитектическое превращение (рис. 3.1, блок 4) используется в литейных сплавах значительно реже, чем эвтектическое. В большинстве случаев при перитектическом превращении наблюдается небольшая предельная растворимость компонентов в твердом состоянии и образование металлида. Элементы, образующие с базовым компонентом блок этого типа, применяются, как правило, в качестве вспомогательных легирующих добавок и модификаторов I рода.

Инконгруэнтно плавящийся металлид (рис. 3.1, блок 5) также образуется в результате перитектического превращения. Блок 5 отличается от блока 4 тем, что кривые ликвидуса и солидуса понижаются, а концентрация C_p достигает больших значений. Поэтому элементы, образующие с базовым компонентом блок такого типа, часто используются в качестве основных и вспомогательных добавок.

Моноэвтектическое превращение, или расслоение в жидком состоянии (рис. 3.1, блок 6), для получения конструкционных литейных сплавов не применяется, так как легкоплавкие включения резко ухудшают прочностные свойства сплавов. Самостоятельные выделения легкоплавкого компонента могут использоваться для улучшения антифрикционных свойств и обрабатываемости сплавов (например, выделения свинца в медных сплавах). В некоторых случаях подобные добавки являются модификаторами.

Рассмотренные выше превращения относились к твердожидкому состоянию сплава. В твердом состоянии в процессе охлаждения в литейных сплавах могут также протекать фазовые превращения.

Полиморфное превращение в базовом компоненте (рис. 3.1, блоки 7 и 8) характерно для сталей и титановых сплавов. Это превращение используется для тер-

мической обработки, основанной на фазовой перекристаллизации.

Эвтектоидное превращение происходит по схеме $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ (рис. 3.1, блок 9). В эвтектоидной смеси обычно одна из фаз — это металлид или его твердый раствор, который обеспечивает упрочнение сплава. Элементы, образующие с базовым компонентом эвтектоидные системы, используются в качестве основных или вспомогательных добавок в сталях и чугунах, а также в некоторых титановых и медных сплавах.

Оба превращения в твердом состоянии имеют самостоятельное значение, т. е. не связаны с превращением в твердожидком состоянии.

Как уже отмечалось, структура, а также многие механические и литейные свойства сплава определяются типом базовой диаграммы состояния и положением фигуративной точки сплава на этой диаграмме относительно трех важнейших точек: C_p , C_e и $C_{x.c}$ (здесь и далее обозначения см. на рис. 3.1). Рассмотрим подробнее роль этих точек, а также простейших соотношений, которые можно рассчитывать по координатам особых точек — их концентрации и температуре.

Предельная растворимость в твердом состоянии (C_p) является одной из важнейших характеристик двухкомпонентной системы для оценки свойств сплавов. Значение C_p определяет возможность растворного упрочнения (см. п. 3.3). С понижением температуры растворимость, как правило, резко уменьшается, поэтому значение $C_p > > (1,0-2,5) \%$ и образование в системе металлидной фазы указывают на принципиальную возможность упрочняющей термической обработки — дисперсионного твердения. Как показано в гл. 2, C_p прямо или косвенно (через значение $\Delta t_{кр}$) определяет жидкотекучесть, усадочные и ликвационные свойства сплавов.

Концентрация, соответствующая первой эвтектической (C_e) или перитектической ($C_{п}$) точке, свидетельствует о растворимости добавки в жидком состоянии при t_e или $t_{п}$. Положение фигуративной точки сплава в интервале концентраций $C_p - C_{x.c}$ определяет характер структуры эвтектики в литом состоянии и структурночувствительные свойства сплавов.

Концентрация, соответствующая образованию первого химического соединения ($C_{x.c}$), выделяет начальный блок на диаграмме состояния в эвтектических и пери-

эвтектических системах (рис. 3.1, блоки 2 и 4), т. е. тот участок диаграммы состояния, который следует рассматривать для анализа структурообразования в сплавах. Близость точек C_3 и C_{xc} указывает на преимущественно металлидный характер эвтектики и исключает возможность использования эвтектических сплавов для промышленных целей (см. анализ сплавов Al — Cu и Al — Mg в гл. 6). В сплавах с инконгруэнтным металлидом (рис. 3.1, блок 5) положение точки C_{xc} не играет столь существенной роли. (В простых системах, где отсутствует металлидная фаза, блоком 3 является вся диаграмма состояния.)

Коэффициент распределения K_p является производной характеристикой, определяемой положением точек C_p и C_3 или C_n (см. рис. 2.1). От него зависит склонность сплава к ликвации и распределение компонента по зерну твердого раствора.

Температура плавления эвтектики (t_3) или инконгруэнтно плавящегося металлیدا ($t_{им}$) позволяет рассчитать производные характеристики, имеющие очень важное значение для оценки литейных свойств сплавов. Предельное понижение температуры плавления (в блоке 1 подсчитывается как разность $\Delta t_{пл.3} = t_A - t_3$ или $\Delta t_{пл.им} = t_A - t_{им}$, где t_A — температура плавления базового компонента; $\Delta t_{пл}$ ориентировочно характеризует предельную ширину температурного интервала кристаллизации ($\Delta t_{кр}^{пр}$). Более точно она может быть рассчитана по простому соотношению (если ликвидус и солидус принять прямолинейными): $\Delta t_{кр}^{пр} = (t_A - t_3) (C_3 - C_p) / C_3$. Ширина температурного интервала кристаллизации определяет жидкотекучесть сплавов и заполняемость форм, литейную свариваемость потоков и плотность отливок, усадочные и ликвационные свойства сплавов. Некоторые из перечисленных литейных свойств определяются также наклоном солидуса — изменением температуры плавления сплава, приходящимся на 1 % компонента-добавки: $\Delta t_{пл} / C_p$.

Для прогноза взаимодействия компонентов и свойств сплавов целесообразно использовать также некоторые характеристики атомно-кристаллического строения и свойств компонентов. Обычно эти характеристики, называемые факторами, используются в виде отношений или разностей физических величин. Наиболее часто используется размерный n_d или объемный n_v фактор — отно-

шение атомных диаметров или атомных объемов компонентов ($n_d = d_1 : d_2$; $n_V = V_1 : V_2$), который характеризует степень искажения кристаллического строения при образовании твердых растворов. *Температурный фактор* — отношение абсолютных температур плавления компонентов $n_T = 1 - T_1/T_2$ (при $T_1 < T_2$) — характеризует различие сил межатомной связи компонентов. *Энтропийный фактор* — отношение энтропий плавления компонентов $n_S = S_1 : S_2$ — характеризует различие типа межатомной связи компонентов. *Разность электроотрицательностей ΔE или ионизационных потенциалов ΔU* характеризует донорно-акцепторные свойства компонентов. Используются также разности значений поверхностного натяжения $\Delta\sigma$, удельная теплота образования химических соединений и другие характеристики. Автором [5] было показано, что с помощью перечисленных факторов и системы критериев может производиться прогноз и оценка вида первых блоков диаграммы состояния на основе базового компонента.

3.3. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Большинство литейных сплавов применяется в качестве конструкционных материалов. В связи с этим требования к сплавам по прочности и пластичности приобретают особо важное значение. В настоящее время для упрочнения литейных сплавов используют четыре метода.

Растворное упрочнение возникает при введении в сплав (или базовый компонент) добавок, растворимых в твердом состоянии. Упрочнение объясняется искажением кристаллического строения сплава и торможением вследствие этого движения дислокаций. Упрочнение зависит от степени искажений, и, следовательно, чем больше различие в размерах, электронном строении и свойствах атомов базового компонента и растворенного элемента, тем сильнее эффект упрочнения. Очевидно, что упрочнение зависит также от концентрации компонентов в твердом растворе и возрастает с ее увеличением по плавной кривой (закон Н. С. Курнакова). Пластичность сплавов — твердых растворов замещения сохраняется на достаточно высоком уровне; в ряде случаев она даже повышается и проходит через максимум (рис. 3.2, кривая 1). Примеси

внедрения упрочняют сплав в значительно большей степени, чем примеси замещения (в расчете на 1 ат. % добавки), но часто вызывают катастрофическое падение пластичности (рис. 3.2, кривая 3).

Предельная растворимость C_p зависит приблизительно от тех же факторов, что и упрочнение сплава. Поэтому, минуя все промежуточные расчеты, для ориентировочной оценки интенсивности растворного упрочнения сплава можно использовать непосредственно значение C_p . При этом установлена следующая закономерность: слабо рас-

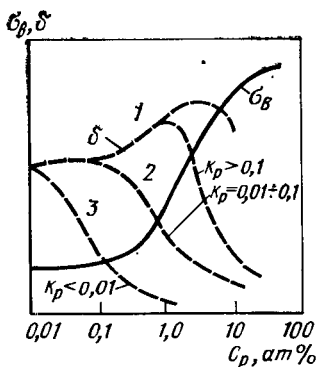


Рис. 3.2. Схема изменения прочности и пластичности при легировании сплавов на пределе растворимости C_p :

1 — основные легирующие элементы-пластификаторы; 2 — вспомогательные легирующие элементы; 3 — вредные примеси (обобщение данных Б. Б. Гуляева)

творимые добавки упрочняют сплав сильнее (в расчете на 1 ат. % добавки), но предельно достижимая прочность ниже, чем при использовании хорошо растворимых добавок, так как последующие могут быть введены в твердый раствор в значительно большем количестве.

Б. Б. Гуляев и его сотрудники построили зависимости $\sigma_B = f(C_p)$ и $\delta = f(C_p)$ для многих промышленно важных металлов, применяемых в качестве базового компонента [9]. Этими зависимостями определяется в основном потенциальная возможность использования того или иного элемента, так как в конкретных сплавах концентрация его может быть и больше, и меньше C_p . При $C_p < 0,1$ элементы практически не влияют на прочность твердого раствора. Наибольшее возрастание σ_B отмечается при изменении C_p от 0,8—1,0 до 20—30 %; при очень больших растворимостях каждое новое увеличение концентрации элемента становится все менее эффективным.

По типу кривых $\delta = f(C_p)$ (см. рис. 3.2) все элементы, содержащиеся в сплаве, можно условно разбить на три группы: к первой группе относятся элементы, которые

при относительно высоких значениях $K_p > 0,1$ и небольшой растворимости ($C_p = 0,1 \div 2 \%$) могут повышать пластичность, т. е. являются пластификаторами. Большие концентрации элементов (при $C_p = 5-10 \%$) снижают пластичность, но при использовании элементов с $C_p > 10 \%$ в небольших концентрациях (2—3 %) пластичность сохраняется высокой; ко второй группе относятся

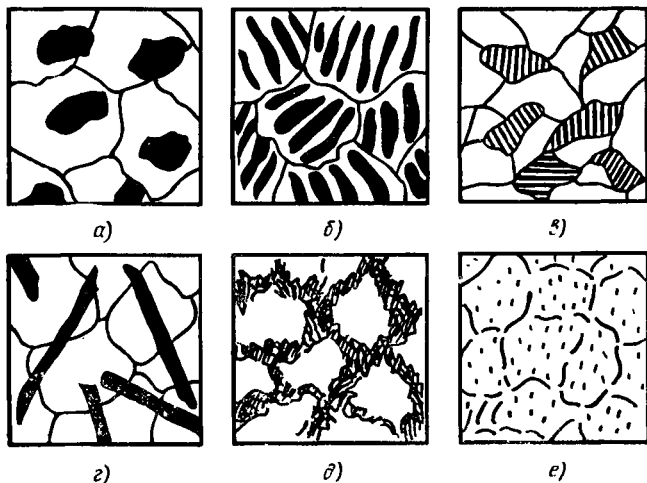


Рис. 3.3. Структурное упрочнение в литейных сплавах:

a—e — аддитивное (*a* — матричное, *б* — слоистое («пакетное»), *в* — смешанное); *г* — крупными пластинчатыми выделениями; *д* — каркасное; *е* — дисперсионное упрочнение (твердение)

элементы, при использовании которых при значениях $K_p = 0,01-0,1$ пластичность начинает монотонно снижаться с увеличением $C_p > 0,1-0,5 \%$; к третьей группе относятся элементы, которые при малых значениях $K_p < 0,01$ и $C_p = 0,01-0,1 \%$ сильно снижают пластичность и вызывают охрупчивание. Особенно опасны в этом отношении примеси внедрения.

Аддитивное структурное упрочнение возникает при образовании в гомогенной структуре твердого раствора крупных выделений фазы с высокой твердостью — обычно металлидов. Возрастание прочности и твердости подчиняется закону аддитивности, т. е. пропорционально количеству фазы с высокой твердостью. Необходимо различать два типа смесей с различным расположением фаз — матричные (рис. 3.3, *a*) и слоистые (пакетные) (рис. 3.3, *б*).

Слоистые структуры характерны для некоторых эвтектик и эвтектоидных смесей с приблизительно равным объемом обеих фаз. Вследствие торможения пластического сдвига в слоистых структурах упрочнение происходит сильнее, чем в матричных. При эвтектоидных превращениях возможно образование смешанной структуры, когда включения пакетов располагаются в матрице твердого раствора (рис. 3.3, в). Аддитивное упрочнение возникает в сплавах в литом состоянии (без дополнительной термической обработки) при содержании легирующих добавок свыше предельной растворимости C_p . В реальных сплавах оно практически всегда сочетается с растворным, так как матрицей или одной из фаз в эвтектическом зерне является твердый раствор.

Свойства сплавов со структурой типа $\alpha + \beta$ колеблются в широких пределах в зависимости от соотношения количества фаз, их свойств, формы, дисперсности и взаимного расположения. Гомогенные твердые растворы обладают умеренной прочностью и хорошей пластичностью. Компактные матричные структуры при небольшом количестве металлидной фазы сохраняют пластические свойства. Однако, если то же количество металлیدا располагается в виде длинных пластин (рис. 3.3, г) или окантовывает границы зерен (рис. 3.3, д), то пластичность резко падает, а аддитивность изменения свойств нарушается. В некоторых сплавах (в свинцовых бронзах и латунях) в структуре содержатся мягкие малопрочные выделения свинца. Они вызывают разупрочнение сплава, приблизительно пропорциональное количеству избыточной фазы.

Каркасное структурное упрочнение возникает при образовании по границам первичных выделений твердого раствора сплошного каркаса из эвтектических выделений твердых и хрупких металлидных фаз (рис. 3.3, д). При комнатной температуре сплавы с подобной структурой обладают умеренными прочностными свойствами и пониженной пластичностью. Но если каркас образуют достаточно тугоплавкие соединения, то прочность сплавов хорошо сохраняется при повышенных температурах. В связи с этим сплавы с каркасной структурой широко используются в качестве жаропрочных литейных сплавов.

Дисперсионное упрочнение (твердение) возникает вследствие образования в твердом растворе дисперсных частиц твердой фазы (рис. 3.3, е). Упрочнение зависит

не только от суммарного объема упрочняющей фазы, но и от степени дисперсности частиц, а также от их размещения в твердом растворе (твердые частицы тормозят движение дислокаций и резко затрудняют пластическую деформацию). Выделение дисперсных частиц происходит в результате уменьшения растворимости легирующих элементов в твердом состоянии. В связи с этим наибольший эффект дисперсионного твердения достигается в сплавах с концентрацией легирующего элемента вблизи точки C_p . Упрочняющими фазами обычно являются различные

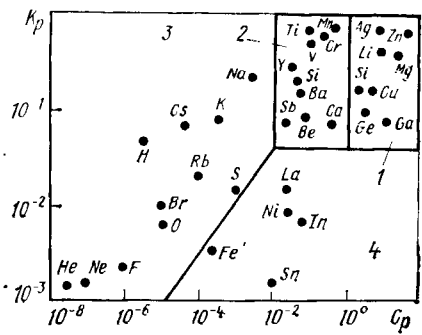


Рис. 3.4. Диаграмма отсеивания легирующих элементов для алюминиевых сплавов:

1 — основные легирующие элементы; 2 — вспомогательные легирующие элементы; 3 — нейтральные примеси и модификаторы; 4 — остальные (в том числе вредные) примеси (по данным Б. Б. Гуляева)

металлиды, образуемые при взаимодействии легирующих элементов с базовым компонентом или между собой. Для дисперсионного твердения необходима специальная термическая обработка: закалка (фиксация пересыщенного твердого раствора) и искусственное старение. Дисперсионное твердение позволяет получить наиболее высокие прочностные свойства в сочетании с удовлетворительной пластичностью. В литейных сплавах дисперсионное твердение обычно сочетается с другими видами упрочнения — с растворным каркасным или аддитивным.

Для общего анализа и классификации влияния различных элементов на основу сплава Б. Б. Гуляев предложил использовать *статистические диаграммы отсеивания* (рис. 3.4): каждый элемент обозначается точкой в соответствии со своими значениями C_p и K_p в системе с базовым компонентом. Все элементы периодической системы по характеру влияния на механические свойства основы сплава можно разбить на четыре группы (пороговые значения C_p и K_p для проведения границ групп устанавливаются по экспериментальным данным):

1) основные легирующие элементы — упрочнители, обычно не вызывающие резкого снижения пластичности; 2) вспомогательные легирующие элементы — добавки, усиливающие действие основных элементов или частично заменяющие их; 3) нейтральные примеси — элементы, имеющие очень низкую растворимость и не оказывающие заметного влияния на свойства сплава; 4) вредные примеси — элементы, вызывающие охрупчивание сплава. Диаграммы отсеивания следует использовать совместно с данными о типе первого блока диаграммы состояния (см. рис. 3.1) и его основными характеристиками (C_p , C_n , $C_{хс}$, t_n , $\Delta t_{пл}$). Только в этом случае можно ориентировочно прогнозировать свойства сплавов данной системы.

Компоновка легирующего комплекса на основе оценки парных взаимодействий «основа — легирующий элемент» может быть только приближенной, так как компоненты обычно взаимодействуют между собой с образованием сложных металлдных фаз; во многих случаях именно это взаимодействие является решающим при определении набора легирующих элементов. Кроме того, растворное упрочнение проявляется значительно сильнее при совместном введении нескольких растворимых элементов. Поэтому комплексное легирование, как правило, оказывается более эффективным, чем легирование одной добавкой.

3.4. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Возможность использования элементов в легирующем комплексе сплавов определяется не только техническими показателями, но и экономическими характеристиками, прежде всего стоимостью. Цены на технически чистые элементы колеблются в очень широких пределах. Они зависят от распространенности элементов в земной коре, наличия удобных для разработки залежей руд, а также степени совершенства технологии извлечения элемента из руды. На стоимость влияют также различные конъюнктурные соображения.

Цены на технически чистые элементы приведены в табл. 3.1 (по данным Б. Б. Гуляева [9]). По порядку стоимости они объединены в пять групп.

Ориентировочная стоимость элементов

Группа стоимости	Цена, руб/кг	Элементы
Дешевые	0,1	C, Cl, O, N, S
Недорогие	0,1—1,0	Fe, Si, Zn, Al, Pb, Mg, Cu, Na, Ar
Дорогие	1,0—10	Mn, As, P, K, Sb, Ti, Cr, Ni, Ca
	10—10 ²	Sn, W, Cd, Bi, Mo, Hg, Se, Te, Zr, Co, U, Ag, Ba, Sr, Li, V, Ce, Nb, La, B
Дорогостоящие	10 ² —10 ³	Tl, Th, Nd, Cs, Be, Ta, In, Pr, Ga, Ge, Pd
Очень дорогие	—	Au, Re, Rb, Sm, Ru, Y, Hf, Pt, Gd, Rh, Os

3.5. НАХОЖДЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ЛЕГИРУЮЩЕГО КОМПЛЕКСА

Разработка новых сплавов, а также корректировка химического состава сплавов с учетом взаимодействия добавок между собой производятся обычно с использованием метода математического планирования эксперимента. Основными факторами (x) являются концентрации элементов и технологические условия. Интервалы варьирования факторов (Δx) определяются с учетом интенсивности их воздействия. Функцией отклика (y) являются механические и технологические свойства сплава. После проведения серии экспериментов и обработки полученных данных результат представляется в виде уравнения регрессии $y = a + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j$, которое является формальной математической моделью изучаемого процесса. В дальнейшем либо ограничиваются анализом полученных моделей для нескольких выходных параметров — свойств сплава, либо проводят оптимизацию сплава методом крутого восхождения по одному основному (в данном случае) свойству.

Если необходимо оптимизировать сплав одновременно по нескольким свойствам путем варьирования ограниченного числа компонентов (от двух до четырех), то очень наглядно и удобно использовать *метод наложенных проекций*. Указанная задача часто встречается при корректировке состава существующих сплавов. Планирование опытов производят, как и в предыдущем случае.

Результаты экспериментов представляют на трехкоординатных графиках «концентрация компонентов B и C — свойство» (рис. 3.5, a). Рассматриваемый участок поверхности отклика упрощается путем введения линейных зависимостей на участках между точками k, l, m, n . По техническим условиям задаются пороговые значения для свойств сплава (например, $HВ \leq 250$).

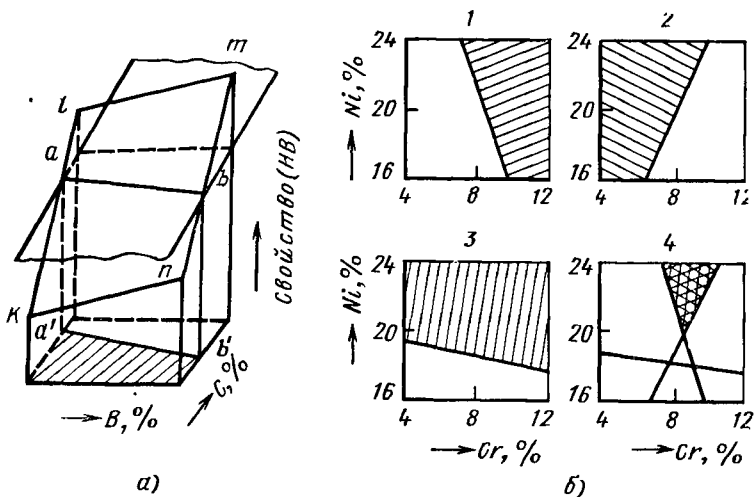


Рис. 3.5. Использование метода наложенных проекций для оптимизации химического состава $Cr-Ni-Si$ чугуна с 4 % Si :

a — к методике нахождения области оптимальных значений одного из свойств; b — области оптимальных составов по свойствам (заштрихованы): по окалиностойкости (1), по обрабатываемости резанием (2), по ростуустойчивости (3); по всем характеристикам одновременно (4) (по данным В. М. Воздвиженского, В. А. Кононова, Е. В. Кононовой)

На графиках (рис. 3.5) проводят изоплоскости (параллельно плоскости концентрации) на уровне заданных пороговых значений, их пересечение с поверхностью отклика упрощенно изображается прямой ab и проектируется на плоскость концентрации $a'b'$. Эта прямая отделяет область составов, обеспечивающих получение заданного значения свойства (на рис. 3.5, a заштрихована). Подобным образом определяют оптимальные концентрационные области по каждому из регламентируемых свойств. Наложение этих проекций друг на друга позволяет определить область составов, удовлетворяющих всем требуемым свойствам одновременно. В качестве при-

мера на рис. 3.5, б приведены результаты работы В. М. Воздвиженского и В. А. Кононова по оптимизации состава сложнолегированного Cr — Ni — Si чугуна методом наложенных проекций. Клиновидная область, покрытая штриховкой всех типов, соответствует оптимальным составам.

После завершения компоновки легирующего комплекса и определения оптимальной концентрации компонентов устанавливаются допустимые пределы их содержания. Иногда вывод о возможном допуске имеется в результатах работы по оптимизации сплава («треугольник перекрытия» на рис. 3.5, б) или определяется составом шихты и условиями выплавки. В общем случае допуск по химическому составу приблизительно пропорционален концентрации компонента в степени $1/2$.

На завершающем этапе разработки сплава рассматривается возможность и целесообразность использования модификаторов. Окончательное решение вопроса о составе модификатора, оптимальном количестве и технологических условиях его введения производится экспериментальным путем с использованием математических методов планирования.

**4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЖЕЛЕЗА
И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С УГЛЕРОДОМ**

Железо — один из наиболее распространенных в природе металлов (его содержание в земной коре 4,2 %). Распространенность железных руд и относительно несложная технология восстановления железа из окисных соединений в сочетании с хорошим комплексом механических и технологических свойств обеспечили железу и его сплавам по объему применения первое место среди конструкционных металлических материалов. Плотность железа 7,87 г/см³, оно плавится при 1539 °С и кипит при 2870 °С. По теплоте плавления (273 ДЖ/г) железо занимает промежуточное положение между алюминием и медью. Теплопроводность железа — 74 Вт/(м·К) — почти в 3 раза ниже, чем у алюминия.

Технически чистое железо — мягкий пластичный металл, имеет следующие свойства: $\sigma_B = 250$ МПа, $\sigma_T = 120$ МПа, $\delta = 40$ %, $HB 80$, $E = 210$ ГПа. Примеси внедрения (кислород, углерод, азот) сильно повышают прочность железа и снижают его пластичность. Примеси замещения (никель, марганец, хром и др.) влияют на свойства значительно слабее. В техническом железе их суммарное содержание не превышает 0,1—0,2 %.

Важнейшей особенностью железа, определяющей возможность получения разнообразных свойств в сплавах на его основе, является наличие *двух полиморфных превращений*. Изменяя положение критических точек и устойчивость аллотропических форм за счет введения легирующих добавок, фиксируя различные стабильные и метастабильные состояния путем термической обработки, в сплавах железа можно получить чрезвычайное разнообразие структуры и свойств.

Критические точки аллотропических превращений в железе и его сплавах принято обозначать буквой А с индексом, а фазы — греческими буквами. Точка A_3 (911 °С)

соответствует превращению α (ОЦК) \rightleftharpoons γ (ГЦК), а точка A_4 (1392 °С) — превращению γ (ГЦК) \rightleftharpoons δ (ОЦК). Устойчивая при нормальной температуре α -фаза обладает сильными ферромагнитными свойствами, которые сохраняются до 768 °С (точка Кюри).

Двойные сплавы железа с углеродом нашли широкое применение в технике, так как углерод оказывает эффективное влияние на комплекс механических и технологических свойств сплавов. В обычных условиях кристаллизации в двойных сплавах железа с углеродом (рис. 4.1)

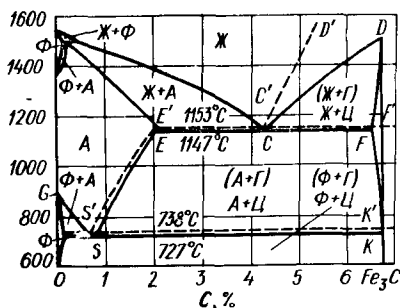


Рис. 4.1. Диаграмма состояния Fe—C. Метастабильное (сплошные линии) и стабильное (штриховые линии) равновесие

соединение Fe₃C является достаточно стабильным и может существовать без изменений как угодно долгое время. Но при длительных выдержках в интервале температур 650—730 °С или при введении некоторых добавок соединение Fe₃C распадается с образованием свободного углерода (графита) и железа. Это послужило основанием рассматривать систему Fe—Fe₃C как *метастабильную*, а Fe—C — как *стабильную* и нанести на диаграмму состояния Fe—Fe₃C штриховые линии, соответствующие выделению графита. Однако для анализа структурообразования в углеродистых и низколегированных сталях следует использовать только диаграмму состояния Fe—Fe₃C как самостоятельную систему.

Сталью называют сплавы железа с углеродом, содержащие менее 2,14 % С, т. е. сплавы, в которых, судя по диаграмме состояния, не образуется эвтектика. Сплавы с большим содержанием углерода (и с эвтектикой в структуре) называются чугуном. В свою очередь, стали по

содержанию углерода подразделяют на *низкоуглеродистые* (0,06—0,20 % С), *среднеуглеродистые* (> 0,20—0,60 % С) и *высокоуглеродистые* (свыше 0,60 % С). По химическому составу стали подразделяют на *углеродистые* и *легированные*. К углеродистым (нелегированным) сталям относятся двойные сплавы Fe—C, а также сплавы с небольшими добавками других элементов (0,3—0,9 %), не вносящими принципиальных изменений в фазовый состав и структуру.

В двойных сплавах Fe—C могут существовать различные фазы.

Феррит — твердый раствор углерода в α -железе с ОЦК-решеткой, содержит $\sim 0,025$ % С. Он существует при температуре ниже 910—727 °С. Феррит в углеродистых сталях является мягкой, малопрочной и пластичной фазой. Его свойства тождественны свойствам чистого железа. При высоких температурах (выше аустенитной области) в низкоуглеродистых сталях существует еще одна фаза с ОЦК-решеткой; она получила название *δ -феррит*. Свойства этой фазы соответствуют свойствам обычного феррита.

Аустенит — высокотемпературная пластичная фаза с невысокой прочностью, представляет собой твердый раствор углерода в γ -железе с ГЦК-решеткой; предельная растворимость достигает 2,14 % С при 1147 °С.

Цементит — карбид железа Fe_3C со сложной кристаллической решеткой. Как все карбиды, он обладает высокой твердостью (*НВ* 800) и хрупкостью ($\delta \approx 0$).

В сталях происходят два фазовых превращения, оказывающих большое влияние на структурообразование и свойства сплавов.

Перитектическое превращение $\delta + \delta \rightarrow \gamma$ протекает в сплавах, содержащих 0,11—0,53 % С при 1499 °С. С понижением температуры в сплавах, содержащих менее 0,16 % С, происходит фазовая перекристаллизация $\delta \rightarrow \gamma$, которая является важной отличительной особенностью низкоуглеродистых литейных сталей. В сплавах, содержащих 0,16—0,53 % С, после завершения перитектического превращения происходит двухфазная кристаллизация $\delta \rightarrow \gamma$.

Эвтектическое превращение $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ происходит в сталях при 727 °С (точка A_1). Образующаяся ферритно-цементитная смесь называется *перлитом*. Перлит — типичная структура с аддитивным упрочнением (см.

рис. 3.3). Он отличается от феррита более высокой твердостью и прочностью при меньшей пластичности ($HV\ 190$, $\sigma_B = 750$ МПа, $\delta = 10\%$). Комплекс механических и технологических свойств углеродистых сталей зависит от соотношения феррита и перлита в структуре.

4.2. УГЛЕРОДИСТЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ СТАЛИ

Для получения отливок используются углеродистые стали, содержащие 0,12—0,60 % С. Они маркируются числом, обозначающим среднее содержание углерода (в сотых долях процента) и буквой Л (табл. 4.1). Литейные стали отличаются от деформируемых большим допуском на содержание примесей, а также несколько пониженной пластичностью.

В зависимости от назначения и предъявляемых требований все отливки из углеродистых и легированных сталей подразделяют на три группы: I — отливки общего назначения, контролируемые по внешнему виду, размерам и химическому составу; II — отливки ответственного назначения, контролируемые, кроме того, по прочности (σ_B или σ_T) и относительному удлинению; III — отливки особо ответственного назначения, контролируемые дополнительно к указанным характеристикам по ударной вяз-

Таблица 4.1

Механические свойства литейных углеродистых сталей по ГОСТ 977—75 *

Марка сплава	Содержание углерода, %	Механические свойства, не менее					
		Нормализация + отпуск				Закалка + отпуск	
		σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	$a_{H'}$, МДж/м ²	σ_B , МПа	δ , %
15Л	0,12—0,20	400	200	24	0,50	—	—
25Л	0,22—0,30	450	240	19	0,40	500	22
30Л	0,27—0,35	480	260	17	0,35	500	17
35Л	0,32—0,40	500	280	15	0,35	550	16
45Л	0,42—0,50	550	320	12	0,30	600	14
55Л	0,52—0,60	600	350	10	0,25	860	15

кости. В число контролируемых параметров могут включаться также микроструктура, пористость, герметичность и другие специальные характеристики.

Химический состав сталей в табл. 4.1 полностью не приводится, так как существенно изменяется только содержание углерода, которое определяет марку стали и ее основные свойства.

Марганец (0,3—0,9 %) раскисляет сталь и нейтрализует вредные примеси серы, а также несколько повышает прочность стали. С железом сера образует сульфид FeS и легкоплавкую эвтектику $Fe-FeS$ по границам зерен, в результате чего возникает красноломкость и склонность к образованию горячих трещин. При введении марганца в соотношении $\% Mn \geq 1,71 \% S$ образуются более тугоплавкие сульфиды MnS , располагающиеся в виде неметаллических включений внутри зерна; в результате красноломкость исчезает.

Кремний (0,2—0,5 %) вводится в сталь как раскислитель и дегазатор. Даже в небольших количествах он заметно упрочняет феррит и снижает пластичность стали.

Требования по содержанию марганца и кремния в литейных углеродистых сталях рассматриваются как факультативные: отклонения от них не являются браковочным признаком.

Сера и фосфор в сталях, за редким исключением, являются вредными примесями. Их содержание ограничивается в пределах 0,45—0,06 % S и 0,04—0,08 % P в зависимости от группы и габаритных размеров отливок; с увеличением размеров требования ужесточаются. Как уже упоминалось, сера вызывает красноломкость стали, а фосфор — снижение пластичности при комнатной температуре.

Механические свойства сталей (см. табл. 4.1) определяются содержанием углерода; по мере его увеличения от 0,15 до 0,55 % σ_B возрастает от 400 до 600 МПа, а δ снижается с 24 до 10 %, уменьшается также ударная вязкость с 0,49 до 0,24 МДж/м². Это изменение свойств объясняется возрастанием доли перлита в микроструктуре стали.

Отливки из углеродистых сталей обычно подвергаются термической обработке для снятия литейных напряжений и улучшения структуры, так как после завершения кристаллизации (или $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения) при высокой температуре формируется крупнозернистая аустенитная

структура. При охлаждении отливки, после достижения температуры A_3 в аустенитных зернах по определенным кристаллографическим плоскостям выделяются крупные пластинки феррита. Оставшийся аустенит при температуре A_1 превращается в перлит. В результате возникает своеобразная *видманштедтова структура* (рис. 4.2, а) с сильно пониженной пластичностью и вязкостью. Она исправляется термической обработкой, основанной на фазовой перекристаллизации, — отжигом или нормали-

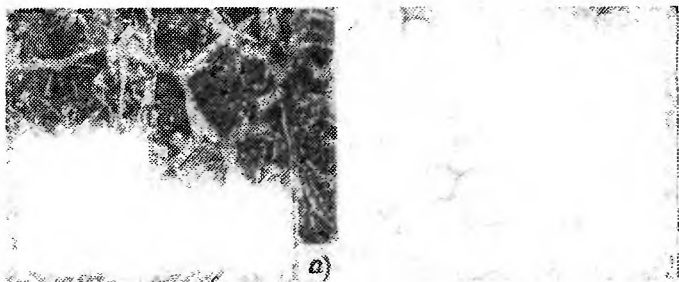


Рис. 4.2. Микроструктура стали в литом состоянии; $\times 200$:

а — сталь 45, видманштедтова структура; б — сталь 12Х18Н9ТЛ, дендритное строение твердого раствора

зацией при температуре $900\text{—}860^\circ\text{C}$ (после нормализации обычно дается отпуск при $620\text{—}680^\circ\text{C}$). Как показано на рис. 4.3, при нагреве выше температуры A_3 образуется мелкозернистая аустенитная структура, а при охлаждении — равноосные мелкие ферритные и перлитные зерна. Изменение свойств низкоуглеродистых сталей в результате отжига приведено ниже.

Состояние отливки	Литое	После отжига
σ_B , МПа	400—500	400—450
HB	180—190	140—160
δ , %	3—8	20—30

Литейные свойства стали также определяются содержанием углерода. По данным различных исследований, *практическая жидкотекучесть* с увеличением содержания углерода до 0,1—0,2 % уменьшается, а затем существенно возрастает вследствие преобладающего влияния перегрева (рис. 4.4). *Услоенно-истинная жидкотекучесть*, напротив, ухудшается с увеличением содержания углерода

(особенно в пределах 0—0,3% С), что связано с расширением температурного интервала кристаллизации. Ю. А. Нехедзи [19] установил, что нулевая жидкотекучесть стали наступает вблизи температуры ликвидуса и соответствует ~20 % твердой фазы. Кремний и марганец

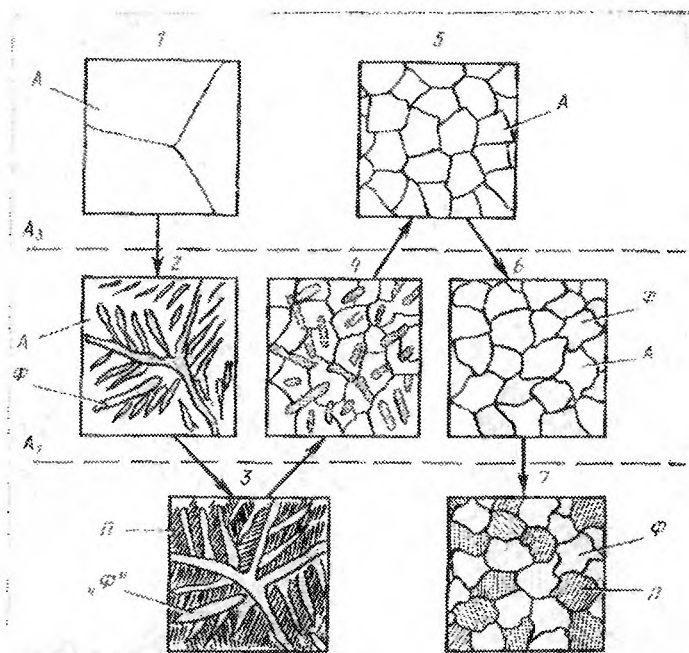


Рис. 4.3. Схема изменения микроструктуры при фазовой перекристаллизации стали. Охлаждение в литом состоянии (1—3); нагрев под нормализацию или отжиг (4, 5) и последующее охлаждение (6, 7)

проявляют свое влияние на жидкотекучесть как раскислители: чем полнее раскислена сталь и чем меньше в ней окисных неметаллических включений, тем лучше жидкотекучесть. Сера несколько ухудшает жидкотекучесть, а фосфор при малых содержаниях практически не влияет на нее. Увеличение количества неметаллических включений от 0,005 до 0,03 %, по данным С. К. Кантеника [18], снижает жидкотекучесть углеродистой стали с 170 до 90 см.

Линейная усадка начинает возникать при образовании 70—80 % твердой фазы. Она заметно уменьшается с возрастанием содержания углерода до 0,25 %, а в среднеуглеродистых сталях почти не изменяется (свободная усадка сохраняется на уровне $\sim 2,2\%$) — (рис. 4.4). Затрудненная усадка стали почти вдвое меньше свободной и составляет 1,0—1,6 %. Необходимо отметить также нестабильность усадки и ее чувствительность к колебаниям габаритных размеров отливок и технологических условий литья.

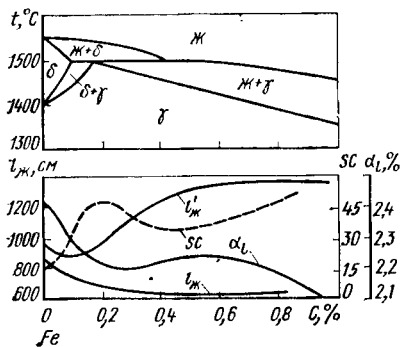


Рис. 4.4. Изменение практической $l_{ж}$ и условно-истинной $l_{ж}'$ и жидкотекучести, горячеломкости SC (в условных единицах) и свободной линейной усадки α_l (α_l) в зависимости от содержания углерода в стали (обобщение данных В. М. Сенченко, Б. Б. Гуляева, Н. И. Трубицына)

В литейных сталях принято различать три этапа линейной усадки в твердом состоянии: 1) доперлитная усадка $\epsilon_{дп}$ (1,3—1,4 %) в аустенитном состоянии при охлаждении до температуры A_3 (рис. 4.5); 2) расширение $\epsilon_{A \rightarrow \Phi}$ ($\sim 0,2\%$) при фазовой перекристаллизации $\gamma \rightarrow \alpha$ в интервале температур A_3 — A_1 ; 3) послеперлитная усадка $\epsilon_{пп}$ ($\sim 1\%$), возникающая в процессе охлаждения отливки от температуры A_1 до температуры окружающей среды. Иногда перед первым этапом наблюдается предусадочное расширение $\epsilon_{пр}$ ($\sim 0,04\%$), связанное с выделением газов при затвердевании стали. Доперлитная и полная усадка в твердом состоянии уменьшается с увеличением содержания углерода в стали, послеперлитная усадка в литейных углеродистых сталях практически постоянна.

Объем усадочных пустот зависит от температурного интервала кристаллизации стали. Поэтому с увеличением содержания углерода свыше $\sim 0,2\%$ пористость возрастает, а объем усадочной раковины уменьшается.

Горячеломкость (см. рис. 4.4) имеет максимальное значение для низкоуглеродистых сталей с 0,16—0,20 % C,

что объясняется $\delta \rightarrow \gamma$ -превращением, происходящим с изменением объема, и большим $\Delta t_{кр}$. В интервале концентраций 0,3—0,6 % С горячеломкость изменяется незначительно, а затем постепенно возрастает.

В углеродистых сталях возможны все виды ликвации, но чаще других отмечается зональная ликвация. Главными ликвирующими элементами являются сера, углерод и фосфор. Особенно сильно осевая зональная ликвация проявляется в толстостенных отливках. Так, при среднем содержании серы в отливке 0,03 % в осевой зоне ее содержание может превышать 0,1 %.

Литейные свойства стали значительно хуже, чем литейные свойства чугуна и других литейных сплавов. Более высокая усадка, худшая жидкотекучесть и заполняемость являются причинами многих литейных пороков. Низкоуглеродистая сталь характеризуется повышенной

склонностью к образованию горячих трещин, более высокой температурой плавления и вследствие этого увеличенным пригаром и окисляемостью. Высокоуглеродистые стали имеют более высокую практическую жидкотекучесть, менее склонны к образованию горячих трещин, но пониженные теплопроводность и пластичность приводят к возникновению сильных внутренних напряжений.

Углеродистые стали применяют для литья арматуры (25Л), корпусов турбомашин и станин (30Л), различных деталей машиностроения (35Л), зубчатых колес и деталей с повышенной износостойкостью, достигаемой поверхностной закалкой (45Л—55Л), валков горячей прокатки (50Л).

4.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА И ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ С ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

В легированные стали вводится различное количество легирующих элементов (ЛЭ). По их содержанию стали подразделяют на три группы: 1) низколегированные

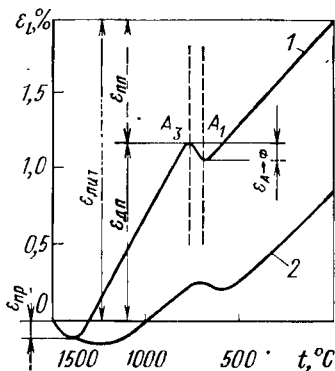


Рис. 4.5 Усадочные кривые железоуглеродистых сплавов:

1 — углеродистая сталь; 2 — серый чугун

(до 2,5 % ЛЭ); 2) среднелегированные (2,5—10 % ЛЭ); 3) высоколегированные (свыше 10 % ЛЭ, причем содержание одного из ЛЭ не менее 8 %). Название стали обычно определяется названием основных легирующих элементов: хромистая, марганцовистая, хромоникелевая сталь и т. д.

Взаимодействие железа с легирующими элементами определяется двумя важными обстоятельствами.

1. Как переходный металл железо образует со своими ближайшими соседями Cr, V, Ni, Co, Mn, Jг, Pt системы с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Со многими другими элементами железо образует ограниченные твердые растворы и металлидные фазы.

2. Наличие двух полиморфных превращений приводит к большому разнообразию возможных диаграмм состояния «железо—ЛЭ». В основу классификации ЛЭ положено их влияние на положение точек полиморфных превращений и устойчивость фаз — феррита и аустенита. С этих позиций все элементы разделены на две группы: ферритостабилизаторы и аустенитостабилизаторы. *Ферритостабилизаторы* повышают устойчивость α и δ -феррита (см. рис. 3.1, блок 7). Это изоморфные ферриту элементы Cr, V, W, Mo, Ti, а также Al, Si, Be, Ge, As, Sn, Sb. *Аустенитостабилизаторы* оказывают противоположное влияние, расширяя область устойчивости аустенита к более низкой температуре — (см. рис. 3.1, блок 8). К ним относятся изоморфные аустениту элементы Ni, Co, Mn, Cu, Ag, а также углерод и азот. Характер влияния элементов на устойчивость фаз по В. К. Григоровичу [7] зависит от электронного строения их атомов в частично ионизированном состоянии.

Большинство легирующих элементов — переходных металлов — имеют высокое сродство к углероду и азоту; они образуют различные карбидные, а также карбонитридные фазы и называются *карбидообразующими* элементами. По возрастанию карбидообразующей способности элементы можно расположить в такой последовательности: Al, Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti. Элементы, расположенные левее железа, в сплавах Fe—C карбидов не образуют. Остальные элементы могут образовывать либо комплексные карбиды — легированный цементит $(FeMe)_3C$, либо самостоятельные специальные карбиды типа Me_xC_y и карбонитриды. В литых конструкционных сталях упрочнение специальными карбидами

не играет серьезной роли, но в некоторых жаропрочных сталях специальные карбиды являются главными упрочнителями.

При высоких концентрациях легирующих элементов (свыше 10—15 %) в сталях могут образовываться интерметаллиды — химические соединения металлов. Их появление в структуре неизбежно вызывает повышение твердости и резкое падение пластичности.

Влияние легирующих элементов на механические свойства стали определяется их взаимодействием с железом и сплавами системы Fe—C.

Растворное упрочнение феррита зависит от различия размеров и электронного строения атомов железа и легирующего элемента. Слабыми упрочнителями феррита являются металлы с ОЦК-решеткой, образующие с α -железом неограниченные твердые растворы (Cr и V) — рис. 4.6. Сильнее упрочняют феррит металлы с ГЦК-решеткой (Ni, Co) или ограниченно растворимые в железе металлы с ОЦК-решеткой (W, Mo, Nb, Ti). Наиболее сильное упрочнение

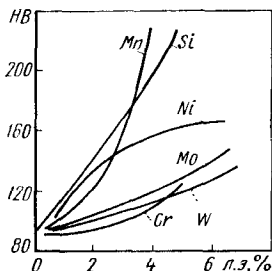


Рис. 4.6. Влияние легирующих элементов (ЛЭ) на твердость феррита (по данным А. П. Гуляева)

дают элементы, имеющие сложную кристаллическую решетку (Mn, Si) или значительно отличающиеся от железа электронным строением атомов (Al, Be, P). Растворное упрочнение ограничено используется в сталях перлитного класса (в основном путем введения небольших добавок Si, Mn, Cr и Ni). Более широко оно применяется в аустенитных и ферритных сталях, где основой структуры является твердый раствор.

Основной способ упрочнения конструкционных легированных сталей — это термическая обработка. Более того, признано нецелесообразным использование легированных сталей без термической обработки, так как в этом случае не удастся полностью реализовать положительное влияние легирующих элементов. Типичная термическая обработка конструкционных легированных сталей заключается в закалке с последующим низким, средним или высоким отпуском. При этом можно получить различную структуру — мартенсит, троостит или сорбит, обеспечивающую желаемый комплекс свойств. Мартенсит обеспечивает

повышенную твердость и прочность при резком снижении пластичности, сорбит — меньшую прочность, но хорошие пластические свойства.

Маркировка легированных сталей производится системой букв и цифр. Число в начале маркировки указывает содержание углерода в сотых долях процента, последующие буквы обозначают легирующие элементы. Многие элементы обозначают по первой букве русского названия: А — азот, В — вольфрам, К — кобальт, М — молибден, Н — никель, Х — хром, Ц — цирконий, а также по букве, содержащейся в названии элемента: Б — ниобий, Г — марганец, Д — медь, Е — селен, Р — бор, Ю — алюминий. Используются и другие обозначения: С — кремний (силициум), Ф — ванадий. Буква Л в конце маркировки обозначает литейную сталь. Число, стоящее за буквой, указывает содержание элемента в процентах. Если число опущено, то концентрация элемента $<1\%$.

4.4. ЛЕГИРОВАННЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ СТАЛИ

Легирование литейных сталей осуществляется главным образом, исходя из требований по механическим или специальным служебным свойствам. Литейные свойства низколегированных сталей практически совпадают с литейными свойствами углеродистых сталей при соответствующем содержании углерода. У средне- и высоколегированных сталей эти свойства, как правило, хуже, чем у углеродистых сталей.

По работам Ю. А. Нехендзи, Н. А. Трубицына, Б. Б. Гуляева, В. Т. Сенченко и М. А. Кремера можно дать следующую характеристику влияния легирующих элементов на литейные свойства стали [16, 19, 24].

Кремний при содержании до 0,4—0,5 % действует как раскислитель и положительно влияет на литейные свойства. Он повышает жидкотекучесть (рис. 4.7) и снижает горячеломкость стали; увеличивает плотность отливки и немного линейную усадку. При содержании кремния свыше $\sim 0,5\%$ темп роста жидкотекучести резко снижается, а горячеломкость возрастает; ухудшается также качество первичной структуры.

Марганец в количестве до 1 % также действует главным образом как раскислитель и улучшает литейные свой-

ства. При концентрации марганца свыше 1 % возрастает горячеломкость стали, так как вследствие уменьшения теплопроводности увеличиваются литейно-термические напряжения. Минимальный объем усадочной раковины фиксируется при 1,2 % Mn.

Хром в количестве 1—2 % несколько увеличивает практическую жидкотекучесть стали (см. рис. 4.7), но условно — истинная жидкотекучесть снижается вследствие увеличения склонности стали к пленообразованию. Небольшие добавки хрома улучшают трещиностойчивость, но при добавках свыше 0,8 % возрастает склонность к образованию крупнозернистой структуры и горячеломкость стали. Объем концентрированной усадочной раковины и суммарная объемная усадка заметно возрастают с увеличением содержания хрома до ~5 %.

Никель в количестве до 3,5 % повышает жидкотекучесть стали, увеличивает суммарную усадку и объем усадочной раковины в прибыли, а также снижает теплопроводность стали, понижает ее трещиностойчивость в такой же мере, как хром.

Медь существенно улучшает жидкотекучесть стали (см. рис. 4.7), и при увеличении ее содержания от 0,1 до 3 % жидкотекучесть низкоуглеродистой стали возрастает от 870 до 1300 мм. Горячеломкость стали при введении меди изменяется незначительно, несколько увеличивается объем усадочной раковины, линейная усадка практически не изменяется.

Вследствие этого медь является ценным легирующим элементом в литейных сталях.

Ванадий, молибден и вольфрам при малом содержании способствуют улучшению литейных свойств сталей, но при возрастании их содержания до ~1 % жидкотекучесть и трещиностойчивость снижаются.

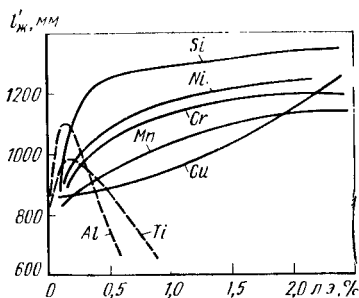


Рис. 4.7. Влияние легирующих элементов на практическую жидкотекучесть $l'_{ж}$ стали 10Л, спиральная проба, $t'_{зал} = 1580^{\circ}\text{C}$ (обобщение данных В. Т. Сенченко и Б. Б. Гуляева)

Кобальт незначительно улучшает жидкотекучесть. В ряде случаев при введении кобальта усиливается образование усадочной пористости.

Алюминий и титан являются сильными раскислителями. Поэтому их влияние на литейные свойства стали носит сложный характер. Для получения хорошей жидкотекучести и трещиностойчивости оптимальными являются небольшие добавки алюминия (0,05—0,1 %) или титана (~0,15 %). Увеличение содержания элементов до 0,5—1 % приводит к возрастанию горячеломкости и пористости отливок, жидкотекучесть понижается. Алюминий и титан значительно повышают склонность стали к пленообразованию. При открытой плавке стали с 0,5 % Ti на поверхности образуется сплошная пленка его окислов. Небольшие добавки титана и алюминия повышают плотность стали, способствуют измельчению первичной структуры, так как химические соединения Al_2O_3 , TiC, TiN в дисперсном состоянии играют роль модификаторов I рода.

Легированные конструкционные литейные стали содержат по 0,5—1,5 % основных легирующих элементов —

Т а б л и ц а 4.2

Средний химический состав легированных сталей, % (ГОСТ 977—75)

Марка стали	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	V	Mo
20ГЛ	0,20	1,4	0,3	—	—	—	—	—
35ГЛ	0,35	1,4	0,3	—	—	—	—	—
30ГСЛ	0,30	1,3	0,7	—	—	—	—	—
20ФЛ	0,20	0,9	0,3	—	—	—	0,12	—
45ФЛ	0,45	0,7	0,3	—	—	—	0,15	—
40ХЛ	0,40	0,7	0,3	1,0	—	—	—	—
35ХМЛ	0,35	0,7	0,3	1,0	—	—	—	0,25
30ХНМЛ	0,30	0,7	0,3	1,5	1,5	—	—	0,25
35ХГСЛ	0,35	1,2	0,7	0,8	—	—	—	—
23ХГС2МФЛ	0,23	0,7	1,9	0,9	—	—	0,12	0,25
20ДХЛ	0,12	0,6	0,3	1,0	—	1,5	—	—
08ГДНФЛ	<0,1	0,8	0,3	—	1,3	1,0	0,10	—
12ДХН1МФЛ	0,12	0,4	0,3	1,5	1,6	0,5	0,12	0,25

Примечание. Содержание S и P не более 0,03—0,05 % каждого.

Механические свойства легированных сталей (ГОСТ 977—75)

Марка стали	Температура, °С		Механические свойства, не менее			
	закалки	отпуска	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	α_H , Дж/м ²
20ГЛ	(890)	630	550	300	18	0,5
35ГЛ	(890)	630	550	300	12	0,3
30ГСЛ	860	630	600	350	14	0,5
	930	610	650	400	14	0,5
20ФЛ	(890)	630	550	300	18	0,5
45ФЛ	860	630	700	500	12	0,35
40ХЛ	860	630	650	500	12	0,4
35ХМЛ	870	630	700	550	12	0,4
30ХНМЛ	870	630	800	650	10	0,4
30ХГСЛ	875	650	800	600	10	0,4
23ХГС2МФЛ	990	220	1300	1100	6	0,4
20ДХЛ	(880)	580	500	400	12	0,3
08ГДНФЛ	(930)	620	450	350	18	0,5
12ДХН1МФЛ	900	530	1000	750	10	0,3

Примечание. В скобках указана температура нормализации.

Cr, Ni, Si, Mn, Cu. Концентрация углерода обычно не превышает 0,35—0,40 % (во избежание сильного снижения пластичности). Для улучшения технологических свойств, измельчения зерна и повышения ударной вязкости в стали вводят добавки Mo, V (0,05—0,3 %) и Ti (0,05—0,1 %). При легировании в этих пределах сталь, как правило, принадлежит к перлитному классу и в нормализованном состоянии имеет ферритно-перлитную структуру. Химический состав некоторых конструкционных легированных сталей приведен в табл. 4.2, а их механические свойства в табл. 4.3. По содержанию основных легирующих элементов стали можно условно разбить на несколько групп (в табл. 4.2 они отделены горизонтальными линиями). Хорошо заметно, что в пределах каждой группы сталей с увеличением суммы легирующих элементов происходит значительное возрастание σ_B и σ_T (а также

отношения σ_T/σ_B) при некотором снижении пластичности δ и ψ .

Для легированных конструкционных сталей применяют три основных варианта термической обработки: 1) нормализация + высокий отпуск — наиболее простая термическая обработка, не обеспечивающая, однако, оптимального комплекса свойств. (Сравните свойства стали 35ГЛ в нормализованном и закаленном состоянии по табл. 4.3); 2) закалка + высокий отпуск (термоулучшение), обеспечивающая наилучшее сочетание прочности и пластичности стали; закалка производится в масле; 3) закалка + низкий отпуск, позволяющая получить наиболее высокие значения прочности за счет некоторого снижения пластичности. (Сравните свойства стали 30ХГСЛ и 23ХГС2МФЛ по табл. 4.3.)

Марганцовистые стали (20ГЛ, 30ГЛ и др.) содержат 1—2 % Mn и 0,2—0,4 % C. Они относятся к наиболее дешевым легированным сталям. Марганцовистые стали обладают значительно более высокой прочностью и прокаливаемостью, чем углеродистые, при сохранении высокой ударной вязкости. Поэтому они широко используются для изготовления отливок, работающих в сложных условиях ударного нагружения и изнашивания, — деталей дробилок, бегунов, экскаваторов, а также для машиностроительных отливок — валов, траверс, зубчатых колес. Добавка марганца увеличивает доперлитную усадку, но почти не влияет на объемную усадку. Истинная жидкотекучесть несколько ухудшается; добавки Zr и Ce (по 0,15 %) повышают жидкотекучесть. Понижение теплопроводности при введении 1,5 % Mn в сочетании с увеличенной доперлитной усадкой отрицательно влияет на трещиностойкость стали. Сталь чувствительна к перегреву при термической обработке.

Хромистые стали (40ХЛ и др.) имеют более высокую прочность, чем углеродистые (при той же пластичности), и значительно лучшую прокаливаемость. Они применяются для машиностроительных отливок с толщиной стенки до 60—80 мм. Литейные свойства этих сталей незначительно отличаются от литейных свойств углеродистых сталей с соответствующим содержанием углерода. Введение хрома способствует образованию крупнозернистой структуры, поэтому в хромистые стали вводят небольшие добавки молибдена (35ХМЛ), улучшающие структуру и свойства литых сталей. Кроме того, добавки молибдена

уничтожают отпускную хрупкость сталей при термической обработке.

Сталь хромансил (30ХГСЛ) комплексно легирована добавками хрома, кремния и марганца, что придает ей высокую прочность и прокаливаемость. Она применяется для отливки ответственных деталей с максимальной толщиной стенки до 80—100 мм, работающих в условиях износа совместно с ударными нагрузками (рычаги, валы, толкатели, шестерни). Сталь подвергается термической обработке — закалке (или нормализации) с последующим средним или высоким отпуском. Она обладает хорошей жидкотекучестью, позволяющей получать отливки с минимальной толщиной стенки до 4 мм, однако отливки отличаются крупнозернистостью и склонны к образованию трещин и короблению. Для улучшения структуры и технологических свойств в сталь часто вводят небольшие добавки молибдена, титана и ванадия.

Хромоникелевые стали (30ХНМЛ и др.) по комплексу механических свойств занимают одно из первых мест среди конструкционных сталей. В машиностроении они используются для изготовления особо ответственных высоконагруженных деталей. Совместное влияние хрома и никеля проявляется в измельчении зерна при кристаллизации и фазовой перекристаллизации, в значительном увеличении прокаливаемости, что делает сталь пригодной для изготовления крупногабаритных отливок. Никель в легирующем комплексе обеспечивает сочетание высокой прочности с хорошей пластичностью и ударной вязкостью. Для уничтожения отпускной хрупкости в сталь необходимо вводить ~0,3 % Мо. Термическая обработка состоит из нескольких последовательных операций: гомогенизации, нормализации, закалки, высокого отпуска. Она позволяет получить равномерные свойства по всему сечению толстостенных отливок.

Хром и никель увеличивают вязкость жидкой стали, однако жидкотекучесть по сравнению с углеродистой сталью уменьшается незначительно. Доперлитная свободная усадка у Cr—Ni—Mo стали значительно выше, чем у углеродистой, и достигает ~2 %. Сталь склонна к образованию горячих трещин и межкристаллического «камневидного» излома. К недостатку стали следует отнести также высокую стоимость за счет содержания дефицитного никеля. Поэтому во всех возможных случаях хромоникелевую сталь следует заменять более дешевой хромомарганцевой сталью.

Медистые стали (20ДХЛ, 08ГДНФЛ и др.) обычно содержат 0,5—2,0 % Си, а также добавки хрома, никеля и марганца. Стали, легированные медью, подвержены дисперсионному твердению (после закалки), в результате чего повышается прочность и упругость, обеспечивается равномерность свойств в толстых и тонких сечениях отливки. Так как стали обладают достаточно хорошей жидкотекучестью и трещиностойкостью, они могут быть использованы для ответственных крупногабаритных фасонных отливок в судостроении и турбостроении. При последующем монтаже конструкций эти отливки часто подвергаются сварке.

Многие конструкционные легированные стали успешно модифицируют бором, кальцием, церием и другими РЗМ. В результате улучшается комплекс механических и литейных свойств.

Графитизированная сталь занимает особое положение по структуре и свойствам. Она содержит 0,9—1,5 % С, 1,0—1,4 % Si и 0,5 % Мп. Повышенное содержание углерода и кремния обеспечивает хорошую жидкотекучесть и другие литейные свойства. В литом состоянии структура стали представляет собой перлит и вторичные выделения цементита; весь углерод находится в связанном состоянии. Во время термической обработки (отжиг с нагревом до 900 °С и последующим медленным охлаждением в интервале температур 800—700 °С) часть цементита претерпевает распад с образованием графитных выделений. В результате микроструктура состоит из перлитной матрицы, в которой связано ~0,8 % С, и выделений графита. Графитизированная сталь хорошо обрабатывается резанием, имеет повышенные антифрикционные свойства. Механические свойства стали ($\sigma_B = 800$ МПа, $\sigma_T = 500$ МПа, $\delta = 10$ %) позволяют использовать ее для отливок, работающих в тяжелых условиях износа, при отсутствии ударных нагрузок (втулки, вкладыши, матрицы).

4.5. ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ СТАЛИ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Эта группа сталей отличается чрезвычайным разнообразием составов и свойств. Согласно ГОСТ 2176—77 высоколегированные стали по структуре подразделяют

на шесть классов: 1) мартенситный; 2) мартенситно-ферритный; 3) ферритный; 4) аустенитно-мартенситный; 5) аустенитно-ферритный; 6) аустенитный. Смена классов происходит по мере увеличения степени легированности стали. На практике чаще пользуются классификацией сталей по назначению (основным рабочим свойствам): износостойкая, коррозионно-стойкая, кислотостойкая, жаростойкая и жаропрочная сталь. Химический состав некоторых сталей этих групп приведен в табл. 4.4.

Хромистые коррозионно-стойкие и жаростойкие стали мартенситного и ферритного классов могут содержать различное количество хрома (от 11—13 до 27—30 %). Хром обеспечивает высокую коррозионную стойкость и жаростойкость, он является основным легирующим элементом во всех сталях этой группы. Коррозионная стойкость в сплавах Fe—Cr скачкообразно изменяется по мере увеличения содержания хрома. Такими пороговыми значениями являются концентрации хрома 11,7 % и 23,4 %. Соответственно стали с 13—18 % Cr используются как коррозионно-стойкие, а стали с 25—30 % Cr, кроме того, как высокожаростойкие. Структура сталей определяется соотношением концентраций хрома и углерода.

Низкоуглеродистая хромистая сталь с 13 % Cr (20X13Л) относится к мартенситному классу. После закалки она имеет $\sigma_{\text{в}} = 630$ МПа, $\sigma_{\text{т}} = 450$ МПа при относительном удлинении $\delta = 15$ %. Сталь применяется для литья деталей, подвергающихся ударным нагрузкам (клапанов, лопаток, арматуры).

Низкоуглеродистые стали с 18—25 % Cr (12X18ТЛ, 15X25ТЛ) относятся к ферритному классу. При нагреве и охлаждении в них не происходит фазовых превращений, поэтому стали не подвергают упрочняющей термической обработке. Ферритный твердый раствор не позволяет получить высокую прочность ($\sigma_{\text{в}} = 250$ —300 МПа), но обладает хорошей пластичностью ($\delta = 20$ %). Стали предназначены для изготовления малонагруженных отливок в химической промышленности и отливок печной арматуры, работающей при температуре до 900—1100 °С. Добавка титана в этих сталях связывает углерод и повышает стойкость против межкристаллитной коррозии.

Для получения высокой твердости и износостойкости в хромистых сталях увеличивают содержание углерода до 0,5—1,5 % (стали типа X28Л с ферритно-карбидной структурой).

Средний химический состав высоколегированных сталей (ГОСТ 2176—77)

Марка стали	Класс по структуре	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Другие элементы
<i>Хромистые коррозионно-стойкие стали</i>								
20X13Л	М	0,2	0,5	0,6	13	—	—	—
12X18ТЛ *	Ф	0,1	0,5	0,6	18	—	—	0,6 Ti
15X25ТЛ	Ф	0,15	0,8	0,6	25	—	—	0,6 Ti
<i>Хромоникелевые коррозионно-стойкие стали</i>								
10X14НДЛ	М	<0,1	0,3	0,4	14	1,4	—	1,4 Cu
09X16Н4БЛ	М	0,09	0,4	0,4	16	4,0	—	0,1 Nb
<i>Хромоникелевые коррозионно-стойкие и жаростойкие стали</i>								
12X18Н9ТЛ	А	<0,12	0,6	1,5	18	9	—	0,8 Ti
12X18Н12М3ТЛ	А	<0,12	0,6	1,5	18	12	3,5	0,8 Ti
18X25Н19СЛ	А	<0,18	1,4	1,1	25	19	<0,2	<0,4 W 0,2 Ti
40X24Н12СЛ	А—Ф	<0,4	1,0	0,5	24	12	—	—
<i>Хромоникелевые жаропрочные стали</i>								
15X18Н22В6М2Л	А	0,15	0,4	0,5	18	22	2,5	6 W 0,01 В
08X17Н34В5Т3Ю2Л	А	<0,08	0,3	0,5	17	34	—	5 W; 3 Ti 2 Al; 0,05 В
<i>Хромокремнистая износостойкая сталь</i>								
40X9С2Л	М	0,4	2,5	0,5	9	—	—	—
<i>Высокомарганцевая износостойкая сталь</i>								
110Г13Л	А	1,1	0,7	13	<1,0	<1,0	—	—

* В ГОСТ 2176—77 не включена.

Средний химический состав высоколегированных сталей (ГОСТ 2176—77)

Марка стали	Класс по структуре	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Другие элементы
<i>Хромистые коррозионно-стойкие стали</i>								
20X13Л	М	0,2	0,5	0,6	13	—	—	—
12X18ТЛ *	Ф	0,1	0,5	0,6	18	—	—	0,6 Ti
15X25ТЛ	Ф	0,15	0,8	0,6	25	—	—	0,6 Ti
<i>Хромоникелевые коррозионно-стойкие стали</i>								
10X14НДЛ	М	<0,1	0,3	0,4	14	1,4	—	1,4 Cu
09X16Н4БЛ	М	0,09	0,4	0,4	16	4,0	—	0,1 Nb
<i>Хромоникелевые коррозионно-стойкие и жаростойкие стали</i>								
12X18Н9ТЛ	А	<0,12	0,6	1,5	18	9	—	0,8 Ti
12X18Н12М3ТЛ	А	<0,12	0,6	1,5	18	12	3,5	0,8 Ti
18X25Н19СЛ	А	<0,18	1,4	1,1	25	19	<0,2	<0,4 W 0,2 Ti
40X24Н12СЛ	А—Ф	<0,4	1,0	0,5	24	12	—	—
<i>Хромоникелевые жаропрочные стали</i>								
15X18Н22В6М2Л	А	0,15	0,4	0,5	18	22	2,5	6 W 0,01 В
08X17Н34В5Т3Ю2Л	А	<0,08	0,3	0,5	17	34	—	5 W; 3 Ti 2 Al; 0,05 В
<i>Хромкремнистая износостойкая сталь</i>								
40X9С2Л	М	0,4	2,5	0,5	9	—	—	—
<i>Высокомарганцевая износостойкая сталь</i>								
110Г13Л	А	1,1	0,7	13	<1,0	<1,0	—	—

* В ГОСТ 2176—77 не включена.

Хромоникелевые коррозионно-стойкие стали мартенситного класса содержат 13—18 % Cr и 1—4 % Ni. Это количество никеля недостаточно для формирования стабильного аустенита, но обеспечивает получение высокопрочного мартенсита после закалки и отпуска.

Сталь 10X14НДЛ дополнительно легирована медью, что повышает ее коррозионную стойкость в морской воде и улучшает свариваемость. Механические свойства стали: $\sigma_B = 600$ МПа, $\sigma_T = 450$ МПа, $\delta = 15$ %. Сталь предназначена для ответственных отливок в судостроении (гребных винтов и др.). Увеличение содержания никеля до 4 % в стали 09X16H4БЛ приводит к резкому возрастанию механических свойств: $\sigma_B = 950$ МПа, $\sigma_T = 800$ МПа, $\delta = 10$ %. Эта сталь предназначена для деталей повышенной прочности, работающих при температуре до 500 °С.

В рассматриваемых сталях хром и никель снижают температуру ликвидуса и солидуса на 25—30 °С. В связи с этим практическая жидкотекучесть стали увеличивается. Истинная жидкотекучесть вначале уменьшается (при содержании хрома до 5—8 %), а затем возрастает. В результате жидкотекучесть высокохромистых сталей выше, чем жидкотекучесть углеродистых сталей с тем же содержанием углерода. Жидкая хромистая сталь склонна к пленообразованию, что вызывает повышение вязкости. Поэтому для улучшения заполняемости необходимо при литье увеличить перегрев ее по сравнению с углеродистой сталью.

В низкоуглеродистых хромистых сталях и сталях с небольшими добавками никеля кристаллизация начинается с выделения обогащенного хромом δ -феррита. Первичные выделения достигают крупных размеров, особенно в условиях перегрева стали перед заливкой или в крупногабаритных, медленно охлаждающихся отливках. При охлаждении δ -феррит не претерпевает фазовую перекристаллизацию и в отливках сохраняется грубозернистая транскристаллическая структура с пониженными механическими свойствами. Эти особенности структурообразования в сочетании с низкой теплопроводностью (вдвое ниже, чем у углеродистой стали) способствуют повышению склонности ферритной и мартенситной стали к образованию горячих и холодных трещин. Поэтому большое значение приобретает модифицирование стали 0,1 % Se и 0,1—0,15 % N с целью измельчения первичной струк-

туры. По данным М. Л. Королева [16], азот является эффективной добавкой для устранения транскристаллизации.

Хромоникелевые коррозионно-стойкие и жаростойкие стали аустенитного класса содержат более 8—10 % Ni, что при ~0,1 % C и ~18 % Cr обеспечивает в закаленном состоянии получение стабильной аустенитной структуры. Выделение карбидов Cr₄C в процессе эксплуатации или при сварке приводит к резкому снижению пластичности, а также уменьшает коррозионную стойкость, так как часть хрома выводится из твердого раствора. Добавка титана в количестве % Ti = 6 · (% C — 0,02) или ниобия связывает углерод в более стойкие карбиды TiC, сохраняет хром в твердом растворе и повышает стойкость стали против межкристаллитной коррозии (сталь 12X18H9ТЛ). Дальнейшее повышение коррозионной стойкости достигается дополнительным легированием стали медью или молибденом. В последнем случае для сохранения аустенитной структуры следует увеличить содержание никеля (сталь 12X18H12M3ТЛ). Это необходимо также при увеличении содержания хрома в целях повышения коррозионной стойкости и жаростойкости (сталь 18X25H19СЛ). Если же при 25 % Cr содержание никеля сохраняется на уровне 10—12 %, то структура стали становится двухфазной аустенитно-ферритной (сталь 40X24H12СЛ).

Для сталей аустенитного класса применяют термическую обработку: закалка от 1050—1100 °С или нормализация при той же температуре.

Характерной особенностью механических свойств сталей аустенитного класса является невысокая прочность ($\sigma_B = 450 \div 500$ МПа) и низкий предел текучести ($\sigma_T = 180 \div 250$ МПа) при очень хорошей пластичности ($\delta = 25 \div 35$ %). Стали широко применяют в химической промышленности для литья различной арматуры (12X18H9ТЛ), для деталей паровых и газотурбинных установок — лопаток, венцов и т. п. (18X25H19СЛ), а также для жаростойкой печной арматуры.

Температуры солидуса и ликвидуса у сталей типа 18Cr—8Ni с 0,1 % C составляют соответственно 1400 и 1470 °С, т. е. на 40—50 °С ниже, чем у углеродистых сталей. Поэтому практическая жидкотекучесть оказывается достаточно высокой. Ее улучшают также добавки кремния (до 1,5 %) и марганца. Условно-истинная жидкотекучесть такая же, как у углеродистой стали с 0,15 % C.

Стали типа 18Cr—8Ni склонны к пленообразованию, в связи с чем их температуру заливки повышают до 1580—1650 °С. Объем усадочной раковины составляет 3,6 %, т. е. в 1,5 раза больше, чем у углеродистой стали; затрудненная линейная усадка находится в пределах 1,6—2 % (у аустенитно-ферритных сталей она составляет 1,4—1,5 %).

Стали аустенитного класса не склонны к образованию горячих или холодных трещин, что связано с отсутствием фазовых превращений, высокой пластичностью и низким пределом текучести. Они очень чувствительны к изменению температурных условий литья и склонны к образованию грубозернистой дендритной структуры (см. рис. 4.2, б). Ее невозможно исправить термической обработкой, так как в стали не происходит фазовая перекристаллизация. Для улучшения структуры используется модифицирование введением 0,3 % Се, 0,1 % Са, 0,06—0,1 % В, а также добавками Ti и Zr.

Хромоникелевые жаропрочные стали аустенитного класса имеют наиболее сложный легирующий комплекс. Влияние хрома и никеля описано выше. В стали 15X18H22B6M2Л высокая жаропрочность обеспечивается растворным упрочнением путем введения добавок вольфрама и молибдена. В стали 98X17H34B5T3Ю2Л жаропрочность обеспечивается дисперсионным твердением, так как в высоколегированном твердом растворе образуются дисперсные упрочняющие частицы интерметаллидов Ni₃Ti и Ni₃Al. Жаропрочные стали применяют для изготовления литых сопловых и рабочих лопаток газотурбинных двигателей, различных роторов и других деталей, длительно работающих при температуре до 800 °С. Стали обладают вполне удовлетворительными литейными свойствами при условии вакуумной плавки и литья в подогретые корундовые формы.

Хромокремнистая сталь мартенситного класса (40X9C2Л) обладает повышенной износостойкостью и применяется для нагруженных деталей (клапанов моторов, крепежных деталей), длительно работающих при температурах до 700 °С. Важную роль в упрочнении стали играют углерод и кремний.

Высокомарганцовая износостойкая сталь аустенитного класса 110Г13Л (сталь Гатфильда) обладает уникальным комплексом свойств. В закаленном состоянии она имеет аустенитную структуру с низкой твердостью (НВ 200) и высокой вязкостью, что обеспечивает хорошее сопро-

тивление ударным нагрузкам. Под их воздействием марганцевый аустенит быстро наклепывается, и твердость повышается до *HV* 600. В результате резко возрастает износостойкость в самых тяжелых условиях абразивного износа. Прочность стали 600—800 МПа; ударная вязкость 0,14—0,20 МДж/м². Высокомарганцовистая сталь обладает хорошей жидкотекучестью и пониженной температурой плавления (1330—1370 °С). Линейная усадка составляет 2,5—3 %. Сталь имеет повышенную склонность к образованию различных литейных пороков: трещин, рыхлот и транскристаллической структуры; очень плохо обрабатывается резанием. Для измельчения литой структуры рекомендуется вводить добавку титана 0,4—0,8 % или циркония 0,1—0,2 %.

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ ЧУГУНОВ

Чугуном обычно называют сплавы железа с углеродом, содержащие более 2,14 % С. Промышленные чугуны, кроме углерода, в качестве одного из основных компонентов содержат также кремний. Таким образом, промышленный чугун следует рассматривать как многокомпонентный сплав на основе Fe—С—Si с добавками и примесями других элементов. *Главной отличительной особенностью структуры чугуна является формирование графитно-аустенитной или цементитно-аустенитной эвтектики (ледебурита).* Нелегированный конструкционный чугун для производства фасонных отливок в машиностроении имеет следующий химический состав, %: 2,0—4,5 С, 1,0—3,5 Si, 0,5—1,0 Mn; содержание примесей $P \leq (0,2—0,3)$; $S \leq 0,15$ %.

Широкое распространение чугуна в промышленности обусловлено оптимальным сочетанием различных свойств: технологических (литейных, обрабатываемости резанием), эксплуатационных (механических и специальных) и технико-экономических показателей.

Характерной особенностью чугунов является то, что углерод в сплаве может находиться не только в растворенном и связанном состоянии (в виде химического соединения — карбида железа Fe_3C), но также в свободном состоянии — в виде графита. При этом *форма выделений графита и структура металлической основы (матрицы) определяют основные типы чугуна и их свойства.* Повышенная чувствительность процессов формирования структуры чугуна к химическому составу, а также к тепловым условиям кристаллизации и охлаждения отливки в твердом состоянии позволяет эффективно управлять процессом структурообразования и получать различные чугуны с большим разнообразием структуры и свойств.

Как уже отмечалось в предыдущей главе, система Fe—C может рассматриваться в двух вариантах: стабильном (железо—графит) и метастабильном (железо—цементит). Для сталей использовался только метастабильный вариант; для чугунов необходимо использовать оба варианта. Двухкомпонентная диаграмма состояния Fe—C не может отразить ряд принципиальных особенностей структурообразования в многокомпонентных сплавах, какими являются промышленные чугуны. Это связано с появлением новых фаз и с изменением температуры фазовых превращений. Однако на двойной диаграмме состояния удобно проследить влияние легирующих элементов и примесей на положение особых (критических) точек. Наибольший интерес представляют три точки: *S* — эвтектоидная точка; *E* — точка предельной растворимости углерода в аустените и *C* — эвтектическая точка (обозначения точек по рис. 4.1). В табл. 5.1 указано смещение этих точек по концентрации k_{ic} (в процентах) и по температуре k_{it} (в градусах) при введении 1 % элемента.

Многие элементы различным образом влияют на положение точек в стабильной и метастабильной системе. Например, кремний и алюминий снижают эвтектическую температуру в метастабильной системе, но повышают ее в стабильной.

Таблица 5.1

Влияние элементов на температуру и концентрацию критических точек системы Fe—C

Элемент	Изменение температуры k_{it} , °C						Изменение концентрации углерода k_{ic} , %		
	<i>S</i>	<i>S'</i>	<i>E</i>	<i>E'</i>	<i>C</i>	<i>C'</i>	<i>S, S'</i>	<i>E, E'</i>	<i>C, C'</i>
Si	+8	+25	-12	+2,5	-17	+4	-0,04	-0,11	-0,3
Mn	-10	-35	+3,2	-2	+3	-2	+0,04	+0,03	+0,03
P	+	+6	-35	-37	-30	+30	+0,1	-0,7	-0,33
S	—	—	—	—	—	—	0	-0,08	-0,4
Cr	+15	+8	+7,3	—	+7	—	-0,05	-0,07	-0,07
Ni	-20	-30	-4,8	+4	-6	+4	-0,04	-0,09	-0,05
Cu	—	-10	-2	+5,2	-2,3	+5	0	0	-0,07
Al	+10	+10	-14	+8	-15	+8	-0,02	+	-0,22

Примечание. Знак «+» — повышение; знак «-» — понижение; знак без числа указывает только качественное влияние элемента

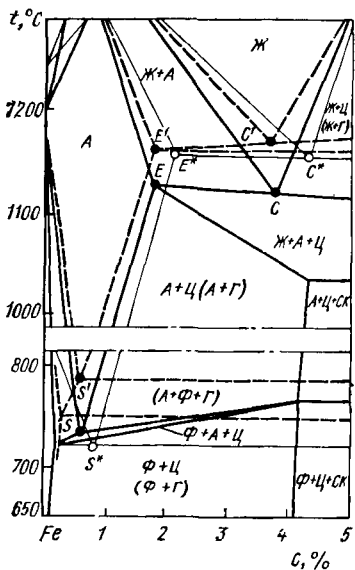


Рис. 5.1. Вертикальные разрезы диаграммы состояния Fe—C—Si при 2% Si для метастабильного (толстые сплошные линии) и стабильного (штриховые линии, обозначения фаз в скобках) состояний (по данным К. П. Бунина с соавторами). Тонкими сплошными линиями показана диаграмма состояния Fe—Fe₃C

Используя данные табл. 5.1 в сочетании со сведениями о содержании различных элементов в чугунах, можно отметить, что наибольшее влияние на положение особых точек оказывает кремний. Так, при содержании в чугуне 3,5% Si эвтектическая температура в метастабильной системе снижается на 55 °C, а температура эвтектоидного

превращения повышается на 28 °C (в стабильной системе — на ~100 °C). При этом эвтектическая концентрация углерода (в точке C) снижается на 1,1%. Остальные элементы влияют на положение особых точек в значительно меньшей степени, так как либо невелика их концентрация, либо удельное смещение точек несущественно. Из сказанного следует, что основой для анализа процесса структурообразования в промышленных чугунах должна служить диаграмма состояния системы Fe—C—Si.

Рассмотрим вертикальный разрез диаграммы состояния при 2% Si, что соответствует среднему содержанию кремния в сером чугуне. На совмещенном изображении разрезов (рис. 5.1) отчетливо видно различие в положении точек S, E и C в рассматриваемых системах. В соответствии с правилом фаз, в трехкомпонентной системе кристаллизация двойной эвтектики Ж → А + Ц или Ж → А + Г происходит не при постоянной температуре, а в интервале температур, причем в метастабильной системе температура начала и конца кристаллизации ниже, а Δt_{кр} больше, чем в стабильной системе (см. рис. 5.1). Под влиянием кремния уменьшается предельная растворимость углерода в аустените и его содержание в эвтектике. Одновременно повышается температура эвтектоид-

ных превращений $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ и $A \rightarrow \Phi + \Pi$. (В метастабильной тройной системе температура эвтектондного превращения сильно зависит также от концентрации углерода.) В стабильной системе Fe—C—Si существуют те же фазы, что в системе Fe—C; в метастабильной системе появляется новая фаза — силикокарбид (СК).

Фазовый состав чугуна должен рассматриваться на базе системы Fe—C—Si.

Жидкий раствор углерода и кремния в железе является основной фазой расплавленного чугуна. Существует две точки зрения на строение расплава. По данным одних исследователей, расплав представляет собой истинный раствор с субмикроскопической неоднородностью химического состава, по данным других исследователей (Л. А. Вертмана, К. П. Бунина, В. К. Григоровича, Л. И. Леви), жидкий чугун является сложной дисперсной системой особого вида, в которой одновременно существует в неравновесном состоянии большое число неметаллических частиц различной степени дисперсности: от микроскопических включений размером 10^{-3} см до ультрамикроскопических частиц размером 10^{-5} — 10^{-8} см. Таким образом, расплавленный чугун как бы совмещает свойства различных систем — истинных растворов с четко выраженной металлической связью (за счет коллективизированных электронов), коллоидных растворов и суспензионных систем небольшой степени дисперсности. Диспергированной твердой фазой являются графит, силициды, окислы и другие химические соединения.

А. А. Жуков, Н. Г. Гиршович [11] и другие исследователи выдвинули ряд возражений против коллоидной теории строения расплава чугуна. Они подчеркивают, что основной структурной единицей микрогетерогенного строения расплава являются устойчивые углеродистые образования типа кластеров, не имеющие явно выраженной поверхности раздела фаз. Важное значение придается адсорбции кислорода на углеродистых кластерах: свободные связи атомов кислорода на поверхности кластеров «сшивают» их в более крупные и устойчивые образования.

В предыдущей главе была дана характеристика основных фаз в системе Fe—C. Применительно к промышленным чугунам, т. е. к сплавам на основе Fe—C—Si, в эту характеристику необходимо внести некоторые коррективы.

Аустенит в чугуне в отличие от аустенита в углеродистой стали является насыщенным твердым раствором,

так как содержание углерода в чугуна превышает его предельную растворимость в аустените (2,14 %). В период охлаждения чугуна от эвтектической температуры до температуры эвтектоидного превращения вследствие изменения растворимости углерода в аустените (по линии *SE*) происходит выделение вторичных фаз. Аустенит так же как и в стали, не сохраняется при охлаждении ниже температуры A_1 ; в нем происходит эвтектоидный распад и образуется перлит — смесь феррита и цементита или ферритно-графитная эвтектоидная смесь.

Феррит содержит в твердом растворе значительное количество кремния, который сильно упрочняет его. Так, твердость кремнистого феррита с 0,8 % Si составляет *HB* 90, а при 2,3 % Si *HB* 125. В связи с этим повышаются прочность и твердость перлита: от *HB* 180 в углеродистой стали до *HB* 210—330 в чугуна.

Важнейшей особенностью чугуна является наличие в его структуре значительного количества графита и цементита.

Графит является стабильной фазой и образуется при медленном охлаждении отливки, обеспечивающем равновесное фазовое состояние. Графит характеризуется слоистым строением кристаллической решетки и резкой анизотропией свойств, низкой пластичностью, малой прочностью и твердостью. Поэтому *независимо от формы выделений графит не может быть упрочняющей фазой*. Его следует рассматривать как пустоты соответствующей формы, уменьшающие эффективную площадь поперечного сечения металлической матрицы и создающие «внутренние надрезы». В результате графитные выделения несколько снижают прочность и пластичность сплава. В то же время наличие графита в структуре чугуна повышает его антифрикционные свойства, демпфирующую способность (циклическую вязкость) и снижает чувствительность чугуна к концентраторам напряжений.

Цементит (карбид железа) — метастабильная фаза, образующаяся при быстром неравновесном охлаждении отливок; он увеличивает склонность чугуна к хрупкому разрушению. Теплопроводность цементита меньше, чем у феррита или графита. В присутствии достаточного количества легирующих элементов в чугуна, как и в стали, может образовываться легированный цементит, а также специальные карбиды. Характерной особенностью метастабильного состояния сплава Fe—C—Si является форми-

рование фазы Fe_3CSi — силикокарбида. Влияние выделений силикокарбида на свойства чугуна аналогично влиянию неметаллических включений—они играют роль внутренних концентраторов напряжений и вызывают снижение пластических свойств чугуна.

Кроме перечисленных фаз в структуре чугуна могут существовать так называемые малые структурные фазы. К ним относятся фосфидная эвтектика, сульфиды, нитриды, карбонитриды и окислы.

Фосфидная эвтектика характеризуется повышенной твердостью $HV\ 400—550$ и хрупкостью. Она может выделяться в виде тройной эвтектики аустенит—цементит—фосфид или в виде двойной эвтектики аустенит—фосфид, феррит—фосфид. Фосфидная эвтектика затвердевает в последнюю очередь, при температуре на $150—200\ ^\circ C$ ниже температуры затвердевания основной массы чугуна и располагается по границам эвтектических зерен, облегчая их выявление при металлографических исследованиях.

Сульфиды — FeS , MnS образуют самостоятельные фазы в серых чугунах в виде частиц разнообразной формы по границам дендритов и эвтектических колоний. В процессе кристаллизации чугуна они формируются при температуре $1200—1250\ ^\circ C$. Сульфиды резко снижают пластические и прочностные свойства серого чугуна. В белых чугунах сульфиды самостоятельных фаз не образуют.

Оксидные включения представляют собой окислы металлов (FeO , MnO , Al_2O_3 , SiO_2), образовавшиеся в сплаве или попавшие в сплав из шихты и футеровки печи. Они очень разнообразны по форме и химическому составу.

Неметаллические включения — сульфиды, оксиды, силициды и карбонитриды — могут находиться в чугуне в виде дисперсных частиц коллоидного размера. В $1\ cm^3$ чугуна, помимо графита, можно обнаружить более 50 млн. неметаллических частиц макро-, микро- и субмикроскопических размеров. Эти частицы оказывают существенное влияние на процессы кристаллизации чугуна и структурообразования в твердом состоянии.

Классификация чугуна осуществляется по следующим признакам:

- 1) по состоянию углерода (свободный или связанный): серый, половинчатый (отбеленный) и белый чугун;
- 2) по форме включений графита — серый чугун с пластинчатым графитом (СЧ), чугун с вермикулярным (червеобразным) графитом (ЧВГ), высокопрочный чугун с ша-

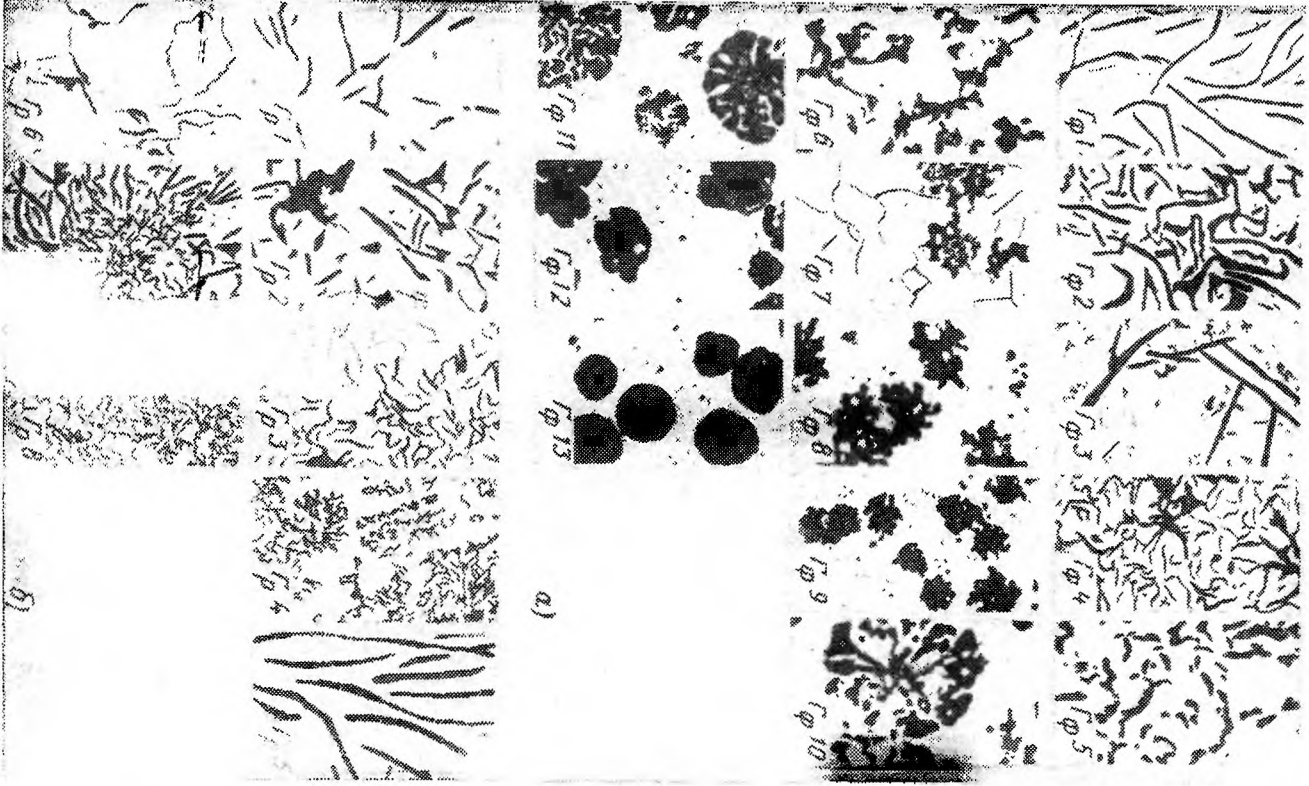


Рис. 5.2. Классификация графита (ГОСТ 3443—77):

a — по форме: Г_{Ф1} — пластинчатая прямолинейная; Г_{Ф2} — пластинчатая закрученная; Г_{Ф3} — пластинчатая игольчатая; Г_{Ф4} — гнездобразная; Г_{Ф5} — вермикуллярная извилистая; Г_{Ф6} — вермикуллярная утолщенная; Г_{Ф7} — нитевидная; Г_{Ф8} — хлопьевидная; Г_{Ф9} — компактная плотная; Г_{Ф10} — шаровидная разорванная; Г_{Ф11} — шаровидная звездообразная; Г_{Ф12} — шаровидная неправильная; Г_{Ф13} — шаровидная правильная; *б* — по распределению: Г_{Р1} — равномерное; Г_{Р2} — неравномерное; Г_{Р3} — колонии пластинчатого графита; Г_{Р4} — колонии междендритного графита; Г_{Р5} — веточное; Г_{Р6} — сетчатое; Г_{Р7} — розеточное; Г_{Р8} — междендритное точечное

ровидным графитом (ВЧ), ковкий чугун с хлопьевидным графитом (КЧ);

3) по типу структуры металлической основы (матрицы) — ферритный, перлитный, бейнитный, мартенситный и аустенитный чугуны; имеются также чугуны со смешанной структурой: феррито-перлитные и перлито-карбидные;

4) по химическому составу — нелегированные чугуны (общего назначения) и легированные чугуны (специального назначения). В чугунах используется приблизительно тот же комплекс легирующих элементов, что и в стали (Сг, Ni, Al, Mo, V и т. д.).

Классификация структурных составляющих чугуна производится по ГОСТ 3443—77.

Форма включений графита является одной из важнейших характеристик, определяющих тип чугуна. Для оценки формы включений графита разработана единая шкала, содержащая тринадцать баллов: от $\Gamma_{\phi 1}$ до $\Gamma_{\phi 13}$ (рис. 5.2, а). Основными являются следующие формы: пластинчатая гнездообразная, вермикулярная, нитевидная, хлопьевидная, компактная и шаровидная. Если в структуре чугуна имеется графит различной формы (что наблюдается достаточно часто), то следует оценить процентную долю включений каждой формы и указать ее при обозначении структуры. Графит $\Gamma_{\phi 1}$ и $\Gamma_{\phi 2}$ характерен для серого чугуна доэвтектического и эвтектического состава, $\Gamma_{\phi 3}$ — для чугуна заэвтектического состава (первичные выделения графита). Графит $\Gamma_{\phi 7}$ — $\Gamma_{\phi 9}$ типичен для ковкого чугуна или чугуна, модифицированного лигатурами с РЗМ. Графит $\Gamma_{\phi 10}$ — $\Gamma_{\phi 13}$ образуется главным образом в высокопрочном чугуне.

Размер включений графита оценивают по их длине или диаметру (в микрометрах) и обозначают $\Gamma_{\text{раз}15}$, $\Gamma_{\text{раз}25}$ и т. д. до $\Gamma_{\text{раз}1000}$.

Распределение включений пластинчатого графита оценивают девятью баллами от Γ_{p1} до Γ_{p9} . Основными являются следующие виды распределения: равномерное, неравномерное, веточное, сетчатое, розеточное и междендритное (см. рис. 5.2). Распределение типов Γ_{p1} и Γ_{p2} характерно для средних и крупных чугуновых отливок. В толстостенных отливках более характерно распределение Γ_{p5} , а в быстроохлажденных отливках — Γ_{p6} , Γ_{p7} .

Количество включений графита определяют визуально на микрошлифах путем сравнения с эталонными структурами или инструментальными методами и обозначают: Γ_2 , Γ_4 , Γ_6 , Γ_{10} , Γ_{12} , где цифры указывают содержание графита (в %).

Тип структуры металлической основы (матрицы) чугуна оценивают шестью баллами (типами): феррит (Фе), перлит пластинчатый (Пт1), перлит зернистый (Пт2), троостит (Т), бейнит (Б) и мартенсит (М). Наиболее распространенной является перлито-ферритная матрица при различном количественном сочетании этих структурных составляющих. Процентная доля каждой из них может быть определена визуально по эталонным структурам и обозначена числом после соответствующей буквы: П85 (Фе15), П20 (Фе80) и т. д.

Дисперсность перлита оценивают пятью баллами по межпластинчатому расстоянию, в микрометрах (от Пд0,3 до Пд1,6).

Оценка фосфидной эвтектики производится по характеристике строения: распределению, диаметру ячеек и площади включений на микрошлифе. Эти параметры обозначаются буквой Φ с соответствующими индексами Φ_p , $\Phi_{раз}$, $\Phi_{п}$ и числом.

Количество цементита в отбеленных чугунах оценивается по общей относительной площади включений (в процентах) от Ц2 до Ц40 и площади отдельных наиболее крупных включений (в квадратных микрометрах) от Цп2000 до Цп25000.

Размер эвтектического зерна определяется по расположению фосфидной эвтектики или ликвации кремния. Для его оценки предусмотрено восемь баллов.

Описание структуры чугуна может производиться следующим образом: чугун $\Gamma_{\Phi 1}$, Γ_{p2} , $\Gamma_{раз}^{90}$, Пт1, П20 (Фе80), Пд1,0, Φ_3 , Φ_{p2} , $\Phi_{п}6000$.

Фазовые превращения в чугунах при охлаждении от температуры жидкого состояния до температуры окру-

жающей среды можно проследить по вертикальному разрезу системы Fe—C—Si (см. рис. 5.1). Формирование структуры происходит в результате фазовых превращений в четырех температурных интервалах. В твердо-жидком состоянии при охлаждении от t_L до t_3 в до- и заэвтектических чугунах происходит выделение первичных фаз, а при t_3 — кристаллизация эвтектики. В твердом состоянии при охлаждении от t_3 до температуры эвтектоидного превращения $t_{3-д}$ происходит выделение вторичных фаз, а при $t_{3-д}$ — эвтектоидное превращение. В зависимости от химического состава чугуна и условий охлаждения каждое из превращений может идти по стабильному (с выделением графита) или метастабильному (с образованием цементита) типу, что приводит к образованию в чугуне чрезвычайно разнообразных структур. В металлографии чугуна принято рассматривать самостоятельно структурообразование в твердожидком состоянии (формирование первичной структуры при кристаллизации) и в твердом состоянии (формирование вторичной структуры).

5.2. ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ В ЧУГУНЕ

Влияние кремния на структурообразование в чугунах рассмотрим по изотермическим (горизонтальным) разрезам диаграммы состояния Fe—C—Si. На рис. 5.3, а, б изображены с небольшими упрощениями изотермические разрезы стабильной диаграммы при 1000 °С — температуре немного ниже температуры окончания кристаллизации и при 800 °С — температуре эвтектоидного превращения в чугунах с ~2,5 % Si (по работам Е. Шейля, К. П. Бунина и др. [4]). На рис. 5.3, в представлен разрез для метастабильной диаграммы состояния. На всех разрезах штриховкой выделена область химического состава конструкционных чугунов: 2,1—4,5 % С и 1,3—3,5 % Si.

На оси концентрации углерода концентрационного треугольника нанесены точки E' и C' двойной диаграммы Fe—C. Штриховой линией $E'N$ отмечена проекция границы предельной растворимости углерода и кремния в аустените. Во всех сплавах, расположенных правее линии $E'N$, кристаллизация заканчивается образованием эвтектики ($A + \Gamma$) * — в стабильном варианте или ($A +$

* Здесь и далее (в ч. I) в круглые скобки заключены эвтектоидные или эвтектические смеси фаз.

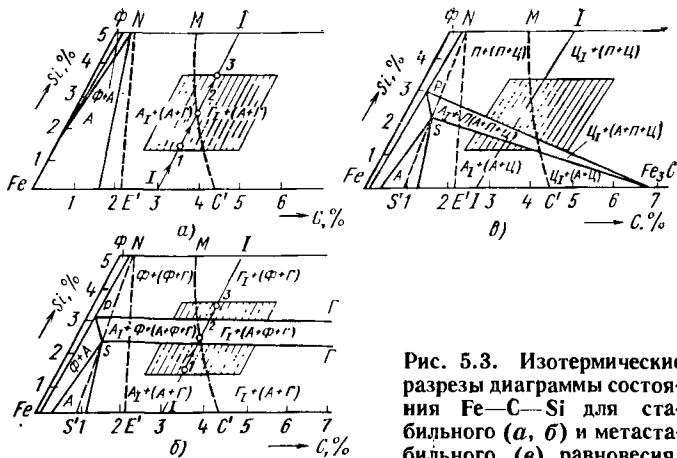


Рис. 5.3. Изотермические разрезы диаграммы состояния Fe—C—Si для стабильного (а, б) и метастабильного (в) равновесия: а = 1000 °С; б, в — 800 °С

+ Ц) — в метастабильном варианте. Штриховая линия $C'M$ является проекцией линии двойной эвтектики. Ее можно рассматривать как геометрическое место эвтектических точек C' , смещающихся под воздействием добавки кремния. Линия $C'M$ делит область химического состава чугунов на доэвтектическую (левее линии $C'M$) и заэвтектическую. Это деление имеет очень важное значение для теории и практики, так как до- и заэвтектические чугуны отличаются последовательностью кристаллизации фаз, а следовательно, структурой, механическими, эксплуатационными и литейными свойствами.

По разрезу на рис. 5.3, а легко проследить влияние кремния на положение фигуративной точки чугуна относительно эвтектической точки (или линии). Так, в доэвтектическом чугуне с 3 % С по мере увеличения содержания кремния (что выражается движением фигуративной точки сплава по направлению стрелок на рис. 5.3, а) увеличивается количество эвтектики в структуре, и при содержании более ~2,5 % Si доэвтектический чугун становится заэвтектическим. В результате вместо первичных дендритов аустенита A_1 выделяются первичные образования графита Γ_1 . Эвтектика в обоих случаях состоит из смеси двух фаз ($A + \Gamma$).

Для отражения влияния углерода, кремния и других элементов на положение состава сплава относительно эвтектической концентрации используется специальная характеристика — степень эвтектичности S_e , которая

имеет большое значение для оценки литейных и механических свойств чугуна. В соответствии с двойной диаграммой состояния Fe—C степень эвтектичности рассчитывается по выражению

$$S_3 = (C - C_E)/(C_C - C_E), \quad (5.1)$$

где C — общее содержание углерода в чугуне, а C_E и C_C — концентрация углерода в соответствующих точках диаграммы состояния (C_C обычно приравнивают к 4,26, т. е. к средней концентрации в точках C_C и C'_C метастабильной и стабильной систем Fe—C). Очевидно, что в доэвтектических чугунах S_3 изменяется от 0 до 1, а в заэвтектических $S_3 > 1$.

Для точного расчета S_3 промышленных чугунов в формуле (5.1) необходимо учесть влияние кремния и других компонентов на концентрацию C_E и C_C . Однако на практике принято [25] использовать более простое выражение — отношение общего содержания углерода в чугуне (без учета концентрации C_E) к содержанию углерода в эвтектике, с учетом влияния на положение точки C_C концентрации других компонентов в чугуне C_i и коэффициентов интенсивности их влияния k_{ic} в соответствии с данными табл. 5.1

$$S_3 = \frac{C}{C_C + \sum k_{ic} C_i} = \frac{C}{4,26 - 0,3Si - 0,33P - 0,4S + 0,03Mn}.$$

Аналогичной по физическому смыслу и назначению является другая широко используемая характеристика — *углеродный эквивалент* $C_{\text{ЭК}}$, который выражает эквивалентное или приведенное содержание углерода в чугуне:

$$C_{\text{ЭК}} = C + 0,3Si + 0,33P + 0,4S - 0,03Mn.$$

В этом выражении коэффициентами эквивалентности перед значениями концентраций элементов служат те же коэффициенты k_{ic} . Если значение $C_{\text{ЭК}} < 4,26$, то чугун является доэвтектическим, при $C_{\text{ЭК}} > 4,26$ — заэвтектическим.

Формирование первичной структуры в доэвтектических чугунах начинается с выделения первичных дендритов аустенита (рис. 5.4, а). В соответствии с общими закономерностями (см. гл. 1) количество первичных дендритов к моменту достижения расплавом эвтектической температуры определяется степенью эвтектичности чугуна, а строение дендритов, толщина и разветвленность осей

зависят от условий охлаждения (с увеличением скорости охлаждения веточки дендритов становятся тоньше и короче). При формировании дендрита наблюдается внутрикристаллическая ликвация: периферия аустенитных дендритов обогащается углеродом, а центральные участки — кремнием. Одновременно ликвируют фосфор и сера, имеющие в сплавах с железом $K_p < 1$. При кристаллизации в стабильной системе формируется графитно-аусте-

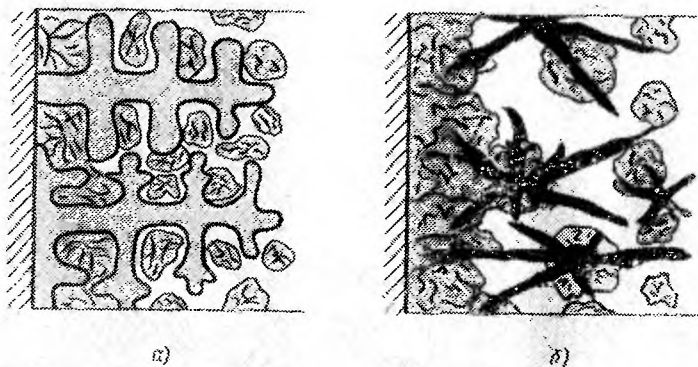


Рис. 5.4. Схема кристаллизации до эвтектического (а) и заэвтектического (б) серого чугуна

нитная эвтектика. Ведущей фазой процесса кристаллизации эвтектики является графит. Он «прорастает» сквозь расплав и образует скелет эвтектической колонии (зерна). Между графитными выделениями расплав обедняется углеродом и кристаллизуется в виде аустенита. В микроструктуре (на нетравленном микрошлифе) хорошо различимы светлые контуры первичных дендритов аустенита и скопления эвтектического графита в междуосных пространствах (см. рис. 5.2, б, $\Gamma_p 4$, $\Gamma_p 8$). Аустенит эвтектики по границам эвтектического зерна сращивается с первичным аустенитом. Дисперсность эвтектического графита зависит от предварительного перегрева и условий охлаждения: с увеличением скорости охлаждения дисперсность возрастает.

При кристаллизации в метастабильной системе первичными выделениями также являются дендриты аустенита, но эвтектика имеет иной фазовый состав и строение—



Рис. 5.5. Микроструктура чугуна; $\times 200$:

а — белый доэвтектический; *б* — белый заэвтектический; *в* — серый перлитный; *г* — ферритный чугун с пластинчатым графитом; *д* — ковкий ферритный чугун с хлопьевидным графитом; *е* — высокопрочный перлитно-ферритный чугун с шаровидным графитом

формируется *цементитно-аустенитная эвтектика (ледебурит)*. Ведущей фазой при кристаллизации эвтектики является цементит, он образует матрицу, а эвтектические выделения аустенита имеют стерженьковое строение (см. рис. 1.12, б). Цементитно-аустенитная эвтектика, так же как графитно-аустенитная, располагается в междуосных пространствах первичных дендритов (рис. 5.5, а); размер

эвтектических колоний и дисперсность фаз зависят от условий охлаждения.

Формирование первичной структуры в заэвтектических чугунах при стабильной кристаллизации начинается с образования крупных выделений первичного графита (рис. 5.4, б и 5.2, а — $\Gamma_{\phi 3}$). По форме он отличается от эвтектического (сравните $\Gamma_{\phi 3}$ и $\Gamma_{\phi 2}$, $\Gamma_{\phi 4}$ на рис. 5.2, а). Эвтектика ($A + \Gamma$) растет в виде колоний сферической формы вокруг первичных выделений графита. Ее строение подобно строению эвтектики в доэвтектическом чугуне. При метастабильной кристаллизации чугунов первичные выделения образует цементит; его кристаллы имеют призматическую форму, а на микрошлифе выявляются в виде белых сильно вытянутых прямоугольных включений (рис. 5.5, б). Кристаллизация завершается образованием ледебурита.

Следует обратить внимание на то, что все разновидности структуры обусловлены различной формой и расположением трех фаз — аустенита, графита и цементита.

5.3. ФОРМИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ В ЧУГУНЕ

Выделение вторичных фаз происходит вследствие уменьшения с понижением температуры растворимости углерода в аустените как в стабильных сплавах, так и в метастабильных. Изменение растворимости можно приблизительно подсчитать как разность концентраций углерода в точках E и S (или E' и S'). В зависимости от содержания кремния в чугуне разность концентраций составляет 0,9—1,2 % С. Избыток углерода выделяется в виде графита или цементита. Поскольку новые фазы образуются в пределах объемов первичных выделений в твердом состоянии, они получили название *вторичных*. Тип выделяющейся фазы зависит от условий охлаждения: чем медленней охлаждение, тем больше вероятность образования графита. Этому способствует также наличие в структуре первичных или эвтектических выделений графита. Обе вторичные фазы — графит и цементит — обычно не обретают структурной самостоятельности: они объединяются с ранее образовавшимися при кристаллизации соответствующими фазами, как бы нарастают на них. В очень крупных аустенитных дендритах вторичные фазы (в основном цементит) могут выделяться самостоя-

тельно, так как путь диффузии атомов углерода до ближайшего включения высокоуглеродистой фазы оказывается слишком велик.

Эвтектоидное превращение является заключительным этапом формирования вторичной структуры чугунов.

В белых чугунах (закристаллизовавшихся по метастабильному типу) при высоких температурах структура образована двумя фазами: аустенитом и цементитом. При охлаждении цементитная составляющая сохраняется без изменений, но в аустените происходит эвтектоидный распад $A \rightarrow (\Phi + Ц)$ с образованием ферритно-цементитной смеси — перлита (Π). При достижении температуры 800°C в большей части чугунов превращение завершается образованием перлита на месте включений первичного аустенита $A_I \rightarrow \Pi_I$ и аустенита, входящего в состав ледебурита $(A + Ц) \rightarrow (\Pi + Ц)$ — рис. 5.3, в. При достижении температуры 727°C превращение завершается во всех чугунах, включая двойные бескремнистые. Структура чугуна представляет собой перлитные включения в цементитной матрице (рис. 5.5, а).

В серых чугунах эвтектоидное превращение мало влияет на графитную составляющую структуры, но целиком определяет строение и свойства металлической матрицы. В сплавах с 8 % Si эвтектоидное превращение начинается при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$. С понижением содержания кремния температура эвтектоидного превращения снижается и для конструктивных чугунов с 1,8—2 % Si составляет 790°C . В результате при 800°C трехфазная область $A + \Phi + \Gamma$ перекрывает область химического состава конструктивных чугунов (см. рис. 5.3, б). Обозначим на изотермическом разрезе три фигуративные точки 1—3 чугуна с 3% C и различным содержанием кремния. По окончании кристаллизации при t_3 , а также при 1000°C все три чугуна состава точек 1—3 имеют аустенитно-графитную структуру соответственно доэвтектического, эвтектического или заэвтектического типа (см. рис. 5.3, а). К моменту охлаждения сплавов до 800°C в высококремнистом чугуне состава точки 3 полностью происходит эвтектоидное превращение $A \rightarrow (\Phi + \Gamma)$ и фазовая перекристаллизация аустенита, в результате чего чугун приобретает ферритно-графитную структуру (ферритную матрицу). В низкокремнистом чугуне состава точки 1 (см. рис. 5.3) превращение еще не начиналось и сплав сохраняет аустенитную матрицу, а в чугуне

состава точки 2 эвтектоидное превращение происходит частично. Запись $A_1 + \Phi + (A + \Phi + \Gamma)$ означает, что фазовая перекристаллизация $A \rightarrow \Phi$ происходит как в первичном аустените, так и в аустените, входящем в состав эвтектики. Этот чугуны при 800°C имеет ферритно-аустенитную матрицу.

Дальнейшее охлаждение чугунов может идти замедленно или ускоренно. При замедленном охлаждении во всех чугунах полностью происходит стабильное превращение $A \rightarrow (\Phi + \Gamma)$ и образуется ферритно-графитная структура с ферритной матрицей. Ускоренное охлаждение от 800°C является более типичным вариантом охлаждения при получении чугуновых отливок. В этом случае эвтектоидный распад аустенита происходит по метастабильному типу с образованием ферритно-цементитной смеси — перлита. Для высококремнистого чугуна скорость охлаждения ниже 800°C не имеет значения, так как все превращения уже завершились образованием ферритной матрицы. В низкокремнистых чугунах с исходной чисто аустенитной структурой при ускоренном охлаждении образуется перлитная матрица. В среднекремнистых чугунах формируется ферритно-перлитная матрица. Таким образом, *изменяя содержание кремния в чугуне, можно регулировать соотношение между количеством феррита и перлита в матрице* (при постоянной скорости охлаждения) и механические свойства чугуна.

Если наложить стабильную диаграмму состояния Fe—C—Si на метастабильную (см. рис. 5.1), то окажется, что область выделения эвтектоидного графита лежит выше области образования цементита при эвтектоидном превращении. Замедленное охлаждение или выдержка в интервале температур выше температуры эвтектоидного метастабильного превращения приводит к образованию ферритно-графитной эвтектоидной смеси вместо ферритно-цементитной; такая выдержка уменьшает долю перлита и увеличивает количество феррита в окончательной структуре чугуна. Следовательно, *регулируя скорость охлаждения в различных интервалах температур, можно получить различную структуру и свойства чугуна*.

Термокинетические диаграммы распада аустенита предназначены для анализа влияния условий охлаждения на процесс структурообразования в чугунах.

Для серого чугуна диаграммы изотермического распада аустенита были построены К. П. Буниным и Ю. Н. Та-

раном с сотрудниками [4]. Несколько измененный вариант одной из таких диаграмм с нанесенными на нее кривыми охлаждения, т. е. термокинетическая диаграмма, изображена на рис. 5.6. Сплошные линии на диаграмме обозначают: 1 — начало выделения феррита из аустенита (начало эвтектоидного распада $A \rightarrow (\Phi + \Gamma)$); 2 — начало выделения эвтектоидного цементита (начало эвтектоидного распада $A \rightarrow (\Phi + \text{Ц})$); 3 — окончание распада аустенита; 4 — окончание распада цементита с образованием графита $\text{Ц} \rightarrow \Gamma$. Линии отделяют на диаграмме области с различным фазовым состоянием. Поскольку рассматривается серый чугун, то графит присутствует в исходном состоянии. Этот графит, образовавшийся при кристаллизации, обозначен в скобках (Γ) в отличие от графита, образующегося в результате фазовых превращений в твердом состоянии. На диаграмме отмечены предельные температуры t_{Φ} , t_A , $t_{\text{Ц}}$, выше которых соответственно не происходит выделение феррита, распад аустенита, выделение цементита. Ниже температуры $t_{\Gamma} \approx 400-450^{\circ}\text{C}$ распад цементита с образованием графита практически прекращается из-за сильного уменьшения скорости диффузионных процессов.

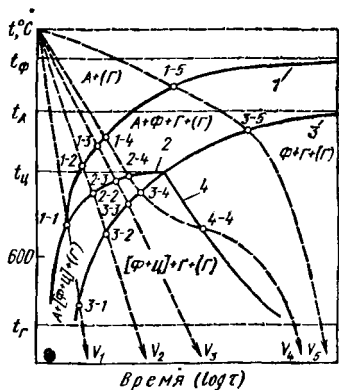


Рис. 5.6. Термокинетическая диаграмма распада аустенита в доэвтектических чугунах

Рассмотрим по термокинетической диаграмме процесс эвтектоидного распада аустенита при различных скоростях охлаждения чугуна (чем выше скорость охлаждения, тем круче кривая охлаждения). При любой практически реализуемой для отливок скорости охлаждения распад аустенита начинается с безинкубационного выделения графита на уже имеющихся графитных включениях. Образование других фаз происходит после достижения соответствующего переохлаждения, что на диаграмме отмечается точкой пересечения кривых охлаждения и начала превращения (первый индекс точки на рис. 5.6 указывает кривую распада, второй — кривую (скорость) охлаждения).

При повышенной скорости охлаждения v_1 (250—500 °С/мин) распад аустенита начинается в точке 1-1 и происходит по метастабильному типу: $A \rightarrow (\Phi + \text{Ц})$. Он завершается в точке 3-1 с образованием перлита.

При средней скорости охлаждения v_2 (или v_3) эвтектоидное превращение $A \rightarrow (\Phi + \Gamma)$, начавшееся в точке 1-2, сменяется превращением $A \rightarrow (\Phi + \text{Ц})$ в точке 2-2 и завершается в точке 3-2 образованием ферритно-перлитной матрицы с включениями эвтектического и наслоившегося на него эвтектоидного графита. Охлаждение со скоростью v_4 отличается тем, что немного ниже температуры $t_{\text{Ц}}$ скорость охлаждения резко уменьшена. В результате происходит распад цементита, который заканчивается в точке 4-4 образованием ферритно-графитной структуры. Замедленное охлаждение со скоростью v_5 (менее 10—30 °С/мин) приводит к тому, что распад аустенита происходит при температуре выше $t_{\text{Ц}}$ (между точками 1-5 и 3-5), когда образование метастабильного цементита становится невозможным. В этих условиях охлаждения чугуны приобретает чисто ферритную матрицу. Скорости охлаждения меньшие, чем v_5 , не вносят принципиальных изменений в структуру.

Рассмотренная термокинетическая диаграмма построена для чугунов со степенью эвтектичности, близкой к единице. В доэвтектических чугунах с пониженным содержанием кремния температуры t_{Φ} , t_A , $t_{\text{Ц}}$ смещаются таким образом, что кривая 2 располагается выше и левее кривой 1 (см. рис. 5.6). В результате даже при средних скоростях охлаждения эвтектоидный распад происходит только по метастабильному типу $A \rightarrow (\Phi + \text{Ц})$. В заэвтектических высококремнистых чугунах температура $t_{\text{Ц}}$ существенно снижается и распад аустенита идет главным образом по стабильному типу, а доля перлитного превращения становится незначительной. Из приведенных данных следует, что одни и те же скорости охлаждения чугунов различного химического состава приводят к образованию различной структуры с разным соотношением феррита и перлита в матрице.

Таким образом, анализ структурообразования по разрезам диаграммы состояния и термокинетической диаграммы показывает, что в серых чугунах возможно образование трех основных типов структуры — графитных выделений в перлитной, перлитно-ферритной или ферритной матрице.

5.4. СТРУКТУРНЫЕ ДИАГРАММЫ ЧУГУНА

Для получения правильного представления о конечной структуре чугуна процессы формирования первичной и вторичной структуры необходимо рассматривать совместно. На рис. 5.7 в качестве примера приведена схема структурообразования в доэвтектическом чугуне. Линии 1—1 и 2—2 (с крутым наклоном) указывают на высокие скорости охлаждения, пологие линии 2—3, 2—4,

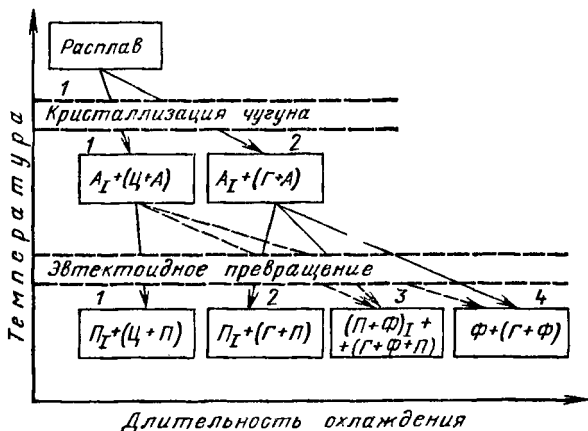


Рис. 5.7. Диаграмма структурообразования (а) в чугунах при различных скоростях охлаждения

1—3, 1—4 — на замедленное охлаждение. Следовательно, линии 1—1 и 1—1—1 обозначают полностью метастабильный вариант кристаллизации и охлаждения, остальные линии отвечают различным степеням приближения к полностью стабильному варианту 1—2—4. Штриховыми линиями обозначены варианты замедленного охлаждения метастабильно закристаллизовавшегося (белого) чугуна. В практике литейного производства режим 1—1—1 реализуется при литье тонкостенных деталей в формы с повышенной теплоотводящей способностью (в кокиль) или при ранней выбивке отливки и охлаждении ее на воздухе. В случае полного охлаждения тонкостенной отливки в форме структурообразование идет по схеме 1—1—2 или 1—1—3. В массивных отливках обычно реализуется схема 1—2—3 или 1—2—4 при полном охлаждении отливки в форме.

Для приближенного прогноза структуры и свойств чугуна в зависимости от химического состава (% С и % Si) и условий охлаждения разработано несколько типов структурных диаграмм.

Структурная диаграмма Маурера (рис. 5.8, а) является первой (по времени построения) и наиболее простой, однако в ней уже нашли отражение основные принципы построения подобных диаграмм, развитые впоследствии в более сложных диаграммах. На диаграмме в координ-

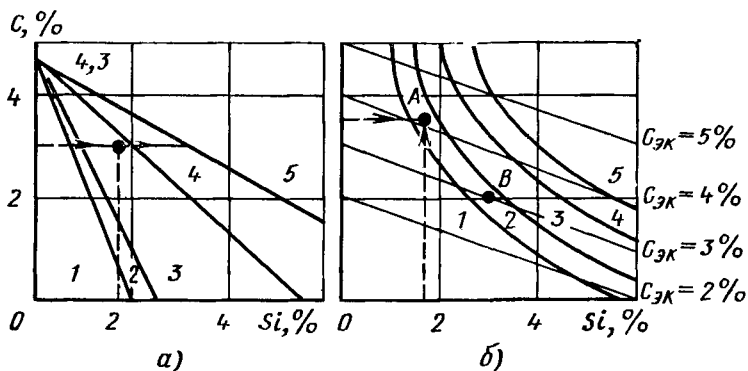


Рис. 5.8. Структурные диаграммы Маурера (а) и Н. Г. Гиршовича (б)

натах С—Si выделены области 1—5 существования всех основных типов структуры матрицы чугуна. Границы этих областей, представляющие по существу линии одинаковой склонности к графитизации соответствующих чугунов, приняты прямыми в соответствии с уравнением

$$C + n Si = 4,3.$$

Значения коэффициента n характеризуют соотношения графитизирующей способности кремния и углерода для различных типов матрицы чугуна. Наибольшее значение $n = 1,65 \div 2,0$ коэффициент принимает для области отбеленных чугунов (область 1 на рис. 5.8, а), где кремний воздействует на процесс графитизации в 2 раза сильнее, чем углерод. В чисто перлитной области эффективность воздействия углерода и кремния приблизительно одинакова ($n = 1$). В ферритно-перлитной области углерод является более сильным графитизатором и $n = 0,5$.

Принцип анализа структурных изменений по диаграмме Маурера очевиден и не требует специальных пояснений. Серьезным недостатком диаграммы Маурера является неточность изображения границ структурных областей в виде прямых линий; особенно велики погрешности при малых концентрациях кремния. Кроме того, диаграмма не учитывает влияния толщины стенки отливки (скорости охлаждения). Последующие уточнения и усовершенствования диаграммы Маурера были направлены на устранение этих недостатков.

Структурная диаграмма Н. Г. Гиршовича (рис. 5.8, б) построена с учетом влияния на графитизацию приведенной толщины стенки отливки R , а также в предположении, что относительное влияние каждого из элементов уменьшается по мере увеличения его концентрации (в диаграмме Маурера влияние элементов принято пропорциональным их концентрации). В качестве уравнения для границ структурных областей, а следовательно, и для оценки склонности чугуна к графитизации Н. Г. Гиршович [6, 25] предложил гиперболическую зависимость $K_r = C (Si + \lg R)$,

где K_r — константа графитизации, принимающая значения в пределах 4,5—14. Для получения перлитно-графитной структуры $K_r = 4,5 \div 6,0$, перлитно-ферритной структуры $K_r = 10 \div 14$, ферритной структуры $K_r > 14$. В последствии Н. Г. Гиршович [25] предложил для расчета K_r более сложные уравнения, учитывающие влияние многих элементов при эвтектическом и эвтектоидном превращениях. Тонкие наклонные линии на диаграмме (рис. 5.8, б) соответствуют различным значениям углеродного эквивалента $C_{э\kappa}$. Это позволяет не только оценить структуру металлической матрицы, но также дает качественное представление о величине и распределении графита. Так, чугун, содержащий 3,5 % C и 1,7 % Si, с углеродным эквивалентом $C_{э\kappa} = 4$ % (точка А на рис. 5.8, б) будет иметь половинчатую (перлит + цементит) матрицу с грубыми включениями графита. При уменьшении содержания углерода до 2 % и одновременном увеличении содержания кремния до 3 % (точка В на рис. 5.8, б) матрица чугуна будет оставаться такой же, но вследствие уменьшения углеродного эквивалента $C_{э\kappa} = \% C + 1/3 (\% Si) = 3$ % количество и размер графитовых включений будут уменьшаться. Структурная диаграмма

позволяет выбрать необходимый химический состав чугуна (по углероду и кремнию) для получения заданной структуры, а также прогнозировать структуру в различных сечениях отливки.

Кроме указанных структурных диаграмм в специальной литературе рассматриваются более сложные диаграммы Г. Ф. Баландина и А. А. Жукова [11]. По существу это номограммы, позволяющие оценить структуру чугуна с учетом не только химического состава, но и многих технологических факторов.

5.5. ГРАФИТООБРАЗОВАНИЕ В ЧУГУНАХ

Графитообразование является важной составной частью процесса формирования структуры чугунов. В зависимости от температурных и фазовых условий образования графита в чугуне структурно различают: 1) *первичный графит*, образующийся в процессе кристаллизации из жидкого состояния выше температуры t_3 ; 2) *эвтектический графит*, образующийся при эвтектической кристаллизации $Ж \rightarrow A + Г$; 3) *вторичный графит*, образующийся в процессе охлаждения или изотермической выдержки чугуна в твердом состоянии.

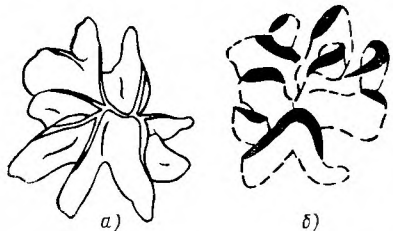
Основная проблема теории графитообразования заключается в выяснении причин и кинетических особенностей образования графита той или иной формы в процессе кристаллизации из расплава или при распаде цементита. Несмотря на большое число работ, проводимых в этом направлении, до настоящего времени не получены исчерпывающие однозначные объяснения наблюдаемым закономерностям.

Первичный графит кристаллизуется в заэвтектических чугунах в жидкой фазе без каких-либо помех со стороны других фаз. Свободный рост выделений определяет многообразие форм первичного графита: пластинчатая (розеточная), завихренная компактная, шаровидная (глобулярная, сферолитная) (см. рис. 5.2, а). Зародышами графита могут служить тугоплавкие неметаллические включения, удовлетворяющие принципу структурного и размерного соответствия (модификаторы I рода). К ним относятся некоторые окислы, сульфиды и нитриды.

Методами стереометрической металлографии установлено, что первичный графит в сером чугуне имеет форму

разветвленной розетки, растущей из одного центра (рис. 5.9, *a*). Наблюдаемые в плоскости микрошлифа изолированные и беспорядочно расположенные пластинчатые включения графита, выросшие как бы независимо друг от друга (см. рис. 1.12, *г* и 5.5, *г*), в действительности являются сечениями отдельных ответвлений этой розетки

Рис. 5.9. Модель розетки графита (*a*) и ее сечение плоскостью микрошлифа (*б*) (по данным К. П. Бунина, Ю. Н. Тарана)



(рис. 5.9, *б*). На формирование первичного графита эффективно влияют поверхностно-активные добавки (модификаторы II рода), изменяющие межфазное поверхностное натяжение и выравнивающие скорость роста кристаллов графита в различных направлениях. К таким добавкам можно отнести Zn, Sn, Bi, Cd, Te, Sb, Ba, Li, Na, K, Cs, а также



Рис. 5.10. Изменение формы включений первичного графита в сером чугуине при увеличении содержания церия; $\times 300$

1 — 0,04 %; 2 — 0,24 %; 3 — 0,45 % (по данным К. П. Бунина, Я. Н. Малиночки, Ю. Н. Тарана)

La, Ce, Y и другие РЗМ. Например, по данным К. П. Бунина [4], в сером чугуине при увеличении содержания церия с 0,04 до 0,24—0,45 % форма первичного графита изменяется от розеточно-лепестковой до снежинкообразной дендритной и сферолитной (рис. 5.10).

На базе элементов-модификаторов I и II рода в настоящее время разработано большое число многокомпонентных комплексных модификаторов для серых чугунов.

Эвтектический графит растет также в форме розеток или сферокристаллов. В доэвтектическом чугуна размер эвтектических колоний определяется размером междендритных ячеек первичного аустенита. Степень разветвления и форма эвтектического графита сильно зависят от скорости охлаждения. При медленном охлаждении ответвления графитовой розетки далеко вырастают в аустенит; розетка приобретает грубую крабовидную форму. Ускоренное охлаждение приводит к интенсивному расщеплению и разветвлению графитного скелета эвтектической колонии (при кристаллизации аустенито-графитной эвтектики ведущей фазой является графит). Внутри колонии образуется множество графитовых включений гнездобразной формы ($\Gamma_{\Phi 4}$), а сами колонии приобретают шаровидную форму. При дальнейшем увеличении скорости охлаждения внутри эвтектических колоний образуются дендриты аустенита, а дисперсные графитовые включения в виде отдельных точек или завихренных пластинок располагаются в междусосных пространствах. Такой графит называют *междендритным* (см. $\Gamma_{\Phi 8}$ на рис. 5.2).

Вторичный графит образуется вследствие уменьшения растворимости углерода в аустените, при эвтектоидном распаде аустенита, а также при распаде цементита $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$. В последнем случае, наиболее характерном для графитизирующего отжига чугуна, выделяются следующие стадии процесса: растворение цементита в аустените, диффузия углерода в твердом растворе к местам формирования зародышей новой фазы, образование графитовых зародышей и кристаллизация графита, диффузия атомов железа и легирующих элементов. Формирование новых графитных выделений происходит на уже имеющихся выделениях, а также на поверхностях микротрещин и микропор, в местах скопления дислокаций и других дефектов кристаллического строения. При отсутствии в чугуна готовых пластинчатых включений вторичный графит образует компактные хлопьевидные включения (см. $\Gamma_{\Phi 7}$ — $\Gamma_{\Phi 9}$ на рис. 5.2).

Изучение влияния химических элементов на процесс графитообразования занимает одно из центральных мест в проблеме графитизации чугунов, так как *введение легирующих и модифицирующих добавок в сочетании с изменением содержания основных компонентов и примесей является основным методом получения чугунов разного типа с различной структурой и свойствами.*

Характер влияния элементов на процесс графитизации зависит от многих факторов: концентрации элемента, степени чистоты сплава, скорости охлаждения, температурной области процесса (первичная кристаллизация или эвтектоидный распад) и т. д. Механизм графитизирующего или карбидообразующего влияния элементов обусловлен изменением многих термодинамических и кинетических параметров. Все это во многих случаях затрудняет количественную и даже качественную оценку влияния элементов.

На основании анализа большого количества экспериментальных данных Ф. Ролль и Ю. А. Томин впервые разделили все элементы на три группы: *графитообразующие*, *карбидообразующие* и *нейтральные*. Для количественной оценки графитизирующего влияния элементов Н. Г. Гиршович [7] и Г. Н. Троицкий предложили использовать числа, показывающие, во сколько раз сильнее или слабее по сравнению с кремнием данный элемент влияет на графитизацию в чугунах. Эти числа можно назвать *коэффициентами интенсивности влияния на графитизацию* $k_{иг}$. Графитизирующие элементы имеют положительные значения $k_{иг}$, а карбидостабилизирующие (отбеливающие) — отрицательные значения. Значение $k_{иг}$ различно для первичной или эвтектической кристаллизации ($k'_{иг}$) и для эвтектоидного (вторичного) превращения ($k''_{иг}$). С учетом указанных выше ограничений, затрудняющих количественную оценку $k_{иг}$, основные элементы, вводимые в чугун, можно расположить в следующий ряд (данные Г. Н. Троицкого)

Элемент	Al	C	Si	Ni	P	Cu	Ti
$k'_{иг}$	+3	+0,6	+1	+0,5	+0,2	+0,2	+0,3
$k''_{иг}$	0	+2	+1	-0,25	—	-0,8	-0,1
ΔI , %	-55	-6	-18	-4,5	-6	-7	-8,5
Элемент	Mn	Mo	Cr	V	S	B	
$k'_{иг}$	-0,4; +0,2	-0,5	-1,2	-1,5	-1	-2,5	
$k''_{иг}$	—	-1,4	-0,3	—	-0,25	—	
ΔI , %	± 10	+8	+16	-20	+28	+60	

Здесь же приведены результаты экспериментальной оценки влияния элементов на зону отбела ΔI специальных образцов при изменении содержания элементов на 0,1 %. По степени влияния на графитообразование элементы приведенного ряда можно разделить на три группы: I — эффективные графитизаторы (Al, C, Si, Ni, P); II —

элементы двойственного влияния (Cu, Ti, Co, Zr, Mn); III — карбидообразующие элементы (Mo, Cr, V, S, B).

Н. Г. Гиршович и Е. Пивоварский приводят несколько иной порядок расположения элементов по интенсивности влияния на графитизацию: +Si, Al, C, Ti, Ni, Cu, P, Zr, [Nb], W, Mn, Cr, V, S, Mg, Se, Te, B—. Элементы, расположенные слева от ниобия (со знаком плюс), являются графитизирующими, справа от ниобия (со знаком минус) — отбеливающими или антиграфитизирующими. Как следует из сопоставления значений $k'_{\text{нг}}$ и $k''_{\text{нг}}$, влияние элементов по

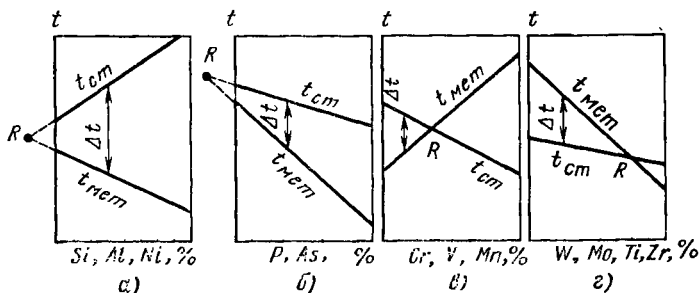


Рис. 5.11. Классификация элементов по их влиянию на температуру эвтектоидного превращения при стабильном и метастабильном равновесии в системе Fe—C (по данным А. А. Жукова, Н. Г. Гиршовича)

интенсивности (а для некоторых и по знаку) существенно отличается при первичном и вторичном графитообразовании.

Как отмечалось выше, наиболее интенсивное формирование эвтектоидного (вторичного) графита происходит в интервале между температурами стабильного ($t_{ст}$) и метастабильного ($t_{мет}$) эвтектоидного равновесия. В связи с этим Н. Г. Гиршович и А. А. Жуков [11] предложили классификацию элементов по влиянию их на положение указанных температур. Одни элементы (Si, Al, Ni) повышают $t_{ст}$ и снижают $t_{мет}$ (рис. 5.11, а). Они даже при небольшом содержании резко увеличивают разность температур $\Delta t = t_{ст} - t_{мет}$ и вследствие этого в значительной степени повышают склонность чугуна к графитизации. Другие элементы (P, As) снижают $t_{ст}$ и $t_{мет}$ (рис. 5.11, б), однако при этом температурный интервал превращений Δt несколько возрастает. Такие элементы являются слабыми графитизаторами. Элементы (Cr, V, Mn), интенсивно повышающие $t_{мет}$ и снижающие $t_{ст}$ (рис. 5.11, в), уже при

небольших концентрациях (до точки R) оказывают эффективное (абсолютное) карбидостабилизирующее воздействие и резко затрудняют графитизацию. Элементы W , Mo , Ti , Zr снижают $t_{ст}$ и $t_{мет}$ таким образом, что точка R сдвигается в область повышенных концентраций добавок (рис. 5.11, z); они являются слабыми карбидостабилизаторами. В то же время при малых концентрациях титана и циркония еще сохраняется значительная разность температур $t_{ст} - t_{мет}$, в результате чего подобные элементы могут способствовать графитизации. По-видимому, в этом заключается одна из причин двойственного влияния ряда элементов.

Влияние элементов на стабильность фаз чугуна связано также с их электронным строением. По данным Н. Г. Гиршовича, А. Ф. Ланда и В. К. Григоровича [7], заполнение d и f уровней электронных оболочек повышает графитизирующую способность элементов, а заполнение s и p уровней ведет к снижению графитизирующей способности. Например, для ряда элементов Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu по мере заполнения $3d$ уровня силы связи с углеродом уменьшаются, так как на этот уровень может переходить меньшее количество электронов углерода. В результате уменьшается склонность элементов к образованию стабильных соединений с углеродом (карбидов) и возрастает их графитизирующая способность. Элементы, имеющие на $3d$ -уровне меньше электронов, чем у железа (Ti , V , Cr , Mn), будут препятствовать графитизации, а элементы, имеющие больше электронов (Ni , Cu), должны способствовать графитизации. Для ряда элементов Al , Si , P , S по мере достройки $3p$ -уровня графитизирующая способность падает. Это объясняют тем, что достройка уровня происходит главным образом за счет электронов железа, в результате чего снижается его активность по отношению к углероду. Следовательно, наиболее сильным графитизатором в этом ряду является элемент с наименьшим числом электронов на $3p$ -уровне, т. е. алюминий.

5.6. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ ЧУГУНОВ

Основные (постоянные) элементы. Углерод и кремний способствуют графитизации чугуна. Действие кремния как графитизатора при кристаллизации чугуна по ста-

бильному типу более интенсивно, чем в случае метастабильной кристаллизации. Кремний повышает механические свойства чугуна только при содержании углерода менее 3,0—3,5 %, так как при более высоком содержании углерода в структуре чугуна образуются грубые включения графита типа $\Gamma_{\phi 1}$ — $\Gamma_{p 1}$ — $\Gamma_{раз 1000}$, $\Gamma_{раз 750}$ (см. рис. 5.2). Содержание кремния не должно превышать 3 % во избежание образования высококремнистого феррита и силикокарбида, что резко снижает пластичность чугуна. Одним из важных требований, предъявляемых к фасонным отливкам, является однородность свойств в различных сечениях. Для обеспечения этого требования рекомендуется уменьшить в чугуне суммарное содержание C + Si. Наиболее сильно графитизирующее влияние кремния проявляется при введении его в жидкий чугун в виде ферросилиция и силикокальция. Эти добавки широко используются как графитизирующие модификаторы.

С увеличением суммарного содержания C + Si усадка доэвтектических чугунов уменьшается. Вместе с этим, по мере приближения состава к эвтектическому, улучшается жидкотекучесть чугуна.

Марганец увеличивает растворимость углерода в чугуне; при содержании более 0,5 % он значительно тормозит графитизацию, повышая склонность чугуна к отбелу. Усадка чугуна на первой стадии структурообразования с увеличением содержания марганца повышается. При этом возрастает опасность образования трещин и внутренних напряжений. Основное назначение марганца в чугуне — это нейтрализация вредного влияния серы. Необходимое количество марганца рассчитывается из соотношения $\% Mn : \% S = 4 \div 5$. Марганец увеличивает устойчивость аустенита, способствует измельчению перлитной структуры матрицы, в результате чего возрастает прочность чугуна.

Сера является нежелательной примесью в чугуне, так как ее влияние на свойства определяется формированием по границам зерен хрупкой тройной эвтектики $\gamma + Fe_3C + FeS$. При достаточном количестве марганца большая часть серы связывается в сульфид марганца MnS и выводится в шлак. Свободная сера, не связанная в сульфиды, сильно тормозит графитизацию, причем чем меньше эвтектичность чугуна, тем интенсивнее это действие. При повышении содержания серы жидкотекучесть чугуна ухудшается, усадка и склонность к трещинообразованию повы-

шаются. Сера очень склонна к дендритной и зональной ликвации, что усиливает ее отрицательное влияние.

Фосфор не оказывает существенного влияния на графитизацию. Сдвигая эвтектическую точку влево, он интенсивно повышает жидкотекучесть чугунов. Фосфор образует в чугуне двойную и тройную фосфидную эвтектику в виде равномерно распределенных включений, разорванной или сплошной сетки. В результате этого резко снижается ударная вязкость чугуна, повышается склонность к образованию холодных трещин. В то же время увеличиваются твердость и прочность чугуна, повышается его износостойкость.

Легирующие элементы. *Никель* и *кобальт* понижают растворимость и повышают активность углерода в жидком чугуне. Расширяя γ -область, эти элементы повышают устойчивость аустенита и способствуют образованию дисперсной ферритно-цементитной смеси, в результате чего увеличивается прочность чугунов и их вязкость. Содержание никеля в конструкционных чугунах колеблется в пределах 0,5—2,5 %.

Медь не образует соединений с углеродом. На структурообразование в чугуне она оказывает двойное влияние. В процессе кристаллизации медь способствует графитизации, а при эвтектоидном превращении задерживает распад перлита. Таким образом, медь, увеличивая общее содержание перлита в структуре, выравнивает структуру и свойства чугуна в различных сечениях отливки. Содержание меди в чугуне не превышает 3—4 %.

Хром является сильным карбидообразующим элементом. Вследствие повышения дисперсности перлита и измельчения графита добавка 1 % Cr дает повышение твердости и прочности чугуна на ~ 20 %. При содержании более 0,5 % Cr в структуре чугуна формируются эвтектические карбиды и карбонитриды, затрудняющие обрабатываемость чугуна. В конструкционных чугунах добавка хрома не превышает 1,5—2 %.

Молибден и **ванадий** также являются карбидообразующими элементами. Они способствуют формированию более дисперсного перлита, что повышает прочность и твердость чугуна. При этом молибден обеспечивает существенное повышение жаропрочности чугуна, а ванадий способствует увеличению структурной стабильности чугуна при повышенных температурах.

Титан и алюминий образуют с углеродом и азотом стойкие карбиды и нитриды. Связывая азот в нитриды, титан и алюминий косвенно способствуют графитизации чугуна при содержании до 0,5 % Ti и до 4,5 % Al. При этом образуется графит завихренной или гнездообразной формы $\Gamma_{\phi 2}$, $\Gamma_{\phi 4}$ (см. рис. 5.2). Более высокое содержание этих элементов приводит к торможению графитизации.

Церий, иттрий, лантан, магний, являясь поверхностно-активными элементами, способствуют образованию вермикулярной, компактной или шаровидной формы графита $\Gamma_{\phi 5}$, $\Gamma_{\phi 6}$, $\Gamma_{\phi 9}$, $\Gamma_{\phi 11}$ — $\Gamma_{\phi 13}$ (см. рис. 5.2).

Для получения эффекта модифицирования используется следующее содержание элементов: 0,035—0,05 % Mg, 0,15—0,20 % Ce, ~0,3 % Y. Необходимо отметить, что обработка чугуна комплексными модификаторами (Mg + Ce + Y) является более эффективной, чем использование каждого элемента в отдельности.

Кальций — химически и поверхностно-активный элемент в чугуне образует устойчивые соединения с кислородом, углеродом, серой, азотом и водородом. В связи с этим кальций широко используют для рафинирования и модифицирования чугуна.

Бор в чугуне образует карбиды, нитриды и карбонитриды, повышает устойчивость переохлажденного аустенита. Все это приводит к повышению твердости и износостойкости чугуна. Небольшие добавки бора в белый чугун (0,002—0,003 %) ускоряют процесс отжига этого чугуна на ковкий.

Олово и цинк, введенные в чугун в количестве 0,1—0,3 %, повышают прочность и твердость чугуна. Это объясняется измельчением и более равномерным распределением графита, а также увеличением количества и дисперсности перлита. Добавка олова и цинка повышает ростоустойчивость и жаростойкость чугуна, что обусловлено увеличением структурной стабильности перлита.

Сурьма и висмут оказывают аналогичное влияние на структуру и свойства чугуна. Оба элемента интенсивно препятствуют графитизации, способствуя образованию более дисперсного перлита. Оптимальное количество добавок составляет 0,05—0,20 %. Вместо пластинчатого графита в этом случае образуется завихренный или гнездообразный графит $\Gamma_{\phi 2}$, $\Gamma_{\phi 4}$ (см. рис. 5.2). Сурьма, способствуя образованию полностью перлитной структуры, в значительной степени повышает стабильность перлита

в условиях повышенных температур и повторяющихся термосмен. Поэтому, как отмечают В. М. Воздвиженский и А. А. Жуков, добавка 0,05—0,15 % Sb резко повышает термостойкость серого чугуна. Избыточное содержание сурьмы и висмута сильно снижает механические свойства чугуна, увеличивая его склонность к отбелу.

Теллур способствует образованию поверхностного отбела. Являясь так же, как и сурьма, поверхностно-активной добавкой, теллур увеличивает дисперсность графита и перлита.

Газообразные элементы. *Азот*, по данным Л. И. Леви, в количестве до 0,02 % положительно влияет на структуру и свойства чугуна. При образовании твердых растворов и фаз внедрения азот задерживает графитизацию, уменьшает количество феррита в чугуне и повышает стабильность перлита. При содержании азота свыше предела растворимости в случае медленного охлаждения в отливках может образовываться азотистая пористость. Нитриды типа AlN , BN , TiN вследствие модифицирующего влияния могут способствовать измельчению структуры и графитизации на этапе первичной кристаллизации чугуна.

Водород, наряду с увеличением склонности чугуна к отбелу и повышением дисперсности перлита, способствует выделению графита грубых форм. Повышенное содержание водорода (свыше 0,015 %) в чугунах вызывает образование газовой пористости.

Кислород в зависимости от его состояния в чугуне оказывает различное влияние на графитизацию. Образование окислов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , частицы которых являются центрами кристаллизации, способствует графитизации чугуна. В то же время кислород, находящийся в растворе ($\sim 0,005$ %), может способствовать дезактивации центров графитизации, повышая склонность чугуна к отбелу.

5.7. СЕРЫЙ ЧУГУН С ПЛАСТИНЧАТЫМ ГРАФИТОМ

Отливки из серого чугуна (СЧ) с пластинчатым графитом составляют до 80 % общего объема чугунолитейного литья. Следовательно, это один из наиболее распространенных литейных сплавов. ГОСТ 1412—79 устанавливает девять основных марок серого чугуна — от СЧ 10 до СЧ 45. В маркировке числа означают предел прочности при растяжении (в кгс/мм²). По старой маркировке указывались

два числа — предел прочности при растяжении и при изгибе (в кгс/мм²), например, СЧ 21—40.

Механические свойства СЧ зависят от химического состава. По табл. 5.2 видно, что для получения чугуна с высокой прочностью и твердостью необходимо понизить суммарное содержание углерода и кремния при некотором

Таблица 5.2

Механические свойства и рекомендуемый химический состав серого чугуна по ГОСТ 1412—79

Марка чугуна	Механические свойства			Средний химический состав, %		
	σ_B	σ_H	НВ	С	Si	Mn
	МПа (кгс/мм ²), не менее					
<i>Заэвтектические чугуны</i>						
СЧ 10	98 (10)	274 (28)	143—229	3,6	2,4	0,6
СЧ 15	147 (15)	314 (32)	163—229	3,6	2,2	0,6
<i>Эвтектический чугун</i>						
СЧ 18	176 (18)	358 (36)	170—229	3,5	2,1	0,6
<i>Доэвтектические чугуны</i>						
СЧ 20	196 (20)	392 (40)	170—241	3,4	1,8	0,8
СЧ 25	245 (25)	451 (46)	180—250	3,3	1,8	0,8
СЧ 30	294 (30)	490 (50)	181—255	3,1	1,1	0,8
СЧ 35	343 (35)	539 (55)	197—219	2,9	1,0	0,9
СЧ 40	392 (40)	588 (60)	207—285	2,6	2,7	0,3
СЧ 45	441 (45)	637 (65)	299—289	2,3	2,7	0,3

Примечание. Содержание примесей $P \leq 0,2$, $S \leq 0,15$; в чугунах СЧ 40 и СЧ 45 содержание $P \leq 0,02$, $S \leq 0,02$.

увеличении содержания марганца. Степень эвтектичности при этом снижается с 1,1 до 0,79. Очевидно, такое изменение несколько ухудшает литейные свойства. Высокий уровень механических свойств чугунов СЧ 40 и СЧ 45, содержащих $C + Si$ до 5—5,3 %, достигается путем снижения содержания примесей серы и фосфора до ~0,02 % (на порядок ниже, чем в других чугунах этого типа).

ГОСТ регламентирует только основные механические свойства: предел прочности при растяжении σ_B и при изгибе σ_H , а также твердость по Бринеллю НВ. Именно по этим характеристикам определяется годность отливок.

В то же время химический состав чугуна является факультативным и самостоятельно устанавливается заводом-изготовителем согласно рекомендациям приложения к ГОСТу. Сказанное целиком относится также к структуре чугуна. Однако структура (см. рис. 5.5, в, г) не может выбираться произвольно, так как мягкий и малопрочный чугун СЧ 10 можно получить только при наличии ферритной матрицы, а твердые чугуны повышенной прочности СЧ 35—СЧ 45 — только с перлитной матрицей и достаточно дисперсным графитом. С повышением марки чугуна от СЧ 10 до СЧ 45 возрастают также другие прочностные характеристики: модуль упругости E от 70 до 165 ГПа, модуль сдвига от 40 до 72 ГПа, предел прочности при сжатии от 600 до 1300 МПа. Прочностные свойства серого чугуна при испытании на сжатие значительно лучше, чем при испытании на растяжение или изгиб. Это объясняется концентрацией напряжений возле пластинок графита.

Серый чугун с пластинчатым графитом имеет очень низкую пластичность. Разрушение образцов при испытании на растяжение происходит практически без пластической деформации ($\delta = 0,5 \div 1 \%$). В связи с этим приближенная оценка пластических свойств серого чугуна осуществляется по величине стрелы прогиба f при испытании на изгиб образцов диаметром 30 мм и длиной 300 или 600 мм. С повышением марки чугуна стрела прогиба f (300) увеличивается от 2—2,5 до 3—3,5 мм.

Упругие и релаксационные свойства СЧ не регламентируются ГОСТом, но имеют большое значение, так как определяют конструкционную прочность материала, его жесткость и чувствительность к концентраторам напряжений. У чугуна, предназначенного для изготовления поршневых колец, упругие свойства являются основными эксплуатационными характеристиками. Релаксационные свойства характеризуют способность материала необратимо рассеивать энергию механических колебаний. Изменяя параметры затухающих колебаний (A_0, A_n — начальную и конечную амплитуду и n — число колебаний), можно рассчитать показатели релаксационных свойств: *логарифмический декремент затухания* $\delta = 1/n (\ln A_0/A_n)$, *внутреннее трение* $Q^{-1} = \delta/\pi$, *циклическую вязкость* (демпфирующую способность) $\psi = 2\delta \cdot 100 \%$. Для измерения упругих и релаксационных свойств широко применяют динамические методы испытаний (метод упругих колебаний).

Механические свойства чугуна определяются соотношением структурных составляющих — главным образом феррита, перлита и графита. Особенно значительную роль играют количество, форма, размеры и характер распределения включений графита. Как уже отмечалось, включения графита снижают прочность чугуна за счет уменьшения эффективной площади поперечного сечения. Кроме того, они играют роль *внутренних концентраторов напряжений*. Коэффициент концентрации напряжений около включений графита пластинчатой формы составляет 4,0—7,5, а около включений графита шаровидной формы значительно ниже (2,5—3,5). Возникновение высоких напряжений в локальных объемах около включений графита обуславливает появление микротрещин и хрупкое разрушение чугуна. Наряду с этим наличие включений графита в структуре чугуна обеспечивает такие его качества, как *высокую циклическую вязкость и низкую чувствительность к внешним надразам*. Так, демпфирующая способность чугуна

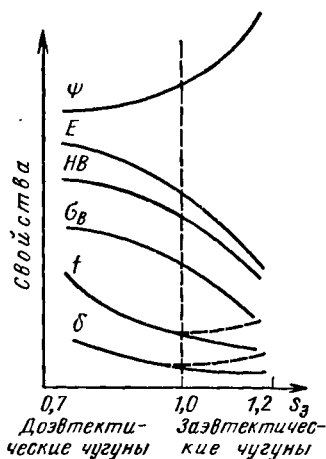


Рис. 5.12. Схема изменения механических свойств серого чугуна в зависимости от степени эвтектичности $S_э$

$\psi = 25\text{—}35\%$, что на порядок выше, чем у стали. Благодаря этому чугун является незаменимым конструкционным материалом для изготовления базовых отливок, работающих в условиях знакопеременных нагрузок и вибраций (станины металлообрабатывающих станков).

Зависимость механических свойств от химического состава чугуна обычно выражается через степень эвтектичности (рис. 5.12) или углеродный эквивалент. С повышением $S_э$ механические свойства снижаются (за исключением ψ). Это обусловлено формированием малопрочной ферритной матрицы и образованием большего количества пластинчатого первичного графита прямолинейной или игольчатой формы ($\Gamma_{\phi 1}$, $\Gamma_{\phi 3}$). В то же время, если в заэвтектических чугунах ($SЧ 10$, $SЧ 15$) будет формироваться ферритная матрица с гнездообразным ($\Gamma_{\phi 4}$) или компакт-

ным ($\Gamma_{\phi 9}$) графитом, то показатели пластичности (f и δ) могут несколько возрасть. *Наилучшим комплексом механических свойств обладают доэвтектические чугуны (СЧ 20—СЧ 35), которые нашли наиболее широкое применение для изготовления сложных и ответственных отливок.*

Для ориентировочного расчета механических свойств по степени эвтектичности пользуются эмпирическими формулами

$$\sigma_B = 102 \div 82,5S_3; \quad HB = 538 \div 355S_3.$$

Меньшая твердость при одинаковой прочности обеспечивает лучшие качества чугуна — пластичность, вязкость, обрабатываемость. В связи с этим для комплексной оценки механических свойств чугуна рекомендуется использовать *показатель качества* либо в виде простого отношения σ_B/HB , либо в виде $PK = OP/OT$, где OP и OT — относительные прочность и твердость, т. е. отношения измеренных фактических величин к расчетным по приведенным выше эмпирическим формулам.

Основные физические свойства СЧ, от которых зависит получение качественной отливки и ее надежная эксплуатация, включают температурный коэффициент линейного расширения, линейные (объемные) и температурные характеристики фазовых превращений, теплоемкость и теплопроводность.

Температурный коэффициент линейного расширения α_t определяет возможность эксплуатации изделий в условиях повышенных температур. Для снижения внутренних термических напряжений ($\sigma_t = \alpha_t E \Delta t$) в условиях затрудненной тепловой деформации значение α_t должно быть минимальным. Однако изделия, предназначенные для термической калибровки деталей и сварных конструкций, должны изготавливаться из чугуна со строго определенным или высоким значением α_t . Температурный коэффициент линейного расширения чугуна зависит от соотношения структурных составляющих; значения α_t для различных фаз и типов чугуна приведены в табл. 5.3.

Значение α_t в перлитном ($\alpha_{tп}$) и аустенитном ($\alpha_{tА}$) интервалах определяется по дилатометрическим кривым (рис. 5.13). Начало графитизации ($t_{гр}$) характеризуется отклонением на дилатометрической кривой от линейной зависимости; начало и конец аустенитного превращения ($t_{нА}$, $t_{кА}$) характеризуются изгибами дилатометрической кривой; $\Delta l_{гр}$ и Δl_A — линейные эффекты превращений.

Все перечисленные характеристики могут использоваться для оценки структурной стабильности и работоспособности чугуна в условиях длительных тепловых воздействий или повторяющихся теплосмен.

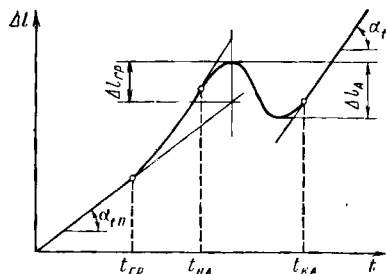


Рис. 5.13. Типичная dilatометрическая кривая для серого чугуна

Теплоемкость чугуна C является одной из основных расчетных характеристик при анализе тепловых процессов в период затвердевания и охлаждения отливки в форме. Теплоемкость чугуна определяется теплоемкостью его структурных составляющих и фаз (см. табл. 5.3).

Теплопроводность чугуна λ , характеризующая интенсивность теплоотвода и равномерность температурного поля, в значительной мере определяет условия кристаллизации и охлаждения отливки. Теплопроводность является также важным показателем, обуславливающим эксплуатацион-

Таблица 5.3

Физические свойства различных фаз и типов чугунов

Свойства	Фазы и структурные составляющие				
	Феррит	Аустенит	Цементит	Графит	Перлит
$\alpha_{t20}^{200}, 10^6 \text{ K}^{-1}$	12,5	18,5	6,5	7,5 (), 25 (⊥)	11,5
$C, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	0,46	0,52	0,63	0,84	—
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$	76,5	42	7,5	375 (), 88,5 (⊥)	50
Свойства	Тип чугуна				
	СЧ	КЧ	ВЧ		
$\alpha_{t20}^{200}, 10^6 \text{ K}^{-1}$	10—12	10—14	10—14		
$C, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	0,50—0,70	0,25—0,70	0,25—0,65		
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$	50—120	50—80 **	35—70		

* Свойства графита параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) плоскости базиса.

** Для белого чугуна $\lambda = 30\div 45 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$.

ные свойства изделий в условиях знакопеременных тепловых нагрузок (изложницы, кокили, детали двигателей внутреннего сгорания). Теплопроводность чугуна зависит не только от количества, но также от формы и размера включений графита. Так, у чугуна с шаровидным графитом λ в 1,5 раза меньше, чем у чугуна с пластинчатым графитом (см. табл. 5.3). В связи с этим термические напряжения в отливках из серого чугуна с крупным пластинчатым графитом могут быть значительно ниже, чем в отливках из высокопрочного чугуна.

Литейные свойства СЧ значительно лучше, чем литейные свойства стали. Хорошая *жидкотекучесть* чугуна позволяет получать из него фасонные тонкостенные отливки значительных размеров с толщиной стенки до 3—5 мм. *При увеличении температуры заливки и степени эвтектичности жидкотекучесть повышается.* Особенно сильно повышает жидкотекучесть увеличение содержания фосфора. Однако при этом возрастает склонность чугуна к трещинообразованию. Жидкотекучесть $l_{ж}$ (см) обычно определяется по спиральной пробе в соответствии с ГОСТ 16438—70. Ориентировочно она может быть рассчитана по эмпирической формуле

$$l_{ж} = 83(C + 0,5P + 0,25Si) + 0,425t_{зал} - 826,5.$$

Усадка СЧ определяется двумя противоположно действующими процессами: 1) термическим сжатием при охлаждении; 2) увеличением объема вследствие графитизации. В связи с этим все факторы, уменьшающие содержание графита в структуре, вызывают увеличение усадки (снижение степени эвтектичности или углеродного эквивалента, повышение скорости охлаждения и т. д.). При проектировании и изготовлении модельной оснастки линейная усадка чугуна принимается равной 0,7—1,3 % (чем выше марка чугуна, тем больше усадка). Наиболее существенное влияние на формирование усадочных рыхлот и пористости оказывает присутствие в чугуне примесей фосфора и мышьяка, способных образовывать легкоплавкие эвтектики. Для уменьшения этих усадочных дефектов необходимо обеспечить направленное интенсивное затвердевание отливки, а также снижение содержания фосфора до 0,1 %

Склонность чугуна к отбелу оценивается по величине отбеленной зоны клинового образца и зависит от характера процессов структурообразования матрицы и графита.

Свойства чугуна с вермикулярным графитом (ЧВГ) отличаются более высокой прочностью, повышенной теплопроводностью, малой чувствительностью прочностных характеристик к толщине стенки отливки (рис. 5.14). Все это делает ЧВГ перспективным материалом для использования взамен СЧ при изготовлении ответственных и крупногабаритных отливок, работающих в условиях теплосмен и значительного перепада температур (например, отливок для двигателей внутреннего сгорания). Структура чугуна по форме графита занимает как бы промежуточное положение между чугунами с пластинчатым и компактным графитом. Вермикулярный графит получается

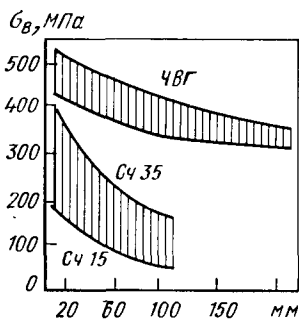


Рис. 5.14. Влияние толщины стенки отливки на прочность чугуна с вермикулярным (ЧВГ) и пластинчатым (СЧ) графитом

путем обработки расплава модифицирующими лигатурами, содержащими церий, иттрий и другие РЗМ. Оптимальное количество присадок составляет 0,5—0,8 %; чугуном усваивается

значительно меньшее количество РЗМ — порядка 0,05—0,15 %. Типичный по форме вермикулярный графит $G_{\phi 5}$, $G_{\phi 6}$ приведен на рис. 5.2. Матрица ЧВГ, как и у обычных СЧ, может быть перлитная или перлитно-ферритная; одновременно с вермикулярным графитом может формироваться некоторое количество тонкопластинчатого и шаровидного графита. Наилучшие литейные и физико-механические свойства такого чугуна обеспечиваются при сочетании 20—30 % шаровидного и 70—80 % вермикулярного графита.

Чугун с вермикулярным графитом обладает хорошей жидкотекучестью; его свободная линейная усадка равна усадке СЧ (около 1 %), поэтому при замене СЧ на ЧВГ не требуются существенные изменения литейной оснастки и технологии.

5.8. КОВКИЙ ЧУГУН

Ковким называется чугун с хлопьевидным или компактным графитом (типа $G_{\phi 7}$ — $G_{\phi 9}$), получаемый путем отжига белого чугуна определенного химического состава.

Матрица, как и в сером чугуна, может быть перлитной, ферритная или перлитно-ферритная. ГОСТ 1215—79 устанавливает 11 марок ковкого чугуна (КЧ) (табл. 5.4). Маркировка ковкого чугуна производится буквами КЧ и двумя числами, из которых первое обозначает предел прочности при растяжении σ_B (в кгс/мм²), а второе — относительное удлинение δ (в %). Кроме указанных характеристик ГОСТ регламентирует твердость НВ. Рекомендуемый химический состав КЧ (табл. 5.4) отличается пониженным содержанием графитизирующих элементов углерода (2,4—2,9 %) и кремния (1,0—1,6 %). Это вызвано необходимостью получения в литом состоянии полностью отбеленного чугуна по всему сечению отливки. Если в структуре чугуна образуются включения пластинчатого графита, то при последующем отжиге будет формироваться графит именно этого типа, а не хлопьевидный, в результате чего вместо КЧ получим СЧ. Содержание примесей допускается в КЧ приблизительно в таких же пределах, как

Т а б л и ц а 5.4

Механические свойства и рекомендуемый химический состав ковкого чугуна по ГОСТ 1215—79

Марка чугуна	Механические свойства			Средний химический состав, %		
	σ_B , МПа (кгс/мм ²)	δ , %	НВ	С	Si	Mn
	Не менее					

Ферритные чугуны

КЧ 30—6	294 (30)	6	100—163	2,7	1,3	0,5
КЧ 33—8	323 (33)	8	100—163	2,7	1,3	0,5
КЧ 35—10	335 (35)	10	100—163	2,6	1,2	0,4
КЧ 37—12	362 (37)	12	110—163	2,5	1,3	0,3

Перлитные чугуны

КЧ 45—7	441 (45)	7	150—207	2,6	1,2	0,6
КЧ 50—5	490 (50)	5	170—230	2,6	1,2	0,6
КЧ 55—4	539 (55)	4	192—241	2,6	1,2	0,6
КЧ 60—3	588 (60)	3	200—269	2,6	1,2	0,6
КЧ 65—3	637 (65)	3	212—269	2,5	1,3	0,6
КЧ 70—2	686 (70)	2	241—285	2,5	1,3	0,6
КЧ 80—1,5	784 (80)	1,5	270—320	2,5	1,3	0,6

Примечание. Содержание примесей P ≤ (0,10—0,18) %; S ≤ (0,06—0,20) %. Cr ≤ (0,06—0,08) %.

в сером чугуна: 0,06—0,20 % S и 0,10—0,18 % P. Дополнительно ограничивается содержание примеси хрома (0,06—0,08 %), который тормозит процесс графитообразования при отжиге. При расчете химического состава чугуна устанавливают рекомендуемое для данной марки содержание углерода, а затем определяют (по номограммам или таблицам) максимально допустимое содержание кремния, обеспечивающее полный отбел в отливке с данной толщиной стенки.

По уровню свойств КЧ занимает промежуточное положение между СЧ и сталью. При этом он выгодно отличается от стали лучшими литейными свойствами, а от серого чугуна — более высокой вязкостью и пластичностью. Последнее обстоятельство послужило причиной для получения названия «ковкий», хотя никаким процессамковки КЧ не подвергается. Используется также старая терминология, отражающая вид излома. Так, ферритный чугун благодаря наличию большого количества выделений графита имеет темный бархатистый излом (с небольшой светлой каймой обезуглероженного слоя) и называется черносердечным. Перлитный чугун с небольшим количеством графита имеет светлый блестящий излом и поэтому называется белосердечным. Избыточный углерод в этом случае удаляется длительным отжигом в окислительной атмосфере.

Термическая обработка — *отжиг* — является обязательной операцией технологического процесса получения отливок из КЧ. Основная цель отжига — обеспечить графитизацию чугуна. При этом возможны два варианта: либо полная графитизация всего цементита и получение чисто ферритной матрицы, либо частичная графитизация, затрагивающая только первичный и ледебуритный цементит. В последнем случае получается перлитная (или перлитно-ферритная) матрица. Соответственно строится технологический режим графитизирующего отжига. Он обычно состоит из двух стадий (рис. 5.15). Первая стадия включает нагрев до 930—1050 °С и выдержку в течение ~10 ч. На первой стадии происходит разложение первичного и ледебуритного цементита, в результате чего образуется аустенитная матрица с включениями хлопьевидного (компактного) графита. Затем температура снижается до ~760 °С, т. е. до температуры несколько выше начала эвтектоидного превращения, и далее следует вторая стадия отжига — медленное со скоростью не более 5 °С/ч

охлаждение во всем интервале эвтектоидного распада аустенита, вплоть до $\sim 700^\circ\text{C}$. Во время второй стадии происходит распад цементита, входящего в перлит. Окончательная структура зависит от параметров второй стадии, т. е. от скорости охлаждения или длительности выдержки в интервале критических температур. Кратковременная выдержка (~ 5 ч) приводит к получению перлитной матрицы с включениями компактного графита, вокруг которых имеется ферритная кайма, длительная выдержка

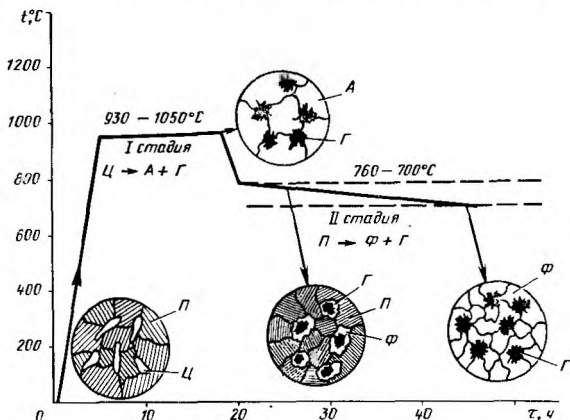


Рис. 5.15. Схема графитизирующего отжига ковкого чугуна для получения перлитно-ферритной и ферритной матрицы

(20—40 ч) — к полному распаду цементита и получению ферритного чугуна (см. рис. 5.5, д). Длительность отжига (30—60 ч) является серьезным недостатком технологического процесса, приводящим к увеличению стоимости продукции. В связи с этим используются различные приемы ускорения графитизации при отжиге: повышение температуры на первой стадии, предварительная закалка отливок (применима только для небольших отливок простой конфигурации), модифицирование и микролегирование чугуна добавками Al (0,01 %), В (0,003 %), Ti (0,03 %), Вi (0,003 %). Все эти приемы приводят к увеличению числа центров графитизации, снижают стабильность цементита и ускоряют диффузию углерода.

Для получения белосердечного перлитного чугуна режим отжига изменяется: по существу он сводится к длительной первой стадии, которая производится в окислительной атмосфере при температуре $1000 - 1050^\circ\text{C}$ в тече-

ние 60—70 ч. За этот период происходит окисление и удаление из отливки значительной части углерода. Поэтому после охлаждения структура представляет собой перлитную матрицу с небольшим количеством графита. По фактическому составу и структуре такой чугуна напоминает графитизированную сталь.

Механические свойства КЧ в значительной мере зависят от типа матрицы, количества и дисперсности графита. Ферритный КЧ наряду с удовлетворительной прочностью ($\sigma_{\text{в}} = 300 \div 360$ МПа) обладает хорошей пластичностью ($\delta = 6 \div 12$ %) и вязкостью разрушения. Высокие эксплуатационные свойства чугуна сохраняются вплоть до 450 °С.

Перлитный КЧ имеет более высокую прочность ($\sigma_{\text{в}} = 440 \div 780$ МПа) и износостойкость, но меньшую пластичность ($\delta = 2 \div 7$ %). Одним из достоинств перлитного КЧ является возможность эффективного использования упрочняющей термической обработки — закалки, закалки с отпуском и нормализации. При этом получается сорбитная или трооститная структура с повышенной прочностью.

Основные преимущества КЧ заключаются в однородности его свойств по сечению отливки, отсутствии напряжений в отливках и сочетании высоких механических свойств с хорошей обрабатываемостью резанием (хлопьевидный графит обеспечивает ломкость стружки и одновременно служит сухим смазочным материалом; ферритная матрица с небольшой твердостью способствует снижению усилий резания).

Литейные свойства КЧ зависят от химического состава и состояния углерода. Пониженное содержание (С + Si) дает меньшую степень эвтектичности, а это, в свою очередь, приводит к снижению жидкотекучести КЧ по сравнению с СЧ. (При $t_{\text{зал}} = 1400$ °С жидкотекучесть составляет всего 20—40 см). В то же время жидкотекучесть для КЧ имеет важное значение, так как большинство отливок имеют сложную конфигурацию и тонкие стенки; для улучшения жидкотекучести увеличивают перегрев металла перед заливкой. Усадочные свойства определяются состоянием чугуна до отжига, т. е. отбелом. В связи с этим линейная усадка КЧ в 1,5—2 раза больше, чем линейная усадка СЧ, и составляет 1,6—2,3 %. Высокий модуль упругости ($E = 170$ ГПа), низкая пластичность и теплопроводность в отбеленном состоянии в сочетании с повышенной усадкой способствуют образованию горячих и холодных трещин. В этом отношении КЧ является очень неблагоприятным

материалом. Для улучшения трещиностойчивости чугуна содержание примесей серы и фосфора следует уменьшить до минимума.

Применение отливок из КЧ широко распространено во многих отраслях машиностроения; КЧ используется преимущественно для отливок с толщиной стенки 5—50 мм, что вызвано необходимостью безусловного получения полного отбела по всему сечению отливки. Из КЧ изготовляют мелкие и средние фасонные отливки ответственного назначения, работающие в условиях динамических знакопеременных нагрузок (детали приводных механизмов, коробок передач и т. д.) корпусное литье, детали шасси в автотракторном машиностроении, коллекторы, фиттинги, рычаги и т. п.

5.9. ВЫСОКОПРОЧНЫЙ ЧУГУН С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

Высокопрочным называется чугун с шаровидной формой графита. Матрица, как и в чугунах других типов, может быть ферритной, ферритно-перлитной (см. рис. 5.5, е) и перлитной. В последнем случае достигаются наиболее высокие прочностные свойства за счет некоторого снижения пластичности.

ГОСТ 7293—79 устанавливает десять марок высокопрочного чугуна и регламентирует их прочность (σ_B и σ_T), пластичность (δ) и твердость (HB). Рекомендуемый химический состав для различных марок чугуна приведен в табл. 5.5. Чугун маркируется буквами ВЧ и двумя числами, из которых первое указывает предел прочности при растяжении (в кгс/мм²), а второе — относительное удлинение (%). Требуемые свойства могут быть получены как в литом состоянии, так и путем термической обработки.

Механические свойства ВЧ в значительной мере определяются типом металлической матрицы. Все чугуны по структуре матрицы и свойствам можно разделить на четыре класса. *Ферритные чугуны ВЧ 38—17 и ВЧ 42—12* характеризуются умеренной прочностью и высокой пластичностью. *Перлитно-ферритные чугуны ВЧ 45—5, ВЧ 50—7 и ВЧ 50—2* имеют более высокую прочность, но существенно меньшую пластичность. Требуемые свойства чугунов этих двух классов получают непосредственно в литом состоянии без термической обработки. *Перлитные чугуны*

Механические свойства и рекомендуемый химический состав высокопрочного чугуна с шаровидным графитом по ГОСТ 7293—79

Марка чугуна	Механические свойства				Химический состав *, %		
	σ_B , МПа (кгс/мм ²)	σ_T , МПа (кгс/мм ²)	δ , %	НВ	С	Si	Mn
	Не менее						
<i>Ферритный чугун</i>							
ВЧ 38—17 **	373 (38)	235 (24)	17	140—170	2,7—3,6	1,3—2,4	0,3—0,6
ВЧ 42—12	412 (42)	274 (28)	12	140—200			
<i>Перлитно-ферритный чугун</i>							
ВЧ 45—5	441 (45)	333 (33)	5	160—220	2,7—3,6	1,1—2,2	0,4—0,7
ВЧ 50—7	490 (50)	343 (35)	7	171—241			
ВЧ 50—2	490 (50)	343 (35)	2	180—260			
<i>Перлитный чугун</i>							
ВЧ 60—2	588 (60)	393 (40)	2	200—280	2,7—3,6	2,2—2,5	0,4—0,7
ВЧ 70—2	686 (70)	441 (45)	2	229—300			
ВЧ 80—2	784 (80)	490 (50)	2	250—330			
<i>Бейнитный чугун</i>							
ВЧ 100—2	981 (100)	686 (70)	2	270—360	3,4 ***	3,4—3,8	0,4—0,7
ВЧ 120—2	1177 (120)	882 (90)	2	302—380			

* Содержание примесей $P \leq 0,1 \%$, $S \leq 0,02 \%$.** $a_H \geq 0,13$ МДж/м².

*** Содержание углерода в бейнитных чугунах в ГОСТ не приведено.

ВЧ 60—2, ВЧ 70—2 и ВЧ 80—2 и бейнитные чугуны ВЧ 100—2, ВЧ 120—2 при значительно более высокой прочности, чем у перлитно-ферритных чугунов, имеют практически равную с ними пластичность. Это достигается путем введения добавок 0,1 % Cr, 0,4 % Cu, 0,8 % Ni и термической обработкой — нормализацией (для перлитных чугунов) или закалкой с отпуском (для бейнитных). Таким образом, *отличительной особенностью ВЧ является очень высокий уровень механических свойств (соответствующий свойствам стали), недостижимый ни в одном из других видов чугуна.* Высокие свойства обусловлены шаровидной формой графита, который в значительно меньшей степени ослабляет рабочее сечение матрицы и не создает таких надрезов — концентраторов напряжений, как пластинчатый графит. Вследствие более благоприятной формы графита модуль упругости ВЧ ($E = 140 \div 180$ ГПа) в 1,5—2 раза выше, чем модуль упругости СЧ с пластинчатым графитом при той же структуре металлической матрицы. В то же время циклическая вязкость ВЧ в 2—4 раза ниже, чем циклическая вязкость СЧ с пластинчатым графитом.

Химический состав ВЧ (даже в чугунах с $\sigma_v = 440$ МПа) характеризуется повышенным содержанием углерода, составляющим 3—3,6 % (сравните химический состав чугунов равной прочности по табл. 5.2, 5.4 и 5.5). Это обеспечивает хорошие литейные свойства чугуна, облегчает его выплавку и в то же время благодаря шаровидной форме графита не снижает механических свойств, как в СЧ с пластинчатым графитом.

По данным Н. И. Ключева и Б. С. Мильмана, оптимальное содержание кремния с точки зрения обеспечения хорошей пластичности не должно превышать 2—2,4 %. В чугунах бейнитного класса, подвергающихся термической обработке, содержание кремния может быть повышено до 3,4—3,8 %. Марганец способствует формированию перлитной структуры, поэтому в ферритных чугунах его содержание не должно превышать 0,4 %. В перлитных и бейнитных чугунах содержание марганца увеличивают до 0,7 %, что облегчает получение высоких прочностных характеристик. Содержание серы в ВЧ должно находиться на возможно более низком уровне (0,02 %), так как она затрудняет процесс модифицирования и сфероидизации графита. Содержание фосфора обычно не превышает 0,1 %. Алюминий оказывает вредное влияние на ВЧ, так

как способствует образованию пластинчатого графита вместо шаровидного. Никель, хром и молибден даже в небольших количествах (0,3—0,5 %) повышают прочностные и специальные свойства чугуна. Следует также отметить, что ВЧ очень чувствителен к микропримесям многих элементов, влияющих на процесс сфероидизации графита.

Шаровидную форму графита получают путем введения в жидкий чугун модификаторов, сфероидизирующих графит, — Mg, Ce, Y, Ca, Li, Na, La и др. Введение магния в расплавленный чугун сопровождается значительным пироэффектом — интенсивным выкипанием и возгоранием. В связи с этим в настоящее время широкое распространение получают лигатуры, содержащие церий и иттрий (ФЦМ, СЦЕМИШ, СИИТМИШ), применение которых не вызывает пироэффекта. Для получения шаровидного графита количество усвоенного магния или церия необходимо поддерживать на строго определенном уровне, зависящем, в свою очередь, от содержания углерода и кремния в чугуне (обычно это величины порядка 0,03—0,08 %). Меньшее количество магния или церия не дает эффекта сфероидизации графита, а большее приводит к отбелу и «перемодифицированию» — образованию пластинчатого графита.

По ГОСТ 3443—77 предусмотрена шаровидная форма графита четырех типов (см. рис. 5.2): разорванная $\Gamma_{\phi 10}$, звездообразная $\Gamma_{\phi 11}$, неправильная $\Gamma_{\phi 12}$, правильная $\Gamma_{\phi 13}$. Размер шаровидных включений графита колеблется в пределах 15—360 мкм. Очень часто в реальных отливках в структуре чугуна кроме шаровидного формируется компактный ($\Gamma_{\phi 9}$) или вермикулярный ($\Gamma_{\phi 6}$) графит. Отрицательное влияние на формирование шаровидного графита оказывают примеси: $\text{Sn} > 0,13 \%$, $\text{Sb} > 0,025 \%$, $\text{Bi} > 0,03 \%$, $\text{Ti} > 0,04 \%$, $\text{As} > 0,08 \%$, $\text{Al} > 0,3 \%$, $\text{Cu} > 1 \%$. Эти примеси, способствуя образованию пластинчатого графита, снижают прочностные и особенно пластические свойства высокопрочного чугуна.

Физические свойства ВЧ несколько отличаются от свойств СЧ. Наличие разобщенных включений графита снижает теплопроводность чугуна, теплоемкость остается примерно на том же уровне (см. табл. 5.3); температурный коэффициент линейного расширения у ВЧ несколько выше, чем у СЧ. Эти отличия физических свойств способствуют образованию более высоких термических и литейных

напряжений в отливках из ВЧ, возрастает также склонность чугуна к образованию холодных трещин.

Литейные свойства ВЧ значительно отличаются от литейных свойств чугунов других типов. Они определяются главным образом повышенным содержанием $C + Si$ и вследствие этого высокой степенью эвтектичности и большим углеродным эквивалентом ($C_{эк} = 5,4 \div 6,0$). Жидкотекучесть ВЧ лучше, чем жидкотекучесть КЧ или СЧ высоких марок, что позволяет изготавливать ответственные фасонные отливки с минимальной толщиной стенки до 3—5 мм. Высокопрочный чугун склонен к образованию усадочных дефектов и трещин, свободная линейная усадка составляет $\sim 1\%$, т. е. практически равна усадке СЧ.

Специальные свойства ВЧ обеспечивают ему существенные преимущества перед СЧ или КЧ. Он обладает повышенной износостойкостью (особенно при перлитной или бейнитной матрице) и хорошими антифрикционными свойствами. По герметичности ВЧ значительно превосходит СЧ (вследствие образования разобщенных шаровидных включений графита); кавитационная стойкость и жаростойкость также выше, чем у СЧ.

Применение ВЧ определяется хорошим сочетанием высоких механических, эксплуатационных и технологических свойств. Отливки из ВЧ могут заменить некоторые виды отливок из СЧ и цветных сплавов. Высокопрочный чугун находит применение в различных областях промышленности для большой номенклатуры деталей ответственного назначения массой от нескольких килограммов до нескольких тонн, работающих в условиях высоких статических, ударных и циклических нагрузок, — деталей прокатного, кузнечного и горно-рудного оборудования, коленчатых валов, зубчатых венцов и шестерен, корпусов, барабанов и т. д. ВЧ применяют также для деталей, работающих под большим давлением в насосных, гидравлических и газовых установках.

В заключение обзора основных групп чугунов следует отметить, что по виду используемых шихтовых материалов иногда выделяют *синтетический чугун*, выплавляемый на стальных металлоотходах, без использования литейных или переделных доменных чугунов. Именно этот факт определяет основные особенности строения и свойств синтетического чугуна. Науглероживание расплава производится карбюризаторами (электродный бой, кокс и т. п.). Для выплавки используются индукционные или дуговые

печи. В зависимости от химического состава и применяемых модификаторов синтетический чугун может иметь различную форму графита — пластинчатую, хлопьевидную или шаровидную, т. е. относится к типам СЧ, КЧ или ВЧ.

Синтетический чугун существенно отличается от обычного низким содержанием примесей $S \leq (0,015 \div 0,03 \%)$ и $P \leq (0,02 \div 0,04 \%)$, а также неметаллических включений. Этим объясняется его большая склонность к отбелу и образованию междендритного графита. Модифицирование ферросилицием и силикокальцием заметно снижает отбел чугуна, способствуя формированию более дисперсного и завихренного графита типа Г_ф2 (см. рис. 5.2); в структуре матрицы преобладает дисперсный перлит. Эти структурные особенности определяют отличие свойств синтетического чугуна: более высокую вязкость разрушения, усталостную прочность, износостойкость и герметичность. Причем хороший комплекс свойств сохраняется как при повышенных, так и при пониженных температурах.

Синтетический чугун по литейным свойствам отличается от обычного несколько пониженной жидкотекучестью, меньшей доперлитной усадкой и объемом усадочной раковины, трещиностойчивость его выше во всех интервалах температур, литейная усадка немного больше, чем у обычного чугуна.

Применение синтетического чугуна наиболее целесообразно для отливок с повышенными механическими свойствами, работающих в условиях знакопеременных нагрузок, отливок сложной конфигурации, склонных к образованию горячих трещин, и отливок повышенной герметичности, работающих при высоких давлениях в жидких и газообразных средах. По оценкам специалистов, объем производства отливок из синтетического чугуна в дальнейшем будет расширяться.

5.10. ЛЕГИРОВАННЫЕ ЧУГУНЫ

В ряде случаев по условиям эксплуатации чугунные отливки должны обладать не только определенными механическими свойствами, но и специальными свойствами — жаропрочностью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью, износостойкостью и т. д. Для получения таких специальных свойств производят легирование чугуна

Cr, Ni, Mo, V, Ti, Al и другими элементами в количестве более 0,5—1 % или повышают концентрацию Mn и Si. Состав, свойства и назначение легированных чугунов регламентируются ГОСТ 7769—82. По степени легированности чугуны подразделяют на низко- и высоколегированные. *Низколегированные чугуны* содержат до 5 % легирующих элементов. Обычно они используются как конструкционный материал для отливок, от которых требуются повышенные механические и специальные свойства. Эти чугуны имеют дисперсную перлитную или сорбитную структуру с мелким завихренным и равномерно расположенным графитом. *Высоколегированные чугуны* содержат от 5 до 30 % легирующих элементов. Они используются для изготовления специальных отливок. Матрица легированного чугуна может иметь ферритную, аустенитную, мартенситную или карбидную структуру с мелкими шаровидными компактными или пластинчатыми включениями графита.

По назначению выделяют жаростойкие, износостойкие, жаропрочные, коррозионно-стойкие, хладостойкие и маломагнитные чугуны.

Легированные чугуны классифицируют по химическому составу аналогично сталям (хромистые, кремнистые и т. д.).

Маркировка легированных чугунов осуществляется с помощью букв, обозначающих легирующие элементы (по аналогии со сталями), и цифр, указывающих их содержание (в %). Буква Ш в конце маркировки указывает на то, что графит в чугуне имеет шаровидную форму; если буква Ш отсутствует, то графит пластинчатый.

Низкокремнистые алюминиевые чугуны являются новым конструкционным материалом [3]. Они содержат 2,8—3,6 % C, 0,5—1,5 % Si и 1,5—3,0 % Al ($C_{зк} = C + 0,25Si + 0,15Al$). Снижение содержания кремния — основного «регулятора» структуры серого чугуна и частичная замена его алюминием уменьшают хрупкость феррита и повышают пластические свойства матрицы. В зависимости от содержания кремния и алюминия матрица чугунов состоит из перлита или смеси перлита и эвтектоида $\alpha + Fe_3AlC_x$. Форма графита (при 1 % Si) близка к вермикулярной; при использовании модификаторов можно получить компактную или шаровидную форму графита. Механические свойства низкокремнистых алюминиевых чугунов с пластинчатым или вермикулярным

графитом: $\sigma_{\text{в}} = 250 \div 400$ МПа, HV 180—250; с шаровидным графитом — $\sigma_{\text{в}} = 500 \div 1000$ МПа, HV 220—300 при $\delta = 10 \div 12$ % и $a_{\text{н}} = 0,6 \div 0,8$ МДж/м². Наряду с высокими механическими свойствами чугуны вследствие повышенного содержания алюминия обладают хорошей жаростойкостью, жаропрочностью и термостойкостью при температурах до 600—700 °С.

Для получения однородной дисперсной структуры и улучшения комплекса свойств в толстостенных отливках чугуны могут дополнительно легироваться небольшими добавками: 0,8—1,5 % Cr, 0,5 % Cu и по 0,3 % Ni, Mo, Ti. Низкокремнистые алюминиевые чугуны подвергают различным видам термической обработки: отжигу, нормализации, закалке.

Литейные свойства низкокремнистых алюминиевых чугунов не создают особых трудностей при получении отливок [3, 25]: жидкотекучесть — удовлетворительная, свободная линейная усадка несколько повышена ($\epsilon_l = 1,0 \div 1,5$ %). Чугун склонен к загрязнению неметаллическими включениями и окисными пленами из-за образования Al_2O_3 . Вследствие пониженной склонности к отбелу чугуны могут широко использоваться для литья в кокиль.

Хромистые чугуны предназначены для изготовления жаростойких, коррозионно-стойких и износостойких отливок. Высокая жаростойкость хромистого чугуна обусловлена защитными свойствами окисной пленки окислов хрома и образованием в структуре чугуна устойчивых сложных карбидов типа $(FeCr)_7C$.

В соответствии с ГОСТ 7769—82 содержание хрома в жаростойких чугунах колеблется от ~1 до 32 % (чугуны ЧХ1—ЧХ32). Чем выше температура эксплуатации отливки, тем больше требуемое оптимальное содержание хрома. Для хромистых чугунов с 13—16 % Cr предельная рабочая температура составляет ~900 °С, для хромистых чугунов с 20—30 % Cr рабочая температура повышается до ~1200 °С. В хромистых чугунах содержится 1,6—3,6 % С, 0,5—4,0 % Si, 0,5—2,5 % Mn. Увеличение содержания углерода свыше 3,6 % резко снижает жаростойкость хромистых чугунов с 13 % Cr. Жаростойкие чугуны имеют умеренную прочность ($\sigma_{\text{в}} = 300 \div 400$ МПа) и твердость HV 250—400. Хромистые чугуны 4Х22С, 4Х28Д2, 4Х32 обладают высокой коррозионной стойкостью в растворах различных кислот и солей.

Износостойкость хромистых чугунов повышается путем дополнительного легирования чугуна титаном, никелем и молибденом (4Х3Т, 4Х9Н5, 4Х16М2). При этом содержание хрома может изменяться в широких пределах (3—32 %). Легирование чугуна никелем (1,5—5 %) способствует стабилизации аустенита, а добавка молибдена (1—3 %) измельчает карбиды и повышает ударную вязкость чугуна. Содержание углерода в износостойких чугунах составляет 2,4—3,6 %; для предотвращения образования графита содержание кремния в этих чугунах должно быть низким (0,5—2 %). Прочность износостойких хромистых чугунов $\sigma_B = 200 \div 350$ МПа, твердость *HV* 500—600.

Хромистые чугуны характеризуются большой линейной (2—2,5 %) и объемной (~7 %) усадкой, а также склонностью к образованию напряжений и холодных трещин. Жидкотекучесть хромистых чугунов достаточно высокая.

Кремнистые чугуны используются для изготовления коррозионно-стойких, жаростойких и ростоустойчивых отливок, работающих при температурах до 800—900 °С. Указанные свойства обусловлены структурой чугуна — однородной матрицей из кремнистого феррита с включениями графита, что исключает фазовые превращения в процессе эксплуатации при повышенных температурах.

Чугун с 4,5—6 % Si и 2,5—3,3 % С иногда называют силалом. По ГОСТ 7769—82 имеются две марки низколегированного кремнистого чугуна: ЧС5 — чугун с пластинчатым графитом и ЧС5Ш — чугун с шаровидным графитом. Прочность этих чугунов невысокая $\sigma_B = 200 \div 400$ МПа. Для повышения прочности чугун ЧС5 дополнительно легируют хромом в количестве до 1 %. Литейные свойства чугунов вполне удовлетворительные: жидкотекучесть такая же, как у обычного СЧ, линейная усадка составляет 1,2—1,3 %.

Высоколегированные (высококремнистые) чугуны, содержащие 12—18 % Si, называют ферросидами. Они получили широкое распространение в химическом машиностроении, так как обладают высокой коррозионной стойкостью в различных кислотах, растворах солей, в среде азота, хлора, сероуглерода и других химически активных средах. Различают простые ферросиды ЧС13, ЧС15, ЧС17 и ферросиды, легированные молибденом: ЧС15М4, ЧС17М3. Добавка молибдена повышает стойкость чугуна в соляной кислоте и других реагентах, содержащих хлор. Концентрация углерода в ферросидах находится в пределах 0,3—1,4 %. Прочность ферросидов низкая $\sigma_B =$

= $50 \div 120$ МПа, а твердость HV 300—450. Линейная усадка составляет 1,7—2,3 %. Чугуны имеют большую склонность к образованию концентрированных усадочных раковин, а также к газопоглощению. Жидкотекучесть ферросилидов вполне удовлетворительная. Основным их недостатком является высокая хрупкость.

Алюминиевые чугуны используются главным образом как жаростойкий и износостойкий материал. По содержанию алюминия их можно разделить на три группы.

1. Низколегированный чугун ЧЮХШ содержит $\sim 1\%$ Al, имеет перлитно-ферритную матрицу с включениями шаровидного графита; рабочая температура до 650°C .

2. Высоколегированные чугуны ЧЮ6С5 и ЧЮ7Х2 содержат 5—9 % Al, имеют ферритную матрицу с включениями перлита, графита и соединения Fe_3AlC_x ; рабочая температура до 800°C .

3. Высоколегированные чугуны ЧЮ22Ш и ЧЮ30 (чугаль и пиродераль) имеют ферритно-графитную структуру с включениями Fe_3AlC_x ; высокая жаростойкость этих чугунов сохраняется до 1100°C . Кроме того, чугаль имеет наилучшую стойкость против растворения в алюминиевых расплавах, а пиродераль характеризуется высокой износостойкостью при повышенных температурах. В высоколегированных алюминиевых чугунах содержание углерода снижают до 1—2,5 %, а кремния — до 0,5—2 %.

Алюминиевые чугуны с пластинчатым графитом имеют $\sigma_{\text{в}} = 100\text{—}200$ МПа, с шаровидным графитом $\sigma_{\text{в}} = 300 \div \div 400$ МПа. Прочностные свойства сохраняются до $\sim 700^\circ\text{C}$.

Алюминиевые чугуны обладают низкими литейными свойствами. Вследствие высокого содержания алюминия растворимость углерода в чугуне уменьшается, и его избыток выделяется в виде графитовой спели; кроме того, на поверхности расплава образуется тугоплавкая окисная пленка Al_2O_3 . Эти факторы приводят к значительному ухудшению заполняемости литейных форм алюминиевыми чугунами по сравнению с заполняемостью их обычным серым чугуном. Причем, чем выше содержание алюминия и меньше содержание углерода, тем хуже литейные свойства чугуна. Линейная усадка чугуна составляет 2—2,6 %, а объем усадочной раковины достигает 4—7 %. Чугаль и пиродераль склонны к образованию усадочных напряжений, трещин и газовой пористости.

Никелевые чугуны, содержащие 0,5—1,5 % Ni (ЧНХТ, ЧНХМД, ЧН2Х, ЧНМШ), относятся к конструкционным

материалам. Они имеют дисперсную перлитно-цементитную матрицу, обладают умеренными прочностными свойствами ($\sigma_{\text{в}} = 250 \div 300$ МПа, $HV 220-280$) и предназначены для изготовления отливок, работающих в условиях изнашивания и агрессивной газовой среды (в двигателях внутреннего сгорания). Графит может иметь как пластинчатую, так и шаровидную форму.

Чугуны, содержащие 10—20 % Ni, имеют аустенитно-карбидную матрицу. Наиболее распространенными являются чугуны ЧН15Д7, ЧН15Д3Ш (нирезист) и ЧН19Х3Ш, ЧН20Д2Ш (никросилал). Аустенитные чугуны немагнитны. Они характеризуются высокой коррозионной стойкостью в серной кислоте, в растворах солей и щелочах. Кроме того, обладают высокой износостойкостью при температурах до 750 °С. Нирезист и никросилал имеют $\sigma_{\text{в}} = 350 \div 400$ МПа, $HV 200-255$. Отличительной особенностью никелевых чугунов являются высокая вязкость и пластичность. Чугун ЧН15Д3Ш имеет $\delta \approx 6$ %, а чугун ЧН20Д2Ш — $\delta \approx 30$ %. В никелевых чугунах содержится 2,2—3,6 % С, 1,0—3,5 % Si.

Никелевые чугуны, дополнительно легированные хромом, молибденом и медью, обладают комплексом высоких эксплуатационных свойств, поэтому рекомендуются для изготовления ответственных отливок, работающих в условиях газовой и химической коррозии, изнашивания, повышенных температур и циклических нагрузок.

Литейные свойства высоколегированных никелевых чугунов аналогичны литейным свойствам высоколегированной стали.

Применение высоконикелевых чугунов ограничивается из-за высокой стоимости и дефицитности никеля. В связи с этим для получения аустенитного чугуна часто используется добавка марганца в количестве 6—12 %.

Марганцовые чугуны применяют как износостойкие и маломагнитные материалы (4Г6С3Ш, 4Г8Д3).

Ванадиевые белые чугуны (в ГОСТ не включены) могут использоваться как конструкционный материал благодаря инверсии структуры: при 4—6 % V вместо твердой и хрупкой цементитной матрицы (т. е. вместо ледебурита) образуется пластичная аустенитная матрица с включениями карбида VC и эвтектика $\gamma + VC$. В результате высокая прочность таких чугунов ($\sigma_{\text{в}} = 1000$ МПа) сочетается с удовлетворительной пластичностью ($\delta \approx 2,5$ %) и обрабатываемостью резанием.

**6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
АЛЮМИНИЯ И ЕГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДРУГИМИ
ЭЛЕМЕНТАМИ**

Алюминий относится к легким цветным металлам (плотность $2,71 \text{ г/см}^3$) с невысокой температурой плавления (660°C), имеет кубическую гранцентрированную решетку и не претерпевает полиморфных превращений. Удельная теплоемкость $[0,90 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}]$ и скрытая теплота плавления (405 Дж/г) у алюминия значительно выше, чем у других металлов. В связи с этим для плавки алюминия и его сплавов требуются затраты большого количества теплоты. Он имеет высокую теплопроводность и электрическую проводимость, которая составляет до 60 % этих значений для меди. Чистый алюминий — мягкий малопрочный металл; в литом состоянии обладает следующими механическими свойствами: $\sigma_{\text{в}} \approx 90 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{т}} \approx 35 \text{ МПа}$, $\delta \approx \approx 45 \%$, $HV 25$, $E = 71 \text{ ГПа}$.

Алюминий — химически активный металл. В атмосфере он легко покрывается тонкой и плотной окисной пленкой, предохраняющей поверхность от дальнейшего окисления. Удельный объем окисла и металла отличается незначительно. Поэтому окисная пленка обладает хорошим сцеплением с металлом и малопроницаема для всех газов. Благодаря защитному действию окисной пленки алюминий имеет высокую коррозионную стойкость в атмосферных условиях и в среде многих органических кислот. В едких щелочах алюминий быстро растворяется.

Большая распространенность в земной коре (8,8 %), наличие удобных для разработки руд и создание надежной технологии получения металла из руды выдвинули алюминий на ведущее место среди цветных металлов по значимости и объему применения в современном машиностроении и в литейном производстве.

Первичный алюминий выпускается в виде чушек и маркируется согласно ГОСТ 11069—74 в зависимости от чистоты. Выделено три группы алюминия: особой чистоты

(примеси $\leq 0,001\%$), высокой чистоты (примеси $0,005\text{—}0,05\%$) и технической чистоты (примеси $0,15\text{—}1,0\%$). Маркировка производится буквой А и числом, указывающим на содержание алюминия. Так, алюминий А85, А7 и А0 содержит $99,85; 99,70$ и $99,0\%$ Al соответственно (остальное: $0,15, 0,30, 1\%$ — примеси).

Основные примеси в алюминии — железо и кремний. Наиболее опасно железо, которое практически нерастворимо в алюминии и даже при очень малом содержании ($<0,005\%$) образует выделения интерметаллида FeAl_3 , имеющего игольчатую форму и поэтому снижающего пластичность алюминия и его сплавов. Предельно допустимое содержание железа в литейных сплавах зависит от способов литья. При литье в песчаные формы допускается $0,5\text{—}1,0\%$ Fe. При литье в кокиль в результате более высокой скорости охлаждения обеспечивается некоторое измельчение включений FeAl_3 , поэтому предельно допустимое содержание железа может быть повышено до $0,8\text{—}1,4\%$.

Кремний в литейных сплавах, как правило, не оказывает вредного влияния. Обычно он используется в качестве основного или вспомогательного легирующего элемента.

Взаимодействие алюминия с легирующими элементами оценивается исходя из принципов, изложенных в гл. 3.

Многие металлы имеют одинаковую с алюминием кристаллическую решетку, но из-за неблагоприятного объемного фактора или большого различия в электронном строении не образуют с алюминием непрерывных твердых растворов. Тугоплавкие переходные металлы с большим значением температурного фактора n_T образуют с алюминием блоки перитектического типа (см. рис. 3.1, блок 4) с малым значением C_p (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, W, Re, Hf, Ta). Расслоение в жидком состоянии (см. рис. 3.1, блок 6) в алюминиевых сплавах — редкое явление. *Основным типом взаимодействия является образование эвтектик с различным положением точек C_p и C_s (см. блоки 2 и 3 на рис. 3.1).*

По статистической диаграмме отсеивания (см. рис. 3.4) и пороговым значениям $C_p \geq 1\%$ ат, $K_p > 0,05$ и $t_s > > 350^\circ\text{C}$ выделено семь элементов, которые потенциально могут служить основными легирующими элементами (табл. 6.1). Все они образуют с алюминием системы эвтектического типа (см. рис. 3.1, блок 2).

Взаимодействие алюминия с некоторыми элементами

Характеристики	Zn	Ag	Li	
$C_p, \%$	82,2	55,6	4,2	
$C_3, \%$	95,0	70,5	9,0	
$t_3, ^\circ\text{C}$	382	565	601	
$\Delta t_3 = t_{Al} - t_3, ^\circ\text{C}$	278	95	59	
$K_p = C_p/C_3$	0,75	0,63	0,38	
Химическое соединение	Нет	Al_2Al	$LiAl$	

Характеристики	Mg	Ge	Cu	Si
$C_p, \%$	17,4	7,2	5,65	1,65
$C_3, \%$	33,0	63,0	33,0	11,7
$t_3, ^\circ\text{C}$	449	424	548	577
$\Delta t_3 = t_{Al} - t_3, ^\circ\text{C}$	211	236	112	83
$K_p = C_p/C_3$	0,60	0,09	0,14	0,19
Химическое соединение	Mg_2Al_3	Нет	$CuAl_2$	Нет

Цинк отличается очень большой растворимостью в твердом алюминии, является недифицитным элементом и поэтому используется в качестве основного или вспомогательного легирующего элемента, главным образом для растворного упрочнения литейных сплавов. Однако из-за малого значения объемного фактора и отсутствия интерметаллидов в двойных сплавах Al—Zn добавка цинка не может обеспечить сильного упрочнения.

Судя по параметрам двойных диаграмм состояния, серебро, германий и литий являются эффективными легирующими элементами, но на практике они применяются очень ограниченно из-за высокой стоимости.

Основными легирующими элементами в алюминиевых сплавах являются Mg, Cu, Si. Образование интерметаллидов в сплавах Al—Cu, Al—Mg и Al—Mg—Si, «удобное» расположение эвтектики в сплавах Al—Si, существенная и переменная растворимость элементов в твердом алюминии в сплавах Al—Cu и Al—Mg — все это делает возможным использование различных методов упрочнения сплавов, включая дисперсионное твердение путем закалки и старения.

Группу вспомогательных легирующих элементов составляют элементы, ограниченные на диаграмме отсеива-

ния (см. рис. 3.4) пороговыми значениями $C_p = 0,01 \div \div 1,0$ ат. % и $K_p > 0,05$.

Большая часть их — переходные металлы, образующие с алюминием эвтектический или перитектический блок, и устойчивые тугоплавкие металлиды (Mn, Cr, V, Ti, Zr, Mo, Ni, Nb и др.). Указанным элементам отводится следующая роль: 1) дополнительное упрочнение по растворному типу; 2) пластифицирование — улучшение технологической пластичности сплава за счет измельчения структуры (многие интерметаллиды переходных металлов являются для алюминия модификаторами I рода); 3) повышение жаропрочности в результате образования сложных, термически устойчивых интерметаллидных фаз и структуры каркасного типа.

Другая часть всемогательных легирующих элементов — элементы II—V группы периодической системы, с незначительной предельной растворимостью в твердом алюминии (Na, K, Be, Ca, Sr, Ba, Sr, Bi, Cd). Они используются в алюминиевых сплавах в виде небольших добавок (до $\sim 0,2$ %), главным образом для улучшения технологических свойств. Вследствие малого значения K_p добавки концентрируются на границах растущих кристаллов, блокируют их рост и измельчают зерно. Кроме того, все они (кроме Be) имеют поверхностное натяжение ниже, чем у алюминия, что также способствует проявлению модифицирующего эффекта. Наиболее эффективными модификаторами II рода для алюминиевых сплавов являются элементы с низким поверхностным натяжением — Na, K, Sr, Ba.

В промышленности применяют большое количество литейных алюминиевых сплавов. Обычно их классифицируют по принципу общности базовой системы, определяющей основной комплекс свойств: сплавы Al—Si, Al—Cu, Al—Mg, Al—Cu—Si и т. д. (табл. 6.2). Возможность применения того или иного сплава определяется прежде всего механическими и эксплуатационными свойствами, а также технологическими свойствами и экономической характеристикой, которая во многих случаях является решающим фактором. Прочностные свойства литейных алюминиевых сплавов лежат в пределах $\sigma_1 = 150 \div 450$ МПа, $\sigma_T = 100 \div 250$ МПа, $\delta = 1 \div 20$ %; максимальные рабочие температуры составляют до 300—350 °С. Невысокая плотность (2,6—3,2 г/см³) обеспечивает хороший показатель удельной прочности (σ_b/γ), что особенно ценно для таких отраслей машиностроения, как авиационное и транспортное.

Химический состав (ГОСТ 2685—75) и типичные механические свойства алюминиевых литейных сплавов

Базовая система	Марка сплава	Среднее содержание элементов *, %						Механические свойства **	
		Si	Mg	Cu	Zn	Mn	Прочие элементы	σ_B , МПа	δ , %
Al—Si	АЛ2	11,5	—	—	—	—	—	140—180	1—6
Al—Si—(Mg)	АЛ4	9,0	0,23	—	—	0,35	—	200—240	2—4
	АЛ9	7,0	0,30	—	—	—	—	160—230	1—5
	АЛ34	7,5	0,45	—	—	—	0,2 Ti;	260—330	2—4
	(ВАЛ5)						0,3 Be		
Al—Si—Cu	АЛ6	5,2	—	2,5	—	—	—	170—250	3—8
	АК4М4 (АЛ15В)	4,0	—	4,2	—	0,40	—	200—260	0,5—1,0
Al—Si—Cu—(Mg): доэвтектические сплавы	АЛ5	5,0	0,5	1,2	—	—	—	160—230	0,5—1,0
	АЛ3	5,0	0,5	2,2	—	0,75	—	150—250	0,5—2,0
	АК5М7 (АЛ10В)	5,5	0,35	7,0	—	—	—	140—220	0,5—1,0
эвтектические спла- вы	АЛ25	12,0	1,0	2,2	—	0,45	1,0 Ni; 0,1 Ti;	>190	0,5—1,0
	АЛ30	12,0	1,0	1,1	—	—	1,0 Ni	>200	0,5—1,0
заэвтектический сплав	АК21М2, 5Н2,5	21,0	0,35	2,5	—	0,30	2,5 Ni; 0,3 Cr; 0,2 Ti	180	0,5—1,0
Al—Si—Zn	АЛ11	7,0	0,2	—	9,5	—	—	180—250	1—3
Al—Cu	АЛ7	—	—	4,5	—	—	—	200—230	3—6
	АЛ19	—	—	4,9	—	0,8	0,2 Ti;	300—360	4—8
Al—Cu—(Ni)	АЛ33	—	—	5,8	—	0,8	1,0 Ni;	250—280	2—4
	(ВАЛ1)						0,1 Zr; 0,2 Ce		
Al—Mg	АЛ8	—	9,7	—	—	—	0,27 Zr; 0,07 Be	>290	9—12
	АЛ27	—	10,0	—	—	—	По ~0,1 Т Zr, Be 0,1 Ti	>320	12—16
	АЛ23	—	6,5	—	—	—		190—230	4—6
	АЛ28	—	5,5	—	—	0,7		200—220	4—6
Al—Mg—(Si)	АЛ13	1,0	5,0	—	—	0,25	—	170—200	3—5
	АЛ22	1,0	11,7	—	—	—	0,1 Ti; 0,05 Be	180—260	1—3
Al—Cu—Mg—(Ni)	АЛ1	—	1,5	4,1	—	—	2,0 Ni;	180—230	0,5—1,5
	АЛ21	—	1,0	5,3	—	0,20	3,1 Ni; 0,15 Cr	180—240	0,5—1,0
Al—Mg—Zn	АЛ24	—	1,7	—	4,0	0,35	0,15 Ti	220—300	2—3

* Al — основа.

** В отливках.

Химический состав (ГОСТ 2685—75) и типичные механические свойства алюминиевых литейных сплавов

Базовая система	Марка сплава	Среднее содержание элементов *, %						Механические свойства **	
		Si	Mg	Cu	Zn	Mn	Прочие элементы	σ_B , МПа	δ , %
Al—Si	АЛ2	11,5	—	—	—	—	—	140—180	1—6
Al—Si—(Mg)	АЛ4	9,0	0,23	—	—	0,35	—	200—240	2—4
	АЛ9	7,0	0,30	—	—	—	—	160—230	1—5
	АЛ34	7,5	0,45	—	—	—	0,2 Ti;	260—330	2—4
	(ВАЛ5)						0,3 Be		
Al—Si—Cu	АЛ6	5,2	—	2,5	—	—	—	170—250	3—8
	АК4М4 (АЛ15В)	4,0	—	4,2	—	0,40	—	200—260	0,5—1,0
Al—Si—Cu—(Mg): дोэвтeктические сплавы	АЛ5	5,0	0,5	1,2	—	—	—	160—230	0,5—1,0
	АЛ3	5,0	0,5	2,2	—	0,75	—	150—250	0,5—2,0
	АК5М7 (АЛ10В)	5,5	0,35	7,0	—	—	—	140—220	0,5—1,0
эвтeктические спла- вы	АЛ25	12,0	1,0	2,2	—	0,45	1,0 Ni; 0,1 Ti;	>190	0,5—1,0
	АЛ30	12,0	1,0	1,1	—	—	1,0 Ni	>200	0,5—1,0
заэвтeктический сплав	АК21М2, 5Н2,5	21,0	0,35	2,5	—	0,30	2,5 Ni; 0,3 Cr; 0,2 Ti	180	0,5—1,0
Al—Si—Zn	АЛ11	7,0	0,2	—	9,5	—	—	180—250	1—3
Al—Cu	АЛ7	—	—	4,5	—	—	—	200—230	3—6
	АЛ19	—	—	4,9	—	0,8	0,2 Ti;	300—360	4—8
	АЛ33 (ВАЛ1)	—	—	5,8	—	0,8	1,0 Ni; 0,1 Zr; 0,2 Ce	250—280	2—4
Al—Mg	АЛ8	—	9,7	—	—	—	0,27 Zr; 0,07 Be	>290	9—12
	АЛ27	—	10,0	—	—	—	По ~0,1 T Zr, Be	>320	12—16
	АЛ23	—	6,5	—	—	—		190—230	4—6
	АЛ28	—	5,5	—	—	0,7		200—220	4—6
Al—Mg—(Si)	АЛ13	1,0	5,0	—	—	0,25	—	170—200	3—5
	АЛ22	1,0	11,7	—	—	—	0,1 Ti; 0,05 Be	180—260	1—3
Al—Cu—Mg—(Ni)	АЛ1	—	1,5	4,1	—	—	2,0 Ni;	180—230	0,5—1,5
	АЛ21	—	1,0	5,3	—	0,20	3,1 Ni; 0,15 Cr	180—240	0,5—1,0
Al—Mg—Zn	АЛ24	—	1,7	—	4,0	0,35	0,15 Ti	220—300	2—3

* Al — основа.

** В отливках.

Маркировка сплавов для изготовления фасонных отливок по ГОСТ 2685—75 производится буквами АЛ (алюминиевый, литейный) и числом, показывающим номер сплава (см. табл. 6.2). Это число не имеет никакой связи с составом или свойствами сплава. Буква В (вторичный) в конце обозначения марки указывает, что для изготовления сплава используются готовые алюминиевые сплавы в чушках. Химический состав сплавов в чушках регламентируется ГОСТ 1583—73 и маркируется несколько иначе: буквой А в начале марки и последующими буквами и цифрами, обозначающими элемент и его содержание в сплаве. Например, сплав АК5М7 содержит 5 % Si, 7 % Cu, Al — остальное. Эта система маркировки применяется также в ГОСТ 2685—75.

6.2. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al—Cu

Для анализа структурообразования в литейных сплавах Al—Cu используется участок диаграммы состояния от алюминия до первого химического соединения θ (CuAl_2), образующегося при $\sim 50\%$ Cu (рис. 6.1). Отметим ряд особенностей диаграммы.

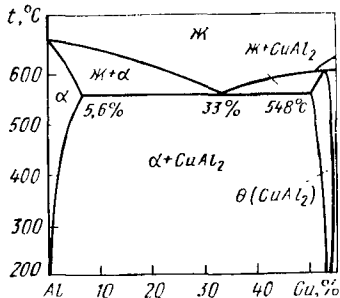


Рис. 6.1. Диаграмма состояния Al—Cu

1. Значительная предельная растворимость в твердом состоянии ($C_p = 5,65\%$ Cu) и быстрое уменьшение ее с понижением температуры определяют возможность упрочняющей термической обработки сплавов (закалка + старение). Упрочняющей фазой являются дисперсные вторичные выделения CuAl_2 .

Часть меди сохраняется в твердом растворе и дополнительно упрочняет сплав по растворному типу. Повышенная прочность и жаропрочность — основные достоинства сплавов Al—Cu.

2. Эвтектическая точка сдвинута к интерметаллиду ($C_e = 33\%$), поэтому эвтектика более чем наполовину (по объему) состоит из хрупкого и твердого соединения CuAl_2 . В результате сплавы эвтектического состава (с наилучшими литейными свойствами) совершенно не при-

годны к использованию из-за высокой хрупкости. Кроме того, значительное содержание меди приводит к заметному увеличению плотности сплавов: от 2,7 для чистого алюминия до 3,3 г/см³ для сплава с 10 % Си. Указанные обстоятельства ограничивают концентрацию добавок меди в литейных сплавах с нижней стороны 1,0—1,5 % (для обеспечения достаточного растворного упрочнения), с верхней стороны 6—8 % (во избежание излишней хрупкости из-за образования CuAl_2).

3. Невысокая температура плавления эвтектики ($t_3 = 548^\circ\text{C}$) в сочетании с большим значением C_p приводит к образованию в промышленных сплавах широкого интервала кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}} \approx 100^\circ\text{C}$). В гл. 2 было показано, что такие сплавы отличаются пониженной жидкотекучестью, склонностью к пористости и образованию горячих трещин, в них сильно развита ликвация; неравновесная эвтектика появляется уже при 1,5—2,5 % Си. Таким образом, на примере сплавов Al—Cu встречаемся с характерной ситуацией, когда для получения требуемого комплекса механических свойств приходится жертвовать литейными технологическими свойствами.

Сплав АЛ7 упрочняется по растворному типу, а также за счет дисперсных выделений фазы CuAl_2 . Кроме того, примеси железа и кремния образуют нерастворимые железосодержащие фазы, выделяющиеся в виде ободков по границам дендритных ячеек. Термическая обработка заключается в закалке от 515°C в горячей воде и искусственном старении при 150°C в течение 2—4 ч. В результате сплав приобретает следующие свойства: $\sigma_b = 200 \div 250$ МПа, $\sigma_r = 120 \div 150$ МПа, $\delta = 3 \div 6$ %. В тех случаях, когда требуется повышенная пластичность сплава (при некотором снижении прочности), ограничиваются только закалкой. Сплав АЛ7 имеет повышенную усадку (1,4 %), склонен к образованию горячих трещин и по этой причине не рекомендуется для литья в кокиль. Он применяется для литья средненагруженных деталей, небольших по размеру и простых по конфигурации, работающих при температуре до $200\text{—}250^\circ\text{C}$.

Сплав АЛ19 помимо меди содержит марганец и титан, которые образуют сложные интерметаллидные фазы: $\text{T}(\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu})$ и TiAl_3 (примеси железа жестко ограничены). Эти фазы совместно с CuAl_2 формируют твердый каркас по границам дендритных ячеек (рис. 6.2, а) и придают сплаву повышенную жаропрочность. Термическая обра-



Рис. 6.2. Микроструктуры литейных алюминиевых сплавов; $\times 200$:

а — сплав АЛ19, дендритные ячейки α -твердого раствора и включения эвтектики (по данным И. В. Мальцева); *б* — сплав АЛ2 в немодифицированном состоянии, грубые эвтектические выделения кремния в матрице α -твердого раствора; *в* — сплав АЛ2 в модифицированном состоянии, первичные дендриты α -твердого раствора на фоне дисперсной эвтектики $\alpha + \text{Si}$; *г* — сплав АЛ5, ячейки дендритов твердого раствора и эвтектики

ботка отличается более высокими температурами (закалка от 545°C , старение при 175°C). Сравнительно высокое содержание меди в сплаве (до 5,5 %) приводит к образованию в литом состоянии *неравновесной* тройной эвтектики. В связи с этим нагрев при закалке проводят ступенчато — с выдержкой при 530°C для рассасывания неравновесной эвтектики. Это типичный прием при термической обработке ряда литейных сплавов, склонных к сильной дендритной ликвации. Сплав АЛ19 характеризуется высокими прочностными свойствами ($\sigma_{\text{в}} = 300 \div 370$ МПа, $\sigma_{\text{т}} = 170 \div 250$ МПа) при хорошей для литейных сплавов пластичности ($\delta = 5 \div 8$ %). Усадка сплава составляет 1,25 %,

жидкотекучесть и трещиностойчивость несколько лучше, чем у сплава АЛ7 (благодаря добавке титана, измельчающей структуру). Сплав широко применяют для изготовления высоконагруженных силовых деталей, работающих при нормальной и повышенных температурах (до 250—300 °С).

Сплав АЛ33 (ВАЛ1) отличается от предыдущих добавками Ni, Zr и Se, поэтому его структура имеет более сложный фазовый состав. Никелевая фаза (Al_6CuNi) образует твердый каркас, увеличивающий прочностные свойства сплава при повышенных температурах. В результате сплав АЛ33 менее прочен при нормальной температуре ($\sigma_b = 280$ МПа, $\sigma_T = 180$ МПа, $\delta = 2\%$), но более жаропрочен при рабочих температурах 250—350 °С, значительно превосходя по этим показателям сплавы Al—Mg и Al—Si. Ниже приведены значения длительной (100 ч) прочности некоторых алюминиевых литейных сплавов при температуре 300 °С.

Сплав	АЛ8	АЛ2	АЛ4	АЛ5	АЛ7	АЛ19	АЛ33
σ_{100} , МПа	15	25	30	35	30	65	90

Сплав АЛ33 обладает удовлетворительными литейными свойствами и применяется для тех же целей, что и сплав АЛ19.

Все сплавы Al—Cu имеют пониженную по сравнению с другими алюминиевыми сплавами коррозионную стойкость и нуждаются в тщательной защите от коррозии путем анодирования или нанесения лакокрасочных покрытий. Заварка дефектов производится аргонодуговой или газовой сваркой. Сплавы хорошо обрабатываются резанием.

6.3. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al—Mg

В системе Al—Mg имеется несколько химических соединений. Ближайшее к алюминию соединение β (Al_3Mg_2) образует с алюминием эвтектическую систему (рис. 6.3). Отметим некоторые особенности системы, определяющие состав сплавов и их технологические свойства.

1. Концентрация эвтектической точки ($C_3 = 33\%$ Mg) незначительно отличается от концентрации магния (38%) в соединении Al_3Mg_2 , поэтому эвтектика практически целиком состоит из интерметаллида. Как и в случае сплавов Al—Cu, эта особенность исключает промышленное использование эвтектических сплавов.

2. Магний очень хорошо растворим в алюминии ($C_p = 17,4\%$). Несмотря на значительное изменение растворимости с понижением температуры, выделение вторичных дисперсных частиц β -фазы не дает существенного упрочнения. Поэтому искусственное старение для сплавов этой группы не применяется. Упрочнение в сплавах достигается главным образом за счет растворного механизма; объемный фактор благоприятствует этому.

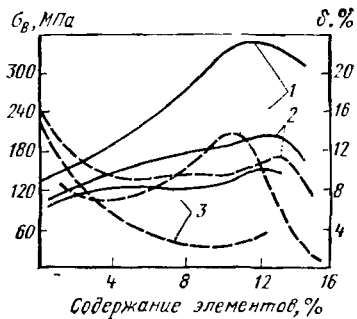
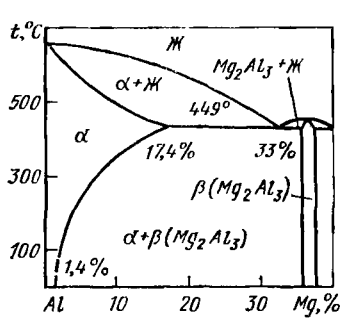


Рис. 6.3. Диаграмма состояния Al—Mg

Рис. 6.4. Влияние добавок магния (1) и кремния (2, 3) на прочность (сплошные линии) и пластичность (штриховые линии) алюминиевых сплавов в литом состоянии (литье в песчаную форму):

1 — сплавы Al—Mg в закаленном состоянии; 2, 3 — сплавы Al—Si соответственно в модифицированном и немодифицированном состояниях (по данным М. В. Шарова)

3. Низкая эвтектическая температура ($T_3 = 449^\circ\text{C}$) приводит к образованию широкого температурного интервала кристаллизации; при концентрации C_p он составляет $\sim 150^\circ\text{C}$. Значение $K_p = 0,50$ при $C_p = 17,4\%$ указывает на высокую склонность сплавов к дендритной ликвации, что приводит к появлению в структуре сплава неравновесной эвтектики уже при содержании магния более 2,0—2,5%. Сильное смещение неравновесного солидуса дополнительно расширяет температурный интервал кристаллизации $\Delta t_{кр}$, который в сплавах с 10% Mg превышает 150°C . Все пригодные к промышленному использованию сплавы Al—Mg находятся в области широкого температурного интервала $\Delta t_{кр}$ и обладают низким комплексом литейных свойств.

В системе Al—Mg с увеличением концентрации магния до 13% прочность сплавов возрастает, но пластичность начинает резко снижаться при содержании свыше 11% Mg

(рис. 6.4). В связи с этим для литейных сплавов используются две области концентраций: 1) 4,5—7 % Mg — сплавы средней прочности, применяемые без термической обработки (АЛ13, АЛ23); 2) 9,5—13 % Mg — сплавы повышенной прочности, применяемые в закаленном состоянии (АЛ8, АЛ27, АЛ22). Для улучшения технологических свойств в большинство сплавов вводят добавки титана и циркония в количестве до 0,15—0,20 %. Они образуют более тугоплавкие, чем основа сплава, интерметаллиды $TiAl_3$, $ZrAl_3$ и являются модификаторами I рода. В процессе старения дисперсные частицы этих интерметаллидов несколько повышают прочность. Добавку 0,05—0,2 % Ве вводят для уменьшения окисляемости сплава.

Сплавы АЛ13, АЛ23, АЛ28 применяют без термической обработки, что значительно упрощает технологический процесс. Однако комплекс механических свойств при этом невысок ($\sigma_B = 170 \div 210$ МПа, $\sigma_T = 100 \div 120$ МПа, $\delta = 3 \div 4$ %). Низкая пластичность объясняется наличием в структуре неравновесных включений β -фазы. Гомогенизация сплава (при температуре 420 °С) значительно повышает пластичность. Кремний вводят в сплав АЛ13 для улучшения жидкотекучести, так как он увеличивает количество эвтектики. Сплавы используются для изготовления деталей средней степени нагруженности.

Сплавы АЛ8, АЛ27 применяют только в закаленном состоянии. Термическая обработка производится по режиму: нагрев до 430 °С, выдержка 12—20 ч (для рассасывания неравновесной эвтектики и выравнивания ликвационных неоднородностей состава), охлаждение в масле. При закалке фиксируется состояние пересыщенного твердого раствора и повышается прочность сплавов до 315 МПа (сплав АЛ8) — 375 МПа (сплав АЛ27); $\sigma_T = 170 \div 200$ МПа. Одновременно резко возрастает пластичность (в сплаве АЛ27 от 1 % в литом до 20 % в закаленном состоянии), увеличивается также коррозионная стойкость.

Сплавы Al—Mg выделяются наиболее высокой прочностью и пластичностью среди всех литейных алюминиевых сплавов, превосходя по этим показателям многие деформируемые сплавы. К недостаткам следует отнести низкий предел текучести, а также склонность к потере пластичности при естественном старении. Кроме того, все прочностные свойства быстро снижаются с повышением температуры, и по показателям жаропрочности сплавы Al—Mg занимают одно из последних мест. Добавка крем-

ния несколько повышает жаропрочность, но все же рабочие температуры алюминиево-магниевых сплавов не превышают 100—120 °С.

Характерной особенностью сплавов Al—Mg является очень высокая общая коррозионная стойкость в атмосфере и в морских условиях, которая может быть еще более повышена путем анодирования или нанесения лакокрасочных покрытий. Это ценное свойство определяет возможность применения сплавов в судостроении. Сплавы используются также в других отраслях машиностроения для изготовления деталей, несущих высокие статические и динамические нагрузки. Однако при общей высокой коррозионной стойкости сплавы АЛ8 и АЛ27 подвержены коррозии под напряжением или коррозионному растрескиванию. Поэтому большее распространение в настоящее время получили сплавы со сравнительно небольшим содержанием магния 4,5—7 % Mg — АЛ13, АЛ23, АЛ28.

Широкое использование алюминиево-магниевых сплавов сильно затруднено из-за низких технологических литейных свойств, определяемых в значительной степени большим $\Delta t_{кр}$. Сплавы очень склонны к дендритной ликвации, а также к образованию горячих трещин (хотя и в меньшей степени, чем сплавы Al—Cu). По жидкотекучести сплавы Al—Mg уступают силуминам, но превосходят сплавы Al—Cu. Жидкотекучесть алюминиевых сплавов приведена ниже.

Система	Al—Cu	Al—Mg	Al—Cu—Mg			
Сплав	АЛ7 АЛ19	АЛ13 АЛ8	АЛ1 АЛ21			
Жидкотекучесть $l_{ж}$, мм	163 205	320 318	270 360			
Система	Al—Si	Al—Si—Mg				
Сплав	АЛ2	АЛ4 АЛ5 АЛ9				
Жидкотекучесть $l_{ж}$, мм	420	360 344 350				

Получению качественных отливок из сплавов Al—Mg сильно препятствует их высокая газонасыщенность и склонность к образованию газовой и газоусадочной пористости. Повышенная окисляемость в расплавленном состоянии, а также взаимодействие с азотом воздуха и парами воды приводят к образованию неметаллических включений и окисных плен. Они обнаруживаются в изломе отливки в виде серых и черных пятен. Механические свойства в этом случае значительно снижаются. В настоящее время ведутся широкие исследования по устранению недостатков, свойственных алюминиево-магниевым сплавам, и более полной реализации их положительных свойств.

Сплавы Al—Si и Al—Si—Me являются наиболее распространенными литейными алюминиевыми сплавами. Это связано с хорошим комплексом литейных технологических свойств, определяемых, в свою очередь, видом диаграммы состояния (рис. 6.5). Эвтектическая точка (11,7 % Si) смещена к чистому алюминию, поэтому основой эвтектики $\alpha + Si$ (каркасно-матричного типа) является α -твердый раствор. Если выделения кремния в эвтектике находятся в виде крупных образований (см. рис. 6.2, б), то пластичность сплава резко ухудшается с увеличением доли эвтектики в структуре, и для эвтектических сплавов $\delta \approx 0,5 \div 1\%$ (см. рис. 6.4, в). Модифицирование натрием (используются также Li, K, Sr) резко измельчает включения кремния в эвтектике (см. рис. 6.2), в результате повышается комплекс пластических свойств ($\delta = 5 \div 8\%$). Натрий вводят путем обработки расплава солями $NaF + NaCl$. При этом сплавом усваивается около 0,01 % Na. При модифицировании натрием отмечается переохлаждение эвтектики на 15—30 °С, а эвтектическая точка сдвигается к 13—15 % Si. Эффект модифицирования тем больше, чем выше содержание кремния в сплаве, так как модификатор воздействует только на эту фазу. Для силуминов, содержащих менее 5—7 % Si, модифицирование теряет практический смысл, так как выигрыш в свойствах незначителен (см. рис. 6.4).

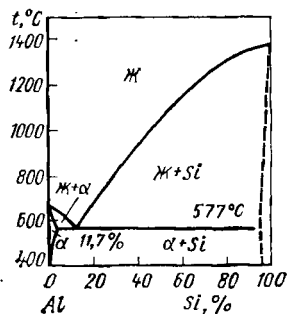


Рис. 6.5. Диаграмма состояния Al—Si

Небольшое количество хрупкого кремния в эвтектике и модифицирование структуры позволяют использовать эвтектические сплавы с наилучшим комплексом литейных свойств (сплав АЛ2). Доэвтектические сплавы с 5—9 % Si и другими добавками также находят широкое применение (АЛ4, АЛ9, АЛ5); заэвтектические сплавы (АК21М2, 5Н2,5 и др.) применяют реже.

В двойных сплавах Al—Si, получивших название *простые силумины*, вследствие малого значения $C_p = 1,65\%$ и отсутствия интерметаллидов эффект упрочне-

ния от выделения вторичных фаз очень незначителен и не имеет практического значения. В связи с этим двойные сплавы относятся к числу термически неупрочняемых и обладают невысокими прочностными свойствами.

Для получения эффекта упрочнения при термической обработке (закалка + искусственное старение) в двойные сплавы вводят добавки магния и меди отдельно или совместно. Такие сплавы названы *специальными силуминами*. Компоненты сплава образуют интерметаллиды с переменной растворимостью в твердом состоянии, которые служат эффективными упрочнителями при термической обработке. Прочностные свойства таких сплавов повышаются до $\sigma_B = 250 \div 330$ МПа, $\sigma_T = 180 \div 280$ МПа при пластичности $\delta = 3 \div 6$ %.

Примеси железа в сплавах Al—Si образуют сложное соединение β (Al—Fe—Si) в виде хрупких пластин, которые резко снижают пластичность. Особенно опасны примеси железа в специальных термически упрочняемых силуминах. Отрицательное влияние железа эффективно снижает добавка 0,2—0,5 % Мп. В присутствии марганца вместо β (Al—Fe—Si) образуется фаза α (Al—Fe—Si—Mn) в виде компактных равноосных полиэдров, в меньшей степени влияющих на пластичность.

Механические свойства силуминов заметно отличаются при различных способах литья. Ниже всего свойства при литье в песчаные формы; при литье в кокиль или под давлением σ_B и σ_T увеличиваются на 20—30 МПа при одновременном возрастании пластичности. Объясняется это тем, что более высокая скорость кристаллизации приводит к измельчению структурных составляющих. Кроме того, в твердом растворе удерживается большая концентрация легирующих элементов. Это дает возможность для кокильных отливок из некоторых специальных силуминов (АЛ5) проводить искусственное старение без предварительной закалки. Различие скоростей кристаллизации приводит также к тому, что свойства на образцах, вырезанных из отливок (особенно толстостенных), заметно ниже, чем на отдельно отлитых образцах.

Сплав АЛ2 — единственный промышленный двойной сплав системы Al—Si. Он характеризуется невысокими механическими свойствами, которые в зависимости от условий литья и размеров сечения отливки (скорости охлаждения) колеблются в пределах $\sigma_B = 120 \div 220$ МПа при $\delta = 0,5 \div 10$ %. Эвтектический состав сплава (10—

13 % Si) обеспечивает ему отличный комплекс литейных свойств: наиболее высокую жидкотекучесть среди всех алюминиевых сплавов (см. с. 186); отсутствие склонности к образованию трещин и пористости. Из сплава получают плотные, герметичные отливки с концентрированной усадочной раковиной. Линейная усадка не превышает 0,8 %. Сплав широко используется для всех способов литья в различные формы, применяется в модифицированном состоянии, без термической обработки.

Дозвтектические специальные силумины (АЛ4, АЛ9, АЛ34, АЛ5) по технологическим свойствам несколько уступают эвтектическому сплаву АЛ2, но превосходят его по комплексу механических свойств. В сплавах АЛ4, АЛ9 упрочнение достигается путем введения небольшой добавки магния (0,2—0,4 %) при одновременном снижении содержания кремния до 6—10 % (во избежание излишней хрупкости). Эти сплавы по существу относятся к тройной системе Al—Si—Mg, так как образующееся соединение Mg_2Si играет определяющую роль в формировании прочности. Сплав АЛ4 подвергается закалке от 535 °С в горячей воде и искусственному старению при 175 °С в течение 15 ч, во время которого происходит выделение дисперсных частиц упрочняющей фазы Mg_2Si . Эта термическая обработка является типичной для всех специальных силуминов. Пониженное содержание кремния позволяет использовать сплавы без модифицирования в тех случаях, когда обеспечиваются повышенные скорости кристаллизации — при литье под давлением и в кокиль. При литье по выплавляемым моделям и в песчаные формы рекомендуется модифицировать сплавы. В зависимости от условий литья и термической обработки прочность колеблется в пределах $\sigma_B = 180 \div 260$ МПа, $\sigma_T = 100 \div 200$ МПа при относительном удлинении $\delta = 3 \div 6$ %.

В сплаве АЛ34 (ВАЛ5) увеличено содержание магния до 0,55 и введены добавки 0,1—0,3 % Ti и 0,15—0,40 % Вe, модифицирующие и упрочняющие сплав. В результате сплав по прочности превосходит другие специальные силумины ($\sigma_B = 300 \div 340$ МПа) и позволяет получать плотные высокогерметичные отливки.

В сплаве АЛ5 дополнительно к магнию вводится добавка 1,0—1,5 % Cu, что изменяет фазовый состав — образуются новые упрочняющие фазы θ ($CuAl_2$) и W ($Al_xMg_5Cu_4Si_4$). Они обуславливают лучшие механические свойства при повышенных температурах. Сплав АЛ5

и близкий к нему по составу сплав АЛЗ являются наиболее жаропрочными среди специальных силуминов. Изготовленные из них детали могут длительное время работать при температурах до 270 °С. Механические свойства при нормальной температуре $\sigma_b = 180 \div 230$ МПа, $\delta = 0,5 \div 1,0$ %. В связи с пониженным содержанием кремния (4,5—5,5 %) сплавы АЛ5 (см. рис. 6.2, в) и АЛЗ применяют без модифицирования. Термическая обработка аналогична термической обработке сплава АЛ4.

Двойные сплавы Al—Si (АЛ2) характеризуются высокой коррозионной стойкостью, добавки магния и особенно марганца 0,2—0,5 % (в сплаве АЛ4) дополнительно повышают ее. Медь, напротив, резко снижает коррозионную стойкость (в сплавах АЛ5, АЛ3).

Специальные силумины имеют отличные литейные свойства — высокую жидкотекучесть (см. с. 186), хорошую герметичность, относительно небольшую линейную усадку (0,8—1,0 %). Все они относятся к узкоинтервальным сплавам: $\Delta t_{кр} = 30 \div 50$ °С. Сплавы АЛ4 и АЛ2 имеют повышенную склонность к поглощению газов и образованию газовой пористости, сплав АЛ9 менее склонен к этим дефектам. Для повышения герметичности крупногабаритных отливок заливку и кристаллизацию рекомендуется вести в автоклавах при избыточном давлении.

Сплавы АЛ4 и АЛ9 применяют для наиболее ответственных, сложных и крупногабаритных деталей, несущих большие нагрузки, например, картеров двигателей внутреннего сгорания. Сплав АЛ34 предназначен для литья сложных по конфигурации корпусных деталей, работающих под высоким внутренним давлением; рабочие температуры сплава не более 150—200 °С. Сплав АЛ5 применяют для отливок крупногабаритных, нагруженных деталей, работающих в условиях повышенных температур (головки цилиндров двигателей воздушного охлаждения и др.). Сплавы АЛ2, АЛ4, АЛ9, кроме того, широко используют для литья мало- и средненагруженных деталей приборов, агрегатов и двигателей, а также для бытовых изделий.

Эвтектические специальные силумины (АЛ25, АЛ30), обладая хорошими литейными свойствами, отличаются более высокой жаропрочностью, так как содержат добавку 1—2 % Ni, образующего сложные фазы в виде жесткого каркаса; добавка титана улучшает технологичность сплава.

Заэвтектический силумин АК21М2,5Н2,5 содержит 20—22 % Si. Структура сплава состоит из первичных кристаллов кремния и эвтектики. Сплав имеет высокую жидкотекучесть, хорошую твердость и износостойкость. Добавки никеля и хрома обеспечивают высокую жаропрочность до 300—320 °С. Сплавы АЛ25 и АК21М2,5Н2,5 в настоящее время заменяет склонный к объемным изменениям сплав АЛ10В для производства поршней и других ответственных деталей, работающих при повышенных температурах.

Цинковый силумин АЛ11 содержит добавку 7—12 % Zn, который очень хорошо растворим в твердом алюминии и создает растворное упрочнение. Это позволяет использовать сплав АЛ11 в литом состоянии без термической обработки. Механические свойства сплава АЛ11 выше, чем механические свойства сплава АЛ2 ($\sigma_b = 200 \div 250$ МПа, $\delta = 1,5 \div 2$ %).

6.5. СЛОЖНЫЕ СПЛАВЫ Al—Cu—Mg И Al—Mg—Zn

Литейные сплавы на основе системы Al—Cu—Mg по своей природе близки к дуралюминам. Упрочнение в них достигается за счет растворного механизма и интерметаллидных фаз, образующих дисперсные частицы при термической обработке (закалка + старение). В отличие от деформируемых дуралюминов к литейным сплавам предъявляют менее строгие требования по пластичности. Поэтому в сплавы этой группы для повышения жаропрочности вводят малорастворимые или практически нерастворимые добавки Ni, Cr и Fe, обеспечивающие каркасное упрочнение.

Сплав АЛ11 (система Al—Cu—Mg) является одним из первых литейных жаропрочных сплавов. По составу и свойствам к нему близок сплав АЛ21. Высокая жаропрочность в этих сплавах достигается в результате образования сложных интерметаллидных фаз τ (Al_6Cu_3Ni) и δ (Al_3Cu_2Ni), а также фазы Al_9FeNi и S (Al_2CuMg). Сплавы имеют удовлетворительные литейные свойства и применяются для литья деталей двигателей, длительное время работающих при температурах до 300 °С (поршни, головки цилиндров и др.). В настоящее время эти сплавы оттесняются на второй план разработанными в более позднее время сплавами Al—Cu. Так сплавы АЛ19 и АЛ39

превосходят АЛ1 по прочности и жаропрочности; кроме того, они имеют несомненные преимущества по технологическим литейным свойствам.

Сплав АЛ24 относится к системе Al—Zn—Mg, где основным упрочнителем является фаза Т ($Al_2Mg_3Zn_3$). Свойства сплава после термической обработки: $\sigma_B = 350$ МПа, $\sigma_T = 280$ МПа, $\delta = 3,5$ %. Высокая устойчивость твердых растворов цинка и магния в алюминии обеспечивает «самозакалку» сплава в процессе охлаждения отливки. Поэтому сплав может применяться без специальной закалки, в литом и естественно или искусственно состаренном состоянии. В этом случае обеспечиваются механические свойства; $\sigma_B > 220$ МПа, $\sigma_T \geq 170$ МПа, $\delta = 2,5$ %. Сплав обладает удовлетворительными литейными свойствами, их улучшение достигается введением добавки титана (0,1—0,2 %). К недостатку сплава АЛ24 относится склонность к коррозии под напряжением.

6.6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНИЯ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Магний плавится при 651°C и кипит при 1103°C . Он не имеет полиморфных модификаций и при всех температурах в твердом состоянии сохраняет гексагональную плотноупакованную структуру. Удельная теплоемкость [1,03 кДж/(кг·К)] приблизительно такая же, как у алюминия, но скрытая теплота плавления существенно меньше (293 Дж/г).

Механические свойства технически чистого литого магния невысоки: $\sigma_B = 125$ МПа, $\sigma_{0,2} = 30$ МПа, $\delta = 10$ %, $HV 30$, $E = 45$ ГПа. Обращают на себя внимание низкие значения пластичности и модуля нормальной упругости, обусловленные гексагональной кристаллической решеткой. Однако все прочностные свойства следует оценивать с учетом малой плотности магния ($1,74$ г/см³): по удельному значению модуля упругости он не уступает алюминию, а по удельной прочности превосходит его. Магниевые сплавы обладают высокой демпфирующей способностью (хорошо поглощают механические вибрации). Этот комплекс свойств обеспечивает рациональное применение магниевых сплавов прежде всего в транспорте (наземном и водном), в авиации и ракетной технике.

Магний — химически активный металл и быстро окисляется на воздухе. При высоких температурах скорость окисления возрастает, а при 623 °С магний воспламеняется; он горит, излучая ослепительно-яркий белый свет и выделяя большое количество теплоты. Окисная пленка не обладает достаточными защитными свойствами, так как растрескивается вследствие различных плотностей MgO и металла.

Первичный магний выпускают трех марок: Mg90, Mg95 и Mg96 (соответственно примесей не более 0,1; 0,05 и 0,04 %). Большинство вредных примесей имеют очень незначительную растворимость в твердом магнии и поэтому либо выделяются в свободном состоянии (Fe, Na, K), либо уже при ничтожном содержании образуют хрупкие интерметаллидные включения по границам зерен (Cu, Ni). Кроме того, эти элементы сильно снижают коррозионную стойкость магния. В литейных сплавах содержание вредных примесей ограничено: не более 0,08 % Fe, 0,01 % Ni и 0,1 % Cu.

Взаимодействие магния с легирующими элементами определяется его промежуточным положением в периодической таблице элементов между щелочными и переходными металлами.

Основные легирующие элементы могут быть выбраны из группы элементов, образующих с магнием системы с $C_p > 1,0$ % и $K_p > 0,1$ (табл. 6.3). В таблицу не включены In, Sc, Gd, Ag, которые не могут претендовать на широкое использование из-за высокой стоимости; в то же время возможно их применение как вспомогательных легирующих элементов. РЗЭ представлены одним элементом — лантаном; взаимодействие церия и иттрия с магнием аналогично.

Кадмий — единственный элемент, с которым магний образует неограниченные твердые растворы. Введение большого количества кадмия нецелесообразно из-за высокой плотности (8,65 г/см³), поэтому он применяется только в виде небольших добавок. Четыре элемента (Sn, Al, Zn, Li) образуют с магнием системы с $C_p > 5$ %. Литий является очень интересной добавкой с точки зрения возможности получения сверхлегких сплавов, но высокая стоимость ограничивает его промышленное применение. Олово не применяется из-за большой плотности, а также высокой стоимости и дефицитности. В итоге вне конкуренции оказывается алюминий, образующий с магнием

Взаимодействие магния с некоторыми элементами

Характеристики	Sn	Al	Zn	Li	Th	Zr	Nd	Mn	Ca	La
$C_p, \%$	15,0	12,7	8,4	5,5	5,0	3,6	3,6	2,2	1,0	1,0
$C_s (C_{II}), \%$	36,9	32,3	53,5	8,0	40,0	0,6	33,0	1,0	16,2	12,0
$t_2 (t_{II}), ^\circ\text{C}$	567	437	340	588	588	564	552	653	517	616
$\Delta t_2 = t_{Mg} - t_2,$ $^\circ\text{C}$	83	213	310	62	62	—	98	—	133	34
Плотность компонента, г/см^3	7,30	2,70	7,14	0,53	11,7	6,49	7,00	7,43	1,55	6,17
Химическое соединение	Mg_2Sn	Mg_4Al_3	Mg_7Zn_3	Нет	ThMg_2	Нет	Mg_2Nd	Нет	Mg_2Ca	LaMg_{17}

систему эвтектического типа со значительной растворимостью в твердом состоянии ($C_p = 12,7\%$) и интерметаллидной фазой; кроме того, алюминий, как и магний, имеет небольшую плотность и малую стоимость. Значительную роль в магниевых сплавах играет цинк, образующий с магнием эвтектическую систему с большой растворимостью ($C_p = 8,4\%$); он, как и алюминий, — дешевый и недефицитный элемент.

Элементы Zr, Nd, La, Ce, Th применяют в сплавах как основные или вспомогательные упрочнители. Они существенно повышают жаропрочность магниевых сплавов, так как образуют интерметаллидные фазы, обеспечивающие в литом состоянии каркасное упрочнение. Химические соединения магния с соседними по периодической системе элементами (Al, Zn) нежаропрочны и при 300 °C теряют 70—90 % исходной твердости. Поэтому сплавы Mg—Al, Mg—Zn не обладают жаропрочностью. В то же время фазы магния с переходными и редкоземельными металлами Mg_4Th , Mg_9Nd , Mg_9Ce более устойчивы и при 300 °C сохраняют не менее 50 % исходной твердости. Марганец используется главным образом как добавка, повышающая коррозионную стойкость сплавов с одновременным незначительным упрочнением. За рубежом распространены также сплавы с торием, применение которого в нашей стране ограничено в связи с его радиоактивностью. Все рассмотренные элементы образуют с магнием либо эвтектические системы (см. рис. 3.1, блок 2), либо перитектические (см. рис. 3.1, блок 4).

Магниевые литейные сплавы классифицируют по химическому составу — базовым диаграммам состояния и температурной области эксплуатации. Основная группа промышленных сплавов принадлежит к трем системам: Mg—Al—Zn (наиболее распространенные), Mg—Zn—Zr и Mg—PЗМ—Zr. Кроме того, находят ограниченное применение сплавы Mg—Mn (коррозионно-стойкие), Mg—Li (сверхлегкие) и Mg—Th (жаропрочные). По температуре эксплуатации сплавы подразделяют на предназначенные для работы: 1) при нормальной температуре; 2) при температуре до 200 °C; 3) при температуре 250—300 °C; 4) при криогенных температурах.

Механические свойства литейных магниевых сплавов лежат в пределах: $\sigma_B = 150 \div 340$ МПа, $\sigma_T = 90 \div 200$ МПа, $\delta = 2 \div 9\%$. Это ниже предельных прочностных показателей алюминиевых сплавов, но если их от-

Химический состав и механические свойства магниевых литейных сплавов (ГОСТ 2856—79)

Базовая система	Марка сплава	Среднее содержание элементов (основа Mg), %					Вид термической обработки	Способ литья	Механические свойства, не менее			Предельные рабочие температуры, °С
		Al	Zn	Mn	Zr	Прочие элементы			σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ , %	
									МПа			
Mg—Mn	МЛ2	—	—	1,5	—	—	—	—	90	—	3	150
Mg—Al—Zn	МЛ4	6,0	2,7	0,3	—	—	T4	З, О	216	—	5	150
	МЛ5	8,2	0,5	0,3	—	—	T4	З, О, К	226	83	5	150
	МЛ6	9,6	0,9	0,3	—	—	T4	З, К	216	108	4	150
Mg—Zn—Zr—(Me)	МЛ12	—	4,5	—	0,8	—	T1	З, О, К, В, Г	226	127	5	200
	МЛ8	—	6,0	—	0,9	0,5 Cd	T6	З, О, К, В, Г	264	166	4	150
	МЛ15	—	4,5	—	0,9	0,9 La Cd	T1	З, О, К, В, Г	206	127	3	150
Mg—Th—Zn—Zr	МЛ14	—	2,0	—	0,7	2,7 Th	T1	—	200	—	8	350
Mg—Nd—Zr, Mg—P3Э—Zr	МЛ9	—	—	—	0,7	0,5 In	T6	З, О, К, В, Г	226	108	4	250
	МЛ10	—	0,4	—	0,7	—	T6	З, О, К, В, Г	226	137	3	250
	МЛ19	—	0,3	—	0,7	1,8 Y	T6	З, К	216	118	3	300
	МЛ11	—	0,4	—	0,7	3,2P3M	T6	З, О, К, В, Г	137	98	2	350

Примечания. 1. Обозначение видов термической обработки: T1 — старение; T4 — гомогенизация и закалка на воздухе; T6 — гомогенизация, закалка и старение.

2. Сплавы МЛ2, МЛ14 в действующий ГОСТ 2856—79 не включены.

3. Обозначение способов литья: З — в песчаные формы; К — в кокиль; О — в оболочковые формы; В — по выплавляемым моделям; Г — в гипсовые формы.

нести к плотности, то удельная прочность окажется более высокой: 16—19 км против 14—17 км для алюминиевых сплавов.

Маркировка магниевых литейных сплавов производится буквами МЛ (магний литейный) и числом, обозначающим порядковый номер. В конце маркировки в необходимых случаях ставятся буквы «он» — общего назначения и «пч» — повышенной чистоты. Состав наиболее распространенных магниевых сплавов по ГОСТ 2856—79 приведен в табл. 6.4.

6.7. МАГНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ

Сплавы Mg—Al—Zn (МЛ4, МЛ5, МЛ6) являются наиболее распространенными. Из табл. 6.4 видно, что содержание цинка в них значительно ниже предела растворимости — не превышает 3 %; добавка марганца — до 0,5 % — вводится для повышения коррозионной стойкости. Основным легирующим элементом является алюминий, по содержанию которого различают три основных сплава этой группы: МЛ4, МЛ5 и МЛ6. Эвтектические сплавы Mg—Al и Mg—Zn не находят применения из-за высокого содержания интерметаллидов в эвтектике и недопустимой хрупкости. Наличие интерметаллидов и переменная растворимость в твердом состоянии делают в принципе возможной упрочняющую термическую обработку — закалку + старение. Однако эффект упрочнения при старении сплавов Mg—Al и Mg—Al—Zn невелик — не превышает 25—35 %. Поэтому растворное упрочнение в сплавах Mg—Al—Zn играет основную роль. Заметное дисперсионное упрочнение сплавов при старении наблюдается лишь при содержании алюминия более 5—6 %, что и определяет нижний предел концентрации алюминия в сплавах Mg—Al—Zn. В сплавах МЛ5 и МЛ6 по границам зерна выделяется некоторое количество эвтектики с интерметаллидом γ (Mg_4Al_3), а цинк находится в твердом растворе. В сплаве МЛ4 с большим содержанием цинка образуется самостоятельная упрочняющая фаза Т ($Mg_3Al_2Zn_3$), которая совместно с γ -фазой выделяется по границам зерна.

Низкая температура плавления эвтектики в сочетании с концентрациями $C_p < 13$ % и $C_3 > 32$ % (см. табл. 6.3) приводят к образованию широкого температурного интервала кристаллизации в сплавах Mg—Al, Mg—Zn и

Mg—Al—Zn ($\Delta t_{кр} = 120 \div 250$ °С). Это и определяет комплекс литейных свойств (табл. 6.5). Сплавы склонны к образованию значительной усадочной пористости, которая снижает механические свойства и герметичность отливок. (Для повышения герметичности производят пропитку отливок специальными составами.) Широкий температурный интервал кристаллизации $\Delta t_{кр}$ приводит также к об-

Таблица 6.5

Литейные свойства магниевых сплавов

Свойства	Mg—Mn	Mg—Al—Zn			Mg—Zn—Zr		Mg—Nd—Zr		Mg—Th
	МЛ2	МЛ4	МЛ5	МЛ6	МЛ12	МЛ15	МЛ9	МЛ10	МЛ14
$\Delta t_{кр} = t_L - t_S$, °С	10	155	115	120	75	75	95	95	—
Жидкотекучесть $l_{ж}$, мм	300	235	290	335	280	320	250	250	230
Образование рыхлот (условные единицы)	0	5	2	3	3	2	1	1	1
Горячеломкость (условные единицы)	50	37	30	27	32	30	32	30	—

разованию горячих трещин и является причиной высокой склонности к дендритной ликвации В табл. 6.5 указан $\Delta t_{кр}$ при сравнительно медленном охлаждении. В промышленных условиях охлаждения отливок за счет сдвига неравновесного солидуса $\Delta t_{кр}$ может расширяться до 250 °С. Линейная усадка сплавов лежит в пределах 1,1—1,4 %, усадочная раковина незначительна. Жидкотекучесть сплавов заметно возрастает с увеличением содержания алюминия (сравните сплавы МЛ4, МЛ5, МЛ6 по табл. 6.5). Но абсолютные значения $l_{ж}$ у магниевых сплавов несколько ниже, чем у алюминиевых.

Лучшими литейными свойствами из этой группы сплавов обладают МЛ5 и МЛ6 (выше жидкотекучесть, меньше склонность к образованию рыхлот и трещин). У сплава

МЛ4 комплекс литейных свойств хуже; из-за значительной усадки (1,3—1,6 %) и пониженной жидкотекучести он мало пригоден для литья в кокиль. Его достоинством является высокая коррозионная стойкость. Для повышения этого показателя, а также улучшения пластичности ограничивают суммарное содержание примесей в сплавах МЛ4пч и МЛ5пч (в сумме не более 0,14 %).

В литом состоянии сплавы хрупки из-за образования по границам зерна большого количества неравновесной



Рис. 6.6. Микроструктуры магниевого литейного сплава МЛ5; $\times 200$:

а—литое состояние, неравновесные выделения интерметаллидов по границам дендритных ячеек твердого раствора; б—гомогенизированное состояние, однородный твердый раствор

эвтектики. При гомогенизации (420 °С, 12—24 ч) неравновесные выделения интерметаллидов растворяются (рис. 6.6), значительно повышается пластичность, а также прочность сплавов. Охлаждение на воздухе является для сплавов закалкой, так как фиксируется значительное пересыщение твердого раствора. Максимальные прочностные свойства достигаются после дополнительного искусственного старения: МЛ4, МЛ5 — при 175 °С 16 ч, а МЛ6 — при 190 °С 4—8 ч. В литом состоянии $\sigma_B \approx 150$ МПа, $\delta \geq 1,0$ %, после термической обработки $\sigma_B = 220 \div 260$ МПа, $\sigma_{0,2} = 90 \div 140$ МПа, $\delta = 5 \div 9$ %.

Сплавы применяют для нагруженных деталей двигателей и агрегатов, работающих при статических и динамических нагрузках, для корпусных деталей приборов, кронштейнов и т. п., эксплуатирующихся в условиях требований повышенной коррозионной стойкости (в морской атмосфере) при температурах не выше 150 °С.

Сплавы Mg—Zn—Zr—Me (МЛ8, МЛ12, МЛ15, МЛ17) содержат от 4 до 9 % Zn. Двойные сплавы Mg—Zn не применяют из-за очень плохих литейных свойств ($\Delta t_{кр}$ может превышать 250—300 °С). Введение циркония сокращает $\Delta t_{кр}$, улучшает литейные свойства и измельчает зерно. Оптимальные результаты достигаются при 0,6—0,8 % Zr, что определяет его содержание в сплавах этой группы (0,7—1,1 %). Добавки кадмия целиком находятся в твердом растворе; лантан (в сплаве МЛ15) образует самостоятельную фазу La_2Mg_{17} . Эти добавки повышают прочность и улучшают технологические свойства сплавов.

По сравнению с предыдущей группой сплавы Mg—Zn—Zr—La обладают рядом преимуществ. Они более прочные, с хорошим отношением σ_T/σ_B и достаточно высокой пластичностью. Измельчение структуры при введении циркония обуславливает меньшую чувствительность сплавов к толщине сечения отливки, выравнивает механические свойства. Улучшены также жаропрочные свойства сплавов; особенно способствует этому добавка лантана (МЛ15). Рабочая температура сплавов МЛ12 и МЛ15 увеличивается до 200 °С (при кратковременной работе — до 300 °С). Механические свойства сплавов МЛ12 и МЛ15 при нормальной температуре: $\sigma_B = 230 \div 270$ МПа, $\sigma_{0,2} = 150 \div 160$ МПа, $\delta = 4 \div 6$ %. Сплавы обладают удовлетворительными литейными свойствами и более высокой, чем у МЛ5, коррозионной стойкостью. Сплав МЛ12 упрочняют закалкой от 400 °С и искусственным старением при 150 °С 50 ч, сплав МЛ15 — старением при 300 °С 6 ч.

Сплав МЛ8 более легирован и имеет повышенные прочностные свойства при хорошей пластичности ($\sigma_B = 300 \div 340$ МПа, $\delta = 4 \div 6$ %).

Сплавы Mg—Nd—Zr (МЛ9, МЛ10, МЛ19) содержат в твердом растворе небольшие добавки цинка и циркония. Концентрация основного легирующего элемента неодима (1,6—2,8 %) приближается к предельной растворимости C_p , поэтому сплавы упрочняются как по растворному типу, так и интерметаллидной фазой Mg_9Nd . Механические свойства при нормальной температуре невысоки ($\sigma_B = 250$ МПа, $\delta = 5$ %), но хорошо сохраняются с повышением температуры. Сплавы с неодимом имеют хорошие технологические и литейные свойства, дают плотные отливки с однородными свойствами в тонких и толстых сечениях. Сплав МЛ10 отличается, кроме того, высокой

герметичностью; он предназначен для изготовления высоконагруженных отливок, работающих при температуре до 250—300 °С; хорошо обрабатывается резанием, сваривается аргонодуговой сваркой.

Сплав Mg—PЗМ—Zr (МЛ11) легируют магнием (75 % Се, остальное PЗМ) в количестве 2,5—4,0 %, что значительно превышает концентрацию C_p и приводит к образованию интерметаллида $Mg_{12}Ce$. Сплав характеризуется пониженными механическими свойствами при нормальной температуре ($\sigma_B = 160$ МПа, $\delta = 3$ %). Вследствие переменной растворимости в твердом состоянии при термической обработке сплав упрочняется дисперсными частицами интерметаллидов, равномерно распределенных в твердом растворе. Благодаря этому сплав МЛ11 является наиболее жаропрочным среди магниевых сплавов — он предназначен для деталей, длительное время эксплуатирующихся при температуре 250—350 °С (и кратковременно до 400 °С). Сплав может применяться также без термической обработки. Технологические и литейные свойства сплава аналогичны технологическим и литейным свойствам сплавов с неодимом, отливки обладают повышенной герметичностью.

Наиболее высокой жаропрочностью (рабочие температуры 300—400 °С) обладают сплавы с торием, в которых сочетается растворное и каркасное упрочнение.

Модифицирование магниевых сплавов дает значительный эффект измельчения первичных выделений твердого раствора и включений интерметаллидов, что приводит к улучшению комплекса механических и особенно технологических свойств.

6.8. ТИТАНОВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ

Титан плавится при высокой температуре (1668 °С); скрытая теплота плавления (358 Дж/г) лишь немного ниже, чем у алюминия. Известны две аллотропические модификации титана: низкотемпературная α -модификация имеет гексагональную плотноупакованную структуру; она устойчива до 882 °С. При более высокой температуре устойчива β -модификация со структурой ОЦК. В соответствии с этим титановые сплавы по структуре подразделяют на три основные группы: однофазные α -сплавы, двухфазные $\alpha + \beta$ -сплавы и однофазные β -сплавы. Титан и его сплавы обладают низкой теплопроводностью — в 13 раз ниже теплопроводности алюминия. Указанная характеристика оказывает влияние на литейные свойства сплавов. По плотности (4,5 г/см³) титан занимает промежуточное место между алюминием и железом, а по прочности титановые сплавы не уступают сталям. Это позволяет получить у титановых сплавов очень высокую удельную

прочность — наиболее ценное свойство для таких отраслей техники, как авиация и ракетостроение. В то же время модуль упругости титана (112 ГПа) почти в 2 раза ниже, чем модуль упругости железа, что затрудняет получение жестких конструкций.

Титан — химически активный металл, особенно при повышенных температурах. Но в обычных условиях он обладает очень высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах и в морской воде. Это объясняется образованием на поверхности металла плотной защитной пленки из окисла TiO_2 .

Титан и его сплавы имеют более высокую температуру плавления, чем сплавы на основе никеля или железа, но меньшую жаропрочность. Применение титановых сплавов наиболее целесообразно в интервале температур 250—550 °С, когда алюминиевые и магниевые сплавы уже не могут работать, а стали и никелевые сплавы уступают титановым по удельной прочности.

К недостаткам титановых сплавов следует отнести плохие антифрикционные свойства и затрудненную обрабатываемость резанием. Кроме того, стоимость титановых сплавов существенно выше, чем стоимость алюминиевых, магниевых или медных сплавов (см. табл. 3.1).

Взаимодействие титана с легирующими элементами определяется их влиянием на температуру полиморфного превращения и стабильность α - и β -фаз. С этой точки зрения все элементы подразделяют на три группы.

1. α -стабилизаторы — примеси внедрения N, O, C и основной легирующий элемент — Al.

2. β -стабилизаторы, которые, в свою очередь, подразделяют на изоморфные и эвтектоидообразующие. Изоморфные элементы (V, Nb, Mo, Ta) образуют неограниченные твердые растворы с β -фазой и расширяют область ее устойчивости до нормальной температуры (см. рис. 3.1, блок 8). Эвтектоидообразующие элементы (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si) образуют с титаном диаграммы состояния по типу блока 9 на рис. 3.1.

3. Нейтральные упрочнители образуют с титаном системы с неограниченной растворимостью (Zr, Hf) или ограниченными твердыми растворами (Sn, Ge); они мало влияют на устойчивость β -фазы.

Почти все промышленные сплавы титана содержат алюминий, поэтому система Ti—Al для разработки и изучения сплавов титана имеет такое же важное значение, как система Fe—C для сталей.

В системе Ti—Al (рис. 6.7) ближайший к титану металл Ti_3Al образуется при температуре 1250 °С по перитектоидной реакции $\beta + \gamma \rightarrow \alpha_2$, где α_2 — твердый раствор на основе Ti_3Al . При температуре 1080 °С происходит еще одно превращение: $\beta + \alpha_2 \rightarrow \alpha$, где α —

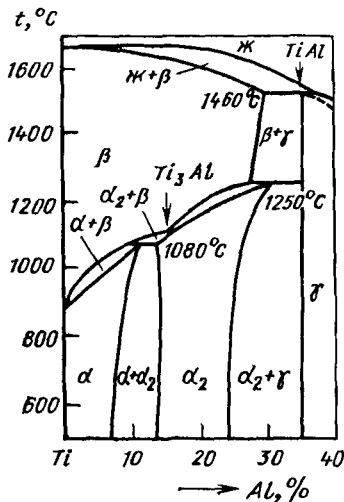


Рис. 6.7. Диаграмма состояния Ti—Al (по данным И. И. Корнилова)

Твердый раствор алюминия в α -Ti с предельной растворимостью 11,6 % Al. С понижением температуры растворимость уменьшается до ~6 % при 550 °С и происходит выделение избыточных кристаллов интерметаллидной фазы α_2 , в результате пластичность сплавов резко падает. С целью сохранения пластических свойств содержание алюминия в титановых сплавах ограничивают 6—7 %.

Добавки легирующих элементов повышают прочность титановых сплавов. Наиболее сильные упрочнители — эвтектоидообразующие элементы Сг, Мп, Fe, Со и α -стабилизатор — алюминий. Три процента каждой из этих добавок повышают прочность титана в литом состоянии от 400 до 600—800 МПа; пластичность при этом снижается с 28 до 12—6 %. Изоморфные β -стабилизаторы (V, Nb, Mo) являются более слабыми упрочнителями, но и пластичность снижают в меньшей степени. Особую роль в титане и его сплавах играют примеси внедрения (C, O₂, N₂, H₂). Они резко повышают прочность и твердость сплавов: каждая 0,01 % примеси внедрения в области малых концентраций повышает σ_B на 7—20 МПа. Одновременно резко снижается пластичность, которая при содержании примесей выше 0,5—0,7 % достигает нулевого значения, и возникает хрупкость. В связи с этим содержание примесей внедрения строго ограничивают: O₂ < 0,1—0,15 %; C < 0,05—0,1 %; N < 0,04—0,15 %. Наиболее опасны примеси водорода, образующего в α -сплавах по плоскости скольжения выделенная породога гидридной фазы, в результате чего возникает водородная хрупкость. Содержание водорода ограничивают ~0,01 %.

Маркировка титановых сплавов производится буквами VT или OT и числом — условным номером, не имеющим отношения к химическому составу. У литейных сплавов в конце маркировки ставится буква Л (табл. 6.6).

Литейные свойства титановых сплавов определяются двумя основными особенностями: малым температурным интервалом кристаллиза-

Таблица 6.6

Химический состав и механические свойства титановых литейных сплавов

Марка сплава	Средний химический состав, % *							Механические свойства, не менее		
	Al	Mo	V	Cr	Zr	Si	Сумма легирующих элементов	σ_B , МПа	δ , %	α_H , МДж/м ²
VT1Л	—	—	—	—	—	—	—	350	10	0,4
VT5Л	5,0	—	—	—	—	—	5,0	700	6	0,3
VT6Л	6,0	—	4,0	—	—	—	10,0	850	5	0,25
VT3-1Л	6,0	2,5	—	2,0	—	0,3	10,8	980	5	0,25
VT9Л	6,3	3,3	—	—	1,4	0,3	11,3	930	4	0,20
VT14Л	5,3	3	1,5	—	—	—	9,8	900	5	0,25

* Основа Ti.

ции и исключительно высокой реакционной способностью в расплавленном состоянии. Последнее обстоятельство очень сильно затрудняет производство фасонных титановых отливок и использование титановых отходов.

Расплавленный титан быстро поглощает газы, содержащиеся в атмосфере, а также энергично взаимодействует со всеми известными огнеупорами и формовочными материалами. В связи с этим плавка титановых сплавов ведется в вакууме, заливка может производиться в графитовые, корундовые и магнезитовые формы (графит более пассивен к расплаву титана, чем корунд или магнезит). В результате взаимодействия титана с материалом формы поверхностный слой отливок

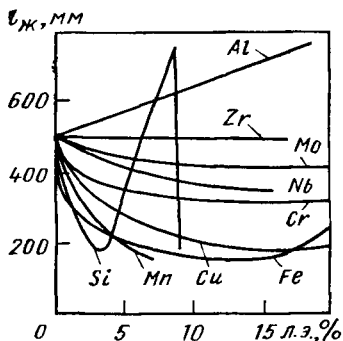


Рис. 6.8. Влияние легирующих элементов на жидкотекучесть титана (по данным О. Н. Магницкого)

толщиной от 0,2 до 1,5 мм оказывается сильно загрязненным примесями внедрения — углеродом и кислородом. Твердость слоя резко повышается, а служебные характеристики отливок ухудшаются. Особенно опасен тонкий поверхностный «альфированный слой» (в виде светлой нетравящейся на микрошлифах полоски вдоль поверхности отливки). Он состоит из кислородных соединений титана и имеет нулевую пластичность. Высокая реакционная способность расплава титана увеличивает склонность к образованию газовой и газоусадочной пористости.

Температурный интервал кристаллизации титановых сплавов определяется базовой диаграммой состояния Ti—Al. Предельное понижение температуры плавления в первом блоке диаграммы состояния $\Delta t_{пл} = 208^\circ\text{C}$, но вследствие значительной растворимости $C_p = 30\%$ Al наклон солидуса невелик ($\Delta t_{пл}/C_p \approx 7$), а предельный температурный интервал кристаллизации не превышает 90°C . В сплавах титана с 5—7% Al $\Delta t_{кр} = 10\text{—}20^\circ\text{C}$, в многокомпонентных сплавах он расширяется до 30—50 $^\circ\text{C}$. Небольшое значение $\Delta t_{кр}$ обеспечивает титановым сплавам хорошую жидкотекучесть и достаточно высокую плотность отливок. В большинстве случаев характерна дендритная форма первичных кристаллов с короткими осями. Малая теплопроводность сплавов и высокая теплопроводность графитовых форм в сочетании с узким температурным интервалом кристаллизации $\Delta t_{кр}$ приводят к остановке потока расплава по типу «перемерзания» (см. рис. 2.9). Это также способствует улучшению жидкотекучести и заполняемости форм. Однако свариваемость встречных потоков в узкоинтервальных сплавах понижена, поэтому титановые сплавы весьма склонны к образованию дефектов типа «спаи».

По данным О. Н. Магницкого, жидкотекучесть двойных титановых сплавов подчиняется общей закономерности: чем шире температурный интервал кристаллизации $\Delta t_{кр}$, тем хуже жидкотекучесть (рис. 6.8). Исключение составляют сплавы Ti—Al. При введении в титан 10% Al теплота кристаллизации заметно увеличивается — от 330 до 440 Дж/г, поэтому, несмотря на некоторое расширение $\Delta t_{кр}$, жидкотекучесть с увеличением содержания алюминия монотонно возрастает.

В узкоинтервальных двойных титановых сплавах при $\Delta t_{\text{кр}} < 50^\circ\text{C}$ пористость не превышает 0,3—0,7 %. Линейная усадка лежит в пределах 1—1,5 %. Добавки Si, Zr, Nb уменьшают усадку, а добавки Al, Mo, V — увеличивают. На объем усадочной раковины наиболее сильное влияние оказывает добавка кремния: 4 % Si снижают объем концентрированной раковины с 0,8 до 0,5 %.

Модифицирование титановых сплавов не нашло промышленного применения из-за технологических сложностей и нестабильности результатов. Лабораторное опробование показало, что добавки РЗМ (La, Nd, Ce) в количестве 0,05—0,5 % заметно измельчают литую структуру.



Рис. 6.9. Микроструктуры титановых сплавов в литом состоянии:

a — однофазный α -сплав VT5Л, пластничатое строение α -фазы; $\times 340$; *б* — двухфазный $\alpha + \beta$ -сплав VT9Л, светлые выделения α -фазы на фоне темной β -фазы; $\times 120$

Титановые литейные сплавы по структуре относятся к группе однофазных α -сплавов (VT1Л, VT5Л) и двухфазных $\alpha + \beta$ -сплавов (VT3-1Л; VT6Л, VT9Л, VT14Л). Как следует из табл. 6.6, по мере увеличения суммы легирующих добавок $\sigma_{\text{в}}$ возрастает от 350 до 930—980 МПа. Основой однофазных сплавов является система Ti—Al, а двухфазных — Ti—Al—Mo—(Cr, V, Zr, Si).

Сплав VT5Л наиболее широко используется для фасонного литья. Он отличается хорошими литейными свойствами, простотой состава и недефицитностью легирующих добавок; не склонен к образованию горячих трещин, литейные дефекты хорошо завариваются аргонодуговой сваркой. В зависимости от габаритных размеров отливки, условий охлаждения и колебаний химического состава $\sigma_{\text{в}}$ литого металла лежит в пределах 700—800 МПа при $\delta = 6\div 13\%$. Структура сплава представляет собой пластничатые выделения α -фазы внутри зерна исходной β -фазы (рис. 6.9). Вид структуры определяется тем, что в процессе охлаждения в сплаве при 880—1080 °С происходит полная фазовая перекристаллизация, и структура на основе β -фазы, сформировавшаяся при кристаллизации отливки, не сохраняется. Сплав VT5Л обычно применяется без термической обработки и исполь-

зуется для изготовления отливок, длительно работающих при температурах до 400 °С.

Сплав ВТЗ-1Л наиболее прочный из литейных сплавов, но имеет более низкие литейные свойства и пластичность, чем сплав ВТ5Л. Микроструктура в литом состоянии представляет собой смесь фаз α и β (см. рис. 6.9), дисперсность которых зависит от скорости кристаллизации отливки. Для стабилизации структуры отливки отжигают при 650 °С в течение 1—2 ч (отжиг является типичной термической обработкой для литейных титановых сплавов). Сплав ВТЗ-1Л характеризуется термической стабильностью и жаропрочностью; отливки из сплава могут длительно работать при температуре до 450 °С. Прочность литого сплава ($\sigma_B = 1050$ МПа) приближается к прочности деформируемого сплава, но предел выносливости в литом состоянии на 30—40 % ниже, чем в деформированном. Это серьезный недостаток всех литейных титановых сплавов.

Сплав ВТ9Л обладает повышенной жаропрочностью и предназначен для работы при температуре 500—560 °С.

**7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
МЕДИ И ЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

Медь — тяжелый цветной металл (плотность 8,94 г/см³), плавится при 1083 °С, имеет кубическую гранцентрированную решетку (без полиморфных превращений). Скрытая теплота плавления меди (205 Дж/г) почти в 2 раза ниже, чем скрытая теплота плавления алюминия. Основ-ная отличительная особенность физических свойств меди — чрезвычайно высокая электрическая проводимость и теплопроводность [387 Вт/(м·К)]. Механические свойства меди зависят от ее чистоты и изменяются в пределах: $\sigma_B = 220 \div 260$ МПа, $\sigma_T = 40 \div 60$ МПа, $E = 125$ ГПа при $\delta = 40 \div 45$ %. Таким образом, медь следует отнести к металлам со средней прочностью и высокой пластичностью.

Медь и ее сплавы имеют высокую коррозионную стойкость в воде, паровоздушной среде и в морских условиях.

В зависимости от чистоты медь маркируется буквой М и порядковыми номерами. Наиболее чистая медь М00 содержит 0,01 % примесей (в сумме); в меди М1, М2, М3 примеси составляют 0,1, 0,3 и 0,5 % соответственно. Хорошо растворимые в твердом состоянии примеси (Al, Ni, Fe, Zn, Cd, Sb) не ухудшают механических свойств меди и ее сплавов. Но примеси с малой растворимостью и большими значениями K_p и $\Delta t_{пл}$ следует отнести к вредным, так как они либо выделяются в виде самостоятельных фаз либо образуют хрупкие эвтектические включения по границам зерен. Это в первую очередь относится к Вi ($C_p = 3 \cdot 10^{-4}$ %, $K_p = 3 \cdot 10^{-6}$), а также к S, Se, Te, O, N, для которых $C_p < 0,01$ ат % (хрупкая эвтектика Cu—Вi вызывает хладноломкость, эвтектика Cu—Cu₂O плавится при 1065 °С и вызывает горячеломкость сплавов). Все примеси сильно снижают электрическую проводимость меди.

Взаимодействие меди с легирующими элементами можно оценить по характеристикам диаграмм состояния (табл. 7.1).

Взаимодействие меди с легирующими элементами

Характеристики	Zn	Sn	Sb	Al	Ti	Fe	Si	Be	P
Тип диаграммы состояния	ИС	ИС	Э	Э	Э	П	ИС	ИС	Э
C_p , %	32,5	13,5	11,0	7,5	7,4	4,0	5,3	2,7	1,75
Растворимость при 350 °С, %	32,5	11,0	4,0	9,0	1,0	0,1	3,5	0,2	0,6
$C_э$ или C_{II} , %	38,0	25,5	31,0	8,5	17,1	2,8	7,5	4,3	8,4
$t_э$ или t_{II} , °С	902	798	645	1037	870	1094	852	866	714
$\Delta t_{пл} = (t_{Cu} - t_{эл})$, °С	181	285	438	46	217	-11	231	217	369
Химическое соединение	CuZn	Cu ₃ Sn	Cu ₃ Sb	Cu ₃ Al	Cu ₃ Ti	Нет	Cu ₃₁ Si ₈	β -фаза	Cu ₃ P

Примечание. Обозначения типов диаграмм состояния — по рис. 3.1: Э — эвтектика (блок 2), П — перитектика (блок 4), ИС — инконгруэнтно плавящиеся соединения (блок 5).

Медь значительно лучший растворитель, чем алюминий или магний. Она образует непрерывные твердые растворы с пятью элементами: Ni, Pd, Pt, Au, Mn. Очевидно, что промышленное применение могут найти только два из них — никель и марганец. Никель повышает, а марганец понижает температуру плавления меди, образуя с ней узкоинтервальные сплавы.

По значениям $C_p > (2-3)$ ат % и $K_p > 0,05$ можно выделить большую группу элементов (более 20—25). Если исключить дорогостоящие или неудобные по другим причинам элементы (Rh, Ag, In, Ge, As и др.), то останется девять элементов, приведенных в табл. 7.1. Они образуют с медью системы перитектического и эвтектического типа. Вне конкуренции находится цинк — недорогой металл, образующий с медью широкую область твердых растворов. Часто используются также сплавы системы Cu—Sn. Очень эффективна добавка алюминия: в системе Cu—Al большое значение $C_p = 7,5$ % сочетается с малым $\Delta t_{пл} = 46$ °С. У сплавов меди с титаном при том же значении $C_p = 7,4$ % $\Delta t_{пл}$ и $\Delta t_{кр}$ значительно больше; кроме того, титан дороже алюминия и менее технологичен в расплаве. Кремний и фосфор уже в небольших концентрациях резко снижают температуру плавления меди. Эти элементы используют для улучшения жидкотекучести сплавов. Одновременно фосфор активно связывает примеси кислорода. Бериллий в литейных сплавах почти не используется. Таким образом, основными легирующими элементами являются Zn, Sn, Al, а также Ni и Mn. С медью они образуют системы с одной характерной особенностью: при понижении температуры растворимость в твердом состоянии не уменьшается. Следовательно, в двойных сплавах меди с указанными выше элементами дисперсионное упрочнение невозможно. Необходимая прочность достигается растворным упрочнением либо использованием фазовых превращений эвтектоидного типа.

Добавки Fe, Ti, V, Cr измельчают зерно, повышают прочность и жаропрочность, улучшают пластичность сплавов. Их вводят в количестве, не превышающем C_p . Как правило, в медные сплавы вводят один основной легирующий элемент, определяющий комплекс механических и технологических свойств, и несколько вспомогательных элементов. На этом основана классификация медных сплавов: сплавы Cu—Zn называются латунями; сплавы Cu—Sn и Cu—(Al, Mn, Pb) — бронзами оловяно-

ными и безоловянными (алюминиевыми, марганцевыми, свинцовыми). Сплавы $Cu-Ni$ (мельхиор) используются почти исключительно в деформируемом варианте.

Механические и технологические свойства медных сплавов очень разнообразны и зависят от легирующего комплекса. Прочность сплавов лежит в пределах 150—600 МПа, пластичность $\delta = 1 \div 20 \%$. Сплавы меди отличаются хорошей коррозионной стойкостью, более высокой, чем коррозионная стойкость сплавов на основе железа, алюминия или магния.

Маркировка медных сплавов производится с помощью букв, обозначающих элемент, и цифр, указывающих среднее содержание этого элемента. Приняты обозначения элементов: О — олово, А — алюминий, Ц — цинк, Ф — фосфор, С — свинец, Ж — железо, Н — никель, К — кремний, Мц — марганец. Маркировка бронз начинается с букв Бр, а латуней — с буквы Л. Например: БрА10Ж4Н4Л обозначает бронзу состава: 10 % Al, 4 % Fe, 4 % Ni, Cu — остальное; ЛЦ38Мц2С2 обозначает латунь состава: 38 % Zn, 2 % Mn, 2 % Pb, Cu — остальное. Буква в конце маркировки ставится для отличия литейных сплавов от деформируемых, если их маркировка совпадает.

7.2. ЛИТЕЙНЫЕ БРОНЗЫ

Бронзами раньше называли только сплавы меди с оловом. В настоящее время это название распространено на все сплавы на основе меди, кроме сплавов с цинком и никелем.

Оловянные бронзы базируются на системах $Cu-Sn$ (рис. 7.1) и $Cu-Sn-Zn-(Pb)$. Они характеризуются широким температурным интервалом кристаллизации (при концентрации $C_p \Delta t_{кр} \sim 180^\circ C$) и значительной растворимостью олова в твердом состоянии. В сочетании с $K_p = 0,52$ это создает большую склонность к дендритной ликвации; в обычных условиях литья неравновесная β -фаза (твердый раствор на основе интерметаллида Cu_3Sn) появляется в структуре при концентрациях более 7—8 % Sn. При охлаждении β -фаза претерпевает эвтектоидный распад сначала при $586^\circ C \beta \rightarrow \alpha + \gamma$, затем при $520^\circ C \delta \rightarrow \alpha + \delta$. Третье превращение при $350^\circ C$ обычно не протекает, и сплавы ведут себя так, как если бы растворимость олова в меди была постоянна и не изменялась с температурой (штриховая линия на рис. 7.1).

Таким образом, структура бронз, содержащих $< 8\%$ Sn, представляет собой α -твердый раствор дендритного строения с неравномерным распределением компонентов вследствие дендритной ликвации (рис. 7.2). Структура сплавов с концентрацией $> 8\%$ Sn состоит из α -фазы, эвтектоида $\alpha + \delta$ (светлые кристаллы δ -фазы — Cu_3Sn_8 с темными включениями α -фазы). Появление эвтектоида, содержащего твердую интерметаллидную фазу Cu_3Sn_8 ,

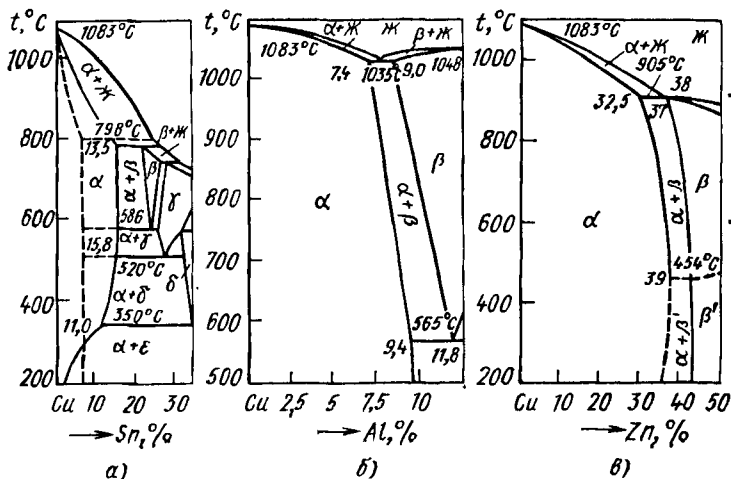


Рис. 7.1. Диаграммы состояния Cu—Sn (а), Cu—Al (б) и Cu—Zn (в)

вызывает возрастание твердости и прочности сплавов; максимум этих значений достигается при 20—25 % Sn. Пластичность сплавов с увеличением содержания олова сначала возрастает, достигая максимума при 5—7 % Sn, а затем быстро снижается до малых значений при 12—15 % Sn. Это определяет пределы содержания олова в бронзах: в сплавах общего назначения верхний предел равен 6—10 % Sn, в высокопрочных бронзах — до 16—19 % Sn. (В действующий ГОСТ включены бронзы с содержанием олова не выше 10 %, что связано с необходимостью экономного легирования.) Нижний предел легирования (2—3 % Sn) определяется необходимостью получения минимального растворного упрочнения. Марки оловянных бронз и их свойства приведены в табл. 7.2.

Прочность и твердость бронз увеличиваются с возрастанием содержания упрочняющих легирующих эле-

ментов, причем олово является более сильным упрочнителем, чем цинк (сравните бронзы БрО10Ц2, БрО5Ц5С5 и др. по табл. 7.2). В бронзах, не содержащих эвтектоид, δ составляет 6—10 %, появление эвтектоида снижает δ до 1—3 %.

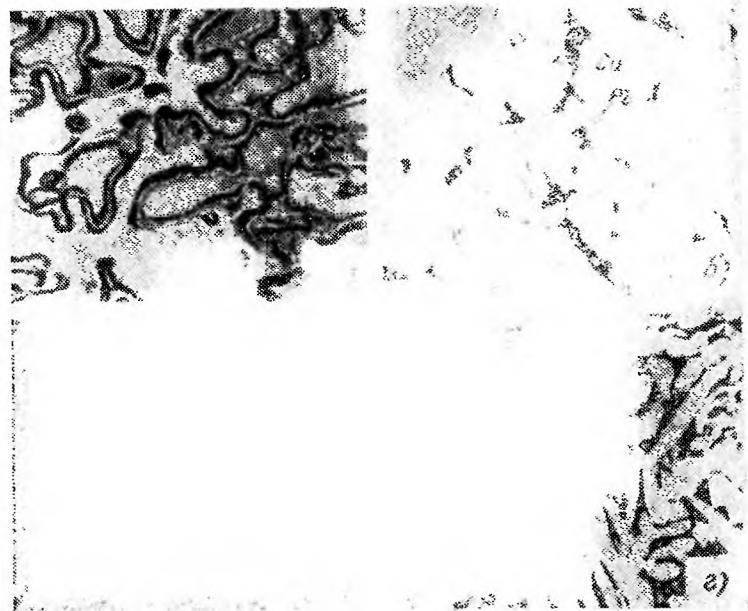


Рис. 7.2. Микроструктуры медных сплавов в литом состоянии:

а — бронза БрО6Ц6С6, дендриты твердого раствора и выделения эвтектоида $\alpha + \text{Cu}_{31}\text{Sn}_5$ в междоузльных пространствах; $\times 250$; *б* — свинцовая бронза БрС30, темные выделения свинца по границам зерен меди; $\times 100$; *в* — алюминиевая бронза БрА9Ж4, эвтектоид $\alpha + \beta$; $\times 75$; *г* — марганцевая латунь ЛЦ40Мц1,5, двухфазная структура $\alpha + \beta$; $\times 250$ (по данным М. В. Мальцева)

Из-за большого температурного интервала кристаллизации $\Delta t_{\text{кр}}$ оловянные бронзы обладают умеренной жидкотекучестью (см. табл. 7.2). Кривые « $l_{\text{ж}}$ — % Sn» в соответствии с общими закономерностями проходят через минимум вблизи концентрации 10—12 % Sn. В оловянных бронзах образуется значительная усадочная пористость и очень небольшая усадочная раковина. По этой причине при литье в песчаные формы бронза имеет малую линейную усадку $\sim 0,8$ %, что позволяет получить четкое

Механические и литейные свойства бронз

Группа	Марка	Сумма упрочняющих легирующих элементов, %	Механические свойства, не менее			Литейные свойства	
			$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	НВ	$l_{\text{ж}}$, см	ε_l , %
Оловянные и оловянно-цинковые	БрО8Ц4	12	196	10	75	54	1,5
	БрО10Ц2	12	225	10	75	40	1,5
	БрО10Ф1	11	245	3	90	45	1,3
Оловянно-цинково-свинцовые	БрО4Ц4С17	8	147	12	60	25	—
	БрО5Ц5С5	10	176	4	60	40	1,6
	БрО3Ц12С5	15	206	5	60	55	1,6
Свинцовые и оловянно-свинцовые	БрС30	0	59	4	25	35	1,6
	БрО5С25	5	137	6	60	20	1,5
	БрО10С10	10	196	6	78	26	1,5
Алюминиевые	БрА9Мц2Л	11	392	20	80	50	2,0
	БрА10Мц2Л	12	490	12	110	—	—
	БрА10Ж3Мц2	15	490	12	120	60	2,2
	БрА10Ж4Н4Л	18	578	6	170	70	1,9
	БРА11Ж6Н6	23	578	2	250	70	1,8
	БрА7Мц15Ж3Н2Ц2	29	607	18	—	—	—

Примечание. В таблице указаны свойства сплавов по ГОСТ 613—79 и 493—79 при литье в кокиль. При литье в песчаные формы $\sigma_{\text{в}}$ сплавов ниже: у оловянных бронз на 20—40 МПа, у алюминиевых на 40—100 МПа.

воспроизведение рельефа формы в сложных фасонных отливках при художественном литье, а также в отливках с резкими переходами от толстых сечений к тонким. Отливки в кокиль получаются более плотными, и линейная усадка возрастает до 1,4 %. В большинстве случаев горячеломкость отливок из оловянных бронз невелика и вызывается главным образом наружной коркой.

Чисто оловянные бронзы в настоящее время не применяют, в них вводят различные добавки, улучшающие механические, технологические и служебные характеристики.

Фосфор вводят в количестве 0,3—1 %. Он является интенсивным раскислителем медных сплавов и сильным упрочнителем как по растворному типу, так и вследствие образования химических соединений (сравните свойства бронз БрО10Ц2 и БрО10Ф1). Кроме того, фосфор, снижая температуру плавления сплава, улучшает его практическую жидкотекучесть. Поэтому высокофосфористые бронзы особенно пригодны для художественного литья. Выделения твердой фазы Cu_3P повышают износостойкость бронз и улучшают антифрикционные свойства.

Цинк является одной из основных добавок в оловянных бронзах; он вводится в количестве 2—12 % и благоприятно влияет на комплекс свойств. Кроме того, цинк позволяет экономить более дефицитное и дорогое олово. Цинк входит в твердый раствор и (при постоянном содержании олова) несколько повышает прочность и пластичность сплавов; в оловянно-свинцовых бронзах он также улучшает равномерность распределения свинца. При введении цинка возрастает коррозионная стойкость бронзы в морской воде. Частичная замена олова цинком заметно уменьшает $\Delta t_{\text{кр}}$. Это приводит к улучшению литейных свойств: повышается жидкотекучесть (см. свойства бронзы БрО3Ц12С5 в табл. 7.2), возрастает плотность отливок, уменьшается склонность к обратной ликвации. Наиболее удачное сочетание содержания олова и цинка: (5—6) % Sn—(5—6) % Zn (бронза БрО5Ц5С5).

Свинец может быть основным компонентом в свинцовых бронзах или вспомогательным — в оловянных бронзах (БрО10С10). Главное назначение свинца — улучшение антифрикционных свойств сплава. Свинец образует в структуре медных сплавов самостоятельные выделения мягкой металлической фазы, поэтому с увеличением содержания свинца прочность и твердость снижаются, улучшается обрабатываемость резанием. При оптимальных концентрациях свинец повышает жидкотекучесть сплавов, плотность и герметичность отливок. Оловянно-свинцовые бронзы являются одним из лучших антифрикционных материалов, так как олово обеспечивает достаточную прочность и износостойкость сплава, а свинец — хорошую прирабатываемость.

Никель измельчает макрозерно, способствует выравниванию свойств литого металла, повышает его пластичность и прочность, а также уменьшает ликвацию в оловянно-свинцовых бронзах.

Оловянные и оловянно-цинковые бронзы применяют для литья антифрикционных деталей, а также арматуры и деталей, работающих в пресной и морской воде, в паровоздушной атмосфере и в маслах в условиях повышенного давления (до 250 МПа). Бронзы с высоким содержанием свинца (BrO4Ц4C17, BrO5C25) используются исключительно как антифрикционный материал для литья вкладышей подшипников и других подобных деталей.

Свинцовая бронза (BrC30) из-за дефицитности олова приобретает большое распространение в промышленности. Структура сплавов Cu—Pb рассмотрена выше (см. рис. 7.2). Она обеспечивает свинцовой бронзе хорошие антифрикционные свойства: небольшой коэффициент трения, хорошую прирабатываемость и в то же время способность выдерживать достаточно высокие нагрузки, в том числе ударные.

Свинцовые бронзы чрезвычайно склонны к гравитационной ликвации. Для обеспечения равномерного распределения свинца в структуре в процессе литья принимают специальные меры (диспергирование, ускоренное охлаждение) или вводят добавки никеля, образующие разветвленные дендриты. Свинцовые бронзы почти в 4 раза превосходят оловянные подшипниковые сплавы по теплопроводности; предельные рабочие температуры у свинцовых и оловянно-свинцовых бронз также выше.

Алюминиевые бронзы начали применять значительно позже оловянных — приблизительно с начала нашего века, но благодаря хорошему комплексу свойств и меньшей стоимости они постепенно вытесняют оловянные бронзы. Особенности строения и свойств алюминиевых бронз можно объяснить с помощью диаграммы состояния Cu—Al (см. рис. 7.1, б). Предельная растворимость алюминия в меди ($C_p = 7,5\%$) несколько ниже, чем олова, следовательно, алюминий является более сильным упрочнителем твердого раствора (сравните свойства бронз BrO10Ц2 и BrA10Mц2Л по табл. 7.2). С понижением температуры растворимость увеличивается до 9,4% (уникальное явление!), поэтому дисперсионное упрочнение в чистых сплавах Cu—Al невозможно. Фаза β представляет собой твердый раствор на основе соединения Cu_3Al ;

при 565 °С она претерпевает эвтектоидный распад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$; фаза γ_2 также является твердым раствором на основе интерметаллида. Появление ее в структуре приводит к повышению прочности, которая достигает максимума при $\sim 11\%$ Al (рис. 7.3). Далее прочность падает из-за развития хрупкости, а твердость продолжает возрастать. Пластичность сплавов, содержащих до 8—9 % Al (что соответствует растворимости при нормальной температуре), сохраняется на высоком уровне. При большем

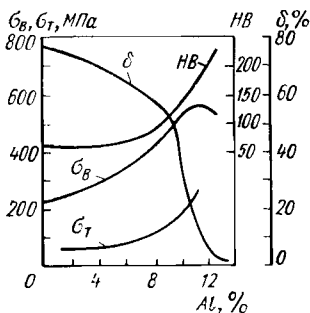


Рис. 7.3. Изменение механических свойств алюминиевых бронз в литом состоянии в зависимости от содержания алюминия (по данным Л. П. Смирягина)

содержанию алюминия пластичность резко падает. Таким образом, оптимальное содержание алюминия соответствует 6—9%. Упрочнение сплавов осуществляется по растворному типу, а также в результате образования небольшого количества эвтектоида.

В отличие от оловянных бронз сплавы Cu—Al являются узкоинтервальными ($\Delta t_{пл}$ составляет всего 46 °С). Значение $K_p = 0,86$ близко к единице, но вследствие значительной растворимости и пологого расположения солидуса в сплавах происходит дендритная ликвация, и

неравновесные выделения γ_2 -фазы появляются уже при $\sim 7\text{—}8\%$ Al. Узкий температурный интервал кристаллизации $\Delta t_{кр}$ приводит к последовательному затвердеванию и образованию в отливках столбчатой структуры, в результате чего ухудшается пластичность. В связи с этим практически во всех алюминиевых бронзах содержится добавка железа (1—4 %), измельчающая зерно (см. рис. 7.2) и упрочняющая твердый раствор. Содержание железа не превышает предельной растворимости в двойных сплавах ($C_p = 4,0\%$), но в тройных сплавах Cu—Al—Fe при этой концентрации выделяется самостоятельная железистая составляющая. Железо замедляет эвтектоидный распад β -фазы с образованием γ_2 -фазы. Это особенно важно для крупногабаритных фасонных отливок, полученных литьем в песчаные формы, так как вследствие замедленного охлаждения происходит «самоотжиг», и γ_2 -фаза в эвтектоиде выделяется в виде крупных пластин,

придающих сплаву хрупкость. Сплавы Cu—Al—Fe наиболее пластичны после нормализации при $600\text{—}700^\circ\text{C}$ или закалки от 950°C .

Марганец хорошо растворим в алюминиевых бронзах, его вводят для повышения коррозионной стойкости и улучшения прочности и пластичности сплавов (сравните по табл. 7.2; свойства бронз BrA7Mn15Zn2Cu2 и BrA10Zn3Mn2).

Цинк несколько снижает технологические свойства и поэтому в алюминиевых бронзах применяется редко.

В сплавах Cu—Al принципиальное значение имеет добавка никеля, который образует фазы Ni_3Al и NiAl с переменной растворимостью в твердом состоянии. В результате алюминиевая бронза с добавкой никеля становится способной к дисперсионному твердению. Например, в BrA10Zn4Ni4L после закалки от 980°C и старения при 400°C 2 ч HV повышается от 170 до 400, а σ_b достигает 700 МПа. Бронза BrA10Zn4Ni4L сохраняет работоспособность до $400\text{—}500^\circ\text{C}$.

Алюминиевые бронзы дают плотные отливки с концентрированной усадочной раковинной, линейная усадка их по сравнению с оловянными бронзами выше и достигает 2,2 %, склонность к дендритной ликвации значительно меньше, а жидкотекучесть выше (см. табл. 7.2). Алюминиевые бронзы имеют хорошую коррозионную и противокавитационную стойкость. К недостаткам этих сплавов, помимо высокой усадки, следует отнести склонность к образованию крупностолбчатой структуры. Для измельчения зерна кроме добавок железа используются также небольшие добавки бора (0,02 %), ниобия и ванадия. Они являются модификаторами I рода. Высокое содержание алюминия вызывает при перегреве повышенную окисляемость и загрязнение окисными пленками.

Алюминиевые бронзы применяют для изготовления ответственных тяжело нагруженных деталей с повышенными антифрикционными свойствами (червячные шестерни, втулки, вкладыши и т. п.) или деталей, работающих в условиях повышенной коррозии (детали химической промышленности и судостроения), а также для литья различной ответственной арматуры.

Латунями называются сплавы на основе меди, в которых основным легирующим элементом является цинк. Латуни подразделяют по составу на двойные (простые) и специальные — содержащие добавки Fe, Mn, Ni, Si, Sn, Pb. Базовая диаграмма состояния (см. рис. 7.1) имеет широкую область твердых растворов ($C_p = 32,5 \%$), причем растворимость практически не изменяется с понижением температуры. При концентрации цинка более 38 % появляется β -фаза — твердый раствор на основе соединения CuZn. В соответствии с фазовым составом различают однофазную α -латунь, двухфазную $\alpha + \beta$ -латунь (см. рис. 7.2, а) и β -латунь. Их свойства определяются свойствами фаз: α -латунь — мягкая малопрочная, но высокопластичная; β -латунь — прочная, твердая, но хрупкая. По мере увеличения содержания меди σ_b возрастает от 200 до 300 МПа в однофазной области и до 450 МПа — в двухфазной. Пластичность увеличивается от 30 до 50 % и проходит через максимум при $\sim 30 \%$ Zn, а затем (в двухфазной области) резко падает. Эти данные показывают, что свойства сплавов Cu—Zn и Cu—Al изменяются аналогично.

Сплавы Cu—Zn являются узкоинтервальными, предельный температурный интервал кристаллизации $\Delta t_{кр}$ не превышает 50—60 °С. Этот факт в значительной мере определяет их литейные свойства. Близкое к единице значение $K_p = 0,86$ и более крутой, чем у сплавов Cu—Al, наклон солидуса делают латуни не склонными к дендритной ликвации.

Латуни имеют хорошую жидкотекучесть и дают плотные отливки с небольшой пористостью (главным образом в осевой части) и значительной сосредоточенной усадочной раковинной. В связи с этим линейная усадка латуней выше, чем линейная усадка оловянных бронз, и приблизительно на том же уровне, как линейная усадка алюминиевых бронз: 1,6—2 % (табл. 7.2 и 7.3). Узкий температурный интервал кристаллизации $\Delta t_{кр}$ определяет также склонность к образованию столбчатой структуры и транс-кристаллизации.

Цинк, имея низкую температуру кипения и высокую упругость пара, частично испаряется в процессе плавки и оказывает раскисляющее воздействие на латуни. Это также способствует получению плотных отливок.

Механические и литейные свойства латуней

Латуни		Механические свойства, не менее			Литейные свойства	
Группа	Марка	σ_B , МПа	δ , %	НВ	$l_{ж}$, см	ϵ_l , %
Свинцовые	ЛЦ40С	215	20	80	30	1,8
	ЛЦ25С2	146	8	60	—	—
Марганцовые и алюминиевые сложнолегированные	ЛЦ38Мц2С2	343	10	85	40	2,1
	ЛЦ40Мц1,5	392	20	110	—	—
	ЛЦ40Мц3А	441	15	115	35	1,8
	ЛЦ40Мц3Ж	490	10	100	30	1,5
	ЛЦ30А3	392	15	90	57	1,3
	ЛЦ23А6Ж3Мц2	705	7	165	47	1,8
Кремнистые	ЛЦ16К4	343	15	110	60	18

Примечание. Механические свойства указаны по ГОСТ 17711—80 для отливок в кокиль; при литье в песчаные формы σ_B на 20—100 МПа ниже.

Комплексное легирование специальных латуней позволяет существенно улучшить их механические и технологические свойства. Алюминий повышает жидкотекучесть сплавов, прочность и коррозионную стойкость латуни. Марганец аналогично влияет на прочность и коррозионную стойкость латуни, но несколько снижает ее жидкотекучесть. Железо сильно измельчает структуру сплава (сравните рис. 7.2, в и г), тормозит рост зерна и вследствие этого значительно улучшает механические свойства латуни, особенно при комплексном легировании совместно с другими элементами (см. латуни ЛЦ40Мц3Ж и ЛЦ23А6Ж3Мц2 в табл. 7.3). Кремний равномерно повышает прочность сплавов при сохранении хорошей пластичности и существенно улучшает литейные свойства. В результате латунь ЛЦ16К4 по литейным свойствам превосходит другие латуни (см. табл. 7.3), а также оловянные бронзы. Добавка свинца улучшает главным образом антифрикционные свойства латуней и их обрабатываемость резанием.

Механические свойства отливок сильно зависят от способа литья; лучший комплекс свойств получается при литье в кокиль. Латуни применяют для литья деталей под

давлением (ЛЦ40Сд). Из латуней отливают арматуру и антифрикционные детали (вкладыши, втулки, сепараторы подшипников); сложные по конфигурации детали арматуры, работающей при температуре до 250 °С, а также в морской воде (ЛЦ16К4); ответственные несложные по конфигурации детали морского судостроения, работающие при температуре до 300 °С (ЛЦ40МцЗЖ); ответственные детали, работающие при высоких удельных и знакопеременных нагрузках (ЛЦ23А6ЖЗМц2), а также много других изделий, где требуется повышенная коррозионная стойкость или хорошие антифрикционные свойства (ЛЦ38Мц2С2).

7.4. ЦИНКОВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ

Цинк — металл с высокой плотностью (7,13 г/см³) и низкой температурой плавления (419 °С) и кипения (907 °С). Гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка приводит к анизотропии свойств и пониженной пластичности при нормальной температуре. Механические свойства цинка в литом состоянии: $\sigma_{\text{в}} = 130$ МПа, $\sigma_{\text{т}} = 7,5$ МПа, $\delta = 0,5$ %, *НВ* 35. Цинк выпускают нескольких марок, отличающихся количеством примесей: от ЦВ00 с суммой примесей не более 0,005 % до ЦЗ с суммой примесей до 2,5 %. Основные примеси (Fe, Pb, Cu, Cd, Sn, Sb) оказывают заметное влияние на твердость металла и его коррозионную стойкость.

Цинковые сплавы широко применяют для литья под давлением различных деталей небольших габаритных размеров и невысокой прочности. Они ограниченно используются также в качестве антифрикционных материалов. Основными легирующими элементами в этих сплавах являются Al, Cu и Mg. Сплавы маркируются буквой Ц и дополнительными буквами и цифрами, обозначающими содержание легирующих элементов. Как видно из табл. 7.4, химический состав сплавов не отличается разнообразием. Свойства сплавов изменяются в зависимости от способа литья и габаритных размеров отливки ($\sigma_{\text{в}} = 250 \div 450$ МПа, $\delta = 0,5 \div 8$ %).

Сплав Zn—Al (ЦА4) содержит ~4 % Al и по диаграмме состояния относится к доэвтектическим сплавам ($C_{\text{э}} = 5$ % Al) с узким температурным интервалом кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}} \approx 10$ °С). Структура сплава состоит из

Химический состав и свойства некоторых цинковых литейных сплавов

Группа сплавов	Марка сплава	Средний химический состав *, %			
		Al	Cu	Mg	Всего примесей не более
Для литья под давлением	ЦА4	4,0	—	0,04	0,14
	ЦАМ4-1	4,1	1,0	0,04	0,11
Антифрикционные сплавы (литье в кокиль)	ЦАМ9-1,5	9,5	1,5	0,04	0,35
	ЦАМ10-5	11	5,0	0,04	0,35
Группа сплавов	Механические свойства			НВ	
	$\sigma_{н}$, МПа	δ , %			
Для литья под давлением	290	6—8		80	
	330	4—7		90	
Антифрикционные сплавы (литье в кокиль)	300	2—6		80	
	325	0,5—4		90	

* Основа Zn.

первичных кристаллов твердого раствора и эвтектики — смеси двух твердых растворов ($\alpha + \beta$). Химические соединения в системе Zn—Al не образуются, а размерный фактор незначителен, поэтому прочность сплава невелика. В условиях медленного охлаждения отливки при температуре 270 °С в α -фазе происходит эвтектоидный распад $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \beta$. Если ускоренным охлаждением предотвратить распад твердого раствора при 270 °С, то процесс распада со значительно меньшей скоростью будет происходить при нормальной температуре; он получил название «естественное старение». В результате этого процесса изменяются свойства сплава и уменьшаются линейные размеры отливки на ~0,08 % (2/3 усадки происходит за 4—5 недель, остальная — за многие годы) Для стабилизации размеров производят термическую обра-

ботку — отжиг при 85—100 °С в течение 3—10 ч. Небольшие добавки магния (до 0,08 %) уменьшают скорость распада α -фазы, а также повышают прочность сплава (магний находится в твердом растворе, так как в системе $Zn-Mg$ $C_p \approx 0,15 \% Mg$).

Сплавы $Zn-Cu$ (с 4—5 % Cu) не подвержены естественному старению и сохраняют высокую стабильность размеров во время эксплуатации. Однако они применяются редко из-за низких механических свойств: $\sigma_b = 200$ МПа, $\delta \approx 1 \%$.

Сплав $Zn-Al-Cu$ (ЦАМ 4-1) имеет более высокую прочность ($\sigma_b = 300$ МПа). Небольшая добавка меди (~1 %) целиком находится в твердом растворе и не вызывает появления новых фаз ($C_p = 2,7 \% Cu$). Термическая обработка сплава ЦАМ4-1 аналогична термической обработке сплава ЦА4. Тройные сплавы находят более широкое применение вследствие повышенных механических свойств.

Цинковые сплавы используются в автомобильной промышленности для литья небольших корпусных деталей (корпусов карбюраторов, насосов и т. д.); декоративных деталей и различных деталей в машинах бытового назначения. Сплавы нельзя использовать при повышенных и пониженных температурах, так как при 100 °С их прочность снижается на $\sim 1/3$, а при отрицательных температурах сплавы становятся хрупкими.

Антифрикционные сплавы содержат 9—12 % Al и 2—5 % Cu . В системе $Zn-Al-Cu$ тройная эвтектическая точка расположена при 7,1 % Al и 3,8 % Cu , температура плавления тройной эвтектики 377 °С. Следовательно сплавы являются узкоинтервальными ($\Delta t_{кр} = 15+20$ °С), из них получают достаточно плотные отливки с линейной усадкой 1,0—1,2 %. Сплавы склонны к образованию горячих трещин и большой зоны столбчатых кристаллов. Отливки можно получать различными способами — литьем под давлением, в кокиль, центробежным способом и в песчаные формы. Последний вариант применяется редко, так как приводит к сильному укрупнению зерна и возрастанию пористости.

Структура сплавов состоит из первичных кристаллов твердого раствора, двойной и тройной эвтектики. Из-за изменения растворимости алюминия и меди в цинке при понижении температуры в первичных кристаллах образуются дисперсные выделения избыточных фаз. Их количество, а также размер эвтектических выделений сильно уменьшаются с повышением скорости кристаллизации сплава (при литье в кокиль). В тройных сплавах магний (0,03—0,06 %) повышает прочность, тормозит процесс старения, а железо, свинец и кадмий являются вредными примесями, так как снижают пластичность сплавов.

Из антифрикционных сплавов отливают различные вкладыши, втулки, ползуны и биметаллические изделия.

В связи с невысокой коррозионной стойкостью на изделия из цинковых сплавов наносятся лакокрасочные или гальванические защитные покрытия.

7.5. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИКЕЛЯ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Никель относится к тяжелым цветным металлам (плотность $8,9 \text{ г/см}^3$) с высокой температурой плавления ($1453 \text{ }^\circ\text{C}$). Он имеет кубическую гранцентрированную решетку (без полиморфных превращений) и характеризуется достаточно высокими механическими свойствами: $\sigma_{\text{в}} = 450 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{т}} = 220 \text{ МПа}$, $\delta = 35 \div 45 \%$ (в литом состоянии $\delta = 10 \div 30 \%$), $HВ 120$, $E = 205 \text{ ГПа}$. Никель обладает ферромагнитными свойствами, менее сильными, чем железо; точка Кюри лежит при $358 \text{ }^\circ\text{C}$. Никель отличается высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, в пресной и морской воде, а также во многих пищевых и других органических средах. Никелевые сплавы применяют как конструкционный коррозионно-стойкий материал, а также для различных электротехнических целей. Многие никелевые сплавы обладают уникальными физическими свойствами (магнитной индукцией, коэффициентом линейного расширения и т. п.). Но основная ценность никелевых сплавов для современного машиностроения заключается в их высокой жаропрочности.

Полуфабрикатный никель (ГОСТ 492—73) в зависимости от чистоты маркируется буквами и цифрами от НП1 до НП4 (сумма примесей от 0,1 до 1 % соответственно). Примеси Co, Fe, Si и Cu находятся в твердом растворе и не оказывают существенного влияния на свойства. Углерод в количестве до 0,1—0,3 % является хорошим раскислителем для никеля и его сплавов. Примеси Pb, Bi, As, Sb, O, P практически нерастворимы в никеле и вызывают хрупкость. Наиболее опасна примесь серы, которая образует с никелем легкоплавкую эвтектику Ni—Ni₃S₂ ($t_{\text{э}} = 644 \text{ }^\circ\text{C}$). Эвтектика располагается по границам зерна и вызывает возникновение краснотомкости. Вредное влияние серы нейтрализуется добавками Mg, Ca, Be.

Взаимодействие никеля с легирующими элементами в значительной мере определяется его положением в периодической системе как переходного металла. Никель образует непрерывные твердые растворы с промышленно важными металлами: Cu, Mn, Co, Fe и некоторыми дорогостоящими металлами. Первые три из перечисленных металлов используются в качестве основных легирующих элементов, а железо в большинстве случаев рассматривается как нейтральная примесь. Растворное упрочнение в системах с неограниченными твердыми растворами не дает значительного повышения прочности, но позволяет в широком диапазоне изменять физические свойства сплавов.

Взаимодействие никеля с некоторыми переходными металлами

Характеристики	Ti	V	Cr	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
C_p , % по массе	12,5	39,6	47,0	~0,9	20,5	37,5	1,0	36,0	45,0
C_3 , % по массе	16,2	47,5	51,0	16,0	23,5	45,0	28,0	37,0	40,0
t_3 , °C	1304	1203	1345	1170	1285	1345	1200	1360	1500
$\Delta t_{пл} = (t_{Ni} - t_{эл})$, °C	149	250	108	283	168	208	253	93	-47
$\Delta t_{пл}/C_p$, °C	12	6,3	2,3	300	8,2	5,5	~250	2,6	—
Химическое соединение	Ni ₃ Ti	Ni ₃ V	Нет	Ni ₅ Zr	Ni ₃ Nb	Ni ₄ Mo	Ni ₅ Hf	Ni ₃ Ta	Ni ₄ W

С большим успехом практически важных переходных металлов никель образует эвтектическое равновесие со значительной растворимостью в твердом состоянии (табл. 7.5). Образование металлных фаз и уменьшение растворимости с понижением температуры создают предпосылки для эффективного растворного и дисперсионного упрочнения. Особенно интересны в этом отношении элементы Ti, Cr, Nb, Mo, Ta, W, которые применяются в качестве основных и вспомогательных легирующих элементов в жаропрочных никелевых сплавах. При введении этих элементов в сплав в количестве не более 8—10 % они незначительно понижают температуру плавления (см. отношение

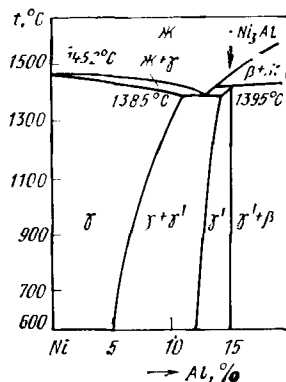
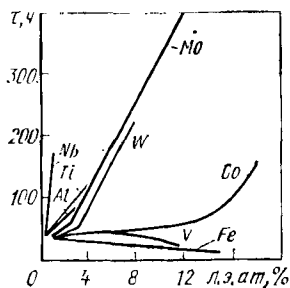


Рис. 7.4. Влияние легирующих элементов на жаропрочность сплава Ni + 20 % Cr:

τ — время до разрушения при температуре 800 °C и напряжении 200 МПа (по данным М. В. Приданцева)

Рис. 7.5. Диаграмма состояния Ni—Al

$\Delta t_{пл}/C_p$ по табл. 7.5), что очень важно для сохранения жаропрочности. Два других элемента Zr и Hf по указанной причине вводятся в жаропрочные сплавы только в виде небольших добавок.

Сплавы никеля с переходными металлами являются узко- и среднеинтервальными. Они обладают хорошими литейными свойствами, но склонны к дендритной ликвации. Разность предельной растворимости C_p и растворимости при 600—700 °C указывает, что наибольший эффект при дисперсионном упрочнении должны давать добавки Ti, Nb и Ta. Из них вне конкуренции оказывается титан как более дешевый и легкий элемент, обеспечивающий, кроме того, более эффективное растворное упрочнение (сравните C_p для Ti, Nb и Ta по табл. 7.5). Элементы W, Mo и Cr используются только для растворного упрочнения. Металлиды, образуемые переходными металлами с никелем, как правило, обладают высокой температурой плавления и стабильностью; они являются хорошими упрочнителями. Влияние легирующих элементов на жаропрочность никеля приведено на рис. 7.4.

Особое внимание обращает на себя алюминий, который словно специально предназначен для легирования никелевых жаропрочных сплавов: он обладает значительной растворимостью в твердом никеле, уменьшающейся с понижением температуры, и, следовательно, обеспечивает комплексное растворно-дисперсионное упрочнение; высокая

температура плавления эвтектики 1385 °С и устойчивый интерметаллид Ni₃Al(γ') с температурой плавления 1395 °С дополняют ценные для жаропрочных сплавов свойства (рис. 7.5). Сплавы Ni—Al являются узкоинтервальными и имеют хорошие литейные свойства.

Добавки бора в количестве 0,01—0,3 % вводятся для измельчения структуры и улучшения технологических свойств, так как бориды никеля являются устойчивыми соединениями. Углерод в никелевых жаропрочных сплавах практически полностью связан в карбиды сильными карбидообразующими элементами (Ti, Mo, W). Карбиды и карбонитриды создают дополнительное упрочнение, поэтому в некоторых жаропрочных сплавах углерод рассматривается как необходимая добавка и вводится в количестве 0,1—0,2 %.

Таблица 7.6

Средний химический состав никелевых коррозионно-стойких сплавов, %

Марка сплава	C	Si	Mn	Cu	Fe	Mo	Sn
Монель (НМЖМц28-2,5-1,5)	<0,2	—	1,5	28	2,5	—	—
Кремнистый монель	<0,12	4,2	1,0	30	3,0	—	—
Высоконикелевая бронза	—	3,0	—	~40	—	—	6
Хастеллой D	—	11	—	—	—	—	—
Хастеллой	0,16	1,0	1,7	—	20	19	—

* Основа Ni.

Примеси серы и фосфора являются вредными, так как образуют легкоплавкие хрупкие эвтектики. Кислород также недопустим из-за образования окисных плен и недостаточной устойчивости NiO. К вредным примесям следует отнести галлий и свинец, которые с никелем образуют расслоения в жидком состоянии (см. рис. 3.1, блок б).

Маркировка никелевых сплавов выполняется различными способами. По ГОСТ 2176—77 она аналогична маркировке легированных сталей (см. с. 106). Обозначение сплава начинается с буквы X (хром), затем идет буква Н (никель), и цифра, показывающая среднее содержание никеля, после чего следуют буквы (без цифр), указывающие легирующие элементы (например, ХН78Т). По ГОСТ 492—73 сплавы маркируют буквами, обозначающими элементы, и числами, показывающими содержание этих элементов (см. табл. 7.6, сплав монель); используется также (особенно для жаростойких и жаропрочных сплавов), способ маркировки, не связанный с химическим составом: сплавы обозначаются буквами ЭИ или ЭП и числом — условным номером сплава, например, ЭИ-435 (после внесения в ГОСТ условное обозначение заменяют на марку, отражающую примерный состав сплава); применяются также нестандартные обозначения буквами и числами (ЖС6, ВЖ-36).

Коррозионно-стойкие сплавы (см. табл. 7.6) используются в химическом машиностроении. К ним относятся сплавы систем Ni—Cu, Ni—Mo, Ni—Si и Ni—Fe. Химический состав литейных и деформируемых сплавов отличается незначительно — в основном содержанием примесей.

Сплав Ni—Cu (НМЖМц28-2,5-1,5) получил название «монель». Он обладает высокими коррозионными свойствами во многих агрессивных средах и применяется в нефтяной промышленности, химическом машиностроении и судостроении. Сплав обладает умеренной прочностью и хорошей пластичностью ($\sigma_B = 450$ МПа, $\delta = 20\%$).

Добавка в сплав 3—4 % Si (кремнистый монель) снижает температуру плавления до 1270—1290 °С и улучшает литейные свойства сплава; повышается σ_B до 700 МПа, а твердость до *HB* 330; отливки становятся хрупкими ($\delta \approx 0,5\%$), но обладают высокой износостойкостью.

Сплавы Ni—Cu—Sn (высоконикелевые бронзы) характеризуются очень хорошими антифрикционными свойствами, стабильно сохраняющимися при повышенных температурах (до 400—450 °С) в атмосфере водяного пара.

Сплавы Ni—Si, содержащие до 12 % Si (хастеллой D), обладают высокой кислотостойкостью и применяются в химической промышленности. Отливки имеют повышенную твердость (*HB* 450) и износостойкость. Температура плавления сплавов составляет ~ 1120 °С, линейная усадка 1,9 %.

Жаростойкие сплавы, как правило, имеют двухкомпонентную основу Ni + Cr. Сплав никеля с 15—20 % Cr получил название «нихром». Хром полностью находится в твердом растворе. Вследствие малого различия атомных объемов никеля и хрома растворное упрочнение незначительно, поэтому нихром обладает невысокой прочностью ($\sigma_B = 500$ МПа) и достаточно хорошей пластичностью ($\delta = 5+15\%$). *Основное достоинство нихрома — высокая жаростойкость.* Она обусловлена образованием плотного окисного слоя Cr_2O_3 с хорошими защитными свойствами. Добавки алюминия и кремния улучшают окалиностойкость и одновременно повышают прочностные свойства. Нихром является узкоинтервальным сплавом $t_{пл} \approx 1400$ °С, $\Delta t_{кр} \approx 20+30$ °С, дает плотные отливки с линейной усадкой 1,9—2 %, склонен к ликвации. Применяется для получения отливок жаростойкой арматуры и печного оборудования. Нихром используется также для нагревательных элементов, так как обладает повышенным электросопротивлением.

Жаропрочные сплавы (табл. 7.7) составляют особую, очень важную для современного машиностроения группу никелевых сплавов. Основной характеристикой жаропрочности является длительная прочность — напряжение, вызывающее разрушение образца при заданной температуре не ранее указанного ресурса времени.

Нихром имеет невысокую жаропрочность (табл. 7.8), но хорошую окалиностойкость, что позволяет использовать его в качестве основы практически всех жаропрочных никелевых сплавов. Для дисперсионного упрочнения

Средний химический состав никелевых жаростойких и жаропрочных сплавов, %

Сплав	C	Cr	Co	Ti	Al	W	Mo	B
Нихром (Х20Н80)	<0,15	21,5	—	—	—	—	—	—
ХН78Т (ЭИ-435)	<0,12	21,5	—	0,25	<0,15	—	—	—
ВЖ36-Л2	<0,06	20,5	—	2,5	3,7	—	—	До 0,3
ЖС3	0,13	16	—	1,9	1,9	5,5	3,7	0,01
ЖС6	0,15	12	—	2,6	5,0	7,0	4,7	0,01
ЖС6К	0,16	11,5	4,5	2,7	5,5	5,0	4,0	0,02

* Основа Ni.

основы Ni—Cr вводятся добавки алюминия и титана. Растворимость алюминия в никеле уменьшается с 11 % при эвтектической температуре до ~6 % Al при 750 °С (см. рис. 7.5). Твердый раствор аустенитного типа (с решеткой ГЦК), обозначенный буквой γ , находится в равновесии с твердым раствором на основе интерметаллида Ni_3Al , который также имеет решетку ГЦК и обозначен буквой γ' . Аналогичный вид имеет начальный участок диаграммы состояния Ni—Ti, где упрочняющей фазой является фаза η — интерметаллид Ni_3Ti . В тройной системе образуется интерметаллид γ' $Ni_3(Al, Ti)$.

Дисперсионное упрочнение сплавов достигается путем типовой термической обработки: высокотемпературной

Таблица 7.8

Состав и свойства жаропрочных никелевых сплавов

Состав и свойства сплава	ХН78Т	ВЖ36-Л2	ЖС3	ЖС6	ЖС6К	ЖС6У
$\Sigma (Al + Ti)$, %	0,5	6,7	4,5	8,0	9,0	9,0
$\Sigma (Mo + W)$, %	—	—	11,0	13,5	10,0	13,4
σ_{100} , МПа:						
при 800 °С	45	270	320	500	530	560
при 900 °С	15	120	350	280	320	340

закалки (от 1150—1230 °С), которая переводит в твердый раствор интерметаллидные фазы, и последующего искусственного старения при температуре, близкой к рабочей (800—950 °С), приводящего к выделению дисперсных частиц γ' -фазы. Эта фаза достаточно пластична, поэтому образование ее даже в большом количестве (30—50 %) не вызывает охрупчивания сплава.

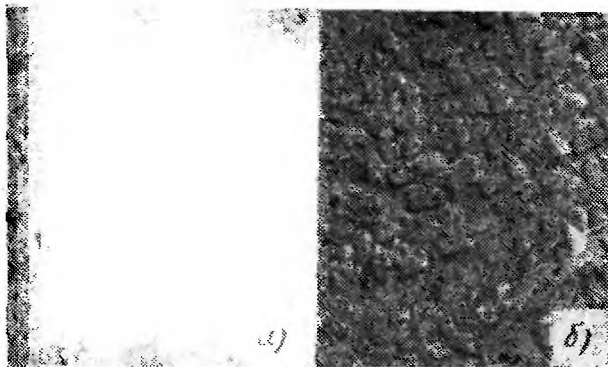


Рис. 7.6. Микроструктура никелевого жаропрочного сплава ЖС6К в литом состоянии:

а — высоколегированный твердый раствор на основе никеля с дисперсными включениями интерметаллидных упрочняющих фаз и карбидами (светлые выделения); $\times 200$; *б* — включения упрочняющей γ' -фазы в твердом растворе; $\times 10\ 000$ (электронный микроскоп)

Жаропрочные никелевые сплавы помимо Cr, Al, Ti могут содержать еще шесть—восемь легирующих элементов.

Наибольший эффект дает комплексное легирование; чем сложнее состав твердого раствора и интерметаллидных фаз, тем выше жаропрочность сплава. Разрушение металла при повышенных температурах начинается с границ зерна. Для их упрочнения вводят микродобавки бора и циркония. Даже сотые доли процента этих элементов при введении в сплав значительно увеличивают длительную прочность.

Наиболее высокой жаропрочностью обладают литейные сплавы типа ЖС (см. табл. 7.7), полученные на основе изложенных выше принципов растворно-дисперсионного упрочнения. Микроструктура (рис. 7.6) представляет собой матричный твердый раствор (Mo, W, Ti, Al в основе

Ni—Cr) и выделения γ' -фазы, количество которой зависит главным образом от содержания Al и Ti и может достигать 30—60 % по объему. В структуре содержится также некоторое количество карбидов и боридов. По табл. 7.7 легко проследить, что существует тенденция к увеличению суммы легирующих элементов при переходе от первого сплава этой серии — ЖСЗ к более современным — ЖС6 и ЖС6К. При этом возрастают жаропрочные свойства сплавов (табл. 7.8). Суммарное содержание алюминия и титана влияет на жаропрочность более эффективно, чем суммарное содержание молибдена и вольфрама.

Сплав ЖС6К предназначен для изготовления деталей, работающих при температуре 850—1050 °С (лопатки газовых турбин). Термическая обработка заключается в закалке от 1220 °С и старении при 950 °С в течение 2 ч. Типичная микроструктура приведена на рис. 7.6.

Сплав ЖС6У отличается повышенным содержанием вольфрама (9—11 %) и пониженным содержанием молибдена (1,2—2,4 %). Он используется для получения изделий методом направленной кристаллизации. Столбчатые дендритные кристаллы ориентируют вдоль направления действия наибольшего напряжения. В этом случае длительная прочность ($\tau = 100$ ч) при 1100 °С на 20—30 МПа выше, чем длительная прочность сплава ЖС6У с равноосной структурой. Наиболее предпочтительно ориентировать кристаллографическое направление $\langle 111 \rangle$ вдоль оси лопатки. Сплав может применяться в литом состоянии без термической обработки. К недостаткам сплава следует отнести пониженную пластичность (3—4 %).

Высокое содержание быстроокисляющихся элементов (Al и Ti) в сплавах типа ЖС приводит к необходимости проводить плавку в вакууме. В большинстве случаев литье производится в подогретые керамические формы, изготовленные по выплавляемым моделям. Сплавы типа ЖС обладают удовлетворительными литейными свойствами: линейная усадка составляет 2—2,5 %.

Сплав ВЖ36-Л2 имеет повышенную окалинстойкость, что обеспечивается увеличением содержания хрома до 20 % и отсутствием молибдена и вольфрама, образующих нестойкие окислы. Но жаропрочность этого сплава ниже, чем жаропрочность сплава ЖС6. Сплав ВЖ36-Л2 предназначен для отливки направляющих лопаток газовых турбин, работающих при температуре до 900 °С.

Одной из основных технологических операций и главным признаком литейного производства является плавка литейных сплавов, так как при любом виде литейной технологии обязательными этапами являются приготовление сплава в жидком состоянии, а затем кристаллизация его в виде отливки.

Получение отливок с заданным уровнем механических и эксплуатационных свойств — одна из важнейших задач, реализуемых в ходе трех основных этапов: плавки сплава, его внепечной обработки, т. е. обработки различными методами в жидком состоянии, и термической обработки.

Развитие современных отраслей машиностроения потребовало совершенствования технологии получения отливок с заданными свойствами. В результате расширилась номенклатура используемого для плавки оборудования, появились новые методы плавки, шире стала применяться внепечная обработка литейных сплавов различными методами внешнего воздействия.

Развитие энергетической основы плавки литейных сплавов, длительное время базировавшейся на сжигании топлива, в настоящее время связано с использованием электроэнергии и применением новых методов плавки, например, плазменной, электронно-лучевой и др., а также с широким развитием в последнее время известных, но малоиспользовавшихся методов, например, индукционной плавки.

Формирование свойств сплава происходит в результате различного рода физико-химических процессов, протекающих во время плавки и внепечной обработки расплава.

Теория процессов плавки литейных сплавов, охватывающая общие принципы плавки в литейном производстве, изучение особенностей строения и свойств исходных веществ, анализ термодинамики механизма и кинетики процессов, лежит в основе выбора исходных материалов для плавки и ее технологии, т. е. совокупности операций, обеспечивающих протекание требуемых процессов в плавильном агрегате и получение качественных отливок с заданными свойствами. Эта теория базируется на физико-химических основах литейного производства [1] и теории металлургических процессов [4, 6, 13, 15, 28, 32].

**8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ПРОЦЕССА ПЛАВКИ**

Основные понятия и определения. *Плавкой называется процесс переработки материалов, главным образом металлов, в плавильных печах с получением конечного продукта в жидком виде.*

Плавкой называют также отдельный разовый цикл процесса плавки, или полученный в результате этого продукт (проведена плавка, выпущена плавка и т. п.).

В литейном производстве термином плавка обозначают весь комплекс физических и химических процессов, связанных с приготовлением сплава, имеющего определенный химический состав и температуру и приемлемые литейные свойства, обеспечивающие получение отливки требуемого качества.

Совокупность физических и химических закономерностей, лежащих в основе процессов, обеспечивающих получение жидкого сплава требуемого качества, определяет метод плавки, связанный с применением определенного вида плавильных печей.

Например, использование для плавки чугуна индукционного нагрева лежит в основе *метода индукционной плавки*. Ее осуществляют в индукционных печах. Способ плавки при этом может состоять в загрузке шихты в пустой тигель или в остаток жидкого металла, соблюдении определенного режима нагрева, последовательности проведения определенных операций и т. д.

Главной особенностью плавки литейных сплавов является то, что требуемые свойства должны быть получены в отливке сразу, без последующего металлургического передела. Например, сталь, выплавляемая на металлургических заводах, разливается в слитки, которые затем подвергают обработке давлением (третий металлургический передел), а сталь, выплавляемая в литейном производстве, используется непосредственно для получения

литой детали с требуемыми свойствами, которые могут быть улучшены термической обработкой, но без металлургического передела.

Плавку литейных сплавов иногда называют вторичной в отличие от первичной плавки, т. е. металлургического процесса получения металлов и сплавов. Для чугуна, например, первичной является доменная плавка, вторичной — плавка в вагранках или электропечах.

Исходными материалами для вторичной плавки служат не руды, как в металлургии, а металлы и сплавы, которые являются либо продуктом первичной плавки, либо вторичными металлами¹.

Вторичными металлами называют металлический лом, но иногда этим же термином обозначают цветные сплавы в чушках, полученные на специализированных предприятиях «Вторцветмета» путем переплава лома цветных металлов.

В плавильный агрегат загружают твердые материалы, а получают жидкий металл или сплав, а также шлак, являющийся побочным продуктом плавки (рис. 8.1).

Смесь твердых материалов, загружаемых в плавильный агрегат, называют шихтой. Состав шихты, естественно, определяется требуемым составом готового металла или сплава, основой ее являются металлические материалы. Для создания определенных условий формирования сплава в плавильный агрегат загружают также флюсы. Флюсами называют материалы, применяемые в металлургических процессах с целью образования шлака или регулирования его состава.

¹ Чистые металлы применяют для изготовления отливок очень редко, поэтому термином металл часто обозначают литейный сплав (жидкий металл, вторичные металлы и т. п.).

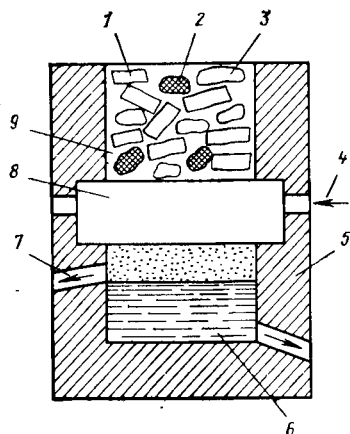


Рис. 8.1. Обобщенная схема плавильного агрегата:

1 — твердый металл; 2 — твердый углерод; 3 — твердые флюсы; 4 — подаваемый газ; 5 — футеровка; 6 — жидкий металл; 7 — жидкий шлак; 8 — плавильное пространство; 9 — газовая фаза печи

При плавке многих литейных сплавов присутствует в виде отдельной фазы *услерод*, который является топливом в вагранке, карбюризатором (науглероживателем) в электропечах, а также футеровкой в некоторых видах плавильных агрегатов.

Во всех процессах плавки участвует *газовая фаза*, которая формируется из подаваемых газов (например, для горения топлива), продуктов сгорания топлива и взаимодействия других фаз, а также окружающей атмосферы, если плавильная печь не герметизирована. В отдельных случаях плавка проводится в вакууме.

Внутреннее пространство плавильных печей, в котором протекает процесс плавки, ограничено *огнеупорной футеровкой*, способной выдерживать температуры $\sim 1500\text{--}1800^\circ\text{C}$. Футеровка во время плавки может частично оплавляться, а также вступать в химическое взаимодействие с другими фазами.

Анализ процесса плавки. При рассмотрении процесса плавки целесообразно применить *системный анализ*, который представляет собой методологическую основу комплексного подхода при представлении исследуемых объектов как систем и при решении сложных проблем.

Рассмотрим схему системного анализа. *Система* определяется заданием системных объектов, их свойств и связей между ними. Системные объекты — это *вход*, *процесс*¹, *выход*, а также *обратная связь*. Процесс рассматривается также как совокупность *операций*, и общая схема часто задается в виде: *вход*, *операции*, *выход*, *обратная связь*. *Входом* называется то, что предшествует протеканию процесса. Можно также сказать, что *вход* есть все то, что изменяется при протекании процесса. Участие в процессе устанавливается по наличию изменения. *Вход* состоит из следующих элементов: *рабочего входа* (то, что «обрабатывается») и *процессора* (то, что «обрабатывает»). *Выходом* называется результат или конечное состояние процесса. Процесс (операции) превращают *вход* в *выход*.

Обратная связь содержит три элемента: *модель выхода*, *проверку соответствия* и *модель воздействия*. В подсистеме обратной связи выполняется ряд операций: сравнивается выборка *выхода* с *моделью выхода* и выявляется их качественно-количественное различие, оценивается содержание и смысл различия, вырабатывается решение, вытекающее из различия, формируется процесс *ввода решения*.

При плавке литейных сплавов (рис. 8.2) *входом* служит *шихта* (*рабочий вход*), а также плавильная печь и

¹ Следует иметь в виду, что термин процесс имеет два значения: во-первых, он определяется как явление, состоящее в непрерывном изменении с течением времени; во-вторых, этим термином определяется текущее состояние всей системы.

энергия, являющиеся процессором. Все элементы входа оказывают влияние на протекание самого процесса и на выход.

Процесс, преобразующий вход и выход, состоит из ряда операций (см. рис. 8.2): загрузки шихты в печь, нагрева, плавления, перегрева и доводки, т. е. доведения расплава до заданной температуры; очистки расплава от вредных примесей, называемой *рафинированием*; до-

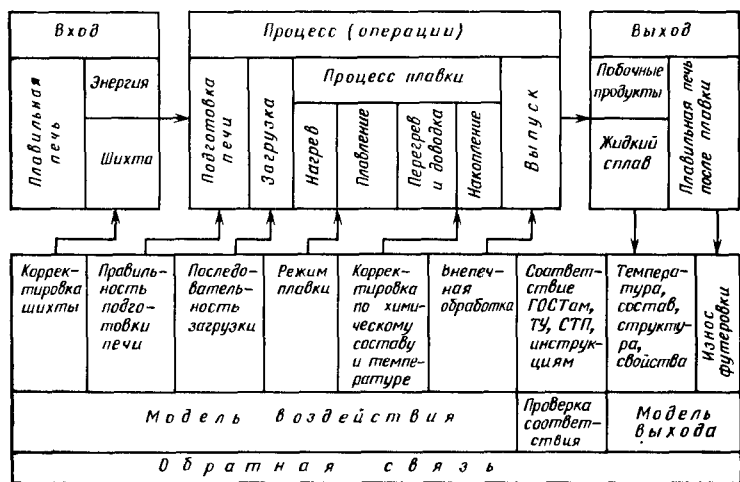


Рис. 8.2. Схема системного анализа плавки литейных сплавов

ведения содержания составляющих элементов до требуемого количества; накопления определенной массы готового сплава, необходимой для заливки его в литейную форму, и выпуска расплава в разливочный ковш. На выходе основной продукт — жидкий металл или сплав, побочные — жидкий шлак и отходящий газ.

Моделью выхода являются состав, структура и свойства сплава, обеспечиваемые рассматриваемым процессом; поэтому проверка соответствия производится путем сравнения этих параметров с нормативными критериями, обусловленными ГОСТами, техническими условиями (ТУ), стандартами предприятия (СТП) и инструкциями. Например, чугун СЧ 20 должен иметь $\sigma_B > 196$ МПа и в зависимости от толщины стенок и других условий охлаждения определенный химический состав и т. д.

Модель воздействия по результатам проверки соответствия включает:

корректировку шихты, процесса подготовки печи, последовательности загрузки шихты, а также режима плавки;

воздействие на жидкий расплав путем корректировки его по химическому составу и температуре при доводке, печном рафинировании, а также путем внепечной обработки.

Внепечную обработку можно считать одним из этапов процесса (или операцией), если рассматривать *систему получения сплава*. При рассмотрении *системы плавки* внепечная обработка рассматривается как один из элементов модели воздействия.

При протекании процесса претерпевает изменения и процессор. Энергия расходуется на реализацию процесса, частично теряется, частично уходит с побочными продуктами. В плавильной печи происходит оплавление футеровки, переходящей в шлак. В связи с этим при работе процессора также должна быть обратная связь, состоящая в контроле и корректировке участия процессора в работе системы в целом. В частности, должна контролироваться подготовка печи к плавке, которую можно рассматривать как одну из операций процесса, а также режим плавки, т. е. интенсивность подачи энергии.

Модель воздействия в основном связана с входом системы независимо от того, во время какой операции происходит воздействие. Например, режим плавки изменяется при нагреве и при перегреве, но воздействие производится на входе и т. п.

Классификация процессов плавки и методы их осуществления. В зависимости от стадийности все существующие процессы подразделяют на монопроцессы и полипроцессы (рис. 8.3). При монопроцессе все операции производятся в одном плавильном агрегате, при полипроцессе плавка осуществляется последовательно в двух или нескольких плавильных агрегатах. Особую группу составляют переплавные процессы, состоящие в переплаве исходного слитка (а не шихты, как обычно) в отливку, которая благодаря определенным условиям при переплаве приобретает более высокое качество. При этом возможен переплав непосредственно в отливку, т. е. формирование отливки в процессе плавки (непрерывный процесс), или переплав с заливкой в форму, в процессе которой

продолжается формирование сплава в тех же специальных условиях, например в вакууме.

Полипроцессы подразделяют на дуплекс-процессы и триплекс-процессы. При дуплекс-процессе используют две печи: одну для расплавления и частичного перегрева, другую (печь ожидания или раздаточная печь) для окончательной доводки и выдачи на заливку. При триплекс-процессе, кроме того, применяют печь, являющуюся специальным разливочным устройством.

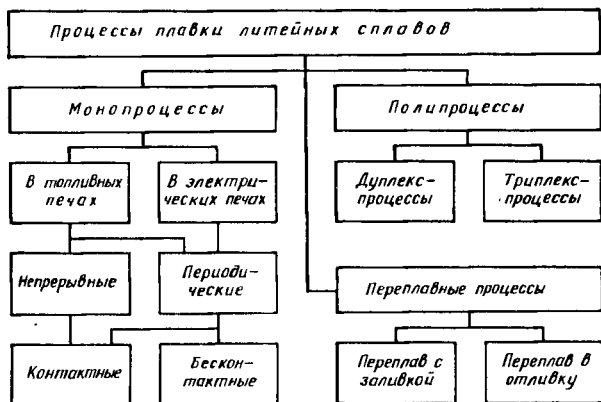


Рис. 8.3. Классификация процессов плавки литейных сплавов

Наибольшее распространение в литейном производстве получили монопроцессы. Физическая сущность плавки сплавов в литейном производстве состоит в превращении исходных материалов из кристаллического состояния в жидкое, происходящем с поглощением теплоты.

По способу генерации теплоты, необходимой для протекания процесса, различают процессы плавки в *топливных* и в *электрических* печах.

Процессы могут быть *непрерывными*, при которых операции загрузки и выпуска (см. рис. 8.2) происходят одновременно, и *периодическими*, при которых одновременное проведение этих операций невозможно.

Источник генерации теплоты может находиться в контакте с реагирующими при плавке фазами или быть изолированным от них, в связи с этим различают *контактные* и *бесконтактные* методы плавки (см. рис. 8.3). Характерной особенностью бесконтактных методов плавки

является наличие холодных шлаков, которые не нагреваются от источника генерации теплоты. Возможно применение в одном плавильном агрегате двух источников генерации теплоты. Эти методы плавки относятся к *комбинированным*.

Для осуществления метода плавки необходимо два основных элемента, образующих процессор: рабочее пространство и источник генерации тепловой энергии. При

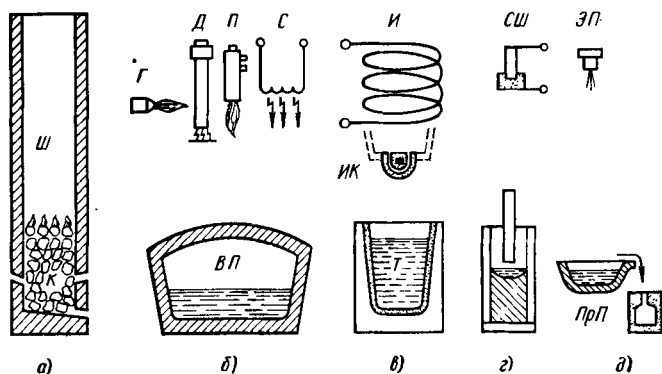


Рис. 8.4. Технологические схемы основных типов рабочего пространства плавильных печей и источников генерации теплоты

непрерывных процессах используется шахтная форма рабочего пространства Ш (рис. 8.4, а), при периодических контактных способах — ванная форма пространства ВП (рис. 8.4, б), а при бесконтактных — тигельная Т (рис. 8.4, в). При переплавных процессах форма рабочего пространства может быть ванной или тигельной, если в нем производят только плавку с последующей заливкой сплава в форму, и представляет собой литейную форму (обычно водоохлаждаемую), если переплав осуществляется в отливку.

Источниками генерации тепловой энергии могут быть (см. рис. 8.4): К — сжигание твердого топлива (обычно кокса), Г — сжигание газового или жидкого топлива, Д — дуговой разряд, П — плазменно-дуговой разряд, С — сопротивление спирали (из нихрома и т. п.), И — индуктор вокруг тигля, ИК — индуктор канального типа, СШ — сопротивление слоя шлака, ЭП — электронная пушка.

Варианты объединения (\cup) * типа рабочего пространства и устройства для генерации теплоты позволяют получить следующие основные плавильные агрегаты:

1) топливные: $\text{Ш} \cup \text{К} = \text{В}$ — вагранка, $\text{Ш} \cup \text{Г} = \text{ГВ}$ — газовая вагранка, $\text{ВП} \cup \text{Г} = \text{Пл}$ — пламенные печи (их далее можно разделить на стационарные ПлС, поворотные ПлП и вращающиеся ПлВ), $\text{Т} \cup \text{Г} = \text{ТП}$ — тигельная топливная (газовая) печь;

2) электрические: $\text{ВП} \cup \text{Д} = \text{ДП}$ — дуговая печь (различают дуговые печи с зависимой дугой — ДЗ, когда дуга горит между электродом и металлом, и с независимой дугой — ДН, когда дуга горит между двумя электродами); $\text{ВП} \cup \text{П} = \text{ПП}$ — плазменная печь; $\text{ВП} \cup \text{С} = \text{ПСВ}$ — ванная электропечь сопротивления; $\text{Т} \cup \text{И} = \text{ИТП}$ — индукционная тигельная печь; $\text{Т} \cup \text{ИК} = \text{ИКП}$ — индукционная канальная печь; $\text{Т} \cup \text{С} = \text{ПСТ}$ — тигельная электропечь сопротивления.

При объединении двух источников теплоты с одной формой рабочего пространства или двух форм рабочего пространства получим комбинированные плавильные печи. Например, $\text{Т} \cup \text{И} \cup \text{П} = \text{ИПП}$ — индукционно-плазменная печь, $\text{Ш} \cup \text{ВП} \cup \text{Г} = \text{ШП}$ — шахтно-пламенная печь и т. д.

Объединение различных типов печей реализуется в виде полипроцессов (рис. 8.5). Особое место занимают дуплекс-процессы получения стали в конвертере (К на рис. 8.5). Выплавленный в вагранке чугуны заливают в конвертер, где его продувают воздухом или кислородом, в результате чего получают сталь. Это единственный бестопливный агрегат.

Комбинирование устройств для генерации теплоты с переплавленными формами рабочего пространства (см. ПрП на рис. 8.4, з, д) реализуется в виде переплавленных процессов: $\text{ПрП} \cup \text{СШ} = \text{ЭШП}$ — электрошлаковый переплав, $\text{ПрП} \cup \text{П} = \text{ПДП}$ — плазменно-дуговой переплав. В литейном производстве применяется лишь электрошлаковое литье — ЭШЛ, т. е. ЭШП в форму (водоохлаждаемый кристаллизатор). Другие виды переплавок предполагают наличие вакуума (В): $\text{ПрП} \cup \text{Д} \cup \text{В} = \text{ВДП}$ — вакуумно-дуговой переплав, $\text{ПрП} \cup \text{ЭП} \cup \text{В} = \text{ЭЛП}$ — электронно-лучевой переплав. К пере-

* Символом \cup условно обозначается здесь и далее объединение рабочего пространства печи и устройства для генерации теплоты.

плавным процессам можно отнести также индукционную плавку в вакууме ($ИП \cup В = ИВП$).

В соответствии с приведенной классификацией процессов, для каждой группы сплавов существует ряд методов плавки. Например, для плавки чугуна применяют методы ваграночной, индукционной, дуговой плавки; различные методы плавки дуплекс-процессами; методы

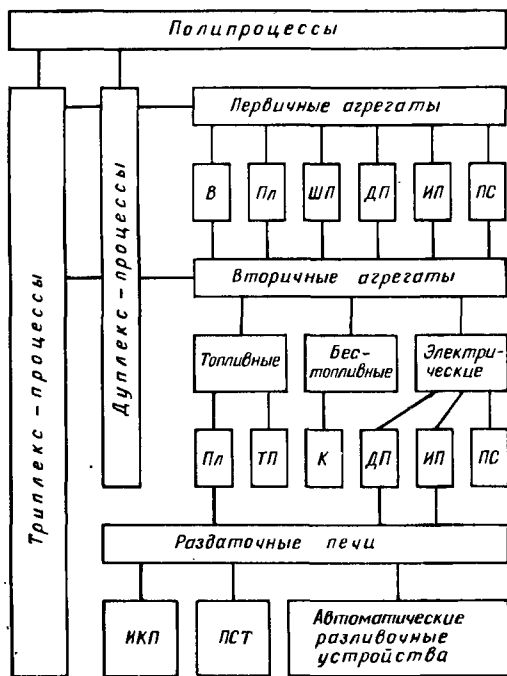


Рис. 8.5. Классификация полипроцессов плавки литейных сплавов

плавки с применением комбинированных источников генерации теплоты (например, метод индукционно-плазменной плавки).

Параметры процесса плавки. Интенсивными параметрами процесса плавки являются температура и давление. Они зависят от вида сплава и типа плавильного агрегата. Для плавки одного и того же сплава могут использоваться различные плавильные агрегаты, при этом некоторые параметры будут различны. В большинстве случаев давление газовой фазы при плавке равно атмосфер-

ному или несколько превышает его. Температуры газовой фазы, жидкого сплава, шлака играют очень важную роль в процессе плавки и определяются требуемой температурой жидкого сплава: для чугуна 1400—1450 °С, для стали 1500—1650 °С, для медных сплавов 1000—1250 °С, для алюминиевых 700—750 °С, для магниевых 650—700 °С, для цинковых 420—480 °С, для никелевых 1400—1650 °С и для титановых 1650—1800 °С. Температуры газовой фазы и шлака зависят от типа печи. В топливных печах они выше, чем температура сплава, в электропечах могут быть как выше, так и ниже: в дуговых печах шлаки имеют более высокую температуру, чем в индукционных.

Основными технологическими параметрами процесса плавки являются удельная вводимая мощность и удельная производительность. Например, для вагранки это соответственно расход кокса по отношению к металлозавалке и производительность на 1 м² площади сечения вагранки; для электропечи — удельная электрическая мощность на 1 т номинальной массы садки печи и производительность в тоннах в час по отношению к массе садки.

Параметры процесса плавки оказывают влияние на взаимодействие фаз друг с другом, в результате которого формируется сплав определенного состава.

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

В наиболее общем случае можно выделить следующие фазы: газ¹, твердый металл, твердый углерод, флюс, футеровка, жидкий металл, жидкий шлак (см. рис. 8.1).

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

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

Таким образом, для общего случая процесса плавки, т. е. когда присутствуют все семь фаз, возможно следующее количество взаимодействий: $B_7^2 = 21$, $B_7^3 = 35$, $B_7^4 = 35$.

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

¹ В любой системе газовая фаза одна, твердых и жидких фаз даже одного химического состава может быть несколько.

присутствуют не в одной, а в нескольких фазах и могут вступать в гомогенные и гетерогенные взаимодействия.

Возможными межфазными взаимодействиями, очевидно, следует считать следующие: газ — твердый металл, газ — твердый углерод, газ — твердый флюс, газ — жидкий металл, газ — жидкий шлак, твердый металл — жидкий металл, твердый углерод — жидкий металл, твердый углерод — жидкий шлак, твердый флюс — жидкий металл, твердый флюс — жидкий шлак, футеровка — жидкий металл, футеровка — жидкий шлак, жидкий металл — шлак.

Остальные виды взаимодействий (твердый металл — твердый флюс, твердый металл — твердая футеровка и др.) практически невозможны.

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

8.2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ, УЧАСТВУЮЩИХ В ПРОЦЕССАХ ПЛАВКИ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

Твердые фазы. Для описания строения твердых фаз обычно используют хорошо разработанную в физике твердого тела теорию кристаллического строения вещества (см. часть I). Строение металла как в твердом, так и в жидком состоянии характеризуется наличием металлических связей, что определяет многие из его свойств: электро- и теплопроводность, прочность и т. д. (см. табл. 1.1).

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 (см. ч. I).

Температура плавления различных составляющих шихты неодинакова: например, чугун эвтектического состава плавится при 1150 °С, а низкоуглеродистая 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 (в том числе газовым) включениям.

Классификация и характеристика огнеупоров

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

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, т. е. строением уже жидкого сплава (см. часть I).

Углерод в процессах плавки участвует как в виде отдельной фазы, так и в составе металлической фазы, характеризуется кристаллическим строением, наличием нелокализованных химических связей, чем объясняется его электрическая проводимость. Плотность графита 1700—2300 кг/м³, температура плавления 3540 °С и температура сублимации ~5000 °С.

Для выполнения футеровки применяют огнеупорные материалы (табл. 8.1). Окислы, как правило, составляющие основную массу футеровки, переходят в шлак в результате ее оплавления и оказывают влияние на металлургические процессы плавки. Основу кислых огнеупоров составляет 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.

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

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

В состав флюсов входят окислы, фториды и хлориды (табл. 8.2).

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 [4, 6, 15]. Согласно *молекулярной теории*, шлак состоит из молекул окислов: SiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO, MgO, MnO и др. В то же время опытные данные свидетельствуют о том, что в шлаке присутствуют электрически заряжен-

Характеристика основных соединений, входящих в состав флюсов

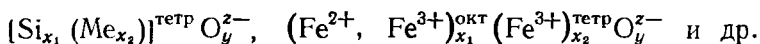
Класс соединений	Химическая формула соединения	Температура плавления, °C	Плотность, кг/м ³
Оксиды	CaO	2587	3370
	MgO	2800	3650
	MnO	1758	5430—5460
	FeO	1374	5870
	Al ₂ O ₃	2046	2400—3970
	SiO ₂	1610—1720	2320—2650
Фториды	CaF ₂	1378	3180
	MgF ₂	1369	2470
	NaF	992	2770—1950 *
Хлориды	CaCl ₂	744	2150—2060 *
	MgCl ₂	715	2180
	AlCl ₃	183 **	2440—1330 *
	NaCl	805	2170—1550 *
	KCl	772	1990—1530 *

* В расплавленном состоянии.

** Температура сублимации.

ные частицы, и на этой основе развивается *ионная теория* строения шлаков. В соответствии с этой теорией, шлаки представляют собой ионный раствор, содержащий катионы Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ и анионы O²⁻, SiO₄⁴⁻, AlO₃³⁻, PO₄³⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, MnO₄⁻, MnO₄²⁻, FeO₄²⁻ и др. 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, т. е. возрастает эффективный заряд q на атомах. Если абсолютное значение q в долях заряда электрона e больше 0,5, считают, что атомы превратились в ионы, а связь становится ионной. Это происходит при $\Delta E = 1,9$. Оксиды FeO ($\Delta E = 1,7$), MnO ($\Delta E = 2,0$), Al₂O₃ ($\Delta E = 2,0$) и SiO₂ ($\Delta E = 1,7$) находятся как бы на грани между ионными и ковалентными соединениями. Оксиды MgO ($\Delta E = 2,3$) и CaO ($\Delta E = 2,5$) можно отнести к соединениям с ионной связью.

Шлаки, имеющие в своем составе 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), сохраняющие ближний 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:

$$C_K = \sum \text{КО} / \sum \text{ОО}, \quad (8.1)$$

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

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

Величина, обратная C_K , называется степенью основности или просто основностью

$$C_O = 1/C_K = \sum \text{ОО} / \sum \text{КО}. \quad (8.2)$$

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.

Рассмотрим тройную систему $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. В представленной на рис. 8.6 трехкомпонентной диаграмме состояния этой системы имеются два тройных химических соединения, плавящихся конгруэнтно (анортит $2\text{CaO} \times$

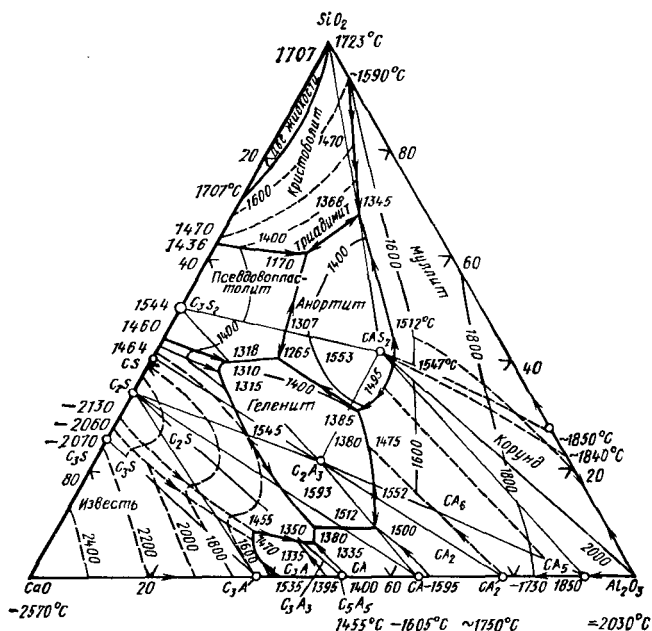


Рис. 8.6. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (обозначения: C — CaO ; A — Al_2O_3 ; S — SiO_2)

$\times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ при 1823 К и геленит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ при 1863 К), а также несколько тройных эвтектик, составы и температура плавления которых приведены в табл. 8.3.

Т а б л и ц а 8.3

Состав тройных эвтектик системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, %

Составляющие	Температура плавления, °C							
	1345	1170	1265	1265	1380	1505	1335	1335
SiO_2	70,4	62,0	42,0	41,0	31,8	9,3	6,8	16,8
Al_2O_3	19,8	14,75	20,0	11,8	39,0	53,2	43,7	41,2
CaO	9,8	23,25	38,0	47,2	29,2	37,5	49,5	52,0

Диаграмму состояния (рис. 8.6) и данные табл. 8.3 можно использовать для подбора состава наиболее благоприятного шлака и требуемого флюса. Например, для кислого шлака, образующегося при ваграночной плавке чугуна, требуется обеспечить минимальную температуру плавления. Находим на диаграмме точку с $t_{пл} = 1265^\circ\text{C}$ и соответствующий ей состав: 20 % Al_2O_3 , 42 % SiO_2 и 38 % CaO . Однако практическое значение имеет не только температура плавления, но и вязкость образующегося шлака. Поэтому состав шлака необходимо выбирать, исходя из двух условий: минимальной вязкости и достаточно низкой температуры плавления, которая может быть не минимальной, но должна быть ниже температуры сплава.

Вязкость шлаков вторичной плавки литейных сплавов еще мало изучена, например, при плавке чугуна шлаки, имеющие вязкость менее 0,9 Па·с, относятся к очень жидкотекучим; 0,9—1,1 Па·с — к жидкотекучим; 1,5—1,8 Па·с — к недостаточно жидкотекучим (для сравнения напомним, что вязкость жидкого железа 0,005—0,006 Па·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 $t = 1325^\circ\text{C}$ $\eta = 10$ Па·с, а уже при $t = 1500^\circ\text{C}$ $\eta = 0,6$ Па·с. Вязкость шлаков заметно 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 (см. табл. 1,1; 8.2). Вязкость на два-три порядка ниже, чем вязкость металлов ($0,0194 \cdot 10^{-3}$ Па·с для O_2).

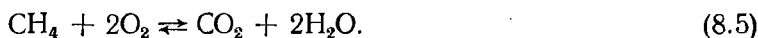
Для газов характерны ковалентные связи, электрическая проводимость появляется лишь при высоких температурах, близких к температурам перехода газов в состояние плазмы, т. е. ионизированного газа.

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, главные составные части которого углерод и водород, а также сера. Реакции горения

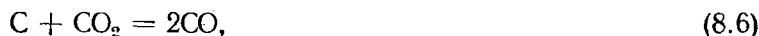


Углеводороды также сгорают с образованием CO_2 и H_2O , например



При температуре выше $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$ процесс горения оказывается в значительной степени незавершенным, 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:



Так или иначе 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.

В теории процессов плавки литейных сплавов для оценки условий протекания взаимодействий между фазами, определения направления и полноты протекания реакций используется понятие *изобарно-изометрического потенциала, который характеризует изменение свободной энергии Гиббса (G)*:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (8.8)$$

где S — энтропия системы, Дж/К; H — энтальпия, Дж.

Зависимость $\Delta G = f(T)$ обычно выражают в виде уравнений прямых $\Delta G^\circ = A + BT$, меняющих наклон в точках фазовых превращений (верхний индекс означает, что исходные вещества и продукты реакции взяты в стандартных состояниях).

Значение ΔG° для любых соединений связано с константой равновесия реакции K_p :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (8.9)$$

Например, для реакции



$$K_p = \frac{[\text{MeO}]^2}{[\text{Me}]^2 \cdot p_{\text{O}_2}}, \quad (8.11)$$

где p_{O_2} — упругость диссоциации окисла.

Для чистых веществ в стандартных условиях

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -\ln(1/p_{\text{O}_2}) = RT \ln p_{\text{O}_2}. \quad (8.12)$$

Термодинамика образования — диссоциации окислов, хлоридов, фторидов, сульфидов, карбонатов и силикатов. Для плавки литейных сплавов наибольшее значение имеет процесс образования — диссоциации окислов, так как с этим процессом непосредственно связано формирование состава сплавов.

Для сравнительного анализа обычно приводят значения ΔG° (кДж/моль O_2 или кДж/г-атом O). Такое сравнение для важнейших элементов чугуна приведено на рис. 8.7.

* Здесь и далее прямоугольными скобками обозначают принадлежность к металлу, круглыми — к шлаку, фигурными — к газовой фазе.

Понятие свободной энергии с одной стороны очень удобно, так как позволяет судить о сравнительной прочности окислов, а с другой стороны его нужно применять с большой осторожностью. При этом должно быть учтено, что данные о свободной энергии относятся к равновесным

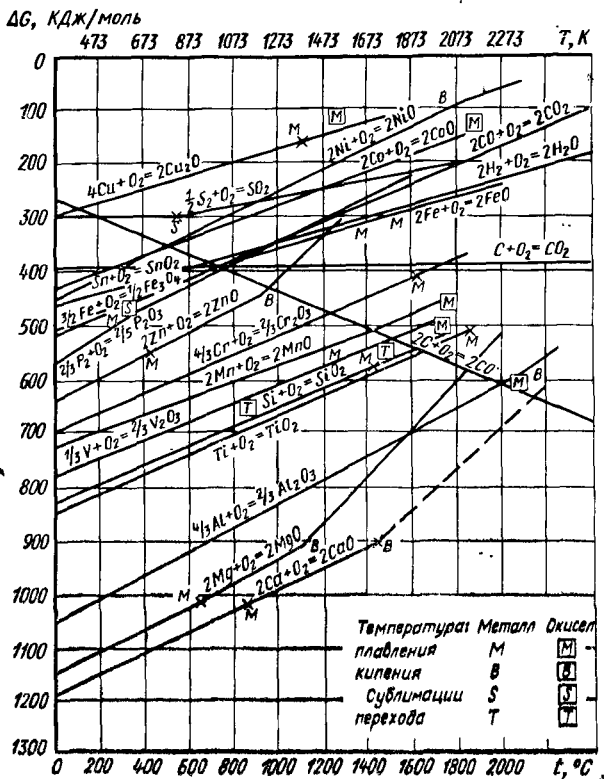


Рис. 8.7. Диаграмма $\Delta G^\circ - T^\circ$ для окислов

состояниям. Если же продукт реакции постоянно удаляется из зоны реакции, равновесие никогда не наступает [28].

При анализе диаграмм $\Delta G^\circ - T$ (см. рис. 8.7) следует отметить, что наклон линий равен изменению энтропии реакции, так как $d \Delta G^\circ / dT = -\Delta S$. Длина линии ΔG° ограничена точками фазового превращения (плавления, кипения, фазового перехода) исходных веществ или продуктов реакции. Во время фазового превращения имеет место изменение энтропии, и в этом случае линия $\Delta G^\circ - T$ меняет свой наклон. Примерно одинаковый наклон линий на диаграмме $\Delta G^\circ - T$ (см. рис. 8.7)

свидетельствует о том, что изменение энтропии при переходе от газообразного кислорода к твердому окислу почти одинаково во всех случаях. Образование твердого окисла приводит к уменьшению энтропии потому, что твердый окисел имеет более упорядоченную структуру, т. е. ΔG° становится менее отрицательной с увеличением температуры. Перелом линии $\Delta G^\circ - T$ при температурах кипения и сублимации значительно круче, чем в точке плавления, так как превращение из твердого состояния в жидкость сопровождается меньшей разупорядоченностью, чем при переходе твердого вещества или жидкости в газ.

Важным выводом из диаграммы $\Delta G^\circ - T$ для окислов является то, что металлы, для которых линии $\Delta G^\circ - T$ расположены в отрицательной области ΔG° , самопроизвольно окисляются кислородом. Почти для всех металлов линии $\Delta G^\circ - T$ расположены в области $\Delta G^\circ < 0$.

Устойчивость окисла находится в прямой зависимости от значения ΔG° ; менее устойчивые окислы имеют небольшое отрицательное значение ΔG° ; а более устойчивые — высокое отрицательное значение ΔG° . Окисел может быть восстановлен лишь теми металлами, зависимости $\Delta G^\circ - T$ окисления которых расположены ниже, чем зависимость $\Delta G^\circ - T$ образования этого окисла.

Линия $\Delta G^\circ - T$ для реакции $2C + O_2 = 2CO$ имеет отрицательный наклон за счет большого увеличения энтропии: два объема газообразного CO образуются из одного объема кислорода. Почти все линии $\Delta G^\circ - T$ образования окислов пересекаются линией $\Delta G^\circ - T$ образования CO при высоких температурах. Это означает, что при высокой температуре возможно восстановление большинства окислов металлов углеродом. Окись углерода может восстанавливать все окислы, находящиеся выше линии образования CO_2 из CO. Например, при $700^\circ C$ NiO может быть восстановлена CO: $NiO + CO = Ni + CO_2$. Аналогично все окислы над линией образования H_2O из H_2 могут быть восстановлены H_2 .

Диаграмма $\Delta G^\circ - T$ построена также для хлоридов. По сравнению с окислами хлориды металлов имеют низкие температуры плавления и высокую летучесть. Образование хлоридов металлов и их восстановление до металлов представляют собой важный процесс при плавке цветных сплавов. Наиболее устойчивы хлориды щелочных и щелочноземельных металлов.

При плавке литейных сплавов широко применяют фториды. Наиболее устойчивы фториды щелочных и щелочноземельных металлов. Диаграммы $\Delta G^\circ - T$ имеются и для сульфидов [28]. Наиболее устойчивы сульфиды церия, кальция, магния. Эти металлы являются десульфураторами.

Карбонаты — непрочные соединения. Например, линия образования $CaCO_3$ при $t = 850^\circ C$ пересекает линию $\Delta G^\circ = 0$. Следовательно, при нагреве он разлагается: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$.

Для *силикатов* характерен очень малый наклон линий $\Delta G^\circ - T$, т. е. изменение энтропии очень незначительно. Это объясняется участием в процессе их образования только конденсированных фаз.

Термодинамические функции компонентов в растворах. В реальных условиях плавки литейных сплавов часто используются не чистые вещества, а растворы, поэтому в уравнении (8.11) концентрации заменяются активностями, и для реакции (8.10)

$$K_p = \frac{a_{\text{MeO}}^2}{a_{\text{Me}}^2 p_{\text{O}_2}}; \quad (8.13)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{MeO}}^2}{a_{\text{Me}}^2 p_{\text{O}_2}} \quad (8.14)$$

или

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{MeO}} - RT \ln a_{\text{Me}} - RT \ln p_{\text{O}_2}. \quad (8.15)$$

Для двух металлов в обменной реакции



может наступить момент, когда $\Delta G_I = \Delta G_{II}$ в связи с изменением активности элементов Me_I и Me_{II} . Дальнейшее изменение условий протекания реакции в этом же направлении приводит к протеканию реакции (8.16) в обратном направлении.

Рассмотрим изменение ΔG при взаимодействии окислов металлов с углеродом. В этом случае вместе с зависимостью $\Delta G - T$ для окисла MeO и влиянием на ее расположение активностей a_{Me} и a_{MeO} необходимо рассматривать расположение по отношению к этой зависимости линии $\Delta G - T$ образования окиси углерода $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ (рис. 8.8).

Точка пересечения линий $\Delta G - T$ для реакций $2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO}$ и $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ соответствует равновесному состоянию в реакции восстановления окиси углеродом



Правее точки пересечения свободная энергия образования CO имеет более отрицательное значение, чем свободная энергия образования окисла MeO , и металл восстанавливается углеродом.

Константа равновесия для (8.17) имеет следующий вид:

$$K_p = \frac{a_{Me} p_{CO}}{a_{MeO} a_C}$$

Условия равновесия

$$\begin{aligned} \Delta G_{MeO}^\circ - RT \ln a_{Me} + RT \ln a_{MeO} = \\ = \Delta G_{CO}^\circ - RT \ln a_C + RT \ln p_{CO}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Уменьшение активности углерода ($a_C < 1$) приводит (рис. 8.8, а) к смещению точки равновесия в сторону уве-

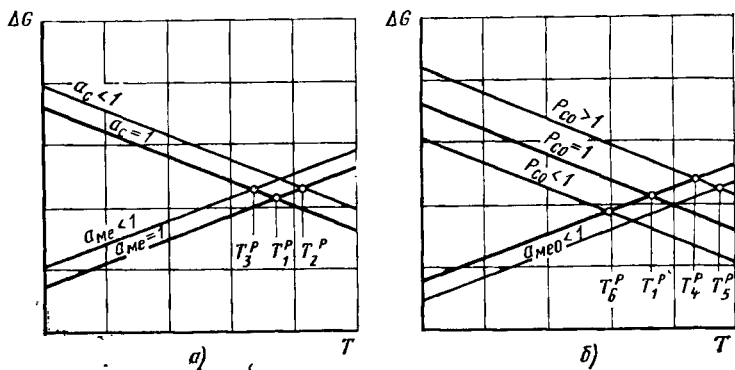


Рис. 8.8. Влияние активностей компонентов и давления на ΔG :

а — $p_{CO} = 1$, $a_{MeO} = 1$; б — $a_C = 1$, $a_{Me} = 1$

личения равновесной температуры T_2^P . Уменьшение активности восстанавливаемого металла и увеличение активности углерода смещают равновесие в область более низких температур T_3^P .

В зависимости от давления образующегося CO (рис. 8.8, б) равновесие может смещаться в обе стороны. Увеличение T_P до T_4^P и T_5^P способствует повышению давления и уменьшению активности $a_{MeO} < 1$. Смещение в область более низких температур T_6^P достигается снижением давления CO.

Таким образом, точка равновесия имеет весьма значительную область миграции в зависимости от термодинамической активности участвующих компонентов. Аналогичные рассуждения действительны и для фторидов, сульфидов, карбонатов и других соединений.

Определение активностей компонентов в растворах приобретает в связи с этим существенное значение. Для идеальных растворов активность равна мольной доле. В реальных растворах активность и мольная доля связаны выражением $a_i = \gamma_i \cdot N_i$, где γ_i — коэффициент активности; N_i — мольная доля.

Закон Рауля и закон Генри (рис. 8.9) устанавливают взаимосвязь между a_i и N_i . Например, для какого-либо

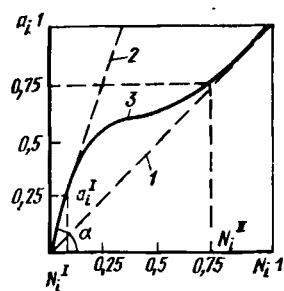


Рис. 8.9. Зависимость активности от мольной доли:

1 — по закону Рауля $a_i = N_i$; 2 — по закону Генри $a_i = \gamma N_i$; 3 — реальная (экспериментальная) зависимость

раствора имеется кривая 3, полученная экспериментально. В области $N_i < N_i^I$ соблюдается закон Генри, и определение активности можно производить, исходя из значения коэффициента активности $\gamma = \operatorname{tg} \alpha = a_i^I / N_i^I$. Для рассматриваемого случая $\gamma > 1$ (положительные отклонения от закона Рауля). При $\gamma < 1$ наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля. При $N_i > N_i^II$ для зависимости 3 соблюдается закон Рауля: $\gamma = 1$, $N_i = a_i$.

Для определения активностей важное значение имеет выбор стандартного состояния. В общем слу-

чае активность определяется отношением парциальных давлений пара компонента над раствором p_i к давлению пара компонента в стандартном состоянии p_i° : $a_i = p_i / p_i^\circ$.

Если за стандартное состояние берут состояние чистого компонента, то $a_i^{\max} = 1$. Если $a_i = 1$ при какой-либо концентрации i -го элемента (K_i), то $a_i = 1$ при $K_i = K_i^\circ$.

Определение активностей компонентов в металлических расплавах. С этой целью используют два стандартных состояния $a_i = 1$ при $N_i = 1$ и $a_i^\circ = 1$ при $K_i = 1\%$. В первом случае коэффициент активности обозначают γ_i , во втором случае — f_i . При этом для определения коэффициентов активности используется понятие коэффициента активности в бесконечно разбавленном растворе γ_i^∞ [6].

Сравнение способов выражения активностей приведено на рис. 8.10, где стандартным состояниям отвечают точки 3 и 3', закону Генри — прямая 2, закону Рауля —

прямая 1, экспериментальным данным — кривые 4. При $K_i = 1\%$ $a_i = 1$ и $f_i = 1$. Коэффициенты γ и f связаны для разбавленных растворов простым соотношением [6]:

$$\gamma_i = \gamma_i^\infty f_i. \quad (8.19)$$

Для многокомпонентных растворов, например, для железоуглеродистых сплавов, необходимо учитывать взаимное влияние компонентов раствора. С этой целью

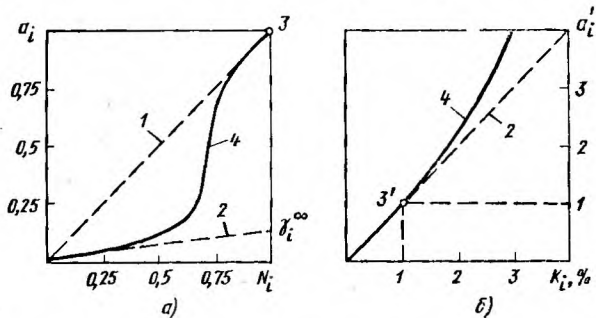


Рис. 8.10. Активность, выраженная по отношению к чистому компоненту (а) и по отношению 1%-ному разбавленному раствору (б)

используют так называемые параметры взаимодействия, входящие в уравнение для определения γ_i :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^j N_j + \sum_{j=2}^n \rho_i^j N_j^2 + \\ & + \sum_{j=2}^n \sum_{\substack{j=2 \\ j < k}}^n \rho_i^{j,k} N_j N_k, \end{aligned} \quad (8.20)$$

где ε_i^j , ρ_i^j , $\rho_i^{j,k}$ — параметры взаимодействия.

Для стандартного состояния $K_i^\circ = 1\%$

$$\ln f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j K_j + \sum_{j=2}^n r_i^j K_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{\substack{j=2 \\ j < k}}^n r_i^{j,k} K_j K_k, \quad (8.21)$$

где e_i^j , r_i^j и $r_i^{j,k}$ — также параметры взаимодействия.

На основании (8.19)

$$\lg \gamma_i = \lg \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^n e_i^j K_j + \sum_{j=2}^n r_i^j K_j^2. \quad (8.22)$$

Для выполнения расчетов активностей компонентов в металлических расплавах необходимо знать численные значения γ_i^∞ и параметров взаимодействия.

В табл. 8.4 приведены некоторые данные для железоуглеродистых сплавов [6]. Для определения γ_i^∞ при температурах, отличающихся от 1873 К, необходимо использовать данные по ΔG_i^∞ (см. табл. 8.4) и из формулы

$$\Delta G_i^\infty = RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln N_i (1\%) \quad (8.23)$$

определить γ_i^∞ . Здесь $N_i (1\%) = M_1 / (100 M_i)$, где M_1 — атомная масса растворителя (железа); M_i — атомная масса i -го элемента.

Пример. Трубуется определить активность углерода и кремния в чугуна, содержащем 3,2 % С, 1,8 % Si, 0,6 Mn, 0,08 % S, 0,15 % P, 0,2 % Cr и 0,3 % Ni при $t = 1600^\circ\text{C}$ ($T = 1873\text{ K}$) и $t = 1450^\circ\text{C}$ ($T = 1723\text{ K}$), с целью анализа взаимодействия чугуна с газовой фазой и со шлаком.

Выбираем стандартное состояние $a_i = 1$ при $N_i = 1$, так как анализ реакций предполагает участие парциальных давлений компонентов газовой фазы и компонентов шлака. Исходя из выбранного стандартного состояния и обеспеченности численными параметрами, расчет будем производить по формуле (8.22):

$$\begin{aligned} \lg \gamma_C = & \lg \gamma_C^\infty + e_C^C K_C + e_C^{\text{Si}} K_{\text{Si}} + e_C^{\text{Mn}} K_{\text{Mn}} + e_C^{\text{S}} K_{\text{S}} + e_C^{\text{Cr}} K_{\text{Cr}} + \\ & + e_C^{\text{Ni}} K_{\text{Ni}} + r_C^C K_C^2 + r_C^{\text{Si}} K_{\text{Si}}^2 + r_C^{\text{Mn}} K_{\text{Mn}}^2 + r_C^{\text{S}} K_{\text{S}}^2 + r_C^{\text{P}} K_{\text{P}}^2 + \\ & + r_C^{\text{Cr}} K_{\text{Cr}}^2 + r_C^{\text{Ni}} K_{\text{Ni}}^2. \end{aligned}$$

Для 1873 К $\gamma_C^\infty = 0,57$, параметры e_i^j берем из табл. 8.4, для $K_C = 3,2$, $K_{\text{Si}} = 1,8$ и т. д. Получаем $\gamma_C = 2,296$. Далее определяем мольные доли С и Si по формуле $N_i = n_i / \sum n$, где $n_i = K_i / M_i$ (M_i — атомная масса i -го элемента); $n_C = 3,2/12 = 0,267$; $n_{\text{Si}} = 1,8/28 = 0,064$; $n_{\text{Mn}} = 0,6/55 = 0,0109$ и т. д.; $\sum n = 2,0294$; $N_C = 0,267/2,0294 = 0,132$; $N_{\text{Si}} = 0,064/2,0294 = 0,0315$. Активности находим по формуле $a_i = \gamma_i N_i$, $a_C = \gamma_C \cdot N_C = 2,296 \cdot 0,132 = 0,303$. Аналогично определяем $\gamma_{\text{Si}} = 0,008$; $a_{\text{Si}} = 0,008 \cdot 0,0315 = 0,00025$.

Для определения a_C и a_{Si} при 1723 К необходимо знать температурные зависимости e_i^j и r_i^j . Находим их: $e_C^C = (158/T) + 0,0581$; $e_C^{\text{Si}} = (162/T) + 0,08$; $r_C^C = 8,94/T + 0,0026$ и $r_C^{\text{Si}} = 1,94/T - 0,0003$. Поскольку данные о других параметрах отсутствуют, влиянием остальных элементов придется пренебречь.

Значение γ_C^∞ при 1723 К определяем из формулы (8.23):

$$\Delta G_i^\infty = RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln \frac{M_1}{100 M_i}.$$

Термодинамические данные растворов некоторых элементов железа [6]

Растворенный элемент	γ_i^∞ при 1873 К	Температурная зависимость ΔG_i^∞ , Дж/г. атом	Параметры взаимодействия $e_i^j \cdot 100$ при 1873 К для i -го элемента						
			C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P
C	0,57	22 609— —42,29Т	14	8	—1,2	—2,4	1,2	4,6	5,1
Si	0,0013	—131 884— —17,33Т	18	11	0,2	—0,03	0,5	5,6	11
Mn	1,3	5527— —39,15Т	—7	0	0	—	—	—4,8	—0,35
Cr	1,0	37,68Т	—12	—0,43	—	—0,03	0,02	—2	—5,3
Ni	0,66	—18 003— —32,66Т	4,2	0,57	—	—0,03	0,09	—0,37	—0,35
S	—	—72 013— —10,26Т	11	6,3	—2,6	—1,1	0	—2,8	29
P	—	—131 884 —17,33Т	13	12	0	—3	0,02	2,8	6,2

Находим значение ΔG_i^∞ по табл. 8.4 и решаем уравнение (8.23):
 $-50\,257 = 14\,325 \ln \gamma_C^\infty - 43\,835$, отсюда $\gamma_C^\infty = 0,64$. Далее находим γ_C по формуле (8.22) и a_C :

$$\gamma_C = 4,8; \quad a_C = \gamma N_C = 4,8 \cdot 0,132 = 0,6337.$$

Аналогично находим γ_{Si}^∞ , γ_{Si} и a_{Si} , используя температурные зависимости $e_{Si}^{Si} = (34,5/1723) + 0,089$; $e_{Si}^C = (380/T) - 0,0581$; $r_{Si}^{Si} = (6,5/T) - 0,0055$; $\gamma_{Si}^\infty = 0,0006$; $\gamma_{Si} = 0,003$; $a_{Si} = \gamma_{Si} N_{Si} = 0,003 \cdot 0,0315 = 0,0000945$.

Определение активностей компонентов в шлаковых расплавах. В первом приближении активность компонента шлака равна концентрации его в растворе $a_{KA} = N_{KA}$, где К — катион, А — анион, или $a_{MeO} = N_{MeO}$ и т. д. В молекулярной теории ограничение вводится в виде свободных и несвободных концентраций, т. е. $a_{MeO} = N_{MeO}^{своб}$. Свободные концентрации можно вычислить на основе констант Шенка [6]. Трудность заключается в подборе химических соединений, существующих в шлаке, а также в необходимости совместного решения большого числа уравнений. Тем не менее с определенной степенью достоверности удастся вычислить активности компонентов шлака при условиях, близких к тем, для которых найдены используемые константы. Опытные данные по активностям приведены [32] для их молекулярного состава, так как это удобно для практического использования. Например, для реакции $[Si] + (2FeO) = [2Fe] + (SiO_2)$, принимая a_{FeO} по справочным данным [32] и $a_{SiO_2} = N_{SiO_2}^{своб}$ по константам Шенка, можно рассчитать равновесную концентрацию $[Si]$ по константе равновесия этой реакции $K_P = a_{Fe}^2 a_{SiO_2} / (a_{Si} \cdot a_{FeO})$, определив сначала a_{Si} , а затем $[Si]$ по известной зависимости $a_{Si} = \gamma_{Si} N_{Si}$ и имея в виду, что $RT \ln K_P = -\Delta G^\circ$, или решить обратную задачу: по известному равновесному содержанию кремния в металле определить a_{SiO_2} .

Следует отметить, что молекулярная теория служит основой для описания не только составов шлаков, но и для всех термодинамических расчетов, так как при использовании любой теории в итоге приходим к значениям a_{MeO} и их применению для расчета равновесий.

Ионная теория строения шлаков располагает двумя основными моделями: совершенных ионных растворов и регулярных ионных растворов. В соответствии с первой

моделью, предложенной М. И. Темкиным, $a_{K_i A_j} = X_{K_i} X_{A_j}$, где $X_{K_i} = n_{K_i} / \sum n_K$ и $X_{A_j} = n_{A_j} / \sum n_A$ — мольные доли K_i и A_j ; n_{K_i} и n_{A_j} — число ионов соответственно катиона и аниона; $\sum n_K$ и $\sum n_A$ — общее число катионов и анионов в 100 кг шлака. Тогда для чистого оксидного расплава $X_{A_i} = n_O / n_O = 1$ и $a_{K_i A_i} = a_{K_i}$.

Пример. Определить активность SiO_2 в шлаке, содержащем 45 % SiO_2 , 5 % MnO , 10 % Al_2O_3 , 25 % CaO , 10 % FeO , 5 % MgO . Определяем мольную долю каждого компонента $n_{\text{SiO}_2} = 45/60 = 0,75$; $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10/102 = 0,098$; $n_{\text{FeO}} = 10/72 = 0,14$; $n_{\text{MnO}} = 5/71 = 0,0704$; $n_{\text{CaO}} = 15/66 = 0,446$ и $n_{\text{MgO}} = 5/40 = 0,125$. Общее число катионов равно $\sum n_i \nu_i$, где ν_i — число катионов в одной молекуле, т. е. $\sum n_i = n_{\text{SiO}_2} + 2n_{\text{Al}_2\text{O}_3} + n_{\text{FeO}} + n_{\text{MnO}} + n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} = 1,7274$.

Активности компонентов шлака: $a_{\text{SiO}_2} = X_{\text{Si}} = n_{\text{SiO}_2} / \sum n = 0,75/1,7274 = 0,434$.

Используя значения активностей, вычисленные таким образом, можно рассчитать в первом приближении равновесие реакций. Однако замечено, что для многих шлаков наблюдаются значительные отклонения от опытных данных. Более точно активность можно определить, используя теорию регулярных ионных растворов, которая учитывает энергии смешения различных ионов. Например, для FeO в бинарном расплаве

$$\mu_{\text{FeO}} = \mu_{\text{FeO}}^{\circ} + RT \ln X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mn}}^2 Q_{\text{Mn-Fe}}, \quad (8.24)$$

где μ — химический потенциал; X — ионные доли по Темкину.

Такой подход позволил В. А. Кожеурову [10] получить для основных шлаков следующие формулы:

$$\lg \gamma_{\text{FeO}} = (1000/T) [2,18 X_2 X_5 + 5,9 (X_3 + X_4) X_5 + 10,5 X_3 X_6]; \quad (8.25)$$

$$\lg \gamma_{\text{MnO}} = \lg \gamma_1 - (2180/T) X_5; \quad (8.26)$$

$$\lg \gamma_{\text{SiO}_2} = -3,15 (X_1 + X_2 + X_5) X_5, \quad (8.27)$$

где X — ионные доли, а индексы означают: 1 — Fe, 2 — Mn, 3 — Ca, 4 — Mg, 5 — Si, 6 — P.

Для кислых шлаков характерны знакопеременные отклонения от идеальных растворов, которые необходимо

учитывать. Так, для системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ приводятся следующие формулы:

$$\lg \gamma_{\text{CaO}} = -(8X_2 + 4,5X_3)(1 - X_1) + (7X_2^2 - 5,5X_3^2) \times \\ \times (1 - 2X_2) + 4X_2X_3 + 0,3; \quad (8.28)$$

$$\lg \gamma_{\text{SiO}_2} = (8X_1 - 14X_1X_2 + 4X_3)(1 - X_2) + \\ + 4,5X_1X_3 + 11X_1X_3^2, \quad (8.29)$$

где индексы означают: 1 — Ca, 2 — Si, 3 — Al.

Пример. Определить активности FeO , MnO и SiO_2 в основном шлаке, содержащем 15 % SiO_2 , 10 % Al_2O_3 , 3 % FeO , 2 % MnO , 60 % CaO , 10 % MgO . Находим ионные доли:

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
Число ионов	0,25	0,196	0,0417	0,0282	1,071	0,25
Ионная доля	0,136	0,107	0,0227	0,0154	0,583	0,136

Определяем коэффициенты активности по формулам (8.25) — (8.27):

$$\lg \gamma_{\text{FeO}} = (1000/T) [2,18X_2X_5 + 5,9(X_3 + X_4)X_5 + 10,5X_3X_6],$$

$$\gamma_{\text{FeO}} = 2,128;$$

$$\lg \gamma_{\text{MnO}} = \lg \gamma_{\text{FeO}} - (2180/T) X_5, \quad \gamma_{\text{MnO}} = 1,4481;$$

$$\lg \gamma_{\text{SiO}_2} = 3,13(X_1 + X_2 + X_5)X_5, \quad \gamma_{\text{SiO}_2} = 1,186.$$

Активности

$$a_{\text{FeO}} = \gamma_{\text{FeO}} X_{\text{FeO}} = 2,128 \cdot 0,0227 = 0,0483;$$

$$a_{\text{MnO}} = \gamma_{\text{MnO}} X_{\text{MnO}} = 1,4481 \cdot 0,0154 = 0,0223;$$

$$a_{\text{SiO}_2} = \gamma_{\text{SiO}_2} X_{\text{SiO}_2} = 1,186 \cdot 0,136 = 0,1613.$$

А. Г. Пономаренко предложил рассчитывать активности катионных компонентов шлака по следующей методике [6]:

$$a_i = C_i \psi_i, \quad (8.30)$$

где C_i — полная аналитическая концентрация i -го элемента в шлаке, выраженная в атомных долях; ψ_i — атомный коэффициент активности:

$$\psi_i = \left(\sum_{j=1}^k C_j e^{-\varepsilon_{ij}/(RT)} \right)^{-1}; \quad (8.31)$$

здесь k — полное число компонентов шлака (число сортов атомов); ε_{ij} — энергия обмена, $\varepsilon_{ij} = 1/2 (\kappa_i^{1/2} - \kappa_j^{1/2})^2$; κ_i , κ_j — атомные параметры элементов i и j .

Значения κ приведены в табл. 8.5.

Энергетические параметры элементов

Элемент	κ	Элемент	κ	Элемент	κ	Элемент	κ
O	300	Al	30	S	189	Fe	80
F	369	Si	41	Ca	25	Cu	100
Mg	35	P	49	Mn	60	Zn	58

Пример. Определить активности FeO, MnO и SiO₂ в ваграночном кислом шлаке, содержащем 45 % SiO₂, 10 % Al₂O₃, 10 % FeO, 5 % MnO, 25 % CaO, 5 % MgO при $t = 1500^\circ\text{C}$ ($T = 1773\text{ K}$).

Выразим состав шлака в атомных долях (C_i): $n_{\text{Si}} = n_{\text{SiO}_2} = 45/60 = 0,75$; $n_{\text{Al}} = 2n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 10/102 = 0,098$; $n_{\text{Fe}} = 10/72 = 0,139$; $n_{\text{Mn}} = 5/71 = 0,074$; $n_{\text{Ca}} = 25/56 = 0,446$; $n_{\text{Mg}} = 5/40 = 0,125$; $n_{\text{O}} = 2n_{\text{SiO}_2} + 3n_{\text{Al}_2\text{O}_3} + n_{\text{FeO}} + n_{\text{MnO}} + n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} = 1,579$; $\Sigma n = 2,638$; $C_{\text{Si}} = n_{\text{Si}}/\Sigma n = 0,75/2,638 = 0,2843$; $C_{\text{Al}} = 0,0371$; $C_{\text{Fe}} = 0,0527$; $C_{\text{Mn}} = 0,028$; $C_{\text{Ca}} = 0,169$; $C_{\text{Mg}} = 0,0474$; $C_{\text{O}} = 0,59856$.

Рассчитываем энергии обмена ϵ_{ij} для Fe: $\epsilon_{\text{Fe-Si}} = 1/2 (\chi_{\text{Fe}}^{1/2} - \chi_{\text{Si}}^{1/2})^2 = 1/2 (80^{1/2} - 41^{1/2})^2 = 3,229$ и т. д.; $\epsilon_{\text{Fe-Al}} = 1/2 (\chi_{\text{Fe}}^{1/2} - \chi_{\text{Al}}^{1/2})^2 = 1/2 (80^{1/2} - 30^{1/2})^2 = 60$ и т. д.

Определяем $e^{-\frac{\epsilon_{\text{Fe-Si}}}{RT}} = e^{-\frac{3,229}{1,987 \cdot 10^{-3} \cdot 1773}} = 0,3996$ и т. д.

Далее по формуле (8.31) находим $\psi_i = \left(\sum_{j=1}^k C_j e^{-\frac{\epsilon_{ij}}{RT}} \right)^{-1} = (0,2843 \cdot 0,3996 + 0,0371 \cdot 0,1814 + \dots)^{-1} = 4,3995$ и определяем по формуле (8.30)* $a_{\text{FeO}} = C_{\text{Fe}} \psi_{\text{Fe}} = 0,0527 \cdot 4,3995 = 0,2319$. Аналогично определяем $a_{\text{SiO}_2} = 0,5327$ и $a_{\text{MnO}} = 0,071$.

Выбор того или иного метода определения активностей компонентов в шлаковых расплавах зависит от того, как расчетные данные совпадают с экспериментальными.

8.4. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАЗ

Формирование состава литейного сплава происходит в результате ряда последовательно или параллельно протекающих гетерогенных взаимодействий компонентов различных фаз, участвующих в процессе плавки. Гетерогенное взаимодействие в общем случае состоит из следующих

* Для оксидного расплава $a_0 = 1$.

стадий (рис. 8.11): диффузия исходных компонентов к поверхности раздела; адсорбция на этой поверхности; химическое взаимодействие; десорбция продуктов реакции; диффузия продуктов реакции в одну или обе фазы. Вместо химического взаимодействия может быть переход компонентами поверхности раздела (растворение).

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

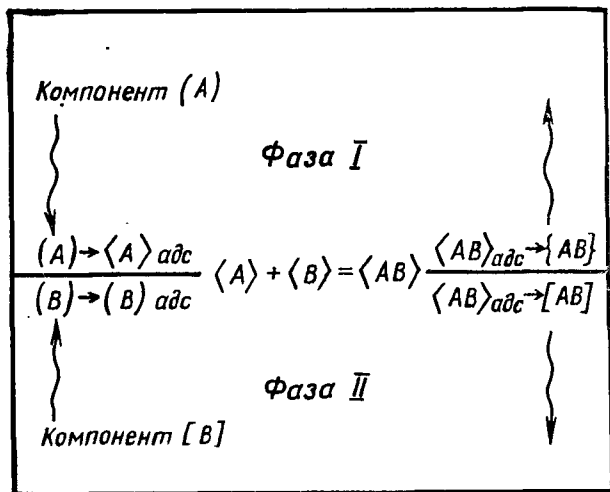


Рис. 8.11. Общая схема механизма взаимодействия двух фаз

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

Адсорбция на поверхности раздела описывается формулой Гиббса

$$\Gamma_i = (-C_i/RT)(d\sigma/dC_i), \quad (8.32)$$

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).

Для того чтобы вычислить количество адсорбированного вещества по уравнению (8.34), необходимо определить концентрационную зависимость поверхностного натяжения и найти $d\sigma/dC_i$. В. А. Григорян рекомендует [6]

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 (8.32) следует, что для компонентов, снижающих поверхностное натяжение, т. е. 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 -го компонента в растворе можно вычислить по формуле

$$N_i^\omega = N_i + \omega\Gamma_i, \quad (8.33)$$

где N_i^ω и N_i — мольные доли i -го компонента в поверхностном слое и в объеме; ω — поверхность, приходящаяся на 1 моль раствора.

Поверхностная концентрация может весьма существенно отличаться от объемной. Так, для раствора Mn в Fe при 10 % Mn $C_{Mn}^\omega = 45\%$ [6].

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 компонентов ее оказывается в растворе. Например, растворение кислорода в шлаковом расплаве, содержащем ионы переменной валентности, основано на этом механизме: $2Fe^{2+} - 2e = 2Fe^{3+}$; $1/2O_2 + 2e = O^{2-}$.

Если растворяемое вещество и растворитель образуют ассоциированные группы частиц, 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 $Si_xO_y^{z-}$, и образуются комплексы $Ca_{x_1}Si_{x_2}O_{y_1}^{z-}$.

Химическое взаимодействие происходит на поверхности раздела и является центральным моментом механизма взаимодействия фаз. Многие гетерогенные реакции являются электрохимическими по своей природе [4, 15, 28]. Механизм окисления металла газом через пленку окисла показан на рис. 8.12. 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.

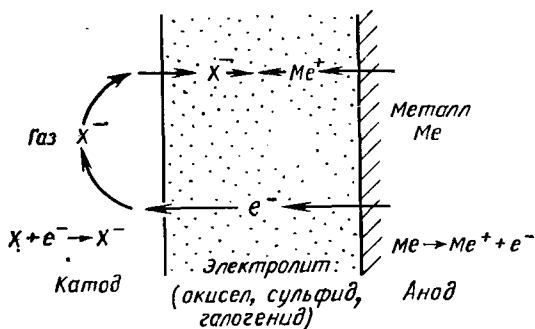
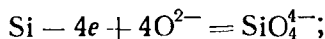
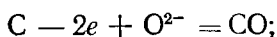


Рис. 8.12. Механизм окисления металла газом

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

$$\varepsilon_{\text{Me}} = \varepsilon_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}}^{z+}}{a_{\text{Me}}}, \quad (8.34)$$

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

Электродные потенциалы связаны со свободной энергией следующим выражением:

$$\Delta G^\circ = -zF(\varepsilon_0^\circ - \varepsilon_{\text{Me}}^\circ), \quad (8.35)$$

где ε_0° — электродный потенциал кислорода. Для практических целей принимают $\varepsilon_0^\circ = 0$ 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 $\text{Me} \rightarrow [\text{Me}]$, т. е. перехода элементов в расплав*.

Пример. Определить электродные потенциалы катодных процессов, протекающих на границе раздела металл-футеровка индукционной печи при $t = 1450^\circ\text{C}$ ($T = 1723\text{ K}$), если поверхностный слой футеровки содержит 65,64 % SiO_2 , 6,72 % Al_2O_3 , 4,9 % Fe_2O_3 , 12,33 % FeO , 1,39 % CaO , 1,24 % MgO , 0,4 % B_2O_3 , 7,02 % MnO , 0,2 % TiO_2 , а чугуна содержит 3,2 % C , 1,8 % Si , 0,6 % Mn , 0,08 % S , 0,15 % P , 0,2 % Cr и 0,3 % Ni .

Определяем активности элементов в металле: a_{Fe} принимаем равной мольной доле $a_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}} = 0,824$; $a_{\text{C}} = 0,6337$ (см. с. 260); $a_{\text{Si}} = 0,0000945$ (см. с. 260). Аналогично получаем $a_{\text{Mn}} = 0,0071$.

Активности ионов в поверхностном слое определяем по теории совершенных ионных растворов: $n_{\text{FeO}} = X_{\text{Fe}}$; $X_{\text{Fe}} = n_{\text{FeO}}/\sum n$; $a_{\text{FeO}} = 0,1053$; $a_{\text{SiO}_2} = 0,6725^{**}$; $a_{\text{MnO}} = 0,0608$.

Для определения ε_0° при $T = 1723\text{ K}$ находим из справочной литературы [13] значения ΔG для реакций:

$$\begin{aligned} \text{Fe} + 1/2\text{O}_2 &= \text{FeO} & \Delta G^\circ &= (-54\,680 + 10,38T) \cdot 4,1868 = \\ & & &= -154\,053 \text{ Дж}/(0,5 \text{ моль } \text{O}_2); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1/2\text{Si} + 1/2\text{O}_2 &= 1/2\text{SiO}_2 & \Delta G^\circ &= (-113\,417 + 23,75T) \cdot 4,1868 = \\ & & &= -303\,526 \text{ Дж}/(0,5 \text{ моль } \text{O}_2); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mn} + 1/2\text{O}_2 &= \text{MnO} & \Delta G^\circ &= (-97\,180 + 21,03T) \cdot 4,1868 = \\ & & &= -255\,165 \text{ Дж}/(0,5 \text{ моль } \text{O}_2). \end{aligned}$$

* В этом случае в формулу (8,34) подставляют $a'_{\text{Me}} = fK_{\text{Me}}$.

** Если на диаграмме состояния наблюдается расслоение, то $a_{\text{SiO}_2} = 1$. При этом $\varepsilon_{\text{Si}} = -0,945$.

Определяем ε° по формуле (8.35):

$$\varepsilon_{\text{Me}}^\circ = \frac{\Delta G}{zF} = \frac{\Delta G}{2 \cdot 96491,4}.$$

Получаем $\varepsilon_{\text{Fe}}^\circ = 0,7983$ В; $\varepsilon_{\text{Mn}}^\circ = -1,322$ В; $\varepsilon_{\text{Si}}^\circ = -1,573$ В. Далее определяем по формуле (8.34)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Fe}} &= \varepsilon_{\text{Fe}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} = -0,7983 + \frac{8,314 \cdot 1723}{2 \cdot 96491,4} \ln \frac{0,1053}{0,824} = \\ &= -0,7983 - 0,1522 = -0,9505 \text{ В.} \end{aligned}$$

Аналогично определяем

$$\varepsilon_{\text{Mn}} = \varepsilon_{\text{Mn}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{Mn}}} = -1,162 \text{ В;}$$

$$\varepsilon_{\text{Si}} = \varepsilon_{\text{Si}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Si}^{2+}}}{a_{\text{Si}}} = -0,916 \text{ В.}$$

Полученные данные свидетельствуют о том, что вначале будет восстанавливаться кремний, затем железо и в последнюю очередь марганец.

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. Это явление повторяется еще 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.

8.5. КИНЕТИКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В кинетике гетерогенных реакций различают скорости трех стадий: переноса реагирующих веществ к поверхности раздела фаз, собственно реакции, отвода продуктов реакции из реакционной зоны.

Суммарная скорость процесса будет равна скорости наиболее медленной из его стадий. Если же скорость одного порядка, то скорость процесса не определяется наименьшей из сравниваемых скоростей.

Если скорость подвода реагирующих веществ или отвода продуктов реакции значительно меньше скорости самой реакции, то считают, что процесс протекает в *диффузионной области*, если же медленной стадией является сама реакция, то процесс считают протекающим в *кинетической области*.

Скорость процессов массопередачи оценивают *поток*ом массы M (кг/с) или *поток*ом количества вещества J (моль/с), а также их удельными значениями, называемыми *плотностью потока массы* m [кг/(с·м²)] и *плотностью количества вещества* j [моль/(с·м²)]. Массу, переданную за время τ через площадь Ω , определяют по формуле $M_\tau = m\Omega\tau$, и соответственно количество вещества $J_\tau = j\Omega\tau$.

Одним из основных законов переноса является закон Фика. Согласно этому закону, *плотность потока пропорциональна градиенту движущей силы массопередачи*

$$dm = -Dd\rho/dx \text{ или } dM_\tau/d\tau = -D\Omega d\rho/dx, \quad (8.36)$$

где ρ — парциальная плотность диффундирующего компонента, кг/м³; D — коэффициент диффузии, м²/с; x — путь диффузии.

Плотность потока количества вещества

$$dj = -DdC/dx \text{ или } dJ_\tau/d\tau = -D\Omega dC/dx, \quad (8.37)$$

где C — концентрация, моль/м³.

Знак минус в уравнениях (8.36), (8.37) указывает, что, согласно закону Фика, перемещение вещества происходит в сторону уменьшения концентрации.

Градиент концентрации наблюдается по толщине диффузионного слоя δ_d , в пределах которого концентрация изменяется от объемной C до поверхностной C^ω .

Если считать распределение линейным, то

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C^\omega - C}{\delta} \text{ и } j = (D/\delta)(C^\omega - C) = \beta(C^\omega - C), \quad (8.38)$$

где δ — эффективная толщина диффузионного слоя; $D/\delta = \beta$ — коэффициент массопередачи диффузией, м/с.

В общем случае, т. е. для всех трех стадий массопередачи, коэффициент массопередачи $k = (1/\beta_1 + 1/\alpha + 1/\beta_2)^{-1}$,

где α — коэффициент межфазной массоотдачи, характеризующий скорость химической реакции или скорость растворения.

Скорость электрохимической реакции J связана с током обмена i выражением $J = i/(zF)$, где z — число электронов, участвующих в электрохимическом акте; F — число Фарадея. Обычно используют экспериментально определяемые токи обмена i_0 или непосредственно плотности массопотоков $j = i/(zF\Omega)$, г-атом/(м²·с) [4].

В движущейся среде вещество переносится не только диффузией, но и конвекцией. При перемещении какого-либо объема смеси плотностью ρ со скоростью v происходит перенос массы: $m_k = \rho v$. Суммарная плотность потока массы за счет молекулярного и конвективного переноса будет определяться уравнением $\dot{m} = m_k + m_d$.

В этом случае используется дифференциальное уравнение конвективной диффузии

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = D \nabla^2 \rho - \left(v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) - \rho \operatorname{div} v. \quad (8.39)$$

При $v = \text{const}$ последний член правой части уравнения (8.39) равен нулю. Тогда

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} = D \nabla^2 \rho. \quad (8.40)$$

Аналогично уравнение (8.40) можно представить в виде

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + v_x \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \frac{\partial C}{\partial y} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \nabla^2 C. \quad (8.41)$$

Из уравнения (8.41) для одномерной задачи получается второе уравнение Фика

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (8.42)$$

которое обычно используют для вычисления коэффициентов диффузии по экспериментальным данным.

Расчет по уравнениям (8.36)—(8.42) возможен не для всех случаев. Скорости металлургических реакций, легко измеряемые в лабораторных условиях, дают информацию,

которую в большинстве случаев нельзя использовать в промышленных условиях [6]. В реальных условиях процессов плавки не представляется возможным использовать и уравнения электрохимической кинетики [4], связывающие скорости реакций с потенциалами, поляризацией и т. д. Исходя из того, что во всех случаях присутствуют неопределимые опытным путем величины (например, δ_d и т. п.) и константы массопередачи (β , i_0 , j) определяются лишь из опыта, введем понятие *видимого коэффициента массопередачи* k^B , представляющего собой плотность массопотока элемента, отнесенную к одному проценту его концентрации K :

$$k^B = dM_\tau / (d\Omega d\tau K). \quad (8.43)$$

Единица измерения k^B — $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \%)$.

Изменение массы dM элемента в куске шихты или капле металла массой M_Σ

$$dM = M_\Sigma dK \cdot 10^{-2}$$

или

$$dK = 10^2 k^B (K/M_\Sigma) d\Omega d\tau. \quad (8.44)$$

Обозначим $k^{B'} = k^B \cdot 10^2$. Тогда $dK = k^{B'} K \cdot (d\Omega/M_\Sigma) d\tau$ или $dK/K = k^{B'} (d\Omega/M_\Sigma) d\tau$. Интегрируя это уравнение по площади Ω , от K^0 до K и от 0 до τ (время массопередачи), а также введя удельную поверхность шихтовых материалов $\omega = \Omega/M_\Sigma$ ($\text{м}^2/\text{кг}$), получим

$$K = K^0 \exp(k^{B'} \omega \tau). \quad (8.45)$$

Видимый коэффициент массопередачи связан с истинными константами массопередачи следующими соотношениями:

$$k^B = \beta (C_0 - C_\omega) M_M / K = j M_M / K,$$

где M_M — масса моля компонента, $\text{кг}/\text{моль}$.

$$k^B = \alpha_x C M_M / K = i M_M / (z F \Omega K).$$

При площади k^B можно построить математическую модель массопередачи для сложных условий реальных процессов плавки.

Пример. Требуется построить математическую модель массопередачи непрерывного процесса плавки с последовательным выполнением операций в соответствующих зонах печи: 1 — нагрева; 2 — плавления; 3 — перегрева; 4 — накопления.

В соответствии с формулой (8.45), концентрация i -го элемента на выходе из первой зоны, т. е. по окончании первой операции:

$$K_i^{(1)} = K_i^{(0)} \exp [k_i^{B'(1)} \omega_{(1)} \tau_{(1)}], \quad (8.46)$$

где $K_i^{(0)}$ — исходная концентрация i -го элемента, %; $k_i^{B'(1)}$ — видимый коэффициент массопередачи в первой зоне, кг/(м²·с) (в первом периоде);

$k_i^{B'(1)} = k_i^{B'} 10^x + k_i^{B'} 11 \text{Red}$; $\omega_{(1)}$ — удельная поверхность шихтовых материалов, м²/кг; $\tau_{(1)}$ — время прохождения первой зоны, с.

Аналогично для зон плавления и перегрева

$$K_i^{(2)} = K_i^{(1)} \exp [k_i^{B'(2)} \omega_{(2)} \tau_{(2)}]; \quad (8.47)$$

$$K_i^{(3)} = K_i^{(2)} \exp [k_i^{B'(3)} \omega_{(3)} \tau_{(3)}]. \quad (8.48)$$

Сложнее обстоит дело с зоной накопления. В общем случае в этой зоне имеется исходная масса металла M_0 и входящий g^{Bx} и уходящий g^{yx} потоки металла, кг/с.

Уравнение баланса i -го элемента

$$dM_i/d\tau = k_i^B K_i \Omega + g^{Bx} (K_i^{(3)}/100) - g^{yx} (K_i/100); \quad (8.49)$$

$$M_i = (K_i/100) M_\Sigma = (K_i/100) [M_0 + (g^{Bx} - g^{yx}) \tau]. \quad (8.50)$$

Подставляя (8.50) в (8.49) и дифференцируя, получаем

$$\begin{aligned} [M_0 + (g^{Bx} - g^{yx}) \tau] \frac{dK_i}{d\tau} + K_i (g^{Bx} - g^{yx}) = \\ = k_i^B K_i \Omega + g^{Bx} K_i^{(3)} - g^{yx} K_i. \end{aligned} \quad (8.51)$$

Приведем подобные члены и разделим переменные

$$\frac{d\tau}{M_0 + (g^{Bx} - g^{yx}) \tau} = \frac{dK_i}{K_i (k_i^{B'} \Omega - g^{Bx}) + g^{Bx} K_i^{(3)}}. \quad (8.52)$$

Интегрируя (8.52), получаем

$$\begin{aligned} (g^{Bx} - g^{yx})^{-1} \ln [M_0 + (g^{Bx} - g^{yx}) \tau] + c_1 = \\ = (k_i^{B'} \Omega - g^{Bx})^{-1} \ln [g^{Bx} K_i^{(3)} + K_i (k_i^{B'} \Omega - g^{Bx})] + c_2, \end{aligned} \quad (8.53)$$

где c_1 и c_2 — постоянные интегрирования.

Преобразуем (8.53)

$$\begin{aligned} C \left[M_0 + (g^{Bx} - g^{yx}) \tau \frac{k_i^{B'} \Omega - g^{Bx}}{g^{Bx} - g^{yx}} \right] = \\ = [g^{Bx} K_i^{(3)} + K_i (k_i^{B'} \Omega - g^{Bx})]. \end{aligned} \quad (8.54)$$

При $\tau = 0$, $K_i = K_i^{(3)}$

$$c = K_i^{(3)} k_i^{B'} \Omega / \left(M_0 \frac{k_i^{B'} \Omega - g^{Bx}}{g^{Bx} - g^{yx}} \right). \quad (8.55)$$

Подставляя в (8.54) значение c по (8.55) и преобразуя (8.54) к виду для определения K_i , получим

$$K_i = \frac{1}{k_i^{B'} \Omega - g^{Bx}} \left\{ \frac{K_i^{(3)} k_i^{B'} \Omega}{M_0 \frac{k_i^{B'} \Omega - g^{Bx}}{g^{Bx} - g^{yx}}} [M_0 + (g^{Bx} - g^{yx}) \tau] \times \right. \\ \left. \times \frac{k_i^{B'} \Omega - g^{Bx}}{g^{Bx} - g^{yx}} - g^{Bx} K_i^{(3)} \right\}. \quad (8.56)$$

По формуле (8.56) можно определить концентрацию i -го элемента при любой длительности накопления τ . Для определения конечной концентрации $K_i = K_i^{(4)}$ и $k_i^{B'} = k_i^{B'(4)}$ принимаем $\tau = \tau_{(4)}$. При $g^{Bx} = g^{yx} = G/3,6$, где G (в т/ч) — производительность печи, получим

$$K_i^{(4)} = \frac{K_i^{(3)}}{k_i^{B'} \Omega - \frac{G}{3,6}} \left[k_i^{B'} \Omega e^{\frac{\tau (k_i^{B'} \Omega - \frac{G}{3,6})}{M_0}} - \frac{G}{3,6} \right]. \quad (8.57)$$

Уравнения (8.46)—(8.48) и (8.57) представляют собой математическую модель массопередачи, например, при плавке чугуна в вагранке или алюминия в шахтно-пламенной печи, т. е. в любом плавильном агрегате, реализующем непрерывный способ плавки с последовательным осуществлением операций (см. рис. 8.2 и 8.3).

8.6. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАЗ ПРИ ПЛАВКЕ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

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

* Растворение газов см. ч. I.

сплавов играет важную роль, так как в большинстве случаев плавка производится в окислительной атмосфере, и практически для всех металлов ΔG° реакции $Me + \frac{1}{2}O_2 = MeO$ (см. рис. 8.7) меньше нуля.

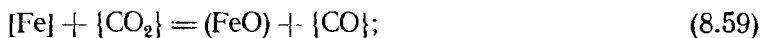
Окисление по реакциям $Me + CO_2 \rightleftharpoons MeO + CO$ и $Me + H_2O \rightleftharpoons MeO + H_2$ протекает менее интенсивно (см. рис. 8.7). Например, никель этими газами не окисляется. Кроме того, изменение ΔG надо рассматривать применительно к конкретным сплавам и с учетом a_{Me} , a_{MeO} , p_{CO_2} , p_{H_2O} .

Пример. Требуется провести термодинамический анализ окисления железа из чугуна, содержащего 3,2 % С, 1,8 % Si и 0,6 % Mn, в различных условиях плавки (табл. 8.6).

Т а б л и ц а 8.6

Плавильная печь	Парциальное давление газов $p_i/p_{общ}$			Состав шлага. %					
	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	—	70	5	8	7	2	8

Реакции окисления



$$\Delta G_{(8.58)} = \Delta G_{(8.58)}^\circ + RT (\ln a_{FeO} - \ln p_{O_2} - \ln a_{Fe}); \quad (8.60)$$

$$\Delta G_{(8.59)} = \Delta G_{(8.59)}^\circ + RT (\ln a_{FeO} + \ln p_{CO} - \ln p_{CO_2} - \ln a_{Fe}). \quad (8.61)$$

Определим $\Delta G_{(8.58)}^\circ$ по данным [13] или по данным рис. 8.7.

Для определения $\Delta G_{(8.59)}^\circ$ целесообразно представить реакцию (8.59) как разность ряда последовательных реакций. Так, реакция образования двуокси углерода, проходящая при окислении угарного газа

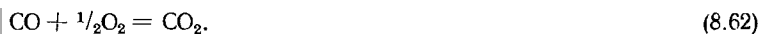


Рис. 8.13. Изменение свободной энергии при окислении железа в чугуна при плавке в различных плавильных агрегатах (КВ — коксовая вагранка; ДП — дуговая печь; ИП — индукционная печь):

— — стандартная свободная энергия; - - - - - свободная энергия с учетом активностей исходных веществ и продуктов реакции

может быть рассмотрена как разность реакций образования углекислого и угарного газов при окислении углерода кислородом:



Следовательно,

$$\Delta G_{(8.62)}^{\circ} = \Delta G_{(8.63)}^{\circ} - \Delta G_{(8.64)}^{\circ}, \quad (8.65)$$

а реакцию (8.59) можно представить как разность реакций окисления железа кислородом (8.58) и образования двуокси углерода при окислении угарного газа (8.62):

$$\Delta G_{(8.59)}^{\circ} = \Delta G_{(8.58)}^{\circ} - \Delta G_{(8.62)}^{\circ} = \Delta G_{(8.58)}^{\circ} - \Delta G_{(8.63)}^{\circ} + \Delta G_{(8.61)}^{\circ}. \quad (8.66)$$

Результаты расчета приведены на рис. 8.13, из которого видно, что наиболее окислительные условия имеют место в индукционной печи при открытой плавке.

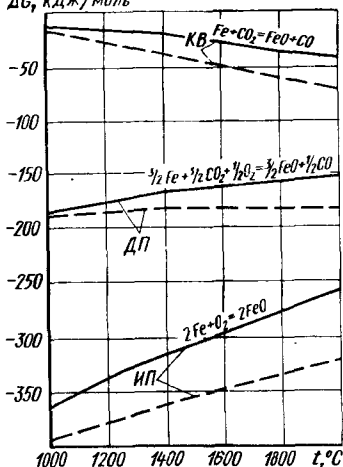
Однако термодинамического анализа не всегда достаточно для полной оценки условий плавки. Например, при переплаве небрикетированной стружки, благодаря ее большой поверхности, даже в менее окислительных условиях плавки в коксовой вагранке она окисляется больше, чем в электропечах, так как здесь уже играют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

Механизм процесса включает следующие стадии: адсорбцию молекул O_2 и их диссоциацию $O_2 \rightarrow 2O$; катодную стадию $O + 2e \rightarrow O^{2-}$; диффузию анионов кислорода в пленке окисла; анодную стадию $Me - 2e \rightarrow Me^{2+}$; диффузию катионов металла в пленке окисла; образование окисла металла



В начальной стадии химическая реакция определяет скорость процесса. Затем, когда образуется пленка, контролирующей стадией может стать диффузия частиц

ΔG , кДж/моль



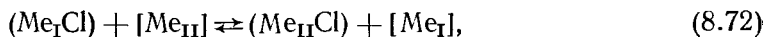
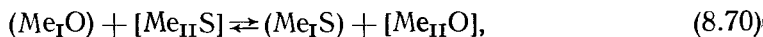
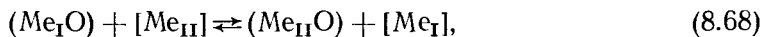
в окисной пленке, т. е. процесс переходит из кинетического режима в диффузионный.

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 Al_2O_3 . 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).

Для процессов плавки литейных сплавов окисление твердых металлических составляющих шихты при их нагреве, а затем и жидкого сплава влияет на угар элементов, являющийся 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 активностей всех компонентов для конкретных литейных сплавов.

Рассмотрим окисление основных компонентов железоуглеродистых сплавов шлаковой фазой. Реакции окисления Si, Mn и C, растворенных в чугуне, закисью железа описываются формулами:



$$\Delta G_{(8.74)} = \Delta G_{(8.74)}^\circ + RT (\ln a_{\text{Fe}} + 1/2 \ln a_{\text{SiO}_2} - \ln a_{\text{FeO}} - 1/2 \ln a_{\text{Si}}); \quad (8.77)$$

$$\Delta G_{(8.75)} = \Delta G_{(8.75)}^\circ + RT (\ln a_{\text{Fe}} + \ln p_{\text{CO}} - \ln a_{\text{FeO}} - \ln a_{\text{C}}); \quad (8.78)$$

$$\Delta G_{(8.76)} = \Delta G_{(8.76)}^\circ + RT (\ln a_{\text{Fe}} + \ln a_{\text{MnO}} - \ln a_{\text{MnO}} - \ln a_{\text{FeO}}). \quad (8.79)$$

Реакции (8.74)—(8.76) представим в виде разности реакций окисления чистым кислородом компонентов, растворенных в чугуне, и железа, т. е. для (8.74)



Изменение стандартной свободной энергии для этой реакции

$$\Delta G_{(8.74)}^\circ = \Delta G_{(8.80)}^\circ - \Delta G_{(8.81)}^\circ. \quad (8.82)$$

Аналогично можно расписать реакции (8.75) и (8.76). При определении ΔG° необходимо учитывать также ΔG° перехода компонентов из одной фазы в другую, если для Si, C и Mn, растворенных в чугуне, активность (a') отличается при стандартном состоянии 1-го раствора, т. е. для (8.74):



Значения $\Delta G_{(8.83)}^\circ$ и $\Delta G_{(8.84)}^\circ$ находим в работах [13, 32]; $\Delta G_{(8.80)}^\circ$ определяем по формуле $\Delta G_{(8.80)}^\circ = \frac{1}{2} \Delta G_{(8.85)}^\circ = \frac{1}{2} (\Delta G_{(8.83)}^\circ - \Delta G_{(8.84)}^\circ)$.

Из рис. 8.14, где дан графический анализ влияния отдельных факторов на равновесие реакции (8.74), видно, что значительное влияние на окисление кремния оказывает активность окислов в шлаке и активность кремния в чугуне. Отрицательные отклонения от закона Рауля для раствора кремния в чугуне, значительно снижающие его активность, как бы защищают кремний от окисления шлаком. При низкой активности FeO окислительная способность шлака уменьшается.

Увеличивает абсолютную величину ΔG снижение активности SiO_2 в шлаке, т. е. угар кремния тем вероятнее, чем меньше активность SiO_2 в шлаке. С увеличением температуры, снижением активности FeO и Si в расплавах и увеличением активности SiO_2 в шлаке значительно уменьшается вероятность угара кремния.

Аналогичное влияние на протекание реакций (8.75) и (8.76) оказывают активности a_C , a_{Mn} и a_{FeO} .

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 (рис. 8.15). 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.

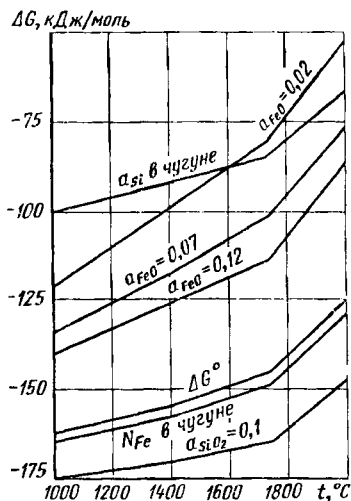
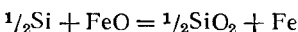


Рис. 8.14. Влияние активности исходных веществ и продуктов реакции на изменение свободной энергии реакции



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:

$$C_1/C_2 = L, \quad (8.86)$$

где L — константа распределения.

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

$$d \ln L/dT = \Delta H/RT^2, \quad (8.87)$$

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.

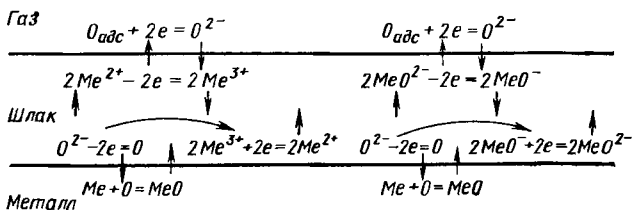
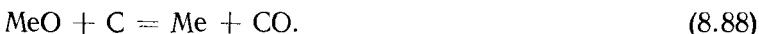


Рис. 8.15. Схема переноса кислорода через шлак

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 ($a_{MeO} = 1$) термодинамический анализ легко произвести непосредственно по диаграмме $\Delta G^{\circ} - T$ (см. рис. 8.7). При температурах правее точки пересечения линий $\Delta G^{\circ} - T$ для реакций $2C + O_2 = 2CO$ и $2Me + O_2 = 2MeO$ металлы восстанавливаются. Если окисел находится в растворе (например, в шлаке), то необходимо учитывать его активность.

Результаты расчетов для восстановления кремния гетерогенным углеродом приведены на рис. 8.16, а при $a_C = 1$ и a_{Si} , рассчитанной для жидкого чугуна с 1,8 % Si. В интервале температур 1400—1500 °С при $a_C = 1$, $a_{SiO_2} = 0,6 \div 0,2$ возможно восстановление кремния. Восстановление тем вероятнее, чем выше a_{SiO_2} .

Аналогичный анализ реакций восстановления железа и марганца углеродом выполнен на рис. 8.16, б, в. Видно, что равновесные температуры для железа находятся в области низких температур.

Из этого анализа следует, что при плавке чугуна и стали происходит восстановление железа из шлака как за счет окисления элементов чугуна по реакциям (8.74)—(8.76), так и за счет углерода, находящегося в виде отдельной фазы.

Для марганца (рис. 8.16, в) пересечение линий $\Delta G^{\circ} - T$ находится в области 1250—1450 °С. Учет активностей Mn и MnO в итоге смещает эту точку влево приблизительно до 1300 °С, что свидетельствует о сравнительной легкости восстановления Mn углеродом.

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

углерод восстанавливает окислы, растворенные в металле; этот процесс называют *раскислением*, его меха-

низ 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, могут относиться к электрохимическим и рассматриваться аналогично реакциям на поверхности металл — шлак;

углерод растворяется в металле; в этом случае необходимо рассматривать два момента: предельную растворимость углерода и условия его растворения.

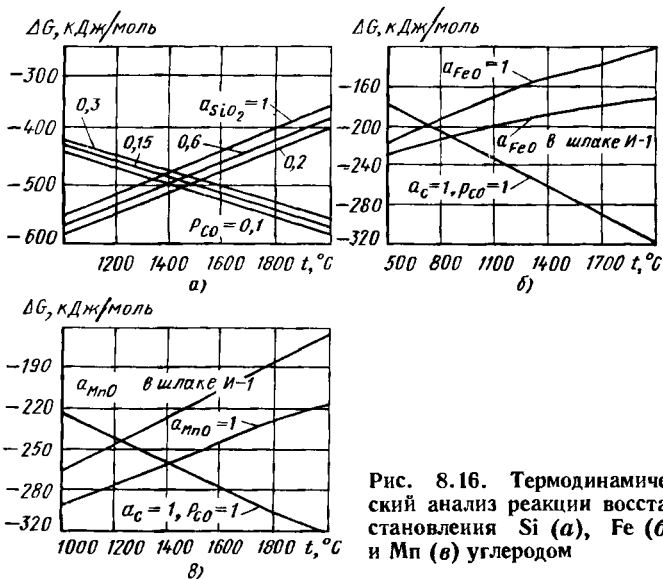


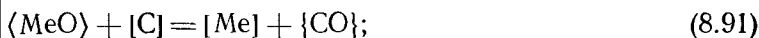
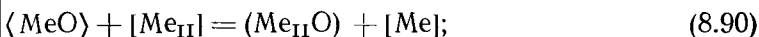
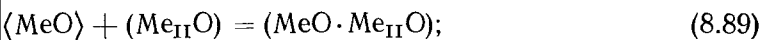
Рис. 8.16. Термодинамический анализ реакции восстановления Si (а), Fe (б) и Mn (в) углеродом

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 химического состава жидкого металла, вида карбюризатора.

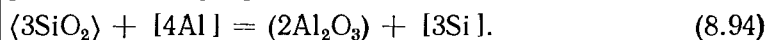
Взаимодействие расплава с футеровкой печи. Шлак и металл могут взаимодействовать с футеровкой печи, обычно выполняемой из окисных огнеупоров (MeO)*. При этом возможны следующие реакции:

* Такими скобками обозначена принадлежность к футеровке.



Реакции (8.89) и (8.93) описывают взаимодействие футеровки с окислами шлака. При этом возможно либо химическое взаимодействие по реакции (8.89), либо растворение окисла в шлаке (8.93). Такое взаимодействие широко распространено в вагранках. Футеровка вагранок «выгорает», так как шлак, стекая по стенкам, разъедает футеровку по реакциям (8.89) и (8.93).

Взаимодействие футеровки с металлами (8.90)—(8.92) также приводит к износу футеровки и переходу в металл различных элементов. Например, алюминий может реагировать с огнеупорами



Компоненты железоуглеродистых сплавов также взаимодействуют с футеровкой. При этом большое значение имеет равновесие *тигельной реакции*



которое в зависимости от температуры характеризуется диаграммой равновесных значений $[\text{Si}]$ и $[\text{C}]$ (рис. 8.17).

Построение этой диаграммы производится исходя из влияния a_{SiO_2} , a_{C} , a_{Si} и p_{CO} на равновесие реакции (8.95). Константа равновесия реакции (8.95)

$$K_p = \frac{a_{\text{Si}} p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}}^2 a_{\text{SiO}_2}}; \quad (8.96)$$

$$\ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{19,155T} + \frac{\Delta S^\circ}{19,155}. \quad (8.97)$$

Каждому значению константы соответствует определенная равновесная температура

$$T_p = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - 19,155 (\ln a_{\text{Si}} + 2 \ln p_{\text{CO}} - 2 \ln a_{\text{C}} - \ln a_{\text{SiO}_2})}. \quad (8.98)$$

Механизм тигельной реакции связан с образованием пузырька CO , т. е. с зарождением новой фазы. Наличие дефектов на поверхности раздела, поверхностные свойства расплава и футеровки играют здесь весьма существенную роль.

Перегрев расплава выше равновесных температур (см. рис. 8.17) и благоприятные условия образования пузырьков СО могут привести к тому, что реакция (8.95) будет протекать весьма интенсивно, что нежелательно. В связи с этим при ведении плавки необходимо соблюдать определенный режим перегрева, соответствующий химическому

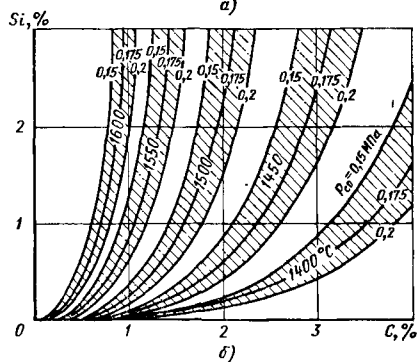
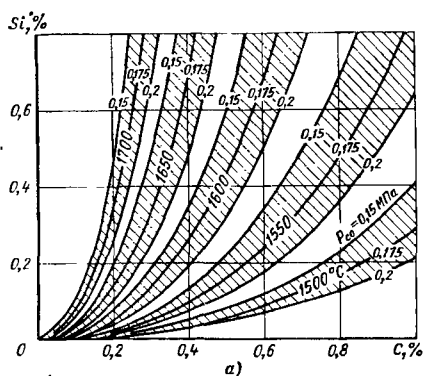


Рис. 8.17. Диаграммы тигельной реакции для стали (а) и чугуна (б)

составу металла, или подбирать состав футеровки так, чтобы по возможности исключить взаимодействие расплава с футеровкой.

Правильный выбор футеровки и режима плавки обеспечивает минимальное развитие реакций (8.89)—(8.93). 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.

8.7. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Классификация процесса обработки литейных сплавов в жидком состоянии и методы ее осуществления. Обработка сплава может производиться в печи либо вне ее (на желобе, в ковше, в специальных устройствах) с целью модифицирования, легирования или рафинирования (рис. 8.18). Она осуществляется путем введения различных

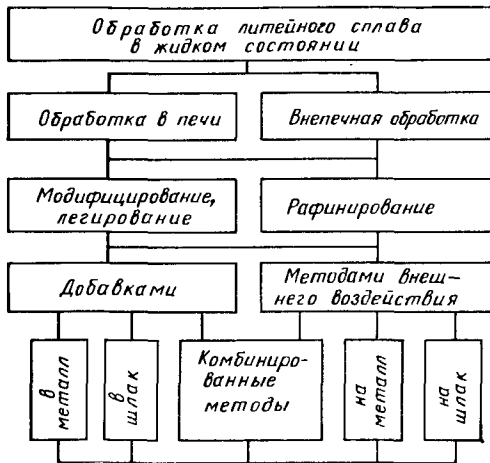


Рис. 8.18. Классификация процессов обработки литейных сплавов в жидком состоянии

добавок или методами внешнего воздействия (перемешивание, вибрация, вакуум и т. п.). Добавки могут вводиться непосредственно в металл или шлак, или комбинированно. Так же обстоит дело и с методами внешнего воздействия (см. рис. 8.18). Внепечная обработка осуществляется введением добавок в жидкий металл непосредственно или с помощью устройств для ввода, а также с использованием специальных устройств внешнего воздействия на жидкий металл (рис. 8.19). Добавки могут быть газообразными (О — кислород, N — азот, НГ — нейтральные газы), твердыми (М — металлы и другие технически чистые вещества, элементы или соединения; С — смеси; Л — лигатуры, т. е. сплавы нескольких металлов, и Ф — флюсы) и жидкими (Ф — флюс, Ш — шлак). Для ввода

добавок используют следующие устройства: дозатор Д; трубу с отверстиями для продувки газами сверху ПГВ; пористое днище или пробку для продувки газами снизу ПГН; устройство для механического ввода модификатора МВР, например, прутка; зарядную камеру ЗК; испаритель И; колокол К, в которые помещают модификатор.

Местом осуществления обработки может быть плавильная печь П; для внепечной обработки это может быть желоб плавильной печи ВЖ, открытый ковш ОК, герметичный ковш ГК, устройство для механического ввода модификатора МВР, например, прутка; зарядную камеру ЗК; испаритель И; колокол К, в которые помещают модификатор.

Вводимые добавки	Газы		Твердые			Жидкие	
	О, N, H ₂	ПГВ	ПГН	МВ	К	ЗК	И
Устройства для ввода							
Место ввода или воздействия							
Специальные устройства							

Рис. 8.19. Элементы синтеза методов обработки литейных сплавов в жидком состоянии

тичный ковш ГК и литейная форма Ф, в литниковой системе которой устроена рабочая камера РК, в которой размещают модификатор (см. рис. 8.19).

Для внешнего воздействия применяют следующие специальные устройства: устройство для фильтрации УФ; автоклав А; вакуумную камеру ВК (по устройству они аналогичны, но при этом в А может быть избыточное давление); вибрационные ВУ, ультразвуковые УЗ и перемешивающие устройства МП; электрические устройства ЭУ.

Методы внепечной обработки можно получить путем объединения элементов, показанных на рис. 8.19. Например, методы модифицирования: Л ∪ ВЖ — модифицирование лигатурой на желобе, Л ∪ Д ∪ ВЖ — то же, но с применением дозатора, М ∪ ЗК ∪ ГК — модифицирование металлом (например, магнием) в герметичном ковше, Л ∪ РК ∪ Ф — модифицирование лигатурой

в форме и т. д. Число возможных сочетаний здесь довольно значительно.

Анализ внепечной обработки. Внепечная обработка производится в специальном устройстве СУ (см. рис. 8.19). На входе имеется жидкий сплав (рабочий вход), СУ и добавки (процессор). Набор операций (рис. 8.20) включает: подготовку СУ, т. е. приведение его в рабочее состояние, подготовку добавок (дробление, сушка, подогрев и т. п.);

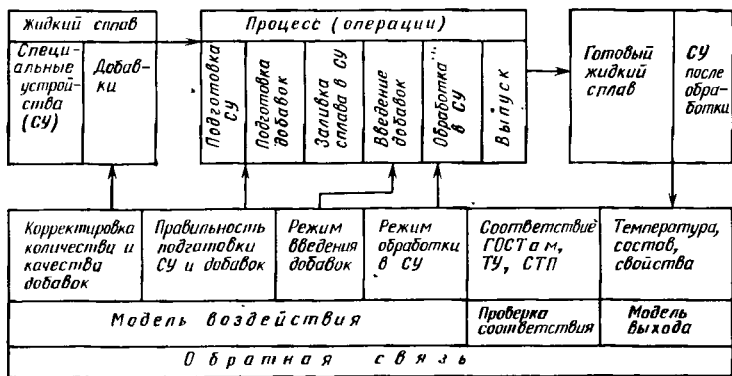


Рис. 8.20. Схема системного анализа внепечной обработки литейных сплавов в жидком состоянии

заливку в СУ жидкого сплава и проведение обработки; выпуск готового сплава. На выходе получают готовый (обработанный) жидкий сплав. Модель выхода и проверка соответствия те же, что и в системе плавки (см. рис. 8.2). Модель воздействия включает следующие элементы: корректировку количества и качества добавок, подготовки процессора, режима введения добавок (сразу все, постепенно, на поверхность, в глубь расплава, на дно СУ или ковша и т. д.) и режима обработки в СУ (скорость фильтрации в УФ, глубина вакуума в ВУ или давление в А, частота в ВУ, УЗ, НП, напряжение и сила тока в ЭУ).

Рафинирование. Очистка металлов от вредных примесей, называемая рафинированием, широко применяется как в первичной металлургии, так и при вторичной плавке металлов и сплавов. Различают пирометаллургический, электролитический и химический методы рафинирования.

В литейном производстве получили распространение

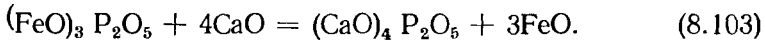
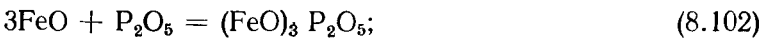
в основном пирометаллургические методы, которые осуществляются при высокой температуре и связаны с переходом вредных примесей из одной фазы в другую, что достигается либо путем окислительно-восстановительных реакций, либо путем адсорбции примесей другой фазой (адсорбционные методы), либо изменением условий их существования в металле, например, применением вакуума (эти методы называют иногда неадсорбционными).

Удаляемые вредные примеси целесообразно разбить на три вида: растворенные в металле, находящиеся в виде неметаллических включений и в виде газов. Примеси, растворенные в металле, удаляют окислительным рафинированием, которое основано на способности некоторых примесей образовывать с кислородом, серой, хлором и фтором более прочные соединения, чем соединения основного металла с теми же элементами. Оно применяется, например, для очистки меди. Так, при продувке жидкой меди воздухом примеси Fe, Ni, Zn, Pb, Sb, As, Sn, имеющие большее сродство к кислороду, чем медь, образуют окислы, которые всплывают на поверхность ванны и удаляются.

Удаление из расплавов железа серы производят при помощи элементов или соединений, обладающих большим сродством к сере, чем железо:



Окислительным рафинированием удаляется фосфор



Рафинирование при помощи окислительно-восстановительных реакций проводят непосредственно в плавильных печах. Например, рафинирование (рис. 8.21, а) в печи 1, в которой находится расплавленный металл 2, осуществляют путем наведения шлака 3 определенного состава ($\text{ПР} = \text{Ш} \cup \text{П}$). Для внепечного рафинирования можно использовать синтетический шлак (рис. 8.21, б), который выплавляют в специальной шлакоплавильной печи, затем сливают в ковш 1 и переливают в него металл из другого ковша 2. Металл, перемешиваясь со шлаком 3, очищается от вредных примесей.

Удаление растворенного в металле кислорода называется раскислением. Оно обязательно производится после окислительного рафинирования. Растворенный кислород при этом связывают в нерастворимые окислы с помощью добавок, называемых раскислителями.

Очистка от примесей, находящихся в металле в виде неметаллических включений и газов, может производиться как введением различных добавок, так и методами

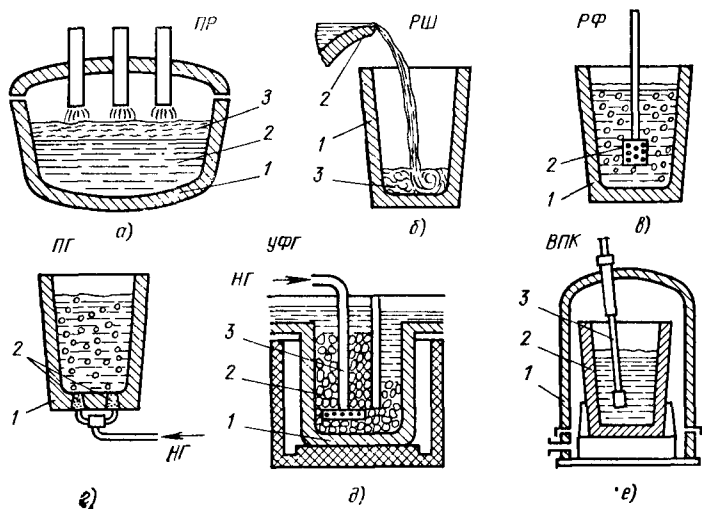


Рис. 8.21. Методы рафинирования литейных сплавов

внешнего воздействия. Широко применяется рафинирование флюсами (РФ). Флюсы или другие добавки, очищающие металл от вредных примесей, могут вводиться либо на поверхность металла, тогда это равносильно шлаковой обработке, либо при помощи колокола 2 под поверхность металла в ковше 1 ($РФ = Ф \cup К \cup ОК$, рис. 8.21, в). Добавки флюса при этом испаряются или реагируют со сплавом с образованием газов, которые захватывают вредные примеси и выносят их на поверхность.

Продувка газами ПГ (рис. 8.21, г) имеет тот же механизм очистки. Газ продувают либо через трубку сверху, либо через пористую пробку 2 в ковше 1. В пузырьках нейтрального газа парциальное давление газов, растворенных в металле, первоначально равно нулю, и поэтому

они переходят в него. Кроме того, пузырьки газа захватывают и механически уносят неметаллические включения.

Очистка от неметаллических включений производится также фильтрацией в специальных устройствах (УФ на рис. 8.19). При этом на фильтрах адсорбируются неметаллические включения. Возможно комбинирование фильтрации с продувкой газами $НГ \cup ПГВ \cup УФ = УФГ$ (рис. 8.21, д). В специальном устройстве 1 располагаются фильтр 2 и труба для продувки газами 3.

Эффективной мерой очистки от растворенных газов является вакуумирование. Создание над металлом вакуума нарушает равновесие, и газы удаляются из металла. На рис. 8.21, е показана вакуумно-продувочная камера (ВПК = $НГ \cup ПГВ \cup ВК \cup ОК$). В камеру 1 помещают ковш 2, вакуумируют металл и дополнительно продувают его газом. Нарушение условий равновесия можно вызвать также ультразвуком УЗ (см. рис. 8.19). При этом в расплаве наблюдается явление кавитации, в образующиеся пустоты устремляется растворенный в расплаве газ, появляются газовые пузыри, которые затем всплывают, очищая расплав.

Электрохимическая природа жидких шлаков, солевых расплавов и ионное состояние примесей в расплавах позволяют применить для рафинирования электрическое поле или различные его сочетания с пирометаллургическими процессами на основе электролиза расплавов и движения ионов в электрическом поле. На этом основаны электрофлюсовый ($ЭФР = \Phi \cup ЭУ$) и электрохимический ($ЭХР = ЭУ \cup Ш$) методы рафинирования (см. рис. 8.19).

Физико-химические основы процессов рафинирования. Термодинамическим условием успешного рафинирования является достаточно высокое отрицательное значение ΔG реакции удаления примеси.

Механизм процесса зависит от способа рафинирования. Например, при вакуумировании со снижением общего давления растворимость газов в расплаве резко падает, и они начинают выделяться из расплава.

Кинетика рафинирования также связана с его механизмом и зависит от того, как производится рафинирование. Различают два принципиально отличающихся процесса (рис. 8.22). На рис. 8.22, а показана схема процесса, который осуществляется в некоторой емкости, содержащей рафинируемый сплав, занимающий объем V и имеющий массу M_0 . Рафинирование осуществляется

через поверхность Ω . Поток примеси определяется по закону Фика

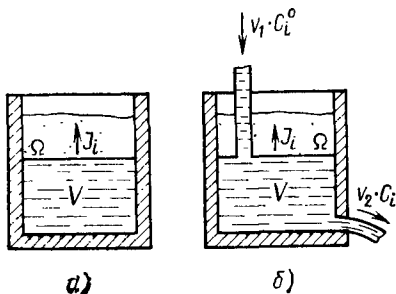
$$dM_{i(\tau)}/d\tau = -k\Omega(K_i - K_i^{\omega}) \quad (8.104)$$

или

$$dJ_{i(\tau)}/d\tau = -\beta\Omega(C_i - C_i^{\omega}), \quad (8.105)$$

где $M_{i(\tau)}$ — масса i -го компонента, удаленная за время τ , кг; k — коэффициент массопередачи кг/(с·м²·%), K_i и K_i^{ω} — концентрация i -й примеси в объеме и на поверхности раздела, % по массе; Ω — площадь поверхности

Рис. 8.22. Схемы кинетического (а) и квазиравновесного (б) рафинирования



раздела, м²; $J_{i(\tau)}$ — количество вещества i -го компонента, удаленное за время τ , моль; β — коэффициент массопередачи, м/с; C_i и C_i^{ω} — концентрация i -го компонента в объеме и на поверхности, моль/м³.

Такой тип процесса рафинирования назвали [19] *кинетическим* и предложили для практических расчетов упростить выражение (8.105):

$$dJ_{i(\tau)}/d\tau = -\beta^{\text{э}}\Omega C_i. \quad (8.106)$$

После интегрирования в пределах $0-\tau_p$ и $C_i^0 - C_i$ при $V = \text{const}$ получим

$$C_i = C_i^0 \exp(\beta^{\text{э}}\Omega\tau_p/V), \quad (8.107)$$

где τ_p — время рафинирования; $\beta^{\text{э}}$ — эффективный коэффициент массопереноса; C_i^0 — начальная концентрация i -го компонента.

Для выражения потока в кг/с на основе (8.50)—(8.53) получим

$$dM_{i(\tau)}/d\tau = -k^{\text{в}}\Omega K_i, \quad (8.108)$$

$$K_i = K_i^0 \exp(k^{\text{в}'}\Omega\tau_p/M_0).$$

Другой тип процесса рафинирования (см. рис. 8.22, б) назван *квазиравновесным*. Он осуществляется непрерывно, т. е. металл непрерывно поступает в рафинировочную емкость-реактор, внося с собой поток примеси $v_1 C_i^0$, и непрерывно уходит из него, унося остаточное содержание примеси C_i со скоростью v_2 . Тогда

$$dJ_{i(\tau)}/d\tau = v_1 C_i^0 - v_2 C_i - \beta \Omega (C_i - C_i^0). \quad (8.109)$$

Этот тип рафинирования наблюдается при всех переплавных процессах. При этом обычно $v_1 = v_2 = v$. Тогда

$$dJ_{i(\tau)}/d\tau = v (C_i^0 - C_i) - \beta^3 \Omega C_i. \quad (8.110)$$

Если принять, что в начале процесса в реакторе не содержался i -й компонент (например, процесс начинается с переплава в пустой емкости), и проинтегрировать уравнение (8.110), то получим

$$C_i^0/C_i = 1 + (\beta^3 \Omega/v). \quad (8.111)$$

Отношение v/Ω называют *удельной производительностью P*, т. е. *производительностью на единицу реакционной поверхности*. Тогда

$$C_i = \frac{C_i^0}{1 + \beta^3/P}. \quad (8.112)$$

Таким образом, *рафинирующая способность квазиравновесного процесса связана с его удельной производительностью*. Следовательно, в зависимости от требуемого остаточного уровня следует выбрать определенное значение Ω и v . При кинетическом способе рафинирования требуемое C_i достигается изменением τ_p и Ω .

Задачей рафинирования является удаление неметаллических включений из расплава, которое включает две стадии: перенос включений из объема к поверхности раздела и переход ими межфазной границы.

Перенос включений к межфазной границе может осуществляться за счет всплывания, конвективных потоков и с газовыми пузырями. Первый и третий путь необратимы, конвективный перенос обратим, т. е. конвективные потоки могут не только выносить, но и вносить в расплав неметаллические включения. Например, при плавке алюминиевых сплавов в индукционных печах в результате интенсивного перемешивания металл может захватывать защитную пленку Al_2O_3 .

Переход границы раздела фаз связан с поверхностными явлениями. Условием самопроизвольного перехода включений из металла в шлак является $\sigma_{\text{м-в}} + \sigma_{\text{м-ш}} > \sigma_{\text{ш-в}}$.

Плохо смачиваемые включения (Al_2O_3 , ZrO_2 и др.) переходят границу раздела беспрепятственно. Включения, хорошо смачиваемые металлом (для стали — это FeO , MnO , SiO_2), могут накапливаться на границе раздела, и конвективные потоки могут унести их вновь в объем расплава. При этом существенное значение имеет скорость конвективных потоков, самая высокая в индукционных печах (3—8 м/с) и наиболее низкая в пламенных печах (0,1—1 м/с).

Образование и удаление из расплавов газовых пузырей связаны с поверхностными явлениями и значением давлений в рассматриваемой системе. Минимальное давление, необходимое для выделения газа внутри расплава в пузырек радиусом r , определяется по формуле

$$p_{\text{min}} = p_{\text{ат}} + \gamma_{\text{м}} h_{\text{м}} + \gamma_{\text{ш}} h_{\text{ш}} + 2\sigma/r, \quad (8.113)$$

где $\gamma_{\text{м}}$ ($\gamma_{\text{ш}}$) = $\rho_{\text{м}}$ ($\rho_{\text{ш}}$) g , Н/м³; $h_{\text{м}}$ и $h_{\text{ш}}$ — высота слоя металла и шлака; $p_{\text{ат}} = 98\,065$ Па — атмосферное давление; σ — поверхностное натяжение, Н/м.

Образованием и удалением пузырьков характеризуется, например, кипение стали по реакции $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ и рафинирование алюминиевых сплавов хлоридами $3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Al} = 2\text{AlCl}_3$, когда всплывающие пузырьки газообразного AlCl_3 выполняют рафинирующую роль.

Эффективность рафинирования зависит от того, насколько правильно учтены термодинамические и кинетические факторы и насколько механизм процесса при выбранном способе рафинирования отвечает поставленной задаче.

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
СОСТАВА ШИХТЫ

При плавке литейных сплавов в машиностроении в состав шихты входят: первичные и вторичные металлы, специально приготовленные лигатуры, флюсы и топливо (если оно твердое).

Составляющие шихты называют шихтовыми материалами или компонентами шихты. Множество шихтовых материалов состоит из трех множеств: $M_{\text{ш}} = \{M_{\text{ш}}^{\text{м}}, M_{\text{ш}}^{\text{т}}, M_{\text{ш}}^{\text{ф}}\}$, где $M_{\text{ш}}^{\text{м}}$ — множество металлических шихтовых материалов; $M_{\text{ш}}^{\text{т}}$ — множество применяемых видов топлива; $M_{\text{ш}}^{\text{ф}}$ — множество флюсов. Множество металлических шихтовых материалов $M_{\text{ш}}^{\text{м}} = \{M_1, M_2, M_3, \dots, M_j\}$, где M_1, M_2 и т. д. — множества составляющих шихты: $M_1 = \{\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_i\} \dots M_j = \{\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_\rho\}$, каждое из которых характеризует определенный компонент шихты; здесь $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_i, \mathcal{E}_\rho$ — символ наличия определенных элементов (1-го, i -го, ρ -го) в компонентах шихты.

Подбор шихтовых материалов осуществляется по принципу наличия в выбираемом множестве требуемых элементов.

Например, $M_{\text{ш}}^{\text{ч}}$ — множество шихтовых материалов для плавки чугуна. Тогда $M_{\text{ш}}^{\text{ч}} \ni M_j = \{\mathcal{E}_i | i \in \text{Fe}\}$ и $M_{\text{ш}}^{\text{ч}} \ni \ni M_j = \{\mathcal{E}_i | i \notin \text{Fe}\} = \emptyset$.

В состав шихты в качестве основных компонентов M_0 вводят элементы, входящие в пересечение множеств, образующих шихту, т. е. $M_0 = M_1 \cap M_2$, $\mathcal{E}_i \in M_1 \leftrightarrow \mathcal{E}_i \in M_2$, например, для чугуна и стали: $M_0^{\text{ч}} = \{\text{Fe}, \text{C}, \text{Si}, \text{Mn}, \text{S}, \text{P}\}$ для латуни $M_0^{\text{л}} = \{\text{Cu}, \text{Zn}\}$ и т. д.

Шихтовые материалы могут иметь одинаковый набор элементов, тогда $M_1 = M_2$ по признаку наличия элементов, но содержание их может быть различным.

Множество элементов, составляющих шихту, $M_{\text{ш}} = \{Э_1, Э_2, \dots, Э_p\}$, является объединением множеств компонентов шихты: $M_{\text{ш}} = \bigcup_{j=1}^h M_j$. Если во время плавки не происходит изменений, в результате которых элементы из шихты в сплав не попадают (например, испарение какого-либо элемента), то состав сплава является также объединением множеств шихтовых материалов:

$$M_c = \bigcup_{j=1}^n M_j = M_{\text{ш}}.$$

9.2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ШИХТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Классификация и общая характеристика. 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 «Вторцветмета», 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, переделные и природнолегированные. Литейные чугуны (ГОСТ 4832—80) выпускают обычные (марки-

ровка Л) и рафинированные магнием (ЛР). Их подразделяют 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 чугуны по ГОСТ 805—80 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 чугуны также подразделяют на группы по содержанию марганца, на классы по содержанию фосфора и на категории по содержанию серы.

Чугуны природнолегированные используют в основном трех видов: хромоникелевый (ТУ 14-15-84—79), титановый и титаномедистый (ТУ 14-15-4—74). Хромоникелевый чугуны 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 чугуны (БТЛ3 — БТЛ7) содержит 0,3—1,2 % Ti, титаномедистый (БТМЛ3 — БТМЛ7) — 1—3 % Cu и 0,3—1,2 % Ti [24]. Присадка их в шихту позволяет выплавлять низколегированные конструкционные чугуны.

Металлы вторичные черные (ГОСТ 2787—75) *. Это чугуны и стальной лом, стружка стальная и чугуны, обрезь и т. п. Классификация вторичных черных металлов представлена на рис. 9.1. Они подразделяются на две категории (А — углеродистые и Б — легированные), на два класса (стальные и чугуны) и на несколько видов. Вид определяется физическим состоянием и показателями качества: кусковые, прессованные, стружка; габаритные, негабаритные и т. д. (см. рис. 9.1). Вторичные металлы вне класса при плавке в литейном производстве не используют.

Легированные лом и отходы разделяют на 67 групп по химическому составу.

Ферросплавы. Эта обширная группа металлических шихтовых материалов включает сплавы Fe с одним или

несколькими легирующими элементами. Основной легирующий элемент обычно приводится в названии (ферросилиций; ферромарганец; феррохром и т. д.).

Ферромарганец (ГОСТ 4755—80) подразделяют на низкоуглеродистый (0,5 % С), среднеуглеродистый (1—2 % С) и высокоуглеродистый (7 % С). Низкоуглеродистый и среднеуглеродистый ферромарганец содержит 85 % Мп (кроме ФМн2,0, в котором 75 % Мп). В низкоуглеродистом ферромарганце среднее содержание углерода показано

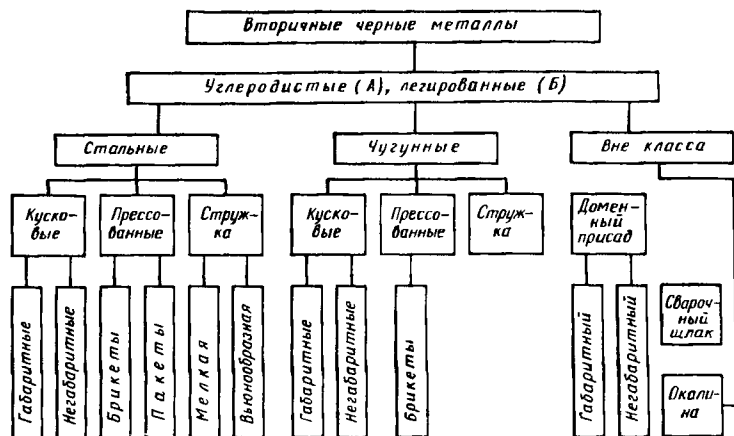


Рис. 9.1. Классификация вторичных черных металлов

в цифровом обозначении марки (например, ФМн1,5 содержит 1,5 % С). Среднее содержание марганца в высокоуглеродистом ферромарганце показано в цифровом обозначении марки (например, ФМн75 содержит 75 % Мп). В маркировке ферромарганца буква А означает пониженное содержание фосфора (например, ФМн78А содержит 0,05 % Р), буква К — пониженное содержание кремния (до 1 % Si), С — повышенное содержание кремния (например, ФМн75АС6 содержит 6 % Si).

Феррохром (ГОСТ 4757—79) 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 находится в пределах 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 %. Буква С в маркировке указывает на повышенное (до 10 %) содержание кремния (например, ФХ800СА содержит 5—10 % Si), а буквы А и Б — на различие в содержании фосфора.

Ферросилиций (ГОСТ 1415—78) выпускают одиннадцати марок. В маркировке цифры показывают среднее содержание кремния в ферросилиции (например, ФС45 содержит 41—47 % Si).

Ферротитан (ГОСТ 4761—80) выпускают двенадцати марок с содержанием титана не менее 20 % (ФТн20А) — 68 % (ФТн68). В маркировке ферротитана буквы А и Б указывают на различие в содержании фосфора.

Ферровольфрам (ГОСТ 17293—82) выпускают шести марок с содержанием вольфрама не менее 65 % (ФВ65) — 80 % (ФВ80а). Буква а в маркировке показывает на присутствие алюминия в ферровольфраме.

Ферробор (ГОСТ 14848—69) выпускают семи марок с содержанием бора не менее 6 % (ФБ6) — 20 % (ФБ20).

Ферросиликохром (ГОСТ 11861—77) выпускают шести марок с содержанием хрома не менее 28 % (ФСХ48) — 55 % (ФСХ13). В маркировке ферросиликохрома цифры показывают среднее содержание кремния (например, ФСХ33 содержит 30—37 % Si).

Ферромolibден (ГОСТ 4759—79) 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 (ГОСТ 11069—74) 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

СИЛ-00. В СИЛ-2 содержится 0,7 % Fe, 0,5 % Mn, 0,2 % Ca, 0,3 % Cu, 0,08 % Zn.

Магний первичный в чушках (ГОСТ 804—72) маркируют в зависимости от химического состава: Мг96 (99,96 % Mg), Мг95 (99,95 % Mg), Мг90 (99,90 % Mg).

Медь (ГОСТ 859—78) 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 вышеуказанным маркируют и все другие первичные цветные металлы. *Цинк* (ГОСТ 3640—79): от ЦВ00 (99,997 % Zn), до Ц3 (97,5 % Zn). *Олово* (ГОСТ 860—75) от ОВЧ-000 (99,999 % Sn) до О4 (96,43 % Sn). *Свинец* (ГОСТ 3778—77) от С0 (99,992 % Pb) до С3С (99,5 % Pb). *Никель* (ГОСТ 849—70): от Н-0 (99,99 % Ni) до Н-4 (97,6 % Ni). *Титан* (ГОСТ 17746—79): от ТГ-90 до ТГ-150 (число означает твердость), ТГ-Тв (буквы Тв означают твердый). *Хром* (ГОСТ 5905—79): от 99А (99 % Cr) до Х97 (97 % Cr).

Сплавы цветные в чушках. *Сплавы алюминиевые литейные в чушках* (ГОСТ 1583—73) выпускают 19 марок. Буквы, следующие за А, обозначают легирующие элементы (К — кремний, М — медь, Н — никель), а цифры — их среднее содержание; например, АК9 содержит 9 % Si; АК21М2,5Н2,5 — 21 % Si, 2,5 % Cu, 2,5 % Ni.

Сплавы магниевые в чушках (ГОСТ 2581—78) 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 (ГОСТ 19424—74) совпадает с маркировкой самих сплавов. Например, ЦАМ 9—1,5Ч (9 % Al, 1,5 % Cu).

Бронзы в чушках оловянные (ГОСТ 614—73) и *безоловянные* (ГОСТ 17328—78) и *латуни литейные в чушках* (ГОСТ 1020—77) 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 (ГОСТ 1639—78). Их классифицируют (рис. 9.2) по наи-

менованиям 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 подразделяют на 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 %) содер-

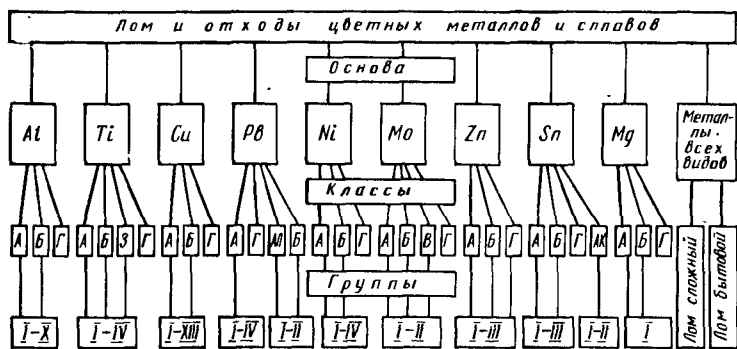


Рис. 9.2. Классификация вторичных цветных металлов

жанием магния и т. д.). 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. 9.1).

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 вли-

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 плот- ность ρ_H , кг/м ³
Чугун чушковый	7000—7300	1150—1250	0,0074—0,013	3000—3500
Лом чугунный	7000—7600	1200—1400	0,005—0,02	1500—2500
Стружка:				
чугунная	7000—7600	1200—1400	0,14—0,16	1800—2200
чугунная брикетированная	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 алюминиевых сплавов	2550—2700	590—665	0,01—0,04	500—1500
Стружка алюминиевых сплавов дробленая и мел- кий 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	11 340	327	0,0050—0,01	4500—5500
Олово чушковое	7 300	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

яние на угар элементов. Большую удельную поверхность имеют стружка и мелкий лом, поэтому при плавке необходимо принимать меры к тому, чтобы избежать чрезмерного их окисления.

9.3. ТОПЛИВО

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

Кокс литейный каменноугольный (ГОСТ 3340—71) в зависимости от содержания серы обозначают КЛ-1, КЛ-2 и КЛ-3 (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Характеристики литейного каменноугольного кокса

Характеристики	КЛ-1	КЛ-2	КЛ-3
Содержание серы, %:			
среднее	0,45	0,80	1,2
предельное	0,60	1,0	1,40
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 % [24].

Мазут, используемый в литейном производстве, подразделяют на малосернистый (с массовой долей серы до 0,5 %), сернистый (до 2 %) и высокосернистый (до 3,5 %). Теплота сгорания в пересчете на сухое топливо 39 800—40 600 кДж/кг.

Природный газ применяют в газовых и коксогозовых вагранках, а также в печах для плавки многих видов литейных сплавов. Природный газ состоит в основном из метана CH_4 и имеет теплотворную способность $Q_n^p = 33\,500 \div 35\,600$ кДж/м³.

9.4. 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), апатитнефелиновую руду $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ (для получения чугуна с повышенным содержанием фосфора), плавиновый 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 , а также CaO и Al_2O_3 .

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

9.5. СОСТАВЛЕНИЕ И РАСЧЕТ ШИХТЫ, МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА ПЛАВКИ

Составление и расчет шихты производится, исходя из требуемого химического состава выплавляемого сплава и имеющихся шихтовых материалов.

В общем случае в шихте содержится n компонентов, каждый из которых имеет определенную концентрацию i -го элемента K_i , т. е. множество концентраций i -го элемента $M_{K_i} = \{K_i(1), \dots, K_i(n)\}$. Число таких множеств равно числу расчетных элементов p . Задачей расчета шихты является определение массовой доли каждого из компонентов шихты, т. е. 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 первым этапом расчета шихты является определение ее среднего химического состава, исходя из требуемого химического состава жидкого сплава. Если угар принимается по опытным данным как среднестатистический, то среднее содержание i -го элемента в шихте определяется из формулы

$$K_{i(ш)} = K_{i(ж)} [100 / (100 \mp Y_i)], \quad (9.1)$$

где $K_{i(ж)}$ — требуемое содержание i -го элемента в жидком сплаве; Y_i — угар (—), пригар (+) i -го 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:

$$\left. \begin{aligned} x_1 K_{1(1)} + x_2 K_{1(2)} + \dots + x_n K_{1(n)} &= K_{1(ш)}; \\ x_1 K_{\rho(1)} + x_2 K_{\rho(2)} + \dots + x_n K_{\rho(n)} &= K_{\rho(ш)}; \\ x_1 + x_2 + \dots + x_n &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (9.2)$$

Практически при расчете шихты применяют метод подбора. При этом массовые доли компонентов обычно выражают в процентах, а решение записывают в виде табл. 9.3.

Систему (9.2) легко решить с помощью ЭВМ, при этом задачу расчета шихты необходимо совместить с задачей ее оптимизации [12, 21], которая выполняется методом линейного программирования. Для этого систему (9.2) обычно дополняют рядом ограничений, а каждое из уравнений системы представляют в виде неравенств

$$\left. \begin{aligned} x_1 K_{1(1)} + x_2 K_{1(2)} + \dots + x_n K_{1(n)} &\leq K_{1(ш)}^B; \\ x_1 K_{1(1)} + x_2 K_{1(2)} + \dots + x_n K_{1(n)} &\geq K_{1(ш)}^H, \end{aligned} \right\} \quad (9.3)$$

где $K_{i(ш)}^B$ и $K_{i(ш)}^H$ — верхний и нижний пределы содержания данного элемента в шихте.

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

$$Z_{\min} = \sum_{j=1}^n x_j C_j, \quad (9.4)$$

где C_j — цена j -го компонента шихты; x — его содержание в шихте.

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

$$K_{i(i)}^{\text{пр}} = K_{i(i)} [(100 - Y_i)/100]. \quad (9.5)$$

Затем значения $K_{i(i)}^{\text{пр}}$ используют в системах (9.2) и (9.3) вместо $K_{i(i)}$.

Функцией плавки является преобразование шихты, каждый из компонентов которой имеет определенный состав, в конкретный литейный сплав. При этом в различных условиях плавки те или иные элементы переходят из одних фаз и компонентов в другие. Разумеется, при любых превращениях, происходящих при плавке, соблюдается закон сохранения массы. Исходя из этого, произ-

Т а б л и ц а 9.3

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	$K_{i(n)}$	$a_i = \frac{K_{i(n)} x_n}{100}$
Итого в шихте	100 %	—	$\sum_1^n a_i = K_{i(\text{шт})}$
Угар (—, пригар (+)), % от первоначального содержания элемента	—	—	$\pm Y_i$
Итого в жидком сплаве	—	—	$K_{i(\text{ж})} = K_{i(\text{шт})} \times \frac{100 \pm Y_i}{100}$

* Сплавы в чушках, возврат, лом и др.

водят расчет материального баланса 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 химический состав. В этом случае целесообразно выполнить *частный баланс по элементу*, который переходит из металла в шлак.

Масса i -го элемента в шихте

$$M_{i(ш)} = K_{i(ш)} M_{ш} / 100,$$

где $M_{ш}$ — общая масса шихты.

Масса этого же элемента в жидком сплаве

$$M_{i(ж)} = K_{i(ж)} M_{ж} / 100.$$

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

С другой стороны, $M_{i(MeO)} = K_{i(MeO)} M_{шл} / 100$, где $K_{i(MeO)}$ — содержание MeO в шлаке, %.

Отсюда масса шлака

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

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

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

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

$$Q_i = C_i t_i M_i,$$

где C_i , t_i , M_i — теплоемкость, температура и масса i -го компонента.

Итогом теплового баланса является таблица или диаграмма, показывающая, сколько 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:

$$M'_m + M_y + M'_g + M_\phi + M'_{фт} = M''_m + M_{шл} + M''_g + M''_{фт},$$

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

$$Q'_m + Q_y + Q'_g + Q_\phi + Q'_{фт} + Q_{ист} = Q''_m + Q_{шл} + Q''_g + Q''_{фт} + Q_{пот} \mp Q_{вз},$$

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

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

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

**10.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ
И ИХ ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА**

Классификация. Плавка чугуна в литейном производстве, или так называемая *вторичная плавка чугуна*, осуществляется в основном в следующих плавильных агрегатах (рис. 10.1): вагранках (рис. 10.1, в), индукционных печах (рис. 10.1, г), дуговых печах (рис. 10.1, е). Соответственно различают *методы: ваграночный, индукционной и дуговой плавки чугуна.*

Применение пламенных печей (ПлС, ПлВ) получило весьма ограниченное распространение. В монопроцессе их применяют лишь для переплава крупногабаритного лома, например, чугуновых прокатных валков, или получения одновременно больших масс металла. Пламенные вращающиеся печи также применяют очень редко.

В дуплекс-процессах пламенная печь раньше широко использовалась для получения ковкого чугуна КЧ. Сейчас эти агрегаты еще работают в некоторых литейных цехах, но в основном применяются электропечи.

В крупносерийном и массовом производстве отливок широкое распространение получили дуплекс- и триплекс-процессы плавки чугуна. На рис. 10.1 показаны дуплекс-процессы для двух типов печей (возможно сочетание одной из плавильных печей с АРУ, рис. 10.1, ж), а также триплекс-процессы, включающие плавку в одной из печей, доводку в другой и заливку в форму при помощи АРУ. В этом случае возможно сочетание дуплексов III—XI с АРУ, т. е. девять триплекс-процессов.

Кроме того, возможно и весьма энергетически экономично [5] применение дуплекс-процесса доменная печь—электропечь. При этом жидкий чугун из доменной печи сливают для доводки в индукционную или дуговую печь.

Несмотря на обилие методов плавки с применением полипроцессов, технология плавки связана с работой плавильных печей семи видов: В, ПлС, ПлВ, ИТП, ДП, ИҚП и АРУ.

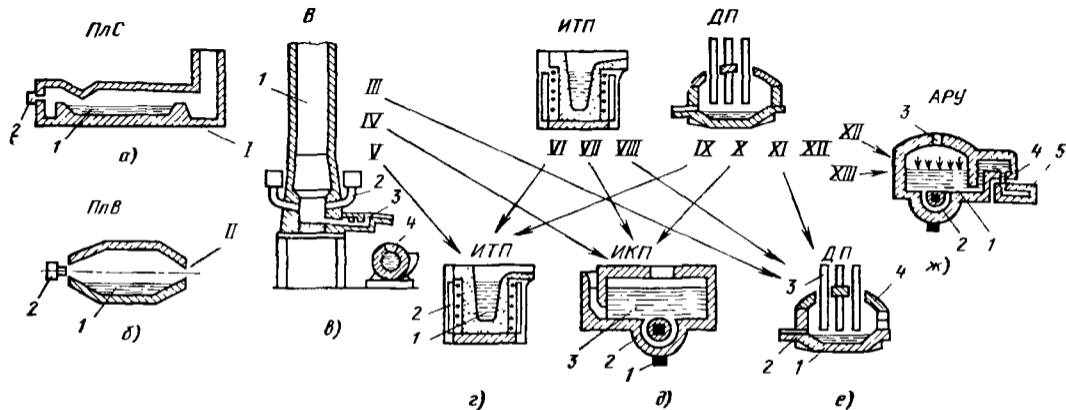


Рис. 10.1. Классификация процессов плавки и технологические схемы основных видов печей для плавки чугуна:

a — пламенная стационарная печь; *б* — пламенная вращающаяся печь; *в* — вагранка; *г* — индукционная тигельная печь; *д* — индукционная канальная печь; *е* — дуговая печь; *ж* — АРУ — автоматическое разливочное устройство; I—XII — дууплекс-процессы соответственно В—ПлС; В—ПлВ; В—ДП; В—ИКП; В—ИТП; ИТП—ИТП; ИТП—ИКП; ИТП—ДП; ДП—ИТП; ДП—ИКП; ДП—ДП; плавильная печь АРУ; XIII — триплекс-процессы: плавильная печь — миксер — АРУ

Технологические схемы плавильных печей. Наиболее распространенным чугуноплавильным агрегатом является вагранка. Она имеет шахту 1 (см. рис. 10.1, в), в нижней части которой расположены фурмы 2 для подачи воздуха, шлакоотделительное устройство 3 и копильник 4. В шахту загружается холостая колоша кокса на высоту от уровня фурм, равную приблизительно диаметру шахты, а также рабочие колоши металлошихты, кокса и флюса. Чугун плавится за счет теплоты, выделяющейся от сгорания кокса, стекает в нижнюю часть шахты, называемую горном, и либо накапливается там, либо непрерывно уходит в копильник, где собирается определенная порция для выпуска на заливку.

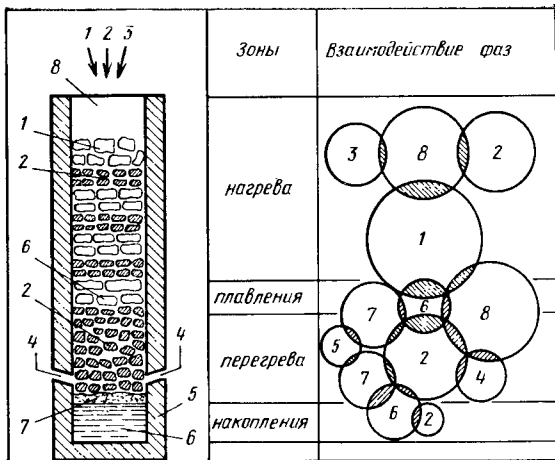
Пламенные печи ПлС и ПлВ (см. рис. 10.1, а, б) работают периодически. В рабочее пространство 1 загружают твердую шихту или заливают жидкий металл из вагранки, включают горелки или форсунки 2 и ведут плавку.

Индукционные печи (ИТП), получающие все более широкое распространение [8, 9, 20, 31], просты по конструкции (см. рис. 10.1, г). Металл находится в тигле 1. Шихту обычно загружают в так называемое «болото», т. е. в жидкий металл от предыдущей плавки ($\sim 1/3$ массы плавки). Индукционные токи наводятся в металле индуктором 2, охватывающим тигель в виде обмотки. Выпуск готового чугуна осуществляется путем наклона печи.

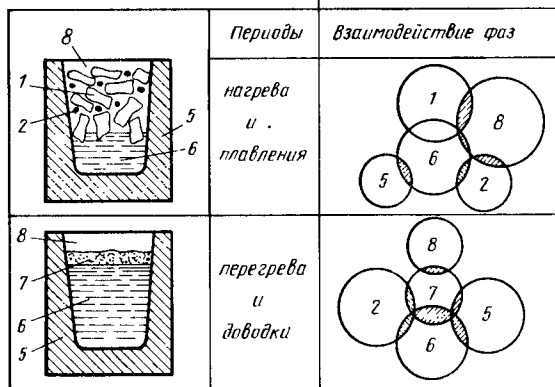
Дуговые печи ДП (см. рис. 10.1, е) загружают шихтой сверху, свод 4 при этом отводится в сторону, шихта, а затем жидкий металл находятся в ванне 2. Расплавление производится при помощи дуговых разрядов, создаваемых электродами 3. Выпуск готового чугуна осуществляется путем наклона печи по желобу 2.

В качестве печи ожидания наиболее целесообразно применять ИКП, так как они имеют более высокий КПД по сравнению с другими электропечами. Генерация теплоты в этих печах производится в канале 1 (см. рис. 10.1, д), заполненном жидким металлом 3 и охватывающем подобно обмотке трансформатора сердечник 1 с первичной обмоткой.

В АРУ (см. рис. 10.1, ж) обычно также используется индукционный каналный источник генерации теплоты (как и в ИКП). Металл 1, находясь в канале 2, постоянно подогревается. Для автоматической разливки используют



а)



б)

Рис. 10.2. Схема взаимодействия фаз по зонам (а) и периодам плавки (б):

1 — твердый металл; 2 — кокс или карбюризатор; 3 — флюсы; 4 — подаваемый газ; 5 — футеровка печи; 6 — жидкий металл; 7 — жидкий шлак; 8 — газовая фаза печи

давление на металл сжатым воздухом через отверстие 3 в своде. При этом уровень в основной емкости понижается, и металл через отверстия 4 выжимается из АРУ и поступает в форму 5.

Общая характеристика процесса плавки чугуна. В вагранках операции, характерные для любого процесса плавки (см. рис. 8.2), реализуются в соответствующих зонах (рис. 10.2). В зоне нагрева горячие газы нагревают

металл, который при этом вступает во взаимодействие с газовой фазой — происходит его окисление; кокс, нагреваясь, теряет летучие вещества и т. д. Операция плавления характеризуется переходом металла из твердого состояния в жидкое и сложным взаимодействием фаз в этой зоне. В зоне перегрева жидкий металл и образующийся жидкий шлак реагирует между собой, с газовой фазой, с коксом, а также с футеровкой печи. В зоне накопления жидкий металл реагирует со шлаком и коксом. В результате всех взаимодействий рабочий вход (шихта) преобразуется в полезный выход — жидкий чугун.

При плавке чугуна в электропечах процесс подразделяют на два основных периода: 1) нагрева и расплавления; 2) перегрева и доводки.

На рис. 10.2, б показана реализация операций плавки в индукционной печи. Вслед за операцией загрузки (см. рис. 8.2) следуют операции нагрева и расплавления, осуществляемые одновременно. Шихту обычно загружают в остаток жидкого металла от предыдущей плавки, поэтому нагрев и расплавление связаны с взаимодействием жидкого металла с твердым. Газовая фаза, присутствующая при этом, окисляет металл. В период перегрева весь металл жидкий и взаимодействует со шлаком и футеровкой печи. В итоге процесса получают жидкий сплав (выход системы). Модель выхода включает температуру чугуна, его химический состав и свойства: литейные, достаточные для получения отливки требуемого качества; механические, требуемые по ГОСТу для данной марки чугуна, и эксплуатационные свойства по ТУ на данную отливку (герметичность при гидроиспытаниях и т. п.). Модель воздействия включает корректировку по химическому составу, перегрев до требуемой температуры, внепечную обработку, модифицирование на выпуске и корректировку состава шихты (см. рис. 8.2). Кроме того, во время плавки требуется соблюдение определенных условий ее ведения: последовательность загрузки, режим подачи энергии и т. п. Например, при плавке в вагранке необходимо следить за правильностью загрузки холостой колоши кокса (определенная высота колоши и крупность кокса), за количеством и температурой дутья и т. п.

Модель воздействия неодинакова для различных плавильных агрегатов. Одни агрегаты (см. рис. 8.2) позволяют широко воздействовать на процесс, другие нет. Например, при плавке в электропечах доводка по хими-

ческому составу и температуре осуществляется значительно эффективнее, чем при плавке в вагранке.

Во время плавки формирование химического состава чугуна происходит в результате взаимодействия фаз, участвующих в процессе плавки. Основные виды взаимодействий между фазами, влияющие на формирование химического состава чугуна, следующие: окисление твердого металла газовой фазой (обозначим IOx), окисление жидкого металла газовой фазой ($IIОx$), окисление металла шлаком ($IIIОx$), восстановление элементов углеродом кокса или карбюризатора ($I Red$), растворение углерода (IR), восстановление одних элементов чугуна другими ($II Red$). Соответственно массопередача может быть охарактеризована коэффициентами k_i^{bIOx} , $k_i^{bIIОx}$ и т. д. В итоге для каждой зоны или периода может быть найден суммарный видимый коэффициент массопередачи, характеризующий изменение химического состава сплава. На его значение оказывают влияние термодинамические условия при плавке (состав атмосферы, шлака, см. гл. 8) и механизм протекающих процессов, связанный с осуществлением конкретных методов плавки различными способами.

10.2. ПЛАВКА ЧУГУНА В ВАГРАНКАХ

Основные типы вагранок. В настоящее время самым распространенным чугуноплавильным агрегатом является вагранка, простота конструкции которой обеспечила ей широкое распространение во всем мире. Однако открытые (рис. 10.3) коксовые вагранки выбрасывают в атмосферу большое количество вредных газов и пыли, а также не удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к температуре и качеству чугуна при производстве сложных отливок. В связи с этим вагранки оснащают устройствами для дожигания и очистки отходящих газов и подогрева воздушного дутья.

Характерной особенностью современной вагранки является доменный профиль шахты, который существенно улучшает газодинамику и теплообмен в вагранке и удобен для наружного поливного охлаждения. Фурмы выполняются выдвинутыми водоохлаждаемыми, быстросменными, по типу фурм доменных печей. Несмотря на широкое применение водяного охлаждения, практически все вагранки имеют огнеупорную футеровку. В большинстве

случаев эта футеровка выполняется из шамотных огнеупорных изделий.

В соответствии с ГОСТ 3272—71 шамотные и полукислые изделия выпускаются трех марок: ШАВ — шамотные изделия с огнеупорностью не ниже 1730 °С; ШБВ — то же, с огнеупорностью не ниже 1670 °С; ПБВ — полукислые изделия с огнеупорностью не ниже 1670 °С. Шамотные изделия ШАВ применяют для футеровки тех зон вагранки, в которых наблюдается наивысшая температура (зона



Рис. 10.3. Основные типы современных вагранок

плавления и горн). Для футеровки остальных зон используют изделия ШБВ и ПБВ. Кроме кислой футеровки, которая выполняется из шамотных и полукислых огнеупоров, вагранки могут иметь основную футеровку. Она используется лишь в тех случаях, когда надо получить из вагранки малосернистый чугун за счет применения основных шлаков. Работают эти вагранки обычно на горячем дутье.

Для футеровки горна вагранок с водяным охлаждением, имеющих длительный цикл работы, применяют углеродистые огнеупоры в виде блоков или набивной углеродистой массы.

Вагранки с водяным охлаждением плавильного пояса с горном из углеродистых материалов работают, как правило, на горячем дутье и имеют высокие технико-экономические показатели.

Накопление металла может осуществляться в нижней части вагранки, называемой горном, или в специальном копильнике (см. рис. 10.1, в). В соответствии с этим различают вагранки с копильником и без него (см. рис. 10.3).

Характеристика металлургических процессов по зонам вагранки. Кокс в вагранке находится в виде толстого слоя холостой колоши и более тонких слоев рабочих колош. Его горение при подаче воздуха в фурмы определяет физико-химические условия процесса плавки [17].

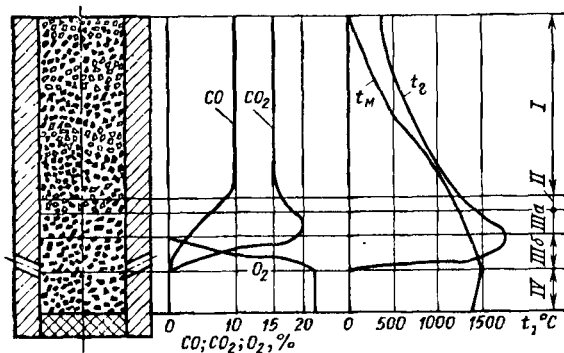


Рис. 10.4. Изменение температуры и состава газов по зонам вагранки (t_G и t_M — температуры газов и металла)

В районе фурм кислород подаваемого в вагранку воздуха реагирует с углеродом кокса



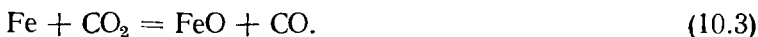
За кислородной зоной холостой колоши следует редуционная зона, в которой происходит восстановление (редукция) двуокиси углерода до окиси



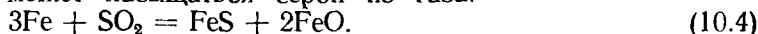
При расходе кокса 10—12 % от металлозавалки и подаче воздуха 100—120 м³/(м²·мин) в результате протекания реакций горения и восстановления суммарный коэффициент расхода воздуха $\alpha \approx 0,8$, и ваграночные газы при выходе из холостой колоши содержат 15 % CO₂, 10 % CO и 75 % N₂.

Вагранку подразделяют на четыре зоны (рис. 10.4).

I. Зона нагрева. Твердые шихтовые материалы реагируют с газовой фазой, атмосфера окислительная. Железо окисляется по реакции



На поверхности металлических кусков шихты возможно окисление и других элементов чугуна. Кроме того, металл может насыщаться серой из газа:



Известняк в этой зоне разлагается по реакции

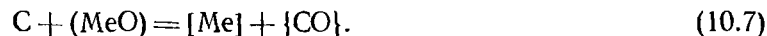


Топливо теряет влагу и летучие вещества.

II. Зона плавления. Металлические компоненты шихты расплавляются. Процессы окисления, насыщения серой и обезуглероживания протекают более интенсивно, чем в зоне I. Происходят вторичные реакции окисления элементов закисью железа FeO, которая, стекая вместе с расплавленным металлом, реагирует с Si, Mn и C по реакциям типа



III. Зона перегрева. Ее подразделяют на две подзоны IIIa — редуционную зону и IIIб — кислородную зону (см. рис. 10.4) холостой колоши. В подзоне IIIa протекает реакция восстановления CO₂ [см. (10.2)]. Жидкий металл стекает по кускам кокса в виде капель и струек, перегревается, начинаются процессы науглероживания, растворения углерода и серы из кокса и восстановления элементов по реакциям



В этой зоне начинается шлакообразование.

В подзоне IIIб кокс горит по реакции (10.1). Происходит интенсивное окисление элементов по реакциям типа $\text{Me} + 1/2\text{O}_2 = \text{MeO}$, и в первую очередь — железа, закись которого окисляет Si, Mn, C по реакции типа (10.6). В этой зоне наблюдается энергичное науглероживание при контакте капель металла с коксом, восстановление элементов по реакциям типа (10.7) и заканчивается образование шлака.

IV. Зона накопления, т. е. горн. Металл и шлак в этой зоне немного охлаждаются. Металл скапливается в горне и, контактируя с коксом, растворяет углерод, а также

серу кокса. Вагранки, в которых накопление металла производится в горне, дают чугун с повышенным содержанием углерода и серы.

В итоге всех физико-химических процессов угорает 15—25 % Si, 25—30 % Mn от первоначального их содержания в шихте. Количество углерода и серы в итоге увеличивается.

Угорает некоторое количество железа. Его окислы, окислы кремния и марганца, зола топлива и оплавленная футеровка образуют ваграночный шлак.

Технология плавки чугуна в вагранке. Технологический цикл работы вагранки включает следующие операции: подготовку вагранки к плавке, розжиг, загрузку и пуск, обслуживание вагранки во время работы, остановку вагранки.

Подготовка вагранки к плавке в основном заключается в ремонте огнеупорной футеровки.

Ремонт может быть капитальным, средним и текущим. При капитальном ремонте заменяется вся огнеупорная футеровка вагранки, при среднем — футеровка в наиболее напряженных местах: зоне плавления, фурменном поясе, переходной летке и других местах, подвергнувшихся значительному разрушению. Текущий ремонт производится после каждой плавки. Его объем определяется длительностью плавки и состоянием футеровки после плавки.

Длительность цикла работы вагранок без водяного охлаждения составляет 8—20 ч. При использовании водяного охлаждения длительность работы вагранки может быть доведена до 1 месяца.

Огнеупорная футеровка производится путем кладки шамотного кирпича на растворе, состоящем из 25—30 % огнеупорной глины, 70—75 % молотого шамота или 25—30 % огнеупорной глины и 70—75 % кварцевого песка. Футеровка вагранок может осуществляться набивкой или торкретированием (напылением). Ремонт футеровки методом торкретирования наиболее прогрессивен, но применяется пока еще редко. Подину вагранки (дно шахты) набивают отработанной смесью, гарью (отбросами из искрогасителя) и некоторым количеством свежих формовочных материалов. После ремонта футеровки, особенно среднего и капитального, необходимо просушить футеровку, в противном случае выделяющиеся пары во время плавки могут повлиять на ход ваграночного процесса

и привести к растрескиванию футеровки и преждевременному выходу ее из строя. Сушку лучше всего производить газовыми горелками.

После сушки на подину вагранки укладывают дрова для розжига кокса холостой колоши. Высота холостой колоши является одним из важнейших технологических факторов, от которого зависят производительность вагранки и температура выплаваемого чугуна; она должна быть 1,2—1,5 м над основным рядом фурм. Во время продувки выдувается коксовая пыль и мелочь, кокс разгорается. Можно загружать шихту.

После розжига холостой колоши включают воздуходувку и подают в вагранку воздух; продувку производят в течение 2—3 мин.

Технология плавки в вагранке содержит еще много чисто эмпирических рекомендаций. Например, рекомендуется [25] контролировать правильность выбора высоты холостой колоши по времени появления первых капель чугуна в зоне фурм. Если дутье подают сразу после полной завалки первого столба, то первые капли должны появляться у фурм через 15—20 мин. Если они появились раньше, то высота холостой колоши недостаточна. Для холостой колоши необходимо отбирать крупный кокс с размером кусков 100—150 мм. Загрузка осуществляется в такой последовательности: топливо—флюсы—металл. После небольшой выдержки для прогрева шихты включают подачу воздуха, и начинается процесс плавки.

Топливная рабочая колоша должна иметь слой кокса толщиной 150—200 мм. Расход топлива на топливную колошу составляет 8—18 % (обычный расход 10—12 %). Например, при толщине слоя кокса 150 мм для вагранки диаметром 700 мм масса топливной колоши составляет 27 кг, а металлической — 270 кг, т. е. приблизительно 1/10 часовой производительности вагранки.

При более интенсивном дутье необходимо давать больше кокса, чтобы не допустить спуска верхнего уровня холостой колоши, так как это может резко снизить температуру чугуна и ухудшить его качество. Избыток топлива в рабочих колошах может вызвать подъем верхнего уровня холостой колоши и замедление плавления.

Рекомендуемые массы металлических и рабочих коксовых колош приведены в табл. 10.1 [25].

На рабочую колошу кокса дают флюс в количестве 2—3 % от массы металлозавалки,

Рекомендуемые массы кокса и металлозавалки в рабочих колошах в зависимости от внутреннего диаметра вагранки

Диаметр вагранки в свету, м	Производительность вагранки, т/ч	Масса металлозавалки, кг	Масса (кг) кокса в рабочей колоше при его расходе, %		
			10	12	14
0,5	2	150	15	18	21
0,7	3—4	300	30	36	42
0,9	4—6	500	50	60	70
1,1	7,5—9	700	70	84	98
1,3	9—12	900	90	108	126
1,5	14—17	1360	135	162	189
1,8	18—22	1800	180	216	252
2,1	25—30	2500	250	300	350

Дальнейший ход плавки зависит от правильного соотношения количества подаваемого воздуха и расхода кокса. Количество воздуха, подаваемого в вагранку, обычно оценивается в кубических метрах в минуту на 1 м^2 площади свободного поперечного сечения вагранки. Норма подачи воздуха в вагранку составляет в среднем $100\text{—}130 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$, а в отдельных случаях $160\text{—}180 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ при выплавке, например, низкоуглеродистого чугуна.

Во время плавки в вагранке необходимо соблюдать правильность взвешивания и загрузки шихты. Нельзя допускать зависания шихты в шахте вагранки или ее опускания более чем на высоту двух колош ниже завалочного окна.

При плавке должны контролироваться следующие параметры: количество подаваемого воздуха, его давление, температура чугуна. Необходимо следить, чтобы не зашлаковывались фурмы, их следует регулярно очищать. В аварийных случаях для разжижения шлака требуется добавить плавиковый шпат.

При окончании плавки в вагранке останавливают воздуходувку, выпускают шлак и жидкий чугун, открывают днище вагранки, при этом подина и холостая колоша вываливаются, кокс тушат водой.

Образование шлака и его влияние на ваграночный процесс. Особенности кислого и основного процессов. Шлак является одной из основных фаз, участвующих в металлургическом процессе, его состав и свойства могут ока-

зывать существенное влияние на ход плавки и свойства получаемого металла.

Источниками образования ваграночного шлака служат угар таких элементов, как Si, Mn, Fe, оплавление футеровки, загрязнение шихты (песок и посторонние примеси), зола топлива, флюсы. Всего шлака может быть 5—10 % от массы металла.

В состав шлака входят CaO, SiO₂, Al₂O₃, MnO, FeO, MgO. Могут входить и окислы других металлов: Cr₂O₃, TiO₂, V₂O₃, P₂O₅, K₂O₅, Na₂O, а также сульфиды (FeS и др.).

Основные составляющие шлака: кремнезем SiO₂, глинозем Al₂O₃, окись кальция CaO. Диаграмма состояния этой системы показана на рис. 8.6. Для кислых ваграночных шлаков показатель кислотности, определенной по формуле (8.1), равен 1,2—1,9.

Состав шлака зависит от типа применяемой футеровки, количества и состава флюсов. *Различают кислый и основной процессы плавки.* При кислом процессе вагранку футеруют шамотом и применяют в качестве флюса известняк в количестве 2—3 %. Во время плавки образуется кислый шлак. В его составе преобладает SiO₂ (40—60 %), а также содержится 10—20 % Al₂O₃ и 10—30 % (CaO + MgO).

При основном процессе футеровку выполняют из основных огнеупоров. В качестве флюса добавляют 7—10 % известняка. Шлак получается следующего состава: 20—30 % SiO₂, 5—10 % Al₂O₃, 40—50 % CaO, 10—15 % MgO.

В соответствии с общими закономерностями физико-химических процессов *элементы, при окислении которых образуются кислые окислы, более интенсивно окисляются при основных шлаках, и наоборот.*

Поэтому при основном процессе кремний будет больше окисляться, чем при кислом процессе, а марганец — наоборот. При основном процессе, как следствие, будет больше содержание углерода в полученном чугуна.

Главное преимущество основного процесса заключается в возможности удаления из металла до 40—50 % S и 30—40 % P.

В основных шлаках имеется свободная окись кальция, которая способствует удалению серы по реакциям (8.99)—(8.100). Десульфурация тем эффективнее, чем выше отношение CaO к SiO₂ в шлаке, выше температура и меньше содержание FeO в шлаке,

Фосфор удаляется по реакциям (8.101)—(8.103) тем интенсивнее, чем выше содержание CaO и FeO в шлаке и чем ниже температура.

Тем не менее плавку чугуна в вагранках, как правило, производят при кислых шлаках, так как этот процесс проще, футеровка дешевле. На протекание ваграночного процесса оказывает влияние не только взаимодействие

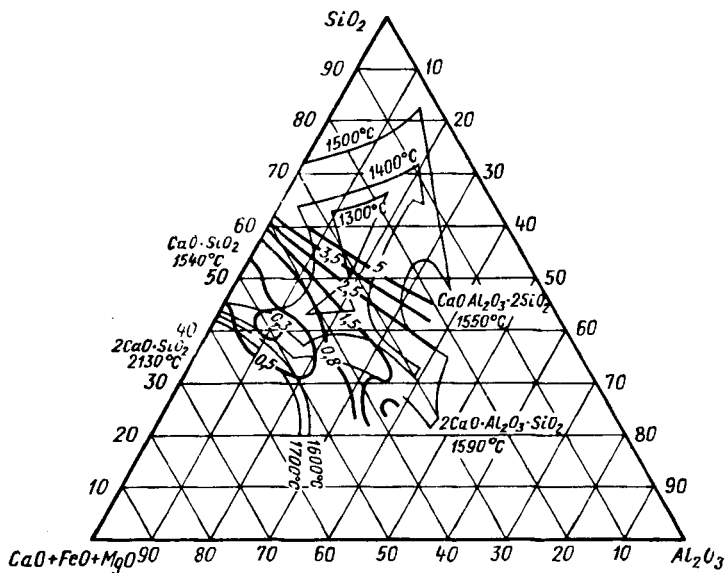


Рис. 10.5. Зависимость вязкости (толстые сплошные линии) и температура плавления (тонкие линии) шлака от его состава

шлака и металла как химических реагентов, но и поведение шлака как жидкой фазы. В зависимости от состава шлак может иметь различную температуру плавления и вязкость. При высокой вязкости даже жидкий шлак может нарушить ход ваграночного процесса, так как могут образовываться настывы, особенно над фурами, где температура несколько ниже; вязкий шлак плохо разделяется с металлом, поскольку в шлаке могут оставаться включения металла — корольки, а это — безвозвратные потери металла.

Опыт показывает, что вязкость шлака должна быть 0,3—0,8 Па·с. На рис. 10.5 приведены данные о вязкости для псевдотройной системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—}\Sigma\text{CaO}$, MgO ,

FeO при 1500 °С. На эту же диаграмму нанесены линии с диаграммы состояния тройной системы SiO₂—Al₂O₃—CaO. Из приведенных данных видно, что область минимальной вязкости не совпадает с областями минимальной температуры плавления. Согласно этой диаграмме, минимальную вязкость имеет шлак, состоящий из 50 % ΣCaO, MgO, FeO, 10 % Al₂O₃ и 40 % SiO₂. Состав шлаков можно регулировать при помощи флюсов.

Пример. Определить количество флюса и оптимальный состав шлака для плавки чугуна в вагранке.

Состав ваграночного шлака можно рассчитать исходя из состава и массы поступающих в него окислов (табл. 10.2).

Целью расчета является определение количества флюса для корректировки состава шлака до требуемого, т. е. приемлемого по температуре плавления и вязкости.

Расчет производится путем определения отношений массы вносимого компонента к массе шлака в процентах. Например, зола кокса содержит 53 % SiO₂ и т. д. (см. табл. 10.2). Тогда в шлак поступит SiO₂ из золы кокса 53 % / Σx_i процентов от общей массы шлака, т. е. 53/4,23 = 12,5 %. Аналогично рассчитываются и другие составляющие шлака, например, количество Al₂O₃, поступающее из золы, 30/4,23 = 7,1 % и т. д. Суммируя по вертикальным столбцам значения (см. табл. 10.2), получаем расчетный состав шлака.

Как следует из рис. 10.5, шлак плавки, т. е. шлак, который образовался бы, если не добавлять флюс, имеет очень высокую вязкость (более 5 Па·с) и температуру плавления 1400 °С. Для того чтобы снизить вязкость шлака, вводят флюс. Расчетный состав шлака с участием 2 % известняка (в шлак при этом вносится 1 %, так как известняк разлагается и около 50 % его массы уходит в виде CO₂) имеет вязкость η = 1 Па·с и t_{пл} = 1300 °С. Состав этого шлака уже близок к оптимальному. Надо ввести не 2 % CaCO₃, а 2,3—2,5 %. *Оптимальным следует считать шлак, имеющий наилучшие сочетания t_{пл} и η.* Этому условию отвечает шлак, содержащий 43 % SiO₂, 42 % ΣCaO, MgO, FeO, MnO и 13 % Al₂O₃ (t_{пл} = 1300 °С, η = 0,6 Па·с).

Интенсификация плавки чугуна в вагранках. Для интенсификации плавки чугуна в вагранках применяют подогрев дутья, введение кислорода и используют электроэнергию.

Применение горячего дутья увеличивает температуру газов, так как

$$t_g = (Q_n^p + Q_b^{\text{физ}}) / (\sum C_{i \text{ пр}} V_{i \text{ пр}}), \quad (10.8)$$

где Q_n^p — теплотворная способность топлива; Q_b^{физ} — физическая теплота, вносимая воздухом; ΣC_{i пр} V_{i пр} — сумма произведений теплоемкостей и объемов всех компонентов продуктов сгорания.

Высокая температура процесса способствует получению чугуна с более высокой температурой, повышению

Расчет состава шлака

Источник шлакообразующих компонентов	Количество компонента, % от металлозавалки x_i	Содержание *, % по массе					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MnO	MgO
Зола кокса (10 % в коксе, 10 % расход кокса)	1,0	$\frac{53}{12,5}$	$\frac{30}{7,1}$	$\frac{6}{1,4}$	$\frac{10}{2,4}$	—	$\frac{1}{0,2}$
Оплавление футеровки	2,0	$\frac{70}{33,1}$	$\frac{30}{14,2}$	—	—	—	—
Угар:							
Si (20 % от 2 % Si)	0,4	$\frac{100}{9,5}$	—	—	—	—	—
Mn (30 % от 1 % Mn)	0,33	—	—	—	—	$\frac{100}{7,8}$	—
Fe (0,5 %)	0,5	—	—	—	$\frac{100}{11,8}$	—	—
Итого состав шлака плавки	4,23	$\frac{—}{55,1}$	$\frac{—}{21,3}$	$\frac{—}{1,4}$	$\frac{—}{14,2}$	$\frac{—}{7,8}$	$\frac{—}{0,2}$
Добавка флюса (известняк 2 %)	1,0	$\frac{1,0}{0,2}$	—	$\frac{97}{18,6}$	—	—	$\frac{2,0}{0,4}$
Итого состав шлака с учетом флюса	5,23	$\frac{—}{44,8}$	$\frac{—}{17,2}$	$\frac{—}{19,6}$	$\frac{—}{11,5}$	$\frac{—}{6,3}$	$\frac{—}{0,6}$

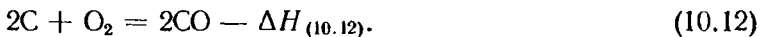
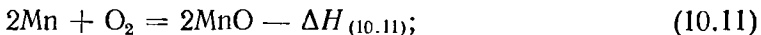
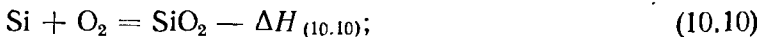
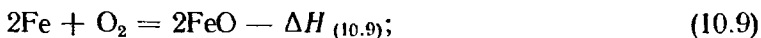
* В числителе — содержание окисла в шлакообразующем компоненте, в знаменателе — его содержание в процентах от массы образующегося шлака.

производительности вагранки и интенсификации физико-химических процессов.

При основном процессе обычно применяют подогрев дутья, что способствует лучшей десульфурации.

Применение кислорода в дутье также увеличивает t_r и интенсифицирует процесс вследствие уменьшения значения $\sum C_i \text{ на } V_i \text{ на}$ в формуле (10.8).

Если кислород вдувают непосредственно в чугуна, например в копильник, то теплота выделяется в результате экзотермических реакций окисления элементов чугуна



Сумма тепловых эффектов реакций (10.9)—(10.12) оказывается весьма значительной, и температура чугуна быстро повышается.

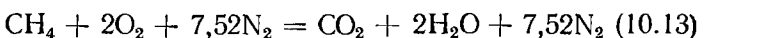
При применении электроэнергии положительный эффект достигается за счет превращения электрической энергии в тепловую, используемую на подогрев чугуна. Для интенсификации процессов может применяться перегрев чугуна электросопротивлением на желобе, электрошлаковым способом в копильнике или при помощи индуктора на желобе.

Особенности плавки чугуна в коксогазовых вагранках. Процесс плавки чугуна в коксогазовых вагранках подчиняется в основном тем же закономерностям, что и процесс плавки в коксовой вагранке. *Особенностью процесса плавки чугуна в коксогазовой вагранке является замена некоторого количества кокса эквивалентным количеством природного газа.*

По условиям горения топлива двух видов вагранку подразделяют на четыре зоны (рис. 10.6, а):

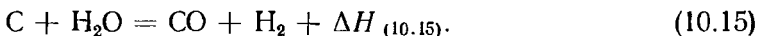
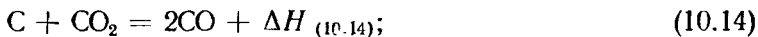
I зона — зона холостой колоши. Все процессы аналогичны процессам, протекающим в коксовой вагранке. Средний состав газа в конце зоны: 15 % CO_2 , 10 % CO , 75 % N_2 .

II зона — туннели горелок, где сгорает газ, состоящий в основном из метана CH_4 :



В итоге образуется 9,5 % CO_2 , 19 % H_2O , 71,5 % N_2 .

III зона. Продукты горения природного газа реагируют с коксом по реакциям



IV зона. Содержит смесь продуктов горения кокса и газа. Состав смеси газов примерно следующий: 7 % CO_2 , 20 % CO , 3 % H_2 и 70 % N_2 . Могут присутствовать пары воды, образующиеся по реакции (10.13).

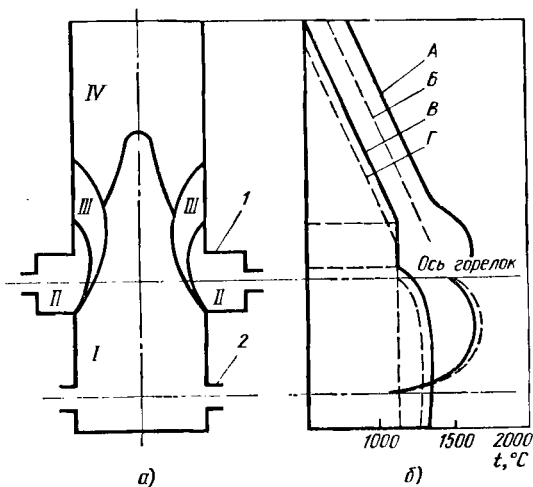


Рис. 10.6. Схемы разделения коксогововой вагранки КВГ на зоны (а) и распределения температур по высоте шахты (б):

А, Б — температура газов в КГВ и КВ; В, Г — температура металла в КГВ и КВ; 1 — туннели горелок; 2 — фурмы

Для распределения температур (см. рис. 10.6) по высоте шахты характерно наличие двух максимумов. Если расход кокса уменьшается, то в этих вагранках получается чугун с несколько меньшим содержанием серы. Физико-химические процессы, проходящие в коксогововой вагранке, идентичны процессам, протекающим в коксовых вагранках. Недостатком коксогововой вагранки является высокое содержание CO в отходящих газах, образующегося по реакциям (10.14)—(10.15).

Плавка чугуна в газовых вагранках. Различают четыре типа газовых вагранок: с уступами в шахте, с перемычкой в шахте, с выносной камерой перегрева и с холостой огнеупорной колошей (рис. 10.7). В вагранках, показан-

ных на рис. 10.7, *а—в*, применяется один и тот же принцип перегрева жидкого чугуна при его падении с высоты 1—1,5 диаметра шахты из зоны плавления в бассейн камеры перегрева.

Физико-химические особенности процесса плавки чугуна в газовых вагранках обусловлены отсутствием кокса как химического реагента. Газовая фаза состоит приблизительно из 10 % CO_2 , 20 % H_2O и 70 % N_2 . Атмосфера

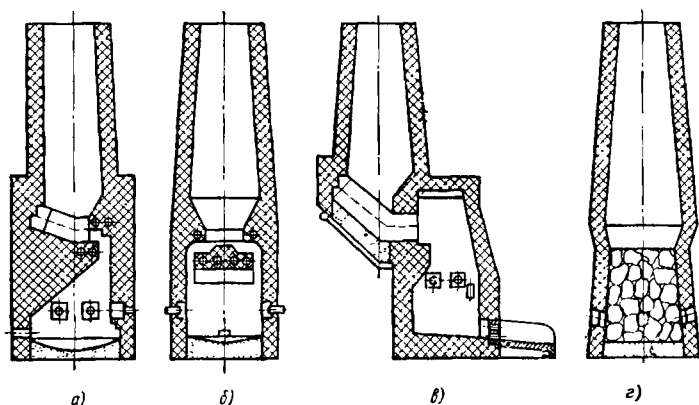


Рис. 10.7. Газовые вагранки с уступами (*а*), перемычкой (*б*) в шахте, с выносной камерой (*в*) и холостой колошей (*г*)

окислительная, поэтому протекают процессы окисления по реакциям



При плавлении и перегреве закись железа FeO окисляет C , Si и Mn по известным реакциям типа (10.6).

В итоге угорает 8—12 % C , 10—15 % Si и 15—20 % Mn . Угар может быть и более высоким, так как отсутствует углерод кокса, который способствует развитию в микрообъемах восстановительных процессов.

В связи с отсутствием кокса насыщения металла серой не происходит, а, наоборот, 30—40 % от первоначального содержания серы угорает. В итоге в чугуне содержится 0,02—0,05 % S .

Плавка чугуна в газовых вагранках имеет следующие преимущества: выброс вредных веществ минимальный,

ниже содержание серы в получаемом чугуна, выше качество и ниже его себестоимость. Недостатками являются более сложная футеровка и повышенный расход огнеупоров.

В газовых вагранках с холодной огнеупорной колошей (рис. 10.7, з) в состав ее вместе с огнеупорными материалами вводится кокс или другой углеродистый материал, что позволяет протекать реакциям типа $MeO + C = Me + CO$. При этом снижаются угары, происходит науглероживание чугуна, улучшаются условия работы холодной колоши, так как куски углеродистого материала разъединяют куски огнеупоров и не позволяют им слипаться и оседать, газовая фаза становится менее окислительной. В газовых вагранках перегрев чугуна осуществляется так же, как в коксовых вагранках: капли металла стекают по кускам огнеупорной холодной колоши и, контактируя с ними, эффективно перегреваются. Металл, попадая на куски углеродистого материала, растворяет углерод; окислы, контактируя с углеродистым материалом, восстанавливаются. В итоге в этих вагранках угар железа значительно ниже.

10.3. ПЛАВКА ЧУГУНА В ДУГОВЫХ ПЕЧАХ

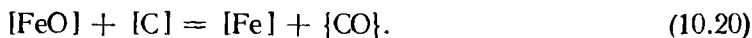
Общая характеристика и физико-химические особенности дуговой плавки чугуна. Для плавки чугуна применяют трехфазные дуговые печи с зависимой дугой (см. рис. 10.1, е), в которых электрическая дуга образуется между электродами и металлом. Дуговые печи могут иметь как кислую, так и основную футеровку. Соответственно и процесс плавки является кислым или основным. Все приведенные выше положения относительно взаимодействия фаз при тех или иных шлаках действительны и для плавки чугуна в дуговых печах, т. е. при кислом процессе кремний угорает меньше, марганец больше, чем при основном; при основном процессе можно удалить серу и фосфор по реакциям (8.99)—(8.103).

После загрузки шихты электроды опускают, и начинается процесс плавки, который характеризуется высоким усвоением теплоты шихтой, со всех сторон окружающей дугу (в период расплавления КПД достигает^т 85 %). В шихте проплавляются так называемые колодцы. Этот период плавки сопровождается сильным шумом, треском,

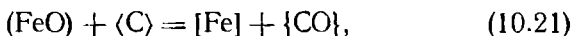
выделением большого количества дыма. Когда весь металл расплавится, дуга горит более спокойно, и передача теплоты происходит лишь у поверхности расплавленного металла: интенсивно в районах дуговых разрядов и менее интенсивно по остальной поверхности. Поэтому КПД при перегреве ниже. Элементы выгорают при высоких температурах и наличии в атмосфере печи кислорода (см. пример на с. 274). Железо окисляется, затем уже закись железа окисляет элементы (С, Si, Mn):



Характерной особенностью дуговой плавки чугуна является недопустимость закипания ванны, т. е. протекания реакции



В связи с этим содержание FeO в шлаке не должно превышать 12 % *, что достигается регулярным раскислением шлака вводимым в него карбюризатором



в связи с чем равновесие распределения $(\text{FeO}) \rightleftharpoons [\text{FeO}]$ сдвигается влево и закипания ванны, т. е. выделение CO по реакции (10.21), не допускается.

Технология плавки чугуна монопроцессом в дуговой печи. В качестве шихты используют в основном чугуны и стальной лом, возврат, а также некоторое количество свежих чушковых чугунов. Расчет шихты производится исходя из химического состава имеющихся шихтовых материалов и угара элементов. Обычно принимают угар углерода 10 %, кремния 10 % и марганца 20 %. Следует учитывать, что при применении в шихте стружки угар элементов значительно возрастет.

Перед каждой плавкой проводят мелкий ремонт футеровки путем заправки подины и откосов, которая заключается в том, что на имеющиеся на подине и откосах углубления сразу по окончании предыдущей плавки наносят смесь, состоящую из 90—92 % кварцевого песка, 5—6 % жидкого стекла и 3—4 % H₂O. При основной футеровке заправку выполняют доломитовой или магнетитовой массой.

* РТМ 2 МТ20-2—82. М.: НИИМАШ, 1982. 144 с.

Загрузка шихты производится при помощи специализированной бадьи, в которую на шихтовом дворе помещают определенную порцию шихты (обычно масса порции составляет около половины емкости печи). Для загрузки шихты в ванну печи свод отводится в сторону, бадью устанавливают соосно с ванной печи и раскрывают днище. В бадью или непосредственно в печь перед загрузкой вводят карбюризатор в количестве 75 % от расчетного (электродный бой, электродная крошка и т. п.).

В загруженной и закрытой сводом печи начинают процесс плавки, т. е. электроды под напряжением вводят до контакта с шихтой. После установления устойчивых дуговых разрядов печь включают на высшую ступень мощности. По мере расплавления шихты нерасплавившиеся куски сталкивают в образовавшиеся колодцы. Для наведения шлака вводят шлакообразующие компоненты — известь и песок. Их массу выбирают таким образом, чтобы к концу плавки металл был покрыт слоем шлака толщиной около 50 мм. Шлак должен иметь невысокую вязкость (легко сливаться с пробной ложки), а после затвердевания иметь плотный излом с зеленоватой поверхностью. Черный цвет и пузырчатый излом шлака в твердом состоянии свидетельствуют о его высокой окисленности. В этом случае шлак надо частично удалить и ввести новые шлакообразующие компоненты.

Для наведения основного шлака в печь с основной футеровкой вводят известь в количестве 0,15 кг на 1 т металла для удаления 0,001 % S (см. РТМ 2 МТ20-2—82).

После полного расплавления берут пробу на химический анализ и на отбел, а печь включают на вторую ступень и перегревают металл до 1400—1450 °С. Затем скачивают, т. е. удаляют, шлак, вводят в печь оставшиеся от общей расчетной массы 25 % карбюризатора, а также опять песок и известь. По результатам первого экспресс-анализа добавляют в печь ферросплавы. Затем металл перегревают до 1440—1480 °С и выпускают его в ковш. Расчет количества добавок ведут в соответствии с табл. 10.3.

Пример. Рассчитать массу добавок в дуговую печь с основной футеровкой при следующих исходных данных: требуемый химический состав чугуна 3,2 % С, 1,8 % Si, 0,6 % Mn, не более 0,05 % S; экспресс-анализ показал 3,05 % С, 1,9 % Si, 0,35 % Mn и 0,08 % S, масса металла в печи 6 т.

Сравнивая требуемый и полученный химический составы, констатируем, что необходимо увеличить содержание углерода на 0,15 %,

Данные для расчета массы добавок, вводимых с целью корректировки химического состава жидкого чугуна (РТМ 2 МТ20-2-82)

Требуемое изменение химического состава	Наименование вводимых компонентов	Масса компонентов (кг) на 1 т металла	
		Кислый процесс	Основной процесс
Увеличение на 0,1 %:			
С	Электродный бой, графитовая стружка или графит гранулированный	1,35	1,25
Si	Ферросилиций ФС45	2,40	2,75
	Ферросилиций ФС75	1,35	1,65
Мп	Ферромарганец (78 % Мп)	1,30	1,25
Уменьшение на 0,1 %:			
	Стальные отходы	30	30
С	Ферросилиций ФС75	0,7	0,8
Si	Стальные отходы	60	60
	Электродный бой или другой карбюризатор	2,1	1,9

марганца на 0,25 % и снизить содержание кремния на 0,1 %, серы на 0,03 %.

Для уменьшения содержания серы необходимо ввести в печь извести 0,15 кг на 0,001 % удаленной серы, т. е. $0,15 \cdot 30 \cdot 6 = 27$ кг, а для уменьшения содержания кремния на 0,1 % (см. табл. 10.3) — стальных отходов $60 \cdot 6 = 360$ кг и карбюризатора $1,9 \cdot 6 = 11,4$ кг. Для увеличения содержания углерода надо ввести карбюризатора $1,25 \cdot 1,5 \cdot 6 = 11,25$ кг и для увеличения содержания марганца добавить ферромарганца $1,25 \cdot 2,5 \cdot 6 = 18,75$ кг.

Таблица 10.4

Длительность периодов плавки чугуна монопроцессом в дуговой печи

Периоды	Длительность периодов	
	мин	% от общей длительности плавки
Заправка печи	10	7,3
Загрузка шихты	10	7,3
Плавнение	80	58,4
Доводка по химическому составу и температуре	30	21,9
Выпуск	7	5,1
Всего	137	100

Длительность периодов плавки для печи ДСП-6 приведена в табл. 10.4.

Преимуществами плавки чугуна в дуговых печах являются возможность форсированного расплавления при большой удельной мощности (до 1000 кВт на 1 т шихты) и высоком КПД, использование практически любых шихтовых материалов и широкие возможности по металлургической обработке расплава шлаками, которые имеют высокую активность благодаря нагреву от дуговых разрядов.

К недостаткам плавки чугуна в дуговых печах относятся высокий уровень шума дуговых разрядов, обильное выделение бурого дыма и низкий КПД при перегреве.

10.4. ПЛАВКА ЧУГУНА В ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧАХ

Индукционные печи и их футеровка. Для плавки чугуна на твердой завалке широко применяют тигельные индукционные печи (см. рис. 10.1, з). Такие печи удобны в эксплуатации, в них легко получать различные чугуны, область их применения за последнее время значительно расширилась. В нашей стране серийно выпускают индукционные тигельные печи для плавки чугуна типа ИЧТ (ИЧТ-1, где 1 — масса садки, т; ИЧТ-2,5, ИЧТ-6, ИЧТ-10 и др.) [22, 27].

Футеровка индукционной плавильной печи является одним из основных и ответственных ее элементов, определяющих длительность работы и экономичность процесса. Для индукционных печей в основном применяют набивные футеровки.

Наибольшее распространение при изготовлении тиглей получила *сухая набивная масса* на основе молотых кварцитов или кварцевых песков с высоким содержанием двуокиси кремния (не менее 97 % SiO_2). Спекание сухой набивной массы достигается обычно за счет добавок борной кислоты в количестве 1,5—2 % от массы огнеупорного материала. Достоинство кислой футеровки — невысокая стоимость и хорошая спекаемость.

Для выполнения качественной футеровки важен не только химический, но и гранулометрический состав огнеупорной массы: обычно берут 40—45 % крупной фракции (2,5—0,63 мм), 10—20 % средней фракции (0,63—0,1 мм) и 40—45 % мелкой фракции (до 0,1 мм)

[20]. В формовочную массу, предназначенную для футеровки верха печи, вводят до 2 % борной кислоты, а в массу, используемую для футеровки нижней части тигля, — до 1,5 %.

Кроме кислой футеровки применяют также нейтральную, выполненную при помощи глиноземистых и силлиманитовых материалов. Например, футеровка индукционных печей может выполняться из сухой набивной высокоглиноземистой массы, состоящей из 35—40 % электроплавленного корунда, 60—65 % дистенсиллиманита и 1—1,5 % борной кислоты. Набивку футеровки производят по имеющему форму тигля печи металлическому шаблону, который расплавляется, когда футеровку подвергают спеканию. Известны два различных процесса спекания футеровки индукционных тигельных печей: с холодной садкой и с жидкой. При *спекании с холодной садкой* в печь загружают массивные металлические диски, температура в печи доводится за 6—8 ч до 800—900 °С. При появлении в тигле жидкого металла, т. е. по мере расплавления дисков, мощность медленно повышается. Как только тигель наполняется жидким металлом, необходимо по возможности быстрее достичь температуры спекания, равной рабочей температуре в печи. Длительность выдержки тигля с металлом при этой температуре 1 ч, после чего печь готова к эксплуатации.

При *спекании футеровки печи с жидкой садкой* рабочую температуру в тигле можно получить при помощи газовых горелок или форсунок, которые вводятся в печь сверху. Длительность прогрева до температуры 800—900 °С 6—8 ч. После прогрева до требуемых температур заливают жидкий металл с температурой ~1350 °С. Металл выдерживают в тигле без пуска трансформатора 20—30 мин. Затем печь включается на малую мощность для достижения рабочей температуры при постоянном увеличении мощности. Интервал температур от 1350 °С до рабочей следует проходить по возможности быстро. Время выдержки при рабочей температуре 1 ч.

Физико-химические особенности плавки в индукционных печах. В отличие от вагранок и дуговых печей плавка в индукционных печах ведется, как правило, с загрузкой шихты в жидкий металл, оставшийся от предыдущей плавки. В связи с этим нагрев и расплавление (см. рис. 10.2) шихты связаны с растворением ее компонентов в жидком металле, которое сопровождается массопере-

Носом между фазами и поглощением теплоты не только на нагрев, но и на растворение (табл. 10.5).

Из приведенных данных видно, что растворение углерода протекает со значительным поглощением теплоты, а растворение кремния — с выделением. Отсюда следует важный вывод, что в индукционных печах энергетически выгоднее использовать низкокремнистые шихтовые материалы, а содержание кремния доводить до требуемого при помощи ферросплавов.

Таблица 10.5

Тепловые эффекты растворения [5]

Растворитель	Растворяемый компонент	Изменение энтальпии ΔH , Дж/(г·атом)
Чугун: 3,3 % С 3 % С	Сталь (0,6 % С) Кокс ФС75	1 360 11 723 —3893

Второй важной особенностью плавки чугуна в индукционной печи является протекание тигельной реакции (см. гл. 8).

Угары элементов и весь процесс плавки в индукционной печи с кислой футеровкой тесно связаны с равновесием тигельной реакции. На рис. 8.17 представлена диаграмма равновесных концентраций углерода и кремния при различных температурах. Если в индукционной печи плавить чугун с низким содержанием кремния и высоким содержанием углерода, то при достижении равновесной для данных концентраций кремния и углерода температуры начнет протекать тигельная реакция, что приведет к повышенному износу тигля печи и быстрому выходу ее из строя. В связи с этим температурный режим плавки в печи с кислой футеровкой необходимо выбирать в зависимости от химического состава перегреваемого жидкого чугуна.

Технология плавки в индукционной печи. Технологический процесс плавки в индукционной печи включает следующие операции: загрузку шихты, нагрев и расплавление ее, перегрев, науглероживание и доведение химического состава чугуна до заданного, а также термовременную обработку (выдержку). Загружаемая шихта частично погружается в расплав, создавая сплошную элек-

тропроводную среду, в которой индуктором наводятся вихревые токи. Загрузка в жидкий металл (остаток от предыдущей плавки, называемый *зумпфом* или «болотом») необходима потому, что при использовании электрического тока промышленной частоты в дискретных элементах шихты наведение вихревых токов малоэффективно. Вихревые токи разогревают металл, и он плавится. Масса зумпфа доходит до 50 % от общей массы металла в печи (емкости печи) и соответственно влияет на длительность периодов плавки. При этом загрузка в «болото» может осуществляться в несколько стадий. Так, при плавке в печи с массой садки 12 т и зумпфе массой 5 т соблюдается [9] такая последовательность и длительность периодов: загрузка 5—6 т шихты (кроме возврата) 15 мин; расплавление 1 ч 5 мин; доводка химического состава 40 мин; загрузка возврата (2 т) 10 мин; расплавление возврата 15 мин; доводка по температуре, скачивание шлака 25 мин. В результате получается, что часовая производительность печи составляет около 1/3 от ее массы садки.

Иногда цикл плавки значительно отличается от приведенного выше. Например, при плавке в индукционных тигельных печах с массой садки 65 т загрузка осуществляется порциями по 7 т в «болото» массой 58 т. Загружаемые 7 т твердого металла, подогретого до 500 °С, быстро расплавляются, и через 10 мин уже производится выдача 7 т жидкого металла с температурой 1550 °С.

Во время нагрева и плавления шихты происходят процессы окисления железа по реакции (10.18). Кислород воздуха окисляет также примеси железа. Окислы железа, кремния, марганца образуют шлак. Закись железа окисляет элементы чугуна по реакциям типа (10.19).

При плавке чугуна в индукционных печах для восстановления железа из FeO целесообразно расходовать карбюризатор и экономить ферросплавы [8]. Плавку необходимо вести при низком содержании кремния и марганца в расплаве и высоком содержании углерода. Для этого карбюризатор необходимо вводить на дно тигля в завалку, а ферросилиций и ферромарганец — в жидкий чугун после его расплавления и перегрева. При загрузке углеродсодержащих присадок ФС75 и ФМн5 в завалку угар С, Si и Mn составляет соответственно 18—25, 30—32 и 52—55 %. Наоборот, при вводе карбюризатора в за-

валку, а ФС75 и ФМп5 после перегрева до 1550 °С и охлаждения в печи до 1440—1460 °С угар углерода увеличивается до 30—35 %, а угар кремния и марганца резко снижается и составляет 5—7 и 18—24 % соответственно. В связи с этим, а также учитывая тепловые эффекты растворения компонентов (см. табл. 10.5), в первую очередь необходимо загружать карбюризатор и стальной лом. После их расплавления и растворения следует производить загрузку чугунного лома и возврата, ферросплавы вводить в последнюю очередь (при доводке) [5].

Шлаки индукционной плавки обладают большой вязкостью, так как содержат 60—70 % SiO_2 (см. рис. 10.5) и имеют низкую температуру, что может привести к значительным потерям металла со шлаком. Их состав связан с режимом плавки, угаром элементов и переходом окислов из поверхностного слоя футеровки в шлак. Кислотность шлаков возрастает от 0,9—1,1 в начале плавки до 6—8 при достижении температуры 1500 °С, содержание окислов железа в шлаке уменьшается с 40 до 10 %, соответственно увеличивается содержание SiO_2 с 40 до 70 %. Содержание остальных компонентов изменяется незначительно (2—3 % CaO , 0,5—2,5 % MnO , 7—14 % Al_2O_3). Увеличение содержания SiO_2 объясняется переходом ее из футеровки в результате образования сложных соединений типа $\text{SiO}_2 \cdot n \text{FeO} \cdot m \text{MnO}$, имеющих низкую температуру плавления, а также повышением ее удельной доли в шлаке вследствие снижения содержания FeO , которая восстанавливается при высокой температуре преимущественно углеродом чугуна.

Науглероживание чугуна и доведение его до определенного химического состава является одной из основных операций индукционной плавки чугуна. Корректировку химического состава следует производить в соответствии с табл. 10.3.

Заключительной операцией индукционной плавки чугуна является *термовременная обработка*, которую проводят с целью гомогенизации расплава и уменьшения вредного влияния наследственности исходных шихтовых материалов. Термовременная обработка представляет собой выдержку при температуре на 50 °С превышающей равновесную температуру тигельной реакции (см. гл. 8). Длительность выдержки от 5 мин для СЧ 18 до 20 мин для СЧ 45.

Интенсификация плавки чугуна в индукционных печах. Основной целью интенсификации процесса плавки в индукционных печах является увеличение производительности и расширение их металлургических возможностей.

Основные пути интенсификации: *увеличение удельной мощности, применение дополнительных источников энергии, подогрев шихты.*

Увеличение удельной мощности, т. е. мощности, приходящейся на единицу массы садки печи, показало свою высокую эффективность в дуговых печах, в которых удельная мощность превысила уже 1000 кВт/т. Это обеспечило эффективное использование дуговых печей при расплавлении шихты. Для индукционных печей увеличение удельной мощности лимитируется перемешиванием расплава, точнее, образованием газометаллических выбросов в результате интенсификации процесса перемешивания. Тем не менее удельную мощность можно повышать до 400 кВт·А/т.

Применение дополнительных источников энергии также позволяет увеличить производительность печи и, что не менее важно, дает возможность иметь активные и более жидкие, т. е. менее вязкие, шлаки. В качестве дополнительных источников энергии применяют газовый и плазменный нагрев. Нагрев холодной шихты пламенем газовых горелок ускоряет процесс плавки. Кроме того, во время простоя можно выключить печь, оставив только газовый подогрев.

Особенно эффективно применение плазмы, так как в этом случае можно развивать более высокую температуру. На индукционно-плазменной печи на базе печи ИЧТ-1, созданной ВНИИЭТО и ЦНИИТмашем, установлен плазмотрон мощностью 300 кВт. В начальный период плавки на плазмотрон подают максимальную мощность. По мере расплавления шихты мощность, вводимую индуктором, увеличивают, и, когда весь металл расплавлен, плазмотрон отключают. Продолжительность плавки уменьшается в 2—2,5 раза [5].

Увеличения производительности печей или снижения расхода электроэнергии можно достигнуть путем подогрева шихты, который осуществляется в специальных печах. При подогреве шихты до 600—750 °С достигается увеличение производительности печей на 25—30 % и уменьшение расхода электроэнергии на 20—35 %.

Физико-химическая характеристика полипроцессов. Все процессы, протекающие в первичных агрегатах (В, ДП, ИТП), идентичны рассмотренным выше для соответствующих методов плавки монопроцессами. Изменение химического состава чугуна во вторичных агрегатах (ДП, ИТП, ИКП) связано с взаимодействием жидкого металла со шлаком и футеровкой печи. Изменение химического состава чугуна в АРУ, как правило, несущественно.

Дуплекс-процессы могут осуществляться с весьма значительным изменением химического состава чугуна и даже с добавкой твердых шихтовых материалов (например, возврата и других отходов при плавке высокопрочного чугуна ВЧ). Такие процессы происходят только в ДП и ИТП. В этом случае процесс плавки следует рассматривать как аналогичный монопроцесс (в ДП или ИТП) с частичной заменой твердой шихты жидкой садкой, которая при индукционной плавке характерна и для монопроцесса (зумпф).

При дуплекс-процессе без введения шихты и других добавок изменение химического состава связано с угаром или пригаром элементов и заливкой или отбором порций металла.

В начальный момент в миксере содержится M_0 (в кг) металла, в котором концентрация i -го элемента равна $K_i^{(0)}$. Через промежуток времени τ_1 (время первой заливки жидкого металла из плавильной печи в миксерную) концентрация i -го элемента изменится на величину угара

$$K_i^{(1)} = K_i^{(0)} e^{k^{B'} \omega_1 \tau_1}. \quad (10.22)$$

Обозначим массу j -й заливки M_{B_j} и массу γ -й выдачи металла из миксера $M_{y\gamma}$. После первой заливки концентрация i -го элемента

$$K_i^{(j=1)} = \frac{K_i^{(1)} M_0 / 100 + K_i^{B_1} M_{B_1} / 100}{M_0 + M_{B_1}} \cdot 100 = \frac{K_i^{(1)} M_0 + K_i^{B_1} M_{B_1}}{M_0 + M_{B_1}}. \quad (10.23)$$

Если первую порцию металла отберут в момент τ_2 от начала отсчета, то к этому времени концентрация изменится в соответствии с выражением

$$K_i^{(2)} = K_i^{(j=1)} e^{k^{B'} \omega_2 (\tau_2 - \tau_1)}; \quad (10.24)$$

$$\begin{aligned} K_i^{(2)} &= \frac{K_i^{(1)} M_0 + K_i^{B_1} M_{B_1}}{M_0 + M_{B_1}} e^{k^{B'} \omega_2 (\tau_2 - \tau_1)} = \\ &= \frac{K_i^0 e^{k^{B'} \omega_1 \tau_1} M_0 + K_i^{B_1} M_{B_1}}{M_0 + M_{B_1}} e^{k^{B'} \omega_2 (\tau_2 - \tau_1)}. \end{aligned} \quad (10.25)$$

Выпуск порции металла изменяет M_0 , но не изменяет концентрацию i -го элемента, поэтому нужно рассмотреть влияние на концентрацию i -го элемента входящих порций M_{B_j} с соответствующими концентрациями $K_i^{(B_j)}$, изменение M_0 и массопередачу в миксере.

В момент времени τ_2 масса металла в миксере уменьшилась на M_{y_1} и стала $M_0 - M_{y_1}$.

Далее, если в момент времени τ_3 осуществить заливку очередной порции, то к моменту заливки концентрация

$$K_i^{(3)} = \left[\frac{K_i^0 e^{k^{B'} \omega_1 \tau_1} M_0 + K_i^{B_1} M_{B_1}}{M_0 + M_{B_1}} e^{k^{B'} \omega_2 (\tau_2 - \tau_1)} \right] e^{k^{B'} \omega_3 (\tau_3 - \tau_2)}. \quad (10.26)$$

После второй заливки концентрация

$$\begin{aligned} K_i^{(j=2)} &= \frac{K_i^{(3)} (M_0 - M_{y_1}) + K_i^{B_2} M_{B_2}}{M_0 - M_{y_1} + M_{B_1} + M_{B_2}} = \\ &= \frac{\left[\frac{K_i^0 e^{k^{B'} \omega_1 \tau_1} M_0 + K_i^{B_1} M_{B_1}}{M_0 + M_{B_1}} e^{k^{B'} \omega_2 (\tau_2 - \tau_1)} \right] \times \\ &\quad \dots \times e^{k^{B'} \omega_3 (\tau_3 - \tau_2)} (M_0 - M_{y_1}) + K_i^{B_2} M_{B_2}}{M_0 - M_{y_1} + M_{B_1} + M_{B_2}}. \end{aligned} \quad (10.27)$$

К моменту второго выпуска в момент времени τ_4

$$K_i^{(4)} = K_i^{(j=2)} e^{k^{B'} \omega_4 (\tau_4 - \tau_3)},$$

где $K_i^{(j=2)}$ соответствует уравнению (10.27) и

$$\omega_4 = \Omega / (M_0 - M_{y_1} + M_{B_1} + M_{B_2}).$$

Поскольку заливка порции металла и их выпуск могут чередоваться хаотично, представить общую модель в виде формулы для i -го элемента после $j = n$ и $\gamma = m$ весьма затруднительно.

Целесообразно, используя ЭВМ, составить алгоритм миксирования.

В программе должны последовательно перебираться все операции до заданного контрольного времени t . После каждой операции на печать выдаются все параметры: масса чугуна, текущее время, концентрации элементов в миксере, вычисленные на ЭВМ с учетом угаров, и изменения концентраций в результате заливки и выпуска определенных порций чугуна.

Угар учитывается заложенными в программу формулами (10.22) для каждого элемента с его $k^{в'}$, а изменение K_i в результате заливки — по (10.23) и выпуска — по (10.27).

Технология плавки дуплекс-процессами. Первым дуплекс-процессом был В—ДП, который еще много десятилетий назад начали применять для выплавки КЧ. Технология плавки этим дуплекс-процессом заключается в том, что в подготовленную дуговую печь за 1—2,5 ч до начала разлива заливают жидкий чугун из вагранки. При использовании отходов (что практикуется при производстве ВЧ) их загружают на подину печи до слива в печь ваграночного чугуна. После заливки чугуна в дуговую печь процесс ведется аналогично монопроцессу в период доводки (см. п. 10.3). В дуговых печах происходит значительное изменение химического состава чугуна, и его необходимо корректировать по результатам экспресс-анализа в соответствии с рекомендациями табл. 10.3. Значительно меньшим изменениям подвержен химический состав чугуна при использовании канальных печей.

Дуплекс-процесс В—ИКП широко распространен в мировой практике. В нашей стране он внедрен на ЗИЛе, ГАЗе и других заводах [8, 9].

Обычно в канальной печи не доводят чугун до заданного состава, а используют ее только для усреднения состава и подогрева жидкого чугуна. Присадки при необходимости вводят в передаточные ковши или на желоб. Для обеспечения усреднения чугуна по составу и температуре в канальной печи необходимо постоянно поддерживать количество чугуна не менее $2/3$ всего ее объема.

Дуплекс-процесс В—ИТП также широко распространен в литейных цехах машиностроительных заводов.

Применение индукционных тигельных печей в качестве вторичного агрегата целесообразно в тех случаях, когда в течение смены необходимо получать несколько марок чугуна, так как в этих печах легче корректировать состав чугуна присадками ферросплавов, карбюризаторов или стальных отходов.

Дуплекс-процесс ИТП—ИКП характерен тем, что чугун может быть получен из шихты на базе мелкого стального лома и отходов в результате использования *технологических преимуществ индукционных тигельных печей по сравнению с вагранками.* На ВАЗе применяют дуплекс-процесс ИТП—ИКП при производстве серого чугуна [26]. Установлены индукционные тигельные печи с массой садки 25 т и канальная печь с массой садки 45 т. В качестве шихты применяют отходы кузнечно-штамповочного производства, возврат и небольшое количество литейного чугуна. Металл из одной печи в другую передается по желобу. Средний химический состав шихты (в %): 2,179 С, 2,078 Si, 0,624 Mn, 0,05 S, 0,058 O, 0,184 Cr, 0,035 Sn, 0,0183 Ni, 0,089 Cu. Плавка идет приблизительно 3 ч. Масса всей садки около 26 т. Через 3 ч 25 мин после загрузки 20 т металла переливают в канальную печь. Состав этого чугуна (в %): 3,35 С, 1,97 Si, 0,61 Mn, 0,045 S, 0,05 P, 0,15 Cr, 0,038 Sn, 0,29 Ni. Шлак плавки содержит 30—42 % Fe_2O_3 , 45—53% SiO_2 , 4,5—5,2 % MnO. В канальной печи химический состав чугуна (в %) изменяется незначительно: С от 3,325 до 3,33, Si от 1,935 до 1,90, Mn от 0,595 до 0,59. Перед заливкой 20 т металла из тигельной печи в канальной печи имеется остаток жидкого металла около 20 т.

Дуплекс-процесс ДП—ИТП также применяют на ВАЗе, где установлены дуговые печи с массой садки 40 т, в которых расплавляется твердая шихта, а в индукционных тигельных печах металл доводят до необходимого состава и выдерживают в процессе заливки форм. Для выплавки СЧ, КЧ, ВЧ используются шихты, содержащие в основном стальные отходы и возврат, а также до 11 % чушкового чугуна (для СЧ) и различных добавок (ФС, ФМн, графит) [26].

Для более полного усвоения графита и компенсации тепловых потерь при переливе в тигельную печь металл перегревается на 50 °С выше температур, при которых он выдается из печи в заливочные ковши. Температура перегрева колеблется в диапазоне 1520—1580 °С.

Корректировка химического состава по кремнию и марганцу производится в дуговой печи, по углероду — вводом графита в металлоприемник переливного желоба при выдаче металла в индукционную печь.

Дуплекс-процесс ИТП—ДП применяют в случае необходимости глубокой десульфурации чугуна. На ГАЗе [9] этот процесс используют при производстве коленчатых валов из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом.

На практике встречаются и другие сочетания плавильных агрегатов применительно к условиям конкретного производства. *Особенно перспективно использование дуплекс-процесса доменная печь — электропечь. В этом случае энергетические затраты минимальны [5].*

10.6. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ПЛАВКИ ЧУГУНА

Для получения чугуна требуемого качества необходимо осуществлять контроль качества исходных шихтовых материалов, флюсов, карбюризаторов, химического состава чугуна и его температуры, отбела, твердости.

Качество исходных шихтовых материалов контролируется в соответствии с ГОСТами на отбор проб и химическим анализом образцов. Их характеристики должны удовлетворять требованиям ГОСТов на соответствующие шихтовые материалы (см. гл. 9). Дозировка составляющих шихты производится массоизмерительными устройствами.

Контроль химического состава готового чугуна осуществляется либо спектральным экспресс-анализом, либо специальными приборами, например, АН-29 для экспресс-анализа углерода; содержание кремния можно определить по значению термо-ЭДС. Наиболее эффективно применение квантометров. Многоканальные вакуумные фотоэлектрические спектральные приборы ДФС-10М, ДФС-31 позволяют за 3 мин определить содержание в чугуне С, Si, Mn, S, P, Cr, Ni и других элементов.

Определение углеродного эквивалента может быть произведено термографическим методом по кривой охлаждения чугуна. Жидкий чугун заливают в специальную пробу, в которой установлена термopара, и фиксируют кривую охлаждения. В зависимости от темпера-

туры ликвидуса и температурного интервала затвердевания

$$C_{\text{ЭК}} = 12,8 - 0,0075t_{\text{Д}}; \quad (10.28)$$

$$C_{\text{ЭК}} = 4,28 - 0,0072 \Delta t_{\text{ИНТ}}. \quad (10.29)$$

Эти формулы не являются универсальными. Они пригодны только для немодифицированных чугунов СЧ 18, СЧ 20, СЧ 25 [24].

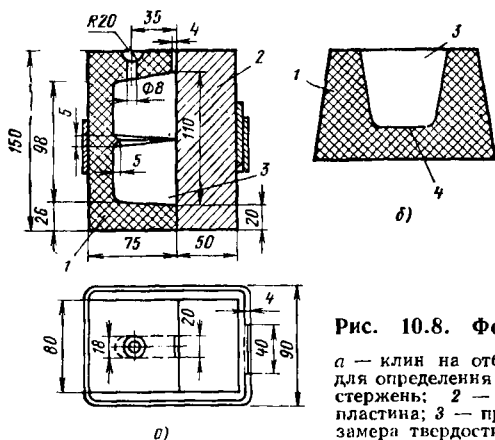


Рис. 10.8. Формы проб:

а — клин на отбел; б — проба для определения твердости; 1 — стержень; 2 — металлическая пластина; 3 — проба; 4 — место замера твердости

Контроль ожидаемых механических свойств при плавке производится по величине отбела и твердости металла пробы. На рис. 10.8 приведены пробы для определения отбела и твердости, а в табл. 10.6 — данные по глубине отбела и твердости для наиболее распространенных марок серого чугуна.

Таблица 10.6

Характеристика серого чугуна некоторых марок по величине отбела и твердости на пробах

Марка чугуна по ГОСТ 1412-79	Глубина отбела, мм		Твердость HB
	до модифицирования	после модифицирования	
СЧ 18	0—4	Не модифицирован	197—212
СЧ 20	5—10	—	217—235
СЧ 25	10—15	2—6	235—248
СЧ 30	15—25	2—8	248—277

Контроль температуры жидкого чугуна производится при помощи оптических пирометров и термопар погружения. Точность измерения температуры оптическим пирометром низкая (± 28 градусов). Кроме того, яркостная температура ниже истинной, т. е. замеряемой термопарой погружения. Тем не менее в цехах практически очень часто пользуются пирометрами. Это позволяет в идентичных условиях работы иметь сравнительные данные по температуре чугуна.

10.7. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО ЧУГУНА С ПЛАСТИНАТЫМ ГРАФИТОМ

Получение высококачественного серого чугуна базируется на *использовании качественных шихтовых материалов, применении электроплавки на заключительной стадии получения жидкого чугуна, контроле процесса на всех этапах с оперативным воздействием на него и внепечной обработке чугуна.*

Качество шихтовых материалов особенно важно при ваграночной плавке: мелкая и тем более окисленная шихта не может быть основой качественного чугуна, в то же время чрезмерно крупные куски чугуна или стального лома также недопустимы, так как они не расплавляются в зоне плавления, доходят до фурм и нарушают ход ваграночного процесса.

Применение электроплавки — основа получения высококачественного чугуна, так как в этом случае значительно расширяются возможности достижения требуемой температуры чугуна, доводки его по химическому составу, включая введение различных добавок, улучшающих и стабилизирующих его свойства.

На заключительной стадии получения готового жидкого сплава наиболее важной является внепечная обработка жидкого чугуна, т. е. обработка чугуна дополнительно вводимыми веществами (модификаторами и другими добавками), или обработка методами внешнего воздействия (см. рис. 8.19).

Обработка чугуна модификаторами и другими добавками получила широкое распространение в литейном производстве благодаря своей простоте и высокой эффективности. В настоящее время разработано много различ-

ных модификаторов. Наибольшее распространение как модификатор в производстве отливок из серого чугуна получил ферросилиций, введение которого позволяет получить чугун с мелкозернистой структурой, уменьшает отбел и улучшает механические свойства чугуна. Наиболее эффективно отбел снимается смесями алюминия и ферросилиция, алюминия и графита. Модификаторы, содержащие РЗМ, также эффективно снижают отбел, но до определенного предела их расхода, при введении более 0,2 % отбел начинает увеличиваться. Введение некоторых элементов даже в весьма малых количествах оказывает значительное влияние на формирование структуры и свойства чугуна. Все модификаторы увеличивают $\sigma_{\text{в}}$, за исключением графита. Особенно эффективно применение силикобария.

Обычно модификаторы вводят на желоб, в струю металла или в ковш. Расход модификатора зависит от его состава, состава чугуна, природы шихтовых материалов, условий плавки, технологии ввода, конструкции отливки и марки чугуна и колеблется, например, при использовании ФС75 в пределах от 0,1 до 1,5 % от массы металла. Обычно считают, что 0,1 % ФС75 снижает отбел на 1 мм, и, исходя из требуемого снижения отбела, определяют количество вводимого модификатора. После ввода модификатора металл целесообразно перемешать механически, вибрационно, барботацией и другими методами. Перегрев чугуна при модифицировании должен быть тем больше, чем выше марка чугуна; обычно он находится в пределах 1370—1430 °С. Во избежание демодифицирования продолжительность выдержки чугуна не должна быть больше живучести модификатора. Например, для ФС75 выдержка не должна превышать следующих значений [24].

Масса металла в ковше, т	До 0,5	0,5—2	2—10	10—25	25
Допустимая выдержка, мин	5	8	10	15	20

В случае появления признаков демодифицирования чугуна рекомендуется повторная обработка его модификатором. Контроль качества модифицирования производится по высоте отбела клиновой пробы.

Повышенной живучестью обладают новые комплексные модификаторы на основе силикобария, разработанные ЦНИИТмашем. Они обеспечивают высокую стабильность процесса независимо от степени эвтектичности чугуна и

существенно, в 2—3 раза, увеличивают продолжительность модифицирующего эффекта [5].

Иногда применяют модифицирование жидкими добавками. Замечено, что при сливе двух жидких чугунов с различными составами или чугуна с жидкой сталью происходит не просто смешивание и выравнивание химического состава до среднего, а более сложные процессы, подобные модифицированию, которые способствуют измельчению структуры и увеличению механических свойств.

Для обработки чугуна газами (см. рис. 8.21) и пылегазовыми смесями применяют кислород, азот, аргон, углекислый газ и углеводороды. В струю газа могут быть введены пылевидные добавки (модификаторы и т. п.). Применение кислорода для продувки чугуна значительно влияет на химический состав и свойства чугуна. При продувке другими газами изменяется газосодержание чугуна, которое также влияет на его свойства, при этом может произойти активизация или подавление процесса графитизации (активизация происходит при удалении из расплава водорода и азота, а подавление — при коагуляции центров кристаллизации). Обработка жидкого чугуна газами оказывает также влияние на форму графитовых включений и размеры эвтектического зерна. Эвтектическое зерно укрупняется при обработке аргоном и азотом и измельчается при обработке водородом, углекислым газом, кислородом и природным газом.

Для внепечной десульфурации может производиться обработка чугуна синтетическими шлаками (см. рис. 8.21, б). Обработка чугуна синтетическими шлаками получаемыми из смеси 5—10% плавикового шпата, 25—30 % электрокорунда, 60—70 % извести, позволяет снизить содержание серы на 90 % от первоначального. Синтетический шлак готовят в специальной шлакоплавильной печи, затем сливают его в ковш и заливают жидкий чугун, который, перемешиваясь со шлаком, подвергается десульфурации.

Обработка чугуна физическими методами — механическим перемешиванием и вибрацией (см. рис. 8.21) производится в специальных устройствах (лопастных мешалках, вращающихся ковшах, виброустановках). На поверхность металла вводят рафинирующую смесь, содержащую, например, известь, плавиковый шпат, карбид кальция. При такой обработке жидкого чугуна в тече-

ние 2—4 мин в ковше содержание серы снижается с 0,1 до 0,01—0,02 %.

Наибольшее распространение в литейном производстве получила внепечная обработка чугуна модификаторами.

Лучшим вариантом промышленной технологии получения высококачественного серого чугуна является плавка в электропечах или дуплекс-процессом. В этом случае чугун заданного химического состава, выплавленный в первичном агрегате, сливают в печь ожидания. Из печи ожидания берут пробу на отбел. Если отбел до модифицирования больше требуемого, то в печь вводят смесь ФС75 и графита.

Наилучшие результаты по модифицированию достигаются при введении смеси ФС75 (0,15—0,6 %), силикокальция (0,1—0,2 %) и графита в зернах (0,1—0,2 % от массы металла).

Путем модифицирования можно получить вермикулярную форму графита в чугуне. Для плавки в этом случае применяют дуговые и индукционные печи, в отдельных случаях — дуплекс-процесс В—ИТП. В качестве исходного чугуна наиболее широко используют чугун эвтектического и близкого к нему состава (3,4—3,6 % С, 2,0—2,8 % Si, 0,3—0,6 % Mn, $\leq 0,2$ % P, $\leq 0,02$ % S). До модифицирования целесообразно произвести десульфурацию чугуна. В качестве десульфураторов применяют известь, соду, технический карбид кальция или смеси на их основе.

Основой получения вермикулярной формы графита является модифицирование чугуна лигатурами, в состав которых входят элементы-сфероидизаторы (Mg, Y, Ce), а также Al и Ti; лигатурами Ni—Mg—Ce, Ce—V и другими редкоземельными элементами (РЗЭ) [24].

Наиболее стабилен процесс получения вермикулярной формы графита путем модифицирования расплава лигатурами, содержащими РЗЭ (например, «СЦЕМИШ» и «СИИТМИШ» с 25—30 % РЗЭ), разработанный ЦНИИТ машем и внедренный на ряде заводов [5].

В зависимости от условий производства лигатуру можно вводить непосредственно в печь при 1350—1400 °С, на дно разливочного ковша или в струю металла при 1430—1480 °С из расчета получения в чугуне остаточного содержания РЗЭ в пределах 0,1—0,15 %. Масса присадки лигатуры определяется количеством в ней РЗЭ и зависит

в основном от содержания серы в исходном расплаве. Для чугуна, содержащего 0,015—0,03 % S, присадка лигатуры составляет 0,7—0,8 % от массы жидкого металла. Для ваграночного чугуна (0,08—0,1 % S) присадка лигатуры возрастает до 2,0—2,5 %. В этом случае целесообразна предварительная десульфурация ваграночного чугуна. После обработки лигатурой требуется дополнительное модифицирование чугуна графитизирующими присадками (ФС75 и др.), чтобы предотвратить образование в отливках ледебурита или структурно-свободного цементита.

10.8. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

Технология получения высокопрочного чугуна с шаровидным графитом включает два основных этапа: плавку и обработку чугуна добавками, сфероидизирующими графит. Получение требуемой микроструктуры достигается либо непосредственно в литом состоянии, либо путем термической обработки.

Состав шихты должен обеспечивать получение требуемого химического состава чугуна. Обычно этот чугун имеет повышенное значение углеродного эквивалента. При ваграночной плавке в шихте содержится повышенное количество чушковых чугунов.

Наиболее целесообразно применять электроплавку и особенно дуплекс-процессы. На ВАЗе для получения ВЧ используют [26] дуплекс-процесс ДП—ИТП. В состав шихты водят возврат, стальные отходы, графит, ферросилиций, ферромарганец. Чугун, переливаемый в индукционную печь, имеет следующий химический состав (в %): 3,6—3,8 С, 1,7—1,8 Si, 0,3—0,4 Mn, $\leq 0,012$ S, $\leq 0,06$ P, $\leq 0,05$ Cr, $\leq 0,4—0,65$ Ni, $\leq 0,01—0,03$ Cu. По сравнению с серым чугуном он имеет на 0,4 % больше углерода, на 0,2—0,3 % меньше марганца и очень низкое содержание серы.

Процесс плавки должен обеспечивать получение чугуна с заданной температурой. На ВАЗе температура чугуна на выдаче из печи по термопаре погружения составляет 1480—1530 °С, а температура начала заливки по пирометру соответственно 1370—1400 °С.

Получение шаровидной формы графита в чугуне возможно путем обработки расплава различными модифи-

каторами, содержащими Mg, Ce, Y и другие РЗЭ. Для сфероидизации графита в ВЧ применяют лигатуры Ni—Cu—Mg, Ni—Cu—Si—Mg, Ni—Si—Ca—Mg и др., а также комплексные модификаторы ЖКМК, КМ и др., в состав которых входят Mg, Ca, Si и РЗЭ [24].

Для получения ВЧ применяют цериевые модификаторы: ферроцерий (40—55 % Ce, 18—25 % La, 10—12 % Nd, 5—7 % Pr), мишметалл (52 % Ce, 24 % La, 18 % Nd, 5 % Pr), цериевый мишметалл МЦ40, МЦ65, МЦ75 (цифра обозначает минимальное содержание, Ce). Кроме того, используют кремнийцериевые лигатуры типа «СИИТМИШ» и «СЦЕМИШ». Однако стабильное получение шаровидной формы графита в чугунах при помощи этих лигатур возможно лишь для тонкостенного литья или при заливке в кокиль [5].

В НПО ЦНИИТмаш разработаны комплексные модификаторы Ц1 (6—15 % РЗЭ, 2—4 % Mg, 4—12 % Ba, 10—18 % Al, 29—17 % Si, остальное — Fe) и Ц2 (11—18 % РЗЭ, 1,5—3,5 % Mg, 0,05—5,0 % Al, 0,2—1,8 % Zr, 12—27 % Fe, остальное — Si). Эти модификаторы обеспечивают стабильное получение чугуна с шаровидным графитом и воспроизводимость свойств металла в отливках с толщиной стенки до 150 мм. Расход этих модификаторов для получения ВЧ составляет 1,2—2 % от массы металла. При вводе 0,6—0,8 % модификатора получается чугун с вермикулярным графитом [5].

В противоположность сфероидизирующим модификаторам некоторые элементы являются *демодификаторами*, в связи с чем их содержание (в %) в чугунах не должно превышать: 0,009 Pb, 0,003 Bi, 0,026 Sb, 0,08 As, 0,04 Ti, 0,13 Sn, 0,3 Al. Влияние демодификаторов частично и полностью устраняется добавкой *ремодификаторов*, например Ce.

При вводе в чугун металлического магния происходит его интенсивное испарение. Пары магния сгорают с выделением белого дыма. Реакция происходит очень быстро и носит бурный характер. Для уменьшения пироэффекта применяют лигатуры с содержанием магния не выше 12—15 % или смеси как с большой плотностью, содержащие никель и медь, так и более легкие, содержащие кремний и кальций.

Для получения отливок без отбела рекомендуется после ввода сфероидизирующего модификатора проводить *вторичное графитизирующее модифицирование*, которое

способствует также уменьшению усадочных дефектов и внутренних напряжений. При этом в качестве модификатора применяют обычно ферросилиций ФС75.

Способы обработки жидкого чугуна сфероидизирующими модификаторами связаны, как правило, с применением специальных устройств для ввода магния или

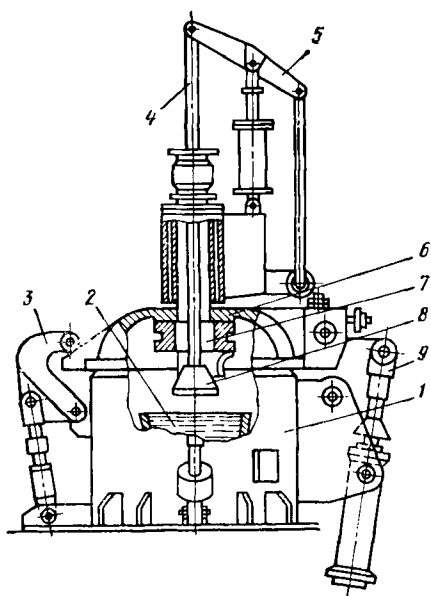


Рис. 10.9. Устройство для ввода магния в жидкий чугун в автоклаве:

1 — автоклав; 2 — ковш; 3 — механизм запираания камеры; 4 — шток подачи колокола в ковш; 5 — механизм подачи и перемешивания; 6 — крышка; 7 — полость для магния; 8 — мешалка; 9 — механизм открывания крышки

лигатур, дающих пироэффект, которые помещают в колокол К, зарядную камеру ЗК (см. рис. 8.19). При помощи колокола модификатор можно вводить в копытник или в ковш в автоклаве. Объединение МУКЦА (см. рис. 8.19) реализуется в виде распространенного способа модифицирования в автоклаве, конструкция которого показана на рис. 10.9.

Широкое распространение получили герметизированные ковши конвертерного или барабанного типа. Объединение МУЗКЦГК (см. рис. 8.19) реализуется в виде способа, показанного на рис. 10.10.

Лигатуры, не дающие пироэффекта, можно вводить в открытый ковш ((Л U ОК) или в форму (Л U РКФ); можно применять магниевый пруток, механически вводимый в расплав МВ (см. рис. 8.19) или в испаритель И, стыкуемый с ГК (М U И U ГК) (см. рис. 8.19).

Наиболее простым способом является модифицирование лигатурами в ковше. Так, на ВАЗе лигатуру Ni—Mg—Ce вводят непосредственно в разливочный ковш. Вместе с лигатурой дают также ферросилиций и легирующие

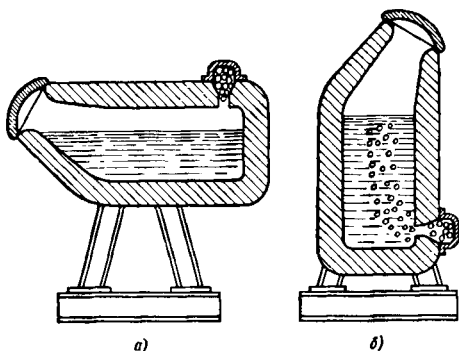


Рис. 10.10. Герметизированный ковш ЦНИИТмаша; положение ковша: а — перед обработкой; б — во время обработки

добавки. Однако лигатура Ni—Mg—Ce имеет высокую стоимость, и большее распространение получили способы модифицирования чистым магнием [26].

При модифицировании чугуна происходят также обессеривание и дегазация, поэтому дозировка модификатора определяется расходом его на эти процессы, главным образом на соединение с серой. Необходимое количество магния (% от массы металла) можно определить по формуле.

$$\text{Mg} = [(0,04 \div 0,1) + 0,76 (S_{\text{и}} - S_{\text{о}})] A^{-1}, \quad (10.30)$$

где $S_{\text{и}}$ и $S_{\text{о}}$ — исходное и остаточное содержание серы; $0,04 \div 0,1$ % — остаточное содержание магния в чугуне (0,04 — для высококачественных чушковых чугунов; 0,05 — для чугунов с худшими наследственными свойствами и до 0,1 — для толстостенных отливок); A — коэффициент усвоения магния (зависит от способа модифицирования и температуры чугуна; при введении лигатуры Ni—Mg при 1400°C $A = 0,6 \div 0,7$, при 1500°C $A = 0,4 \div 0,5$).

При недостаточном количестве остаточного магния образуется смешанный или вермикулярный графит, а при избытке — частичный или полный отбел. При вводе модификатора в виде чистого магния в ковшах открытого типа или в копильник при помощи колокола расход магния в зависимости от температуры чугуна составляет 0,4—0,7 %; причем, чем выше температура металла, тем меньше расход магния. Магний в виде лигатуры вводят в количестве 2—2,5 % от массы металла. Расходы магния и лигатур снижаются, если их вводить в специальных автоклавах или в ковшах под давлением (см. рис. 10.9 и 10.10). При этом возрастает температура кипения магния, обеспечивается медленное парообразование и создаются условия для максимального усвоения магния.

Расход магния при модифицировании в автоклавах (см. рис. 10.9) или герметизированных ковшах (см. рис. 10.10) снижается до 0,20—0,35 % от массы обрабатываемого металла.

10.9. ПОЛУЧЕНИЕ КОВКОГО ЧУГУНА

Технология получения КЧ состоит из двух основных этапов получения отливок из белого чугуна и графитизирующего отжига.

Состав шихты для получения КЧ рассчитывается таким образом, чтобы в жидком чугуне было 2,3—3 % С и 0,9—1,6 % Si. Конкретное содержание углерода и кремния определяется в зависимости от требуемых свойств, т. е. марки КЧ и толщины стенки отливки с учетом условий ее охлаждения.

Плавка КЧ обычно ведется дуплекс-процессом В—ДП. При этом в вагранке выплавляют чугун, содержащий: 2,6—2,85 % С, 0,8—1,0 % Si, 0,2—0,25 % Mn, 0,12—0,17 % P и до 0,12 % S. Затем этот чугун заливают в кислую дуговую печь, где его перегревают до 1450—1500 °С. Здесь же можно корректировать состав чугуна, например, уменьшить содержание углерода путем добавки стального лома или увеличить содержание кремния и марганца при помощи ферросплавов (см. табл. 10.3).

Более совершенным вариантом дуплекс-процесса для получения КЧ является сочетание дуговой печи с индукционной. В этом случае химический состав чугуна в печи ожидания мало изменяется, его свойства более стабильны. Дуплекс-процесс ДП—ИТП применяют на ВАЗе [26].

В шихте в качестве основных составляющих используют возврат и стальные отходы. В печь ожидания сливают металл с температурой 1550—1570 °С, имеющий следующий химический состав (в %): 2,8—2,9 С, 1,1—1,2 Si, 0,3—0,35 Mn, $\leq 0,06$ S и P, 0,05 Cr, $\leq 0,15$ Ni и Cu. После перелива в индукционную печь удаляют шлак с поверхности расплава и вводят кусок электродного боя массой 8—12 кг (для СЧ и ВЧ это делается так же). Электродный бой, контактируя с металлом при высокой температуре, уменьшает угар кремния и марганца за счет их гетерогенного восстановления твердым углеродом и компенсирует угар углерода за счет его растворения из электродного боя. Чугун на выпуске из печи ожидания должен иметь температуру 1520 ± 10 °С. В ковш вводят пакеты с присадками. Их обычно так же, как и для СЧ и ВЧ, называют модификаторами, хотя этот процесс относится скорее к микролегированию, чем к модифицированию. На ВАЗе [26] в жидкий чугун на выпуске вводят 0,01 % висмута и 0,0056 % ферробора. Эти добавки вводят с целью сокращения длительности цикла отжига.

Наилучшими добавками, позволяющими получать толстостенные отливки с белым изломом и значительно сократить длительность отжига, являются одновременные присадки 0,02—0,0004 % Bi, 0,01—0,02 % Al, 0,002—0,004 % В. Известны также добавки, содержащие Те и Cu; Те и S; Те и H₂; Те и Pb; Те, В и Al; Те, Bi, Cu и Al. Дозировка элементов 0,0001—0,005 % для Те, Bi и 0,01—0,03 % для Al.

Второй этап получения КЧ — графитизирующий отжиг (см. гл. 5) — осуществляется в специальных печах и длится 30—40 ч. Типовой режим отжига отливок для получения ферритного КЧ включает следующие операции: нагрев до 930—1050 °С; выдержку при этой температуре до полного завершения первой стадии графитизации; промежуточное охлаждение до 760 °С, т. е. несколько выше интервала критических температур; медленное контролируемое охлаждение со скоростью не более 5 °С/ч вплоть до 700 °С, т. е. через весь интервал критических температур или соответствующую выдержку при температуре 760 °С для распада перлита; охлаждение до 550—600 °С (медленное, а затем быстрое во избежание образования «белого излома»).

Для получения перлитного КЧ первая стадия проводится так же, как для получения ферритного, а последую-

щие стадии термической обработки в зависимости от химического состава, физико-механических свойств и возможностей производства осуществляются так, чтобы перлит не распадался или количество его в структуре увеличилось. Получение перлитного КЧ может производиться либо специальной термической обработкой (нормализацией) частично или полностью отожженного КЧ, либо посредством легирования марганцем, молибденом и другими элементами, способными задержать развитие второй стадии графитизации.

10.10. ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННОГО ЧУГУНА

Главной особенностью плавки легированного чугуна является введение легирующих элементов, имеющих различную способность к окислению в условиях применяемого метода плавки, что характеризуется сравнительными данными ΔG реакции окисления вводимых элементов по сравнению с ΔG реакции окисления железа (см. гл. 8). Такое сравнение для условий окисления кислородом (см. рис. 8.7) показывает, что меньшую, чем у Fe, склонность к окислению имеют Ni, Co, Cu, а все остальные элементы окисляются более активно, особенно Ti, Al, Ca, Mg.

Низколегированные чугуны можно получить как в вагранках, так и в электропечах. При этом возможны два метода введения легирующих элементов: путем шихтовки природно-легированными чугунами и путем добавки ферросплавов. В табл. 10.7 приведены основные рекомендации по введению легирующих элементов при плавке легированных чугунов.

Низколегированные конструкционные чугуны, содержащие хром и никель, обычно получают, используя природно-легированные чушковые чугуны марки ЛХН1—ЛХН10 (содержащие до 1 % Ni и до 2,3—3,2 % Cr). Титан и медь в низколегированные чугуны вводятся с природно-легированными чугунами типа БТМЛ. Например, при плавке низколегированного чугуна для гильз двигателей дуплекс-процессом вагранка—электропечь в ваграночной шихте используют в зависимости от исходного содержания легирующих элементов до 7—10 % ЛХН и БТМЛ. Жидкий чугун из вагранки переливают в электропечь, где его перегревают, и, если необходимо, корректируют химический состав. Во время выдачи из печи в ковш чугун модифицируют ферросилицием.

Рекомендации по введению легирующих элементов при плавке легированных чугунов

Легирующий элемент	Степень легирования	Легирующие добавки	Способ введения	Метод плавки	Коэффициент усвоения
Cr	Низкая	Природно-легируемый чугун	В шихту	Вагранка, электропечь	0,8—0,9
	Средняя и высокая	Феррохром	В шихту В печь в конце плавки	Вагранка Электропечь	0,8—0,85 0,9—0,95
Ni	Низкая	Природно-легируемый чугун	В шихту	Вагранка, электропечь	0,9—0,95
	Средняя и высокая	Ферроникель, лигатуры, никель металлический	В шихту	Вагранка Электропечь	0,88—0,92 0,92—0,96
Cu	Низкая	Природно-легируемый чугун	В шихту	Вагранка, электропечь	0,9—0,95
	Средняя и высокая	Медь металлическая	В шихту	Электропечь, вагранка	0,9—0,95
Ti	Низкая	Природно-легируемый чугун	В шихту	Вагранка, электропечь	0,6—0,7
	Низкая и средняя	Ферротитан	В печь в конце плавки или в ковш	Электропечь	0,45—0,55
Mo	Низкая и средняя	Ферромolibден	В печь в конце плавки или в ковш	Электропечь	0,92—0,97
Al	Низкая	Алюминий металлический	В ковш	Электропечь, вагранка	0,7—0,75
	Высокая	То же	В печь в конце плавки или в ковш	Электропечь	0,7—0,75
W	Низкая	Ферровольфрам	В ковш	Вагранка, электропечь	0,92—0,96
	Средняя	Ферровольфрам	В электропечь в конце плавки	Электропечь	0,92—0,96
V	Низкая	Феррованадий	В ковш	Электропечь, вагранка	0,98—0,92
	Средняя	Феррованадий	В печь в конце плавки	Электропечь	0,88—0,92

Рекомендации по введению легирующих элементов при плавке легированных чугунов

Легирующий элемент	Степень легирования	Легирующие добавки	Способ введения	Метод плавки	Коэффициент усвоения
Cr	Низкая	Природно-легируемый чугун	В шихту	Вагранка, электропечь	0,8—0,9
	Средняя и высокая	Феррохром	В шихту В печь в конце плавки	Вагранка Электропечь	0,8—0,85 0,9—0,95
Ni	Низкая	Природно-легируемый чугун	В шихту	Вагранка, электропечь	0,9—0,95
	Средняя и высокая	Ферроникель, лигатуры, никель металлический	В шихту	Вагранка Электропечь	0,88—0,92 0,92—0,96
Cu	Низкая	Природно-легируемый чугун	В шихту	Вагранка, электропечь	0,9—0,95
	Средняя и высокая	Медь металлическая	В шихту	Электропечь, вагранка	0,9—0,95
Ti	Низкая	Природно-легируемый чугун	В шихту	Вагранка, электропечь	0,6—0,7
	Низкая и средняя	Ферротитан	В печь в конце плавки или в ковш	Электропечь	0,45—0,55
Mo	Низкая и средняя	Ферромolibден	В печь в конце плавки или в ковш	Электропечь	0,92—0,97
Al	Низкая	Алюминий металлический	В ковш	Электропечь, вагранка	0,7—0,75
	Высокая	То же	В печь в конце плавки или в ковш	Электропечь	0,7—0,75
W	Низкая	Ферровольфрам	В ковш	Вагранка, электропечь	0,92—0,96
	Средняя	Ферровольфрам	В электропечь в конце плавки	Электропечь	0,92—0,96
V	Низкая	Феррованадий	В ковш	Электропечь, вагранка	0,98—0,92
	Средняя	Феррованадий	В печь в конце плавки	Электропечь	0,88—0,92

Плавка высоколегированных чугунов имеет ряд особенностей, и во всех случаях ее целесообразнее производить в электропечах.

10.11. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПЛАВКИ ЧУГУНА С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

Расчет и оптимизация шихты. Для решения задачи оптимизации при расчете шихты необходимо знать содержание в ней контролируемых элементов (ограничения по химическому составу шихты), стоимость и состав шихтовых материалов, а также допустимые пределы их использования в конкретных плавильных агрегатах (технологические ограничения).

Содержание контролируемых элементов в шихте $K_{i(ш)}$ определяется по известной величине угара или пригара $У_i$ и требуемому содержанию элемента в жидком чугуне $K_{i(ж)}$ по формуле (9.1).

Угары элементов при плавке чугуна, по данным РТМ 2 МТ20-2—82, приведены в табл. 10.8.

Если расчет ведется не по средним угарам, а по угарам элементов из конкретных шихтовых материалов, то вместо $K_{i(ш)}$ берут K_i , а вместо $K_{i(j)}$ вводят $K_i^{pp(j)}$ определяемое по формуле (9.5).

Число ограничений по химическому составу определяется количеством расчетных элементов. Запишем ограничения на химический состав шихты по пяти элементам:

по углероду $K_{с(ш)}^H \leq \sum K_{с(j)} x_j \leq K_{с(ш)}^B$;

по кремнию $K_{Si(ш)}^H \leq \sum K_{Si(j)} x_j \leq K_{Si(ш)}^B$;

по марганцу $K_{Mn(ш)}^H \leq \sum K_{Mn(j)} x_j \leq K_{Mn(ш)}^B$;

по сере $\sum K_{s(j)} x_j \leq K_{s(ш)}^B$;

по фосфору $\sum K_{p(j)} x_j \leq K_{p(ш)}^B$.

Нижние и верхние пределы в этих ограничениях — допустимые содержания элементов в шихте, а значения $K_{i(j)}$ — известные исходные содержания элементов в шихтовых материалах. Аналогично при необходимости записывают ограничения по другим элементам [21].

Технологические ограничения обычно составляют отдельно для литейных и перепельных чугунов или для их суммарного количества; для стального лома; чугунной и стальной стружки и возврата собственного производства.

Угар химических элементов при выплавке чугуна

Плавильный агрегат	Футеровка	Угар (-), пригар (+) элементов, % от содержания в шихте		
		C	Si	Mn
Вагранка: холодного дутья	Кислая	(-8)—(+8)	(-10)— (-35)	(-15)— (-40)
	Основная	(-10)— (+15)	(-35)— (-50)	(-10)— (-15)
горячего дутья	Кислая	(-10)— (+8)	(-10)— (+10)	(-10)— (-30)
	Основная	(-10)— (+12)	(-20)— (-25)	(-10)— (-20)
Дуговая печь	Кислая	(+5)— (+10)		(-15)— (-20)
	Основная	(+3)—(+5)	(-5)— (-10)	(-10)— (-15)
Индукционная тигельная печь промышленной частоты	Кислая	(-5)— (-15)	(-3)—(+5)	(-10)— (-25)
	Основная	(-5)— (-10)	(-5)— (-10)	(-5)— (-10)

Количество чушкового чугуна в шихте не превышает обычно 40 % и зависит от типа плавильного агрегата и состава выплавляемого чугуна. В вагранках используется 30—40 % чушковых чугунов, в индукционных печах чушковый чугун может быть полностью заменен другими шихтовыми материалами.

При плавке чугуна СЧ 20 в ваграночной шихте допускается до 40 % чушкового чугуна, т. е. технологическое ограничение имеет вид $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 \geq 0,4$, где x_1 , x_2 , x_3 и x_4 — доли чушкового чугуна различных марок (табл. 10.9). При большом количестве стружки в шихте возрастает угар металла, поэтому количество стружки ограничиваем 10 %: $x_5 \leq 0,1$.

Возврат собственного производства составляет 25—30 %. При полном его использовании в шихте имеем $x_6 = 0,27$. Количество стального лома в шихте при выплавке чугуна данной марки принимаем 20 %: $x_7 = 0,2$.

Составляющие металлической части шихты

Составляющие	Условные обозначения x_j	Стоимость C_j , руб/т	Содержание расчетных элементов, %		
			$K_{C(j)}$	$K_{Si(j)}$	$K_{Mn(j)}$
Литейные чугуны:					
Л1	x_1	101,40	3,70	3,4	1,2
Л3	x_2	96,60	3,95	2,6	1,2
Л5	x_3	91,80	4,15	1,8	1,2
Передельный чугун ПЛ1	x_4	82,40	4	1,1	1,25
Стружка чугунная брикетированная 23А	x_5	42,60	3,3	2,4	0,85
Возврат собственного производства	x_6	54,80	3,05	1,65	1,1
Стальной лом 2А	x_7	54,80	0,3	0,2	0,6
Ферросилиций:					
ФС25	x_8	52,50	0,6	25,0	0,9
ФС75	x_9	216,60	0,1	76,0	0,4
Ферромарганец:					
ФМн1,5	x_{10}	442,9	1,5	2,5	86,0
ФМн75	x_{11}	270,0	7	2	75,0

Содержание составляющих шихты определяем в долях единицы

$$\sum_{j=1}^{11} x_j = 1, \quad (x_j < 1).$$

Целевая функция, подлежащая минимизации, запишется в виде

$$Z_{\min} = \sum_{j=1}^{11} C_j x_j,$$

где C_j — стоимость 1 т j -й составляющей шихты.

Каждое двустороннее ограничение содержания углерода, кремния, марганца сводим к одностороннему типа (9.3) и, используя данные табл. 10.9, составляем полностью систему ограничений.

Определение оптимального состава шихты при плавке чугуна представляет собой задачу линейного программирования.

Составление программы для решения этой задачи на ЭВМ производится по методике, изложенной в работах [12, 21].

В рассматриваемом случае оптимальный состав шихты получился следующий: 37,6 % передельного чугуна, 10 % стружки чугуна брикетированной, 27 % возврата собственного производства, 20 % стального лома, 5,4 % ферросилиция ФС25.

Оптимизация плавки чугуна в вагранке. Для плавки чугуна в вагранке имеются уравнения, позволяющие рассчитывать итоговое содержание С, Si и Mn в зависимости от условий плавки [24]:

$$C = (1,3 + 0,00238t_m + 0,027Mn_m - 0,317Si_m - 0,33P_m - 0,36S_m) \alpha \beta \gamma; \quad (10.31)$$

$$Si = 0,24 + 1,093Si_{ш} - 0,08CaCO_3 - 0,064FeO; \quad (10.32)$$

$$Mn = -0,013 + 0,852Mn_{ш} + 0,006CaCO_3 - 0,002FeO; \quad (10.33)$$

$$S = 0,083 + 1,349S_{ш} - 0,018CaCO_3 + 0,003FeO. \quad (10.34)$$

Уравнение (10.34) рекомендуют при непрерывном выпуске шлака. При периодическом выпуске

$$S = 0,051 + 0,444S_{ш} - 0,008CaCO_3 + 0,003FeO, \quad (10.35)$$

где Mn_m , Si_m , P_m , S_m — содержание элементов в чугуне; $Si_{ш}$, $Mn_{ш}$, $S_{ш}$ — то же, в шихте.

Коэффициенты α , β и γ определяют по графикам на рис. 10.11; коэффициент α зависит от содержания углерода, β — от соотношения CaO/SiO_2 в шлаке, γ — от высоты горна.

Преобразуя уравнения (10.31) — (10.34) к необходимому линейному виду и используя методы линейного программирования, можно решить многие задачи оптимизации ваграночной плавки, в частности, задачи получения чугуна с максимальным или минимальным содержанием того или иного элемента.

В. М. Горфинкелем и В. П. Чернобровкиным для расчета параметров была предложена математико-ста-

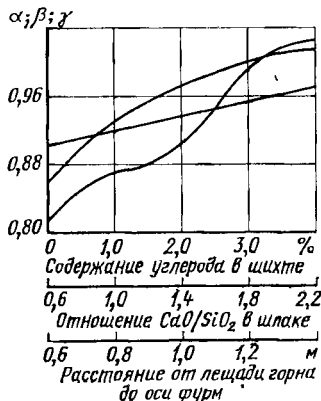


Рис. 10.11. График для определения коэффициентов α , β и γ в формуле (10.31)

статистическая модель ваграночного процесса с основными показателями: удельной производительностью вагранки g и температурой выплавляемого чугуна t_q . В качестве аргументов приняты: полезная высота H_{Π} ; сечение основного ряда фурм e_1 в процентах от площади сечения вагранки; высота горна h_r ; давление p и расход W дутья; расход кокса K_p и размер его кусков d_k ; масса металлической колоши M ; высота холостой колоши $h_{хк}$; длительность плавки τ .

$$g = 5,83 + 0,01W + 0,00087p - 0,024K_p - 0,0014d_k - 0,00013h_{хк} - 0,00004H_{\Pi} + 0,0058e_1; \quad (10.36)$$

$$t_q = 1274 + 0,0267h_{хк} + 2,38K_p + 0,74e_1 + 0,037p - 0,031M + 0,17d_k - 0,081h_r + 0,0049H_{\Pi} + 0,024W. \quad (10.37)$$

Используя эти уравнения и методы линейного программирования, можно оптимизировать перечисленные выше параметры, находя максимум t_q или g .

Оптимизация плавки чугуна в электропечах. Для индукционной плавки Г. А. Косниковым [12] рекомендуется следующая методика оптимизации.

Статистическая обработка результатов экспериментов позволила получить обобщенную математическую модель процесса усвоения химических элементов при индукционной плавке синтетического чугуна, которая представляется в виде системы уравнений

$$C = 2,5 + 0,35X_1 - 0,05X_2 + 0,3X_3 - 0,04X_4 + 0,08X_5 - 10,12X_6; \quad (10.38)$$

$$Si = 1,86 - 0,03X_1 + 0,49X_2 - 0,04X_3 - 0,05X_4 + 0,05X_5 - 0,04X_6 + 0,18X_7; \quad (10.39)$$

$$Mn = 0,85 + 0,02X_1 + 0,03X_2 + 0,35X_3 - 0,02X_6; \quad (10.40)$$

$$P = 0,08 + 0,02X_3 + 0,35X_4 - 0,02X_5, \quad (10.41)$$

где

$$X_{1,5,6} = x_{1,5,6} + 1,41, \quad 0 \leq X_{1,5,6} \leq 2,82; \quad (10.42)$$

$$X_{2,3,4,7} = x_{2,3,4,7} + 1, \quad 0 \leq X_{2,3,4,7} \leq 2,0; \quad (10.43)$$

$$\begin{aligned}
 x_1 &= (C' - 3,3)/0,5; \quad x_2 = (Si' - 2,0)/0,5; \\
 x_3 &= (Mn' - 1,0)/0,5; \quad x_4 = (P' - 0,2)/0,15; \\
 x_5 &= (t_{II} - 1500)/100; \quad x_6 = (\tau_B - 15)/10; \\
 x_7 &= (g_M - 0,25)/0,25,
 \end{aligned} \tag{10.44}$$

C, Si, Mn, P — содержание элементов в жидком чугунае, %.

В качестве независимых переменных приняли: C', Si', Mn', P' — содержание элементов в шихте, %; t_{II} — температуру перегрева металла в печи, °C; τ_B — время выдержки в печи при достигнутом перегреве, мин; g_M — количество модификатора ФС75, %.

Полученные системы уравнений (10.38)—(10.44) могут быть использованы при решении различных вариантов задач оптимизации процесса плавки чугуна.

Пример 1. За счет изменения Si', Mn', P', t_{II} , τ_B и g_M при постоянном содержании в шихте углерода ($C' = \text{const}$) обеспечить максимальное его усвоение из карбюризатора при допустимых для данной марки чугуна содержаниях Si, Mn, P.

Задача формулируется следующим образом: требуется определить максимальное значение целевой функции

$$Z_{\max} = 2,5 - 0,5X_2 + 0,03X_3 - 0,04X_4 + 0,08X_5 + 0,12X_6$$

при ограничениях

$$\left. \begin{aligned}
 Si_{\min} &\leq 1,86 + 0,49X_2 - 0,04X_3 - 0,05X_4 + 0,05X_5 - \\
 &\quad - 0,04X_6 + 0,18X_7 \leq Si_{\max}, \\
 Mn_{\min} &\leq 0,85 + 0,03X_2 + 0,35X_3 - 0,02X_6 \leq Mn_{\max}; \\
 P_{\min} &\leq 0,08 + 0,02X_3 + 0,35X_4 - 0,02X_5 \leq P_{\max}.
 \end{aligned} \right\} \tag{10.45}$$

Решение этой задачи на конкретном числовом примере позволяет [12] установить оптимальный состав шихты и параметры плавки, необходимые для максимального усвоения карбюризатора.

Пример 2. Обеспечить минимальную стоимость шихтовых материалов, расходуемых на одну плавку в печи, путем изменения состава чугуна и условий его плавки.

В качестве критерия оптимизации выбрана стоимость шихтовых материалов C , идущих на одну плавку в печи (Q):

$$C = \sum_{i=1}^4 C_i Q_i, \tag{10.46}$$

где C_i — стоимость i -го материала, руб/т; Q_i — количество i -го материала для одной плавки, т; $Q_1 = (C - 0,15) Q/95$ — количество электродного боя, т; $Q_2 = (Si - 0,5 - 0,75) g_M Q/75$ — количество ферросилиция, т (g_M — количество ФС75, вводимого в виде модификатора, %); $Q_3 = (Mn - 0,4) Q/67,5$ — количество ферромарганца, т; $Q_4 = Q - (Q_1 + Q_2 + Q_3)$ — количество стальных отходов, т; Q — масса шихты на одну плавку.

Подставив значения C_i и Q_i в формулу (10.46), получим

$$C = 58,2 - 0,104C + 2Si + 2,08Mn - 1,5g_M. \quad (10.47)$$

Данную зависимость можно представить через независимые переменные $X_1 - X_7$, подставляя значения C , Si , Mn из выражений (10.38) — (10.41), а g_M — из выражений (10.42) — (10.44). Тогда

$$C = 63,4 - 0,14X_1 + X_2 + 0,64X_3 + 0,1X_5 - 0,12X_6 - 0,01X_7. \quad (10.48)$$

Принимая ограничения на состав чугуна из условий проведения экспериментов (10.44), получаем выражение для целевой функции (10.48) и систему ограничений. Решаем эту задачу с помощью машинной программы и получаем оптимальные химический состав шихты и параметры плавки: $C' = 4,0\%$; $Si' = 1,5\%$; $Mn' = 0,5\%$; $t_{\text{п}} = 1641^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{в}} = 29,1$ мин.; $g_M = 0,5\%$. Используя выражения (10.39) — (10.41), можно определить обеспечиваемый данным решением химический состав жидкого чугуна, а затем с помощью выражения для $Q_1 - Q_4$ найти значения Q_i составляющих шихты [12].

**11.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ
И ИХ ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА**

Классификация. В соответствии с общей классификацией (см. рис. 8.3) процессы плавки стали в литейном производстве можно отнести в основном к монопроцессам, осуществляемым в топливных и электрических печах (рис. 11.1). Применяется также дуплекс-процесс (рис. 11.1, б) и переплавные процессы.

Периодический контактный монопроцесс осуществляется в мартеновской печи (рис. 11.1, а). Периодические монопроцессы в электропечах (рис. 11.1, в—д) могут быть как контактными (ДП, ПП), так и бесконтактными (ИТП). Наибольшее распространение в литейном производстве получил метод дуговой плавки.

Процессы плавки стали по своей физико-химической сущности подразделяют на *кислые и основные*. Независимо от вида плавильного агрегата для каждого из этих процессов имеется ряд общих закономерностей, обусловленных составом шлака и футеровкой печи. Кислые процессы осуществляют в печах с футеровкой, в которой преобладает кислотный окисел SiO_2 (в связи с чем этот процесс и называют кислым). При кислом процессе невозможно удалить из металла серу и фосфор, что накладывает на его применение ряд ограничений. Но экономичность кислого процесса выше, чем основного; так, в случае плавки в дуговых печах при кислом процессе стойкость футеровки в 2 раза выше, длительность плавки на 20—25 % меньше, расход электроэнергии на 10—15 % ниже, чем при основном. В связи с этим для плавки обычных углеродистых сталей применяют кислый процесс.

Основной процесс осуществляется в печах с футеровкой из магнезита или хромомагнезита и с применением основных шлаков, содержащих значительно больше CaO , MgO , чем кислые шлаки. Основные шлаки позволяют осуществить процессы десульфурации и дефосфорации. Поэтому для

получения высококачественных сталей применяют основной процесс.

Для получения стальных отливок применяют также переплавные процессы в ИВП (рис. 11.1, е) и переплав в отливку под электронагреваемым шлаком (рис. 11.1, ж), получивший название электрошлакового литья (ЭШЛ).

Технологические схемы печей. *Мартеновская печь* (рис. 11.1, а) имеет футерованную ванну 4, перекрытую сводом 6, в которую через окна 5 загружается шихта.

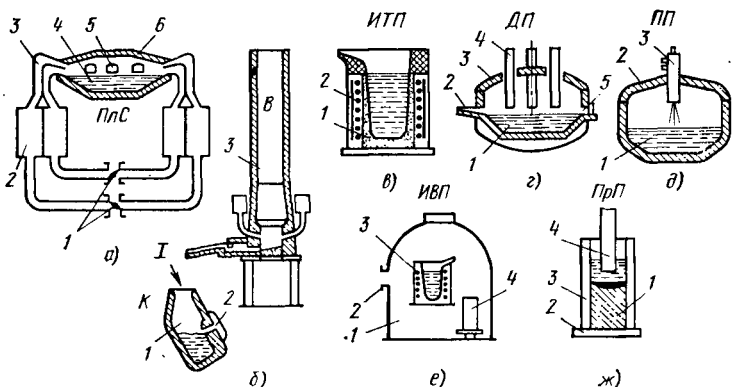


Рис. 11.1 Технологические схемы печей для плавки стали:

а — пламенная стационарная печь (мартеновская); б — вагранка в дуплексе (I) с конвертером; в — индукционная тигельная печь; г — дуговая печь; д — плазменная печь; е — индукционно-вакуумная печь; ж — электрошлаковая печь

С боковых торцов печи расположены головки 3 для сжигания топлива (газа или мазута). Газ и воздух подогреваются в регенераторах 2, в которые воздух и газ подаются по системе каналов с перекидными клапанами 1, обеспечивающими поочередную работу регенераторов, т. е. при работе левых регенераторов на нагрев воздуха правые нагреваются отходящими газами, и наоборот.

Дуплекс-процесс: вагранка — конвертер (рис. 11.1, б) осуществляется путем плавки в вагранке 3 и дальнейшей продувки жидкого металла в конвертере 1 воздухом через фурмы 2.

Индукционные печи (рис. 11.1, в) имеют тигель 1 с индуктором 2, процесс аналогичен процессу плавки чугуна, только без науглероживания.

Дуговые печи (рис. 11.1, г) имеют ванну 1, в которую загружают шихту; свод 3 с электродом 4 при этом отво-

дится в сторону. Рабочее окно 5 используют для наведения шлаков, введения добавок и т. п., по желобу 2 выпускают готовую сталь. Аналогичное устройство имеют *плазменные печи* (рис. 11.1, д). В ванну печи 1 загружают шихту, в своде 2 установлен плазмотрон 3.

Индукционная вакуумная печь (рис. 11.1, е) состоит из вакуумной камеры 1, подсоединенной патрубком 2 к вакуум-насосу. Печь 3 и форма 4 расположены внутри камеры.

Переплавный процесс (рис. 11.1, ж) осуществляется путем переплава исходного слитка 4 в отливку 1, формируемую на поддоне 2 в кристаллизаторе 3 *электрошлаковой печи*.

Общая характеристика процесса плавки стали. Поскольку требуемые свойства в отливке необходимо обеспечить без дальнейшего металлургического передела, необходимо получить сталь с минимальным содержанием вредных примесей. Особенно важно снизить содержание кислорода, серы и фосфора, так как эти элементы образуют в стали оксидные, сульфидные и окисульфидные включения. Сталь с низким содержанием вредных примесей имеет более высокое качество. Снижение содержания фосфора упрочняет металлическую матрицу, а снижение содержания серы с 0,03 до 0,01 % увеличивает ударную вязкость стали в 2—3 раза [29, 30].

Анализ процесса плавки стали соответствует приведенному на рис. 8.2. В подготовленную сталеплавильную печь загружают шихту, затем ее нагревают, расплавляют, при этом образуются жидкий металл и шлак. Далее следует обработка жидкого металла под шлаком, удаление этого шлака, затем берут пробу и сталь доводят до требуемого состава. Во время доводки возможно наведение нового шлака, например, с целью удаления вредных примесей, т. е. улучшения качества стали. Во всех случаях на заключительном этапе производят раскисление стали. Для получения высококачественных сталей целесообразно модифицировать сталь силицидами РЗЭ [30].

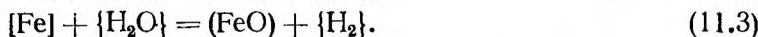
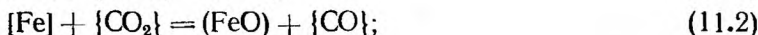
Формирование состава стали происходит в результате взаимодействия фаз при плавке (рис. 11.2). Рассмотрим отдельно каждый период. Шихта для плавки стали содержит большое количество стального лома. Передельного чугуна расходуется около 150 кг на 1 т годных стальных отливок. Стальной лом уже во время нагрева окисляется, так как печная атмосфера, взаимодействующая с металлом



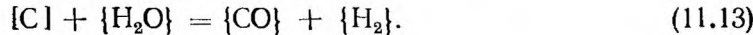
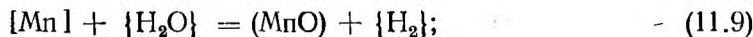
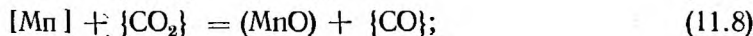
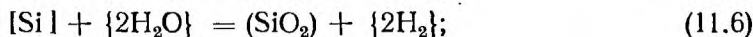
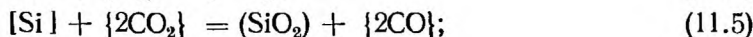
Рис. 11.2. Схема взаимодействия фаз при плавке стали:

1 — твердый металл; 2 — восстановители (раскислители); 3 — флюсы; 4 — газовая фаза; 5 — футеровка; 6 — жидкий металл; 7 — шлак

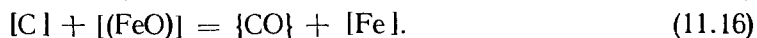
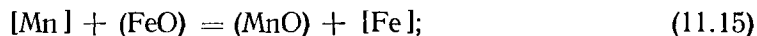
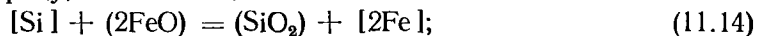
(см. рис. 11.2), содержит газы-окислители O_2 , CO_2 и H_2O , окисляющие в первую очередь железо:



При взаимодействии газовой фазы с металлом окисляются также и другие элементы:



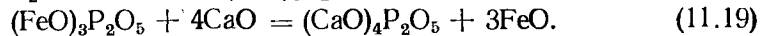
Элементы, обладающие большим сродством к кислороду, чем железо, окисляются закисью железа



Выше приведены реакции только для основных элементов. Аналогично может быть описано окисление любого элемента, если оно термодинамически возможно (см. рис. 8.7). Окислительный период характеризуется высокими окислительными свойствами шлака. Активно протекают реакции (11.14)—(11.16). По окончании окислительного периода и особенно при проведении восстановительных процессов (например, под белым или карбидным шлаком) термодинамика процессов резко изменяется. В этом принципиальное отличие сталеплавильных процессов от процессов плавки чугуна.

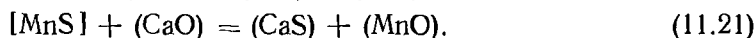
Реакции (11.1)—(11.16) в зависимости от вида сталеплавильного агрегата и состава шихты развиваются в различной степени. Так, для конвертерного процесса характерны реакции (11.1), (11.4), (11.7), (11.10). В мартеновской печи активно протекают реакции (11.2) и (11.3), так как атмосфера печи содержит много CO_2 и H_2O (углеводороды газа или мазута, сгорая, образуют эти газы). Реакции окисления элементов закисью железа (11.14)—(11.16) протекают лишь тогда, когда металл покрывается слоем окислов. Эти реакции характерны для периода перегрева и доводки металла под окислительным шлаком.

В соответствии с общими физико-химическими закономерностями под окислительным шлаком вначале более активно выгорают кремний и марганец по реакциям (11.14) и (11.15), и затем начинается кипение ванны по реакции (11.16) вследствие выделения пузырьков CO . Если для кипения ванны недостаточно образовавшегося ранее FeO , то в печь вводят железную руду. В зависимости от разновидности сталеплавильного процесса реакции (11.14)—(11.16) доводятся либо до полного окисления примесей, либо на какой-то стадии прекращаются. Под окислительным шлаком в основном процессе удаляется фосфор:



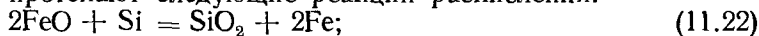
Для успешного удаления фосфора необходимо наличие FeO и CaO в шлаке и не требуется высокая температура.

По окончании обработки стали под окислительным шлаком этот шлак скачивают. Далее перегрев и доводка металла в печи осуществляются с участием восстановительных шлаков, специально наводимых для этого. Во время перегрева и доводки вводят ферросплавы для получения заданного химического состава стали. Для удаления серы наводят шлак с высокой основностью, т. е. содержащий много CaO. При этом сера, находящаяся в виде сульфидов, удаляется в шлак:



Для более полного удаления серы необходимо высокое содержание CaO в шлаке и высокая температура. В этот период через шлак производится также и раскисление металла, для чего на поверхность шлака вводят углерод и кремний, которые, взаимодействуя с закисью железа по реакциям (11.14) и (11.16), резко снижают ее содержание в шлаке и смещают равновесие распределения $[\text{FeO}] \rightleftharpoons (\text{FeO})$ вправо, т. е. способствуют переходу закиси железа из металла в шлак.

По окончании обработки металла под шлаком шлак скачивают и после этого выпускают сталь. Перед выпуском или во время выпуска сталь раскисляют, применяя различные раскислители, содержащие Si, Mn и Al. При этом протекают следующие реакции раскисления:



Между содержанием элемента-раскислителя $[\text{Э}_R]$ и остаточным содержанием кислорода $[\text{O}]$ имеется в определенных пределах связь, которая трактуется как *раскислительная способность* элементов.

На рис. 11.3 показана зависимость остаточного содержания кислорода в расплаве железа от содержания раскисляющего элемента R. Из приведенных данных видно, что наилучшим раскислителем является алюминий [6, 13].

Механизм процессов, происходящих при плавке стали, связан прежде всего с передачей кислорода из газовой фазы и шлака металлу. Схема передачи кислорода из газовой фазы металлу через шлак показана на рис. 11.4.

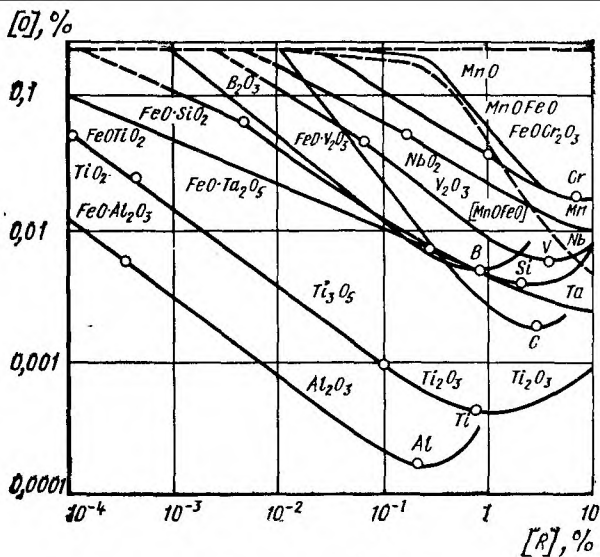


Рис. 11.3. Раскислительная способность элементов в жидком железе при 1600 °С (по данным И. С. Куликова)

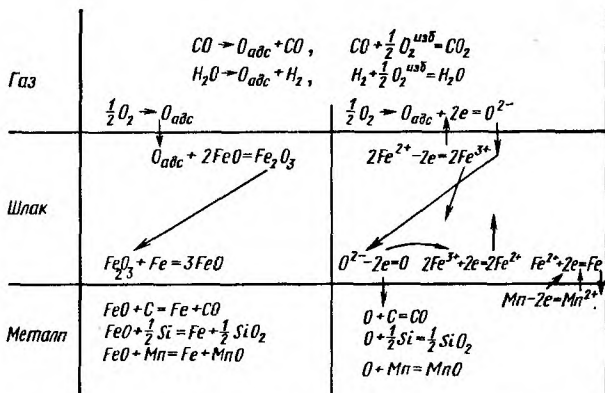


Рис. 11.4. Схема передачи кислорода из газовой фазы металлу через шлак

В левой части схемы дан молекулярный механизм переноса кислорода, а в правой — ионный.

Кремний, марганец, фосфор и другие элементы, которые образуют при окислении шлакообразующие соединения, окисляются по реакциям, протекающим на поверхности раздела металл—шлак. Окисление углерода может протекать по всему объему. С. И. Филипповым создана теория критических концентраций. При $[C] > [C_{кр}]$ процесс лимитируется диффузией окислителя и наблюдается поверхностное окисление углерода. При $[C] < [C_{кр}]$ наблюдается объемное окисление углерода. Пузырьки CO в этом случае возникают вероятнее всего на подложке, например, на границе металл—футеровка. Механизм кипения аналогичен возникновению пузырьков пара на стенках сосуда, в котором кипятят какую-либо жидкость. Закись железа постепенно вырабатывается из шлака, так как она идет на окисление элементов на границе раздела металл—шлак и сама окисляется на поверхности раздела шлак—газ. Если шлак имеет высокую вязкость и низкую температуру, то механизм окисления может полностью замкнуться на выработку FeO по схеме



Таким образом, для успешного протекания окислительных процессов необходимо, чтобы температура, вязкость шлака и содержание в нем FeO поддерживались на высоком уровне.

В последнее время с целью интенсификации десульфурации операции обработки стали под специально создаваемым шлаком и другие операции по улучшению ее качества стремятся вынести из плавильной печи и осуществлять в виде *внепечной обработки*. Например, обработка жидкой стали в ковше белым шлаком обеспечивает снижение содержания серы на 70 % от первоначального. В этом случае необходимо иметь специальные шлакоплавильные печи [30].

Кроме раскисления внепечная обработка может включать также модифицирование. Ю. А. Шульте и другие авторы показали, что значительную часть отливок из сталей, легированных, например, дорогими и дефицитными Ni, Mo, W, можно успешно заменить экономно-

легированными сталями, модифицированными щелочно-земельными и редкоземельными элементами в виде комплексных лигатур [30].

11.2. ПЛАВКА СТАЛИ В МАРТЕНОВСКОЙ ПЕЧИ

В сталелитейном производстве мартеновские печи применяют для получения крупных стальных отливок. Схема мартеновской печи показана на рис. 11.1.

Процесс плавки стали в мартеновской печи состоит в последовательном осуществлении операций: *заправки печи, загрузки шихты и ее плавления, окисления (кипения), перегрева, доводки и раскисления и выпуска.*

Основной мартеновский процесс. Заправка печи осуществляется нанесением на поврежденные участки футеровки основных огнеупорных материалов, в качестве которых применяют магнезит и обожженный доломит. Продолжительность заправки 10—15 мин. Тепловая нагрузка 70—80 % от максимальной (максимальная тепловая мощность $2,1 \cdot 10^7$ кДж/ч на 1 м^2 площади пода), средняя тепловая мощность за весь период плавки $(1,26—1,47) \cdot 10^7$ кДж/ч на 1 м^2 . По окончании заправки выпускное отверстие заделывают магнезитовым порошком.

Шихта мартеновской плавки стали содержит до 30 % передельного чугуна, 10—15 % стальной стружки, остальное — стальной лом и возврат собственного производства. При расчете шихты исходят из того, чтобы содержание кремния было минимальным (он потом вводится при доводке и раскислении), содержание марганца около 1 %, углерода на 0,3—0,6 % выше требуемого в стали, фосфора не более 0,3 %, серы до 0,05—0,06 %. Повышенное содержание углерода и определяемая им доля передельного чугуна в шихте необходимы для обеспечения нормального кипения, т. е. достаточно интенсивного во время периода окисления.

Окисление компонентов металла начинается уже во время нагрева шихты. Шихта контактирует с окислительной атмосферой, и при этом протекают реакции (11.1)—(11.3). На подину загружают сначала легковесный чистый лом в количестве 10—25 % от общей массы, затем известняк, иногда боксит, прогревают загруженную массу 20 мин, после чего загружают чугун. Таким образом, загрузка

частично совпадает с периодом нагрева. Продолжительность загрузки зависит от массы садки печи. Для печи с массой садки 60 т она составляет от 1 до 3 ч. При этом чем быстрее производится загрузка, тем меньше общее время плавки, которое в целом составляет 8—10 ч. Из них около 3 ч уходит на все периоды, кроме загрузки, нагрева и плавления. В связи с этим нагрев и плавление нужно вести форсированно, на полной тепловой мощности. Для ускорения процесса плавления производят обогащение воздуха кислородом, применяя сводовые топливно-кислородные горелки, или вводят кислород непосредственно в печь для интенсификации процессов путем создания локальных конвертерных зон, в которых расплавленный металл реагирует с кислородом по реакциям (11.1), (11.4), (11.7), (11.10).

По окончании расплавления проводят экспресс-анализ стали. Если углерода недостаточно, то в печь вводят передельный чугу́н. Шлак во время этого периода должен быть активным, т. е. содержащим много окислов железа, основность его должна быть 1,5—2,5. Для создания такого шлака используют 4—9 % известняка, около 1,5 % боксита и 2 % железной руды. Количество добавок может быть определено расчетом по методике, изложенной в [2]. Если шлак не удовлетворяет условиям проведения следующего периода, то его частично или полностью скачивают и наводят новый шлак: для дефосфорации в соответствии с реакциями (11.17)—(11.19) требуется высокое содержание FeO и CaO в шлаке, для чего вводят железную руду. Дефосфорация совпадает с началом периода окисления углерода (кипением). Чем интенсивнее кипение, тем лучше протекает дефосфорация. Продолжительность дефосфорации около 1 ч. К концу периода содержание фосфора снижается до 0,025 %. Шлак, богатый $(CaO)_4P_2O_5$, скачивают, в печь снова добавляют известь и боксит. Наведение нового шлака продолжается также около 1 ч. Кипение происходит как за счет кислорода вводимой руды, так и за счет передачи кислорода через шлак из газовой фазы (см. рис. 11.4).

По окончании наведения нового шлака начинается так называемое чистое кипение, происходящее без введения руды. Закись железа из шлака постепенно вырабатывается, создаются условия для десульфурации, основность шлака доводят до 2,2—3,5, начинают протекать реакции (11.20), (11.21). Наиболее благоприятные условия для их протекания складываются в начале периода раскисления,

которое производится в два этапа: во-первых, при достижении заданного содержания углерода в печь вводят силикомарганец или ферросилиций из расчета наличия в ванне 0,10—0,17 % Si. Этот этап раскисления можно произвести и при помощи ферромарганца, который вводят из расчета получения содержания марганца, равного нижнему пределу для выплавляемой марки стали.

Раскисление ферросплавами совмещается с доводкой химического состава стали до требуемого. При выплавке легированных сталей часть легирующих компонентов, например никель, вводят с шихтой. Хром в виде феррохрома вводят во время доводки после первого этапа раскисления, ферромolibден — в период дефосфорации и наведения шлака, а марганец — после первого этапа раскисления.

Второй этап раскисления производят во время выпуска стали в ковш путем подачи на желоб дробленого ферросилиция ФС75. Для окончательного раскисления в ковш вводят алюминий в количестве 0,8—1 кг/т.

Особенности кислого мартеновского процесса. Футеровка печей кислая, подина из кварцевого песка. В связи с тем что при кислом процессе невозможно удалять серу и фосфор, содержание их в шихте должно быть минимальным, так как оно полностью определяет конечное содержание этих вредных примесей в металле.

Кислый процесс плавки, так же как и основной, включает операции заправки подины, загрузки и расплавления, окисления, доводки и раскисления. Шлак наводят, загружая в печь 3—4 % оборотного шлака плавки, 0,3—0,5 % шамотного боя; основность регулируют добавкой известняка.

Для кислого процесса характерно протекание кремний-восстановительных реакций и более низкая окислительная способность шлака. В результате получается более низкая концентрация кислорода в металле.

Различают две разновидности кислого мартеновского процесса: кремнийвосстановительный (*пассивный*) и с ограниченным восстановлением кремния (*активный*).

Активный процесс плавки во многом аналогичен описанному выше. В печь подают руду, элементы окисляются, и происходит восстановление кремния углеродом металла по реакции



Характер изменения содержания элементов показан на рис. 11.5, а. Содержание кремния и марганца по ходу плавки уменьшается.

При кремнийвосстановительном процессе содержание кремния и марганца, наоборот, увеличивается (рис. 11.5, б). По окончании расплавления углерода должно быть не менее чем на 0,8 % больше требуемого содержания в стали. Присадку руды дают малыми порциями и прекращают за 2 ч до раскисления. Известняк добавляют только в начальный период.

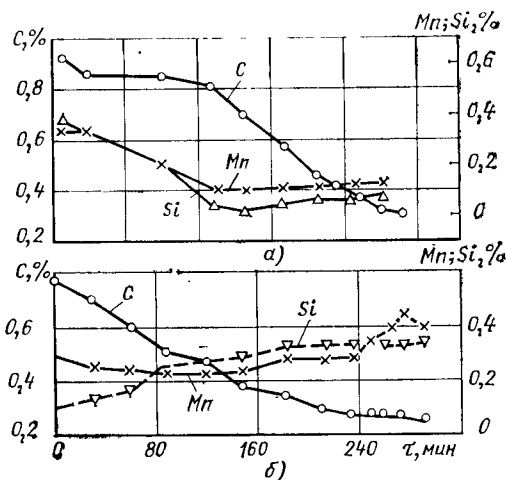


Рис. 11.5. Изменение химического состава металла при активном (а) и пассивном (б) кислом процессе плавки стали (τ — время с момента расплавления)

Для восстановления кремния необходима высокая температура. При этом кроме реакции (11.28) протекает реакция восстановления кремния



т. е. реакция окисления кремния закисью железа изменяет свое направление. Кроме того, восстанавливается марганец



При кремнийвосстановительном процессе сталь частично раскисляется без ввода раскислителей. На выпуске сталь раскисляют алюминием.

11.3. ПОЛУЧЕНИЕ СТАЛИ В КОНВЕРТЕРЕ

В отличие от всех других сталеплавильных процессов получение стали в конвертере осуществляется при использовании в качестве исходного материала жидкого чугуна, выплавляемого в вагранке. Обычно в сталелитейном производстве применяют малобессемеровские конвертеры с боковым воздушным дутьем. Можно использовать для получения жидкой стали для фасонного стального литья и кислородные конвертеры с верхним дутьем, получившие распространение в металлургии.

Принцип действия конвертера состоит в том, что кислород воздуха, контактируя с жидким металлом, окисляет Fe, Si, Mn, C и другие элементы, которые присутствуют в исходном металле, в результате чего выделяется теплота, температура металла увеличивается и за весьма короткое время (около 15 мин) чугуна превращается в сталь.

Малобессемеровские конвертеры имеют массу садки 1—5 т. Форма реторты конвертера несимметрична относительно вертикальной оси. Уклон горловины около 30°, что дает возможность заливать жидкий металл при горизонтальном положении конвертера. Футеровка конвертера кислая, из dinasового кирпича.

Перед плавкой футеровку конвертера необходимо разогреть до температуры 1000—1100 °С. Разогрев производят жидким, газообразным топливом или коксом.

Процесс начинается с заливки в конвертер жидкого чугуна, химический состав и температура которого оказывают существенное влияние на ход процесса, температуру полученной стали и ее качество. Обычно жидкий чугун имеет следующий состав (%): 2,8—3,5 C, 0,9—2,2 Si, 0,7—1,0 Mn, <0,06 S, <0,07 P. Чем ниже содержание углерода и кремния, тем выше должна быть температура заливаемого чугуна. Обычно она колеблется в пределах 1300—1400 °С. При переливе теряется около 50 °С, поэтому из вагранки надо получать чугун с температурой 1350—1450 °С.

Шихта для плавки чугуна в вагранке состоит из 40—60 % стального лома и 60—40 % передельного (желательно малофосфоритного) чугуна.

Залитый в конвертер жидкий чугун продувают воздухом давлением 0,02—0,04 МПа, нагнетаемым специаль-

ными воздуходувками в количестве 720—800 м³ на 1 т металла. Интенсивность подачи дутья 75—100 м³/мин.

Воздух, контактируя с металлом, окисляет в соответствии с законом действующих масс в первую очередь железо по реакции (11.1). Кремний и марганец также окисляются кислородом по реакциям (11.4), (11.7), а также закисью железа по реакциям (11.14), (11.15). Температура металла увеличивается, начинается выгорание углерода по реакциям (11.10) и (11.16). Этот период продувки

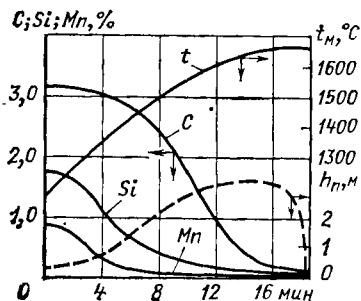
характеризуется выделением из горловины конвертера пламени, образующегося от догорания CO:

$$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2. \quad (11.31)$$

Изменение состава металла и шлака, температуры металла показано на рис. 11.6.

К концу продувки пламя спадает, и можно приступить к доводке металла и его раскислению. Недостающее количество углерода вводится с ферромарганцем, содержащим до

Рис. 11.6. Изменение химического состава и температура металла при продувке его воздухом в конвертере (t_M — температура металла; $h_{\text{П}}$ — высота пламени)



7 % C. Одновременно происходит доводка по марганцу и раскисление по реакции (11.23). Перед выпуском или во время выпуска вводят ферросилиций, а затем и алюминий. Сталь раскисляется по реакциям (11.22) и (11.24).

Серьезным недостатком получения стали в кислом конвертере с воздушным дутьем является невозможность удаления серы и фосфора.

Продувка жидкого чугуна может производиться в глухонном конвертере кислородом, вдуваемым под давлением 0,8—1,2 МПа через вертикальную форму. Футеровка конвертера — основная, что позволяет удалять серу и фосфор.

Применение кислорода интенсифицирует процесс, позволяет добавлять стальной лом, делает процесс независимым от состава чугуна. В кислородные конвертеры заливают жидкий передельный чугун. Обычно этот чугун содержит 3,7—4,4 % C, 0,3—1,7 % Si, 0,4—2,5 % Mn, 0,3 % P, 0,03—0,08 % S. Количество стального лома,

загружаемого в конвертер, зависит от содержания кремния и марганца и температуры заливаемого чугуна. Оно достигает 25—30 % от массы заливаемого чугуна. Для наведения шлаков используется известь в количестве до 9 % от массы металлической шихты. Физико-химическая сущность процессов описывается реакциями (11.1), (11.4), (11.7), (11.10), (11.14)—(11.24). Высокая производительность и широкие металлургические возможности кислородно-конвертерного процесса позволяют применять его и для фасонного стального литья.

11.4. ПЛАВКА СТАЛИ В ДУГОВЫХ ПЕЧАХ

Основную массу стали в литейном производстве выплавляют в дуговых печах. В сталелитейных цехах чаще всего применяют печи ДС-5МТ, ДСП-6, реже ДСП-3 и ДСП-12; для крупных отливок используют печи ДСП-25 *. Все дуговые печи являются агрегатами периодического действия. *В литейных цехах крупносерийного конвейерного производства устанавливают большое число печей с относительно небольшой массой садки.* При этом три-четыре печи обеспечивают металлом один конвейер. По способу загрузки дуговые печи бывают двух типов: с выкатной ванной и с поворотным сводом. Ванну печи освобождают от свода и сверху при помощи специальной бадьи в нее загружают шихту. Шихта содержит 55—65 % стального лома, 37—40 % возврата, 2—3 % передельного чугуна.

Различают основной и кислый процессы. Основной процесс позволяет удалять из металла серу и фосфор и производить диффузионное раскисление под так называемым белым шлаком, т. е. хорошо раскисленным, не содержащим окислов железа.

В дуговых печах с основной футеровкой получают около 35 % всей стали, выплавляемой в электропечах для фасонного литья; из них 20 % приходится на долю высокомарганцовистых сталей, 5 % — на долю высокохромистых и хромоникелевых сталей, остальные 10 % — на ответственные марки углеродистых и низколегированных сталей [30].

Плавку стали при основном процессе ведут либо с окислением примесей, либо методом переплава, т. е. без окисления.

* Цифра в марке печи означает массу садки в тоннах.

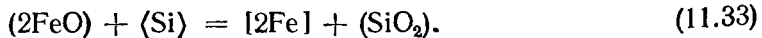
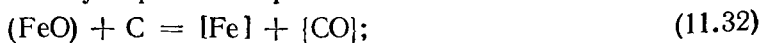
Плавка стали с окислением примесей. Шихту составляют таким образом, что после расплавления содержание углерода было на 0,2—0,3 % выше верхнего предела для данной марки стали. В завалку дают 3 % извести и 2 % железной руды, которые сразу же после расплавления образуют дефосфорирующий шлак, так как реакции (11.17)—(11.19) требуют наличия FeO в шлаке и протекают при сравнительно низких температурах. Содержание фосфора в шлаке значительно увеличивается: уже после расплавления оно составляет в пересчете на P₂O₅ 1,5 %. Этот шлак удаляют и в печь снова дают известь и руду. Начинается окисление по реакциям (11.14)—(11.16). Пузырьки вспенивают шлак, который желателно непрерывно удалять через порог рабочего окна. В начальный период окисления продолжается дефосфорация, поэтому шлак окислительного периода вновь скачивают.

Скачиваемый шлак окислительного периода обычно содержит 40—50 % CaO, 10—25 % SiO₂, 12—15 % FeO, 4—10 % MgO, 5—10 % MnO, 2—4 % Al₂O₃, 0,5—2 % P₂O₅.

Для интенсификации окисления иногда производят продувку жидкого металла кислородом под давлением около 1 МПа. Кислород вводят через трубу диаметром 15—25 мм, которая снаружи защищена шамотными трубками (надетыми на стальные). Скорость выгорания углерода увеличивается от 0,3—0,6 %/ч при рудном процессе до 1,5 %/ч при продувке кислородом.

Восстановительный период включает десульфурацию, доведение температуры и состава стали до заданных значений и раскисление. Для десульфурации в печь вновь вводят известь, и протекают реакции (11.20), (11.21). Шлакообразующая смесь, кроме извести, содержит плавиковый шпат и песок (или бой шамота). Общее количество смеси 3—5 % от массы металла. После расплавления шлака его раскисляют молотым ферросилицием в смеси с коксом. Количество вводимой смеси 10 кг/т в пропорции 1 : 1. После раскисления шлак становится белым, называемым так потому, что после остывания на воздухе он рассыпается в белый порошок.

В составе шлака (табл. 11.1) значительно снижается содержание окислов железа, так как они восстанавливаются углеродом и кремнием:



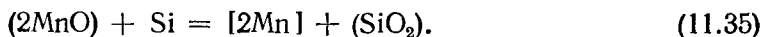
Химический состав белого и карбидного шлака, %

Шлак	CaO	SiO ₂	FeO	MnO
Белый	60—65	14—16	До 1,5	До 0,6
Карбидный	65—66	7—8	До 0,5	До 0,1

Шлак	MgO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaS	CaC ₂
Белый	10—12	2,5—4,0	5—10	До 1,5	—
Карбидный	13—14	2,0—3,0	8—12	2—3	2—5

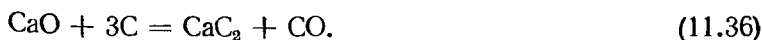
Равновесие реакции $[FeO] \rightleftharpoons (FeO)$ нарушается, закись железа переходит из металла в шлак, раскисление которого периодически повторяется.

Восстанавливаются также и окислы марганца

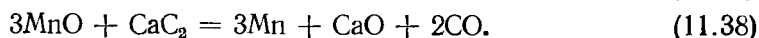
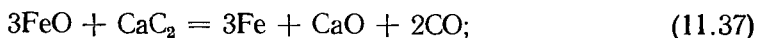


Во время восстановительного периода сталь доводят до заданного химического состава. Длительность восстановительного периода 30—60 мин. По его окончании сталь выпускают из печи и раскисляют алюминием. Выпуск металла можно осуществлять вместе со шлаком. При этом за счет перемешивания металла и шлака протекает дополнительная десульфурация. По данным работы [29], таким образом можно снизить содержание серы на 50 %.

Одной из разновидностей белого шлака является карбидный (см. табл. 11.1), который образуется при некотором избытке кокса. Для создания этого шлака после скачивания окислительного шлака наводят известковый шлак (80 % CaO и 20 % CaF₂) в количестве 3—4 % от массы металла, затем дают на шлак молотый кокс в количестве 0,6—0,8 % от массы металла. Его равномерно рассыпают по всей поверхности, печь герметизируют и включают дуговые разряды, в зоне действия которых при высокой температуре протекает реакция образования карбида кальция



Раскисление идет уже двумя путями, т. е. под белым шлаком по реакциям (11.32), (11.35) и за счет карбида кальция:



Удаление серы также достигается в результате протекания реакций



Плавка под карбидным шлаком производится редко и в основном для получения высокоуглеродистой и легированной инструментальной стали.

Плавка стали без окисления примесей. Этот метод применяют для плавки средне- и высоколегированных сталей. Плавка в этом случае производится без добавки руды. Отсутствие окисления позволяет экономически выгодно использовать легирующие элементы, ибо они не угорают. Однако создается опасность накопления вредных примесей. Но, как показали исследования Ю. А. Шульте [29, 30], качество стали, полученной этим методом, не уступает качеству стали, полученной при плавке с окислением примесей. Производственный опыт показывает, что накопления вредных примесей не происходит. Исключения составляют высокомарганцовистые стали, которые интенсивно поглощают азот из воздуха, однако для этих сталей азот оказался полезным компонентом. Технология плавки стали в дуговой печи без окисления примесей такая же, как и с окислением, т. е. включает все основные операции, только окислительный шлак не наводят, шлак плавки удаляют и производят раскисление либо под белым шлаком, либо при помощи ферросплавов. Иногда для интенсификации процесса производят продувку ванны кислородом. Но этот процесс является уже смешанным.

Особенности кислого процесса. Этот процесс получил наибольшее распространение. Он более производительный и широко применяется для углеродистых и низколегированных сталей. Кислый шлак имеет меньшую электрическую проводимость, чем основной: дуги разрывают шлаковый покров и контактируют непосредственно с металлом, что интенсифицирует перегрев. В то же время шлак имеет более низкую температуру и отражательную способность,

чем при основном процессе. Все это способствует увеличению КПД и срока службы футеровки печи.

Для образования кислого шлака в печь обычно вводят кварцевый песок и небольшое количество железной руды и извести. Соотношение $\text{SiO}_2/(\text{FeO} + \text{MnO})$ в шлаке около единицы. Под таким шлаком ванна хорошо кипит, кипение длится недолго. Затем шлак сгущают присадкой песка и начинают восстановительный период.

Процесс плавки, как и в кислой мартеновской печи, может быть *активным и кремнийвосстановительным*. При активном процессе в металл вводят около 1 % руды. При кремнийвосстановительном процессе окисление заканчивается раньше и начинается восстановление кремния по реакции (11.28).

Раскисление металла при кислом процессе производят либо после удаления окислительного шлака, либо без удаления путем изменения его состава. Наведение нового шлака осуществляют обычно при изготовлении высококачественной стали путем введения в печь боя шамота, песка и извести. Раскисление проводят в две стадии силикомарганцем или ферросилицием, а при выпуске металла — алюминием.

Рассмотрим в качестве примера плавку стали в кислой дуговой печи ДС5МТ. Состав металлической шихты для стали 25Л: 58 % стального лома, 40 % возврата и 2 % передельного чугуна.

Подготовка печи к плавке производится следующим образом. По окончании выпуска стали необходимо очистить подину печи и откосы футеровки печи от остатков жидкой стали и шлака, затем произвести осмотр футеровки печи с целью определения ее состояния и возможности допуска к последующей плавке. При наличии после выпуска стали на футеровке стен, откосах и подине печи выбоин, неровностей, местных углублений производят заправку их смесью песка с жидким стеклом. Заправку производят как можно быстрее, стараясь сохранить температуру футеровки после выпуска стали с целью лучшей привариваемости материала заправки. При холодных ремонтах или после ремонта значительных повреждений футеровки электродуговых печей необходимо произвести промывочную плавку для неответственного литья. Перед включением печи на плавление ремонтируют порог рабочего окна, а также заделывают выпускное отверстие печи.

Шихтовые материалы перед загрузкой взвешивают. Загрузку печи производят через ее верх, при этом ванну печи выкатывают. При загрузке бадью опускают как можно ниже, чтобы не повредить подину печи ударами шихты. Мелкую шихту и стружку загружают вниз на подину. Загрузка должна вестись форсированно, а укладка шихты должна быть плотной. По окончании загрузки печь ставят в первоначальное положение, закрывают замки ванны и опускают свод. Перед включением, если печь холодная, подкладывают под каждый из электродов куски кокса для облегчения зажигания и спокойного горения электрических дуг.

Печь включают и дают максимальную силу тока. По мере образования под электродами озерков расплавленного металла, для наведения шлака и более спокойного горения дуги в печь вводят 30—40 кг песка и 10—15 кг известняка. Форсирование плавления шихты необходимо проводить путем подрезки кислородом и сталкиванием шихты с откосов в центр ванны. В случае выделения белого дыма с серыми хлопьями (в этом случае говорят, что печь «снежит»), что происходит при близком положении дуги к подине, печь надо немедленно выключать, электрод поднять и в образовавшиеся колодцы под электродами столкнуть шихту.

При полном расплавлении шихты берут пробу металла для экспресс-анализа на С, Мп, S, Р. Оптимальное содержание углерода перед началом окислительного периода 0,45—0,70 %. Для окисления углерода в хорошо нагретый металл присаживается малыми порциями железная руда, после каждой порции дается выдержка 5—10 мин. Кипение металла должно быть по всей поверхности. В случае бурного вскипания ванны печь выключают и в шлак добавляют песок. Продолжительность окислительного периода должна быть не более 40 мин, включая и кипение.

При достижении среднего содержания углерода по заданному анализу шлак должен быть нормальной жидкоподвижности, плотным, тянуться в нить и в изломе иметь зеленый цвет. При нормальном шлаке и достижении требуемого содержания углерода для раскисления металла в ванну присаживают ферросилиций ФС45. При этом ванну тщательно перемешивают. Через 10—15 мин ванну перемешивают вторично и берут пробу на раскисленность и температуру. Залитая в стаканчик проба металла, хорошо раскисленного кремнием, не должна искрить, при затвердевании металл должен давать усадку. Перед выпуском металла ванну необходимо тщательно перемешать, взять еще раз пробу на раскисленность и температуру и выпустить сталь в предварительно подогретый до 800—900 °С ковш. Выпускной желоб должен быть тщательно очищен и хорошо просушен. На желоб перед выпуском дают силикокальций. При нормальной температуре и раскисленности кремнием за 4—5 мин до выпуска в ковш вводят требуемое количество ферромарганца.

Необходимое количество добавок обычно вводят, руководствуясь опытом работы и с учетом экспресс-анализа. Все добавки (руды, извести, ферросплавов) могут быть рассчитаны по методике, изложенной в [2]. Например, массу вводимого ферросплава для раскисления можно определить по формуле

$$M_{\text{FeR}} = (R_{\text{гот}} - R_{\text{ост}}) 10^4 / [R_{\text{FeR}} (100 - Y_{\text{R}})], \quad (11.41)$$

где M_{FeR} — масса ферросплава (в кг) на 100 кг раскисленного металла; $R_{\text{гот}}$ и $R_{\text{ост}}$ — содержание элемента в готовой стали и перед ее раскислением; R_{FeR} и Y_{R} — содержание элемента раскислителя в ферросплаве и его угар, т. е. расход на раскисление (при введении в печь он составляет 50—75 %, в ковш — 5—20 %).

Окончательное раскисление стали производится алюминием, который подается на дно ковша (1,0—1,2 кг на 1 т жидкой стали). Температура на желобе должна быть в пределах 1500—1580 °С по оптическому пирометру без поправки. Металл в ковше должен быть покрыт защитным слоем шлака толщиной 100—150 мм.

При плавке стали в кислых индукционных печах шихта должна состоять из чистых неокисленных материалов с минимальным содержанием серы и фосфора; при плавке в основных печах требования по содержанию в шихте серы и фосфора менее жесткие, так как в этих печах можно провести процессы дефосфорации и десульфурации. Процесс плавки состоит из загрузки, расплавления, доводки, раскисления и выпуска расплава. Для предохранения тигля от ударов крупными кусками на его дно целесообразно укладывать часть мелкой шихты, лучше стружку, затем малоокисляемые ферросплавы и далее крупную шихту. Крупные куски желательно загружать ближе к стенкам тигля и укладывать плотно.

При появлении видимых участков жидкого металла в тигель вводят шлаковую смесь, в результате чего уменьшается окисление и поглощение жидким металлом газов из атмосферы. Для наведения шлака в кислой печи вводят следующие компоненты: 10 % молотого стекла, 65 % шамота и 25 % извести или кварцевого песка. При плавке в основном тигле шлаковую смесь наводят из следующих компонентов: 60—65 % извести, 15—20 % магнезита и 20—25 % плавикового шпата.

После расплавления основной массы шихты (80—95 %) берут пробу металла на химический анализ. В процессе плавки шихты в основном тигле происходит частичная дефосфорация металла. Для предотвращения восстановления фосфора необходимо удалить шлак и навести новый.

После полного расплавления шихты подводимую мощность снижают до 30—40 % от максимальной мощности, стараясь не допустить перегрев. После анализа металла приступают к раскислению и легированию.

При плавке стали в индукционных печах ферросплавы присаживают обычно в следующем порядке. Основное количество ферровольфрама, феррохрома и ферромolibдена вносят в завалку. Для корректировки эти сплавы загружают в тигель не позднее чем за 20 мин до выпуска, что обеспечивает их расплавление и равномерное распределение легирующего элемента по объему металла. Феррованадий, ферромарганец и ферросилиций присаживают за 7—10 мин до выпуска. Феррованадий с целью уменьшения угара присаживают в последнюю очередь. Алюминий и

титан вводят в металл непосредственно перед выпуском или в ковш. Угар легирующих элементов зависит от состава стали и метода введения их. При описанной выше технологии легирования и раскисления металла угар вольфрама составляет около 2 %, марганца, хрома и ванадия 5—10 %, кремния 10—15 %, титана 70 %.

Индукционные плавильные печи являются экономичными плавильными агрегатами, они позволяют выплавлять средне- и высоколегированные стали при минимальных потерях легирующих элементов.

11.6. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ СТАЛИ ДЛЯ ОТЛИВОК

Свойства стали в отливке в значительной степени зависят от технологии ее получения, определяющей содержание, состав, форму и распределение неметаллических

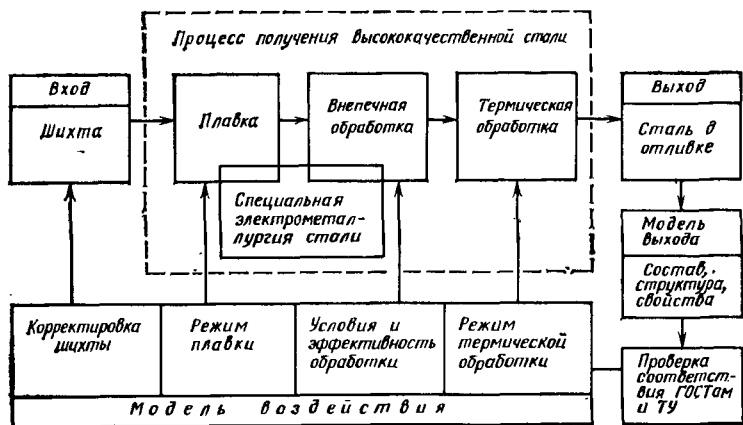


Рис. 11.7. Схема системного анализа получения высококачественной стали

включений. Большое значение имеет содержание серы, фосфора, кислорода, азота, водорода. Поэтому технология получения высококачественной стали должна обеспечивать минимальное содержание вредных примесей, наименее вредную форму неметаллических включений и требуемую структуру.

Процесс получения высококачественной стали состоит из трех основных этапов: плавки, внепечной обработки и термической обработки (рис. 11.7).

Качество стали в отливке (выход системы) зависит от качества входа, т. е. шихты. Особенно важно обеспечить минимальное содержание вредных примесей в шихте при кислородном процессе, так как в этом случае невозможно удалить в печи серу и фосфор.

Во время плавки на качество стали оказывают влияние режимы окислительного периода (интенсивность и длительность кипения, состав шлака) и восстановительного периода (длительность, состав шлака, состав и количество раскислителей и модификаторов).

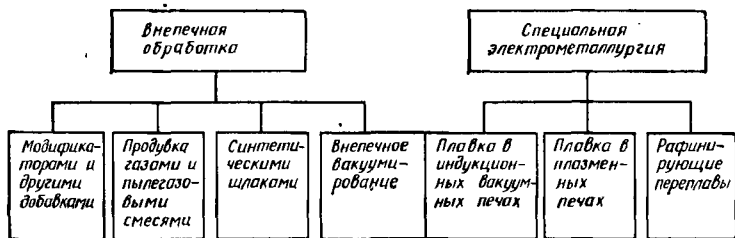


Рис. 11.8. Классификация способов улучшения качества литейных сталей

Широкими возможностями улучшения качества стали располагают методы внепечной обработки, позволяющие модифицировать сталь, уменьшать содержание вредных примесей и существенно влиять на содержание, состав, форму и распределение неметаллических включений.

Аналогичное, но более глубокое воздействие на качество стали обеспечивают *методы специальной электрометаллургии*, которые широко применяются в металлургии для получения высококачественных стальных слитков и начинают использоваться в сталелитейном производстве.

На рис. 11.8 приведена классификация основных способов внепечной обработки и специальной электрометаллургии, применяемых для улучшения качества литейных сталей.

Наиболее простым видом внепечной обработки является модифицирование. Ю. А. Шульте считает [30], что модифицированная углеродистая сталь приближается по свойствам к экономно-легированной, а модифицированная экономно-легированная к сталям, легированным дорогими и дефицитными добавками (Ni, Mo и т. п.). Модифицирование щелочными и щелочноземельными металлами позво-

ляет существенно улучшать свойства стали. Особенно эффективно применение силицидов РЗЭ с иттрием. Введение комплексных модификаторов позволяет осуществлять раскисление, рафинирование и модифицирование, так как РЗЭ имеют повышенное сродство к кислороду и сере по сравнению с основными компонентами стали. Существенное влияние на качество стали оказывают нитридообразующие модификаторы. Многие модификаторы способствуют глобулизации неметаллических включений. Наиболее эффективны в этом отношении кальций и РЗЭ.

Продувка стали в ковше инертными газами через пористую огнеупорную пробку или через погруженные футерованные фурмы (см. рис. 8.19), вводимые в ковш сверху, позволяет снизить содержание газов и неметаллических включений. Например, продувка аргоном уменьшает содержание газов на 15—25 %, увеличивает хладостойкость на 20—30 %.

Обработка стали жидким синтетическим шлаком позволяет производить внепечную десульфурацию и очистку от неметаллических включений и газов. Обычно используют шлаки системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, обладающие высокой рафинирующей способностью. Жидкий синтетический шлак готовят в специальной шлакоплавильной печи (ДПСШ-1), затем его сливают в ковш и выпускают в него сталь. Сталь перемешивается со шлаком, протекают реакции десульфурации, неметаллические включения также уносятся рафинирующим шлаком. В литейном производстве этот процесс применяют редко, и в тех случаях, когда требуется низкое содержание серы, плавку производят в печи с основной футеровкой.

Эффективным методом улучшения качества стали является вакуумирование.

11.7. ПРИМЕНЕНИЕ ВАКУУМА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА СТАЛИ

Применение вакуума для улучшения качества стали реализуется двумя путями: плавкой в вакууме и внепечным вакуумированием. Внепечное вакуумирование заключается в том, что жидкую сталь, полученную в любом сталеплавильном агрегате, перед ее разливкой выдерживают в вакууме, в результате чего происходит удаление растворенных в ней водорода и азота, так как при снижении давления растворимость газов в стали уменьшается. Кроме

того, происходит более полное взаимодействие между кислородом и углеродом, содержащимися в стали. Образующаяся окись углерода $[C] + [O] = \{CO\}$ переходит в газовую фазу. Равновесие реакции в результате снижения общего давления смещается вправо. Константа равновесия этой реакции $K_p = p_{CO}/(a_{CaO})$, где p_{CO} — парциальное давление CO , которое определяется в виде доли от общего давления. Поэтому при вакуумировании p_{CO} резко снижается.

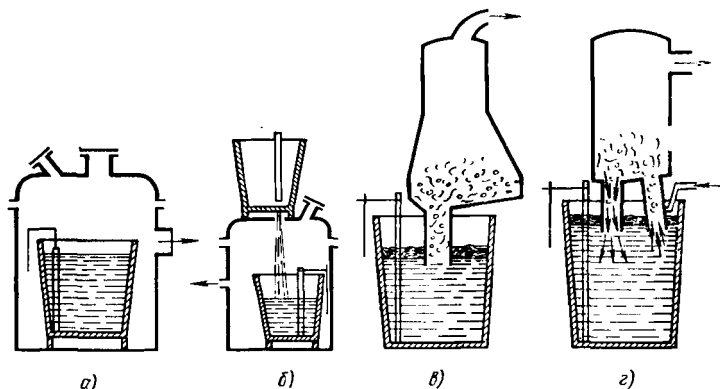


Рис. 11.9. Способы внепечного вакуумирования стали

Различают четыре способа внепечного вакуумирования стали:

1) в ковше в специальной камере: ковш со сталью помещают в камеру, которую затем герметично закрывают и создают в ней вакуум (рис. 11.9, а);

2) при переливе металла из ковша в ковш (рис. 11.9, б): пустой ковш устанавливают в камеру, где создают и поддерживают вакуум, а ковш, из которого сливают металл, помещают с соответствующим уплотнением над вакуумной камерой;

3) парциальное вакуумирование стали (рис. 11.9, в): металл пропускают через опускающуюся и поднимающуюся вакуумную камеру;

4) вакуумирование в циркуляционной камере (рис. 11.9, г): циркуляция металла осуществляется в результате поддува нейтральным газом.

Внепечной дегазацией металла в вакууме удается снизить содержание водорода на 40—60 %, кислорода на 50—70 %, азота на 5—10 % от первоначального, а также

уменьшить количество неметаллических включений. В результате вакуумной обработки стали повышается ее пластичность и ударная вязкость, хладостойкость и уменьшается склонность к образованию трещин.

Эффективность вакуумной обработки можно усилить, если всю плавку проводить в вакууме [16]. Плавку в вакууме осуществляют обычно в индукционных вакуумных печах (ИВП). Сталь подвергается в ИВП глубокой дегазации, более полному раскислению благодаря длительной выдержке в вакууме и электромагнитному перемешиванию расплава. В процессе плавки из стали удаляются примеси легколетучих цветных металлов.

В ИВП могут быть выплавлены стали практически любого химического состава, за исключением тех, которые легированы легколетучими металлами. В ИВП обычно плавят жаропрочные и другие высоколегированные стали. Получить некоторые сплавы в обычных печах нельзя, поскольку возможности плавки на воздухе ограничены. Только применение плавки в вакууме позволило производить сплавы и стали сложного состава, содержащие такие высокорекреакционные элементы, как алюминий, титан, бор и др. [16].

Процессы, происходящие в жидком металле при плавке в вакууме, взаимосвязаны между собой и протекают одновременно. Раскисление металла углеродом, при котором происходит выделение пузырей окиси или двуокиси углерода, сопровождается выделением азота и водорода, всплыванием и восстановлением неметаллических включений, испарением примесей легколетучих компонентов и т. д. Использование этого процесса позволяет получать металл с низким содержанием кислорода. Поскольку продуктами раскисления углеродом являются окись и двуокись углерода, почти нерастворимые в металле, то они покидают зону реакции и выделяются из жидкого металла. Это выгодно отличает раскисление углеродом от использования других раскислителей, продукты взаимодействия которых с кислородом остаются в металле. Чем глубже вакуум, тем ниже давление CO , тем выше раскислительная способность углерода, тем меньше кислорода должно находиться в равновесии с данной концентрацией углерода.

Применяя в качестве раскислителя только углерод, не удастся полностью раскислить сталь, особенно низкоуглеродистую. Для глубокого раскисления стали необходимо применение металлических раскислителей.

При раскислении в вакууме требуется значительно меньшее количество присаживаемых металлических раскислителей, чем в условиях обычной открытой плавки, когда вводимые элементы окисляются шлаком и окислительной атмосферой.

Цикл плавки в ИВП можно разбить на несколько периодов: загрузка твердой шихты или заливка жидкого исходного металла; создание вакуума; расплавление шихты и присадка дополнительных порций шихты, не вошедших в тигель при первой загрузке; рафинирование жидкого металла; легирование металла и окончательное раскисление; разливка.

Продолжительность отдельных периодов, по данным работы [16], для печи с массой садки 0,5 т: откачка — 9 мин, загрузка — 5 мин; расплавление — 150 мин, рафинирование — 40 мин, выпуск — 5 мин, чистка тигля — 5 мин. Общая продолжительность — 3 ч 33 мин.

Для легирования, как правило, используют чистые материалы. В случае применения ферросплавов их необходимо перед загрузкой в печь прокалить для удаления адсорбированной влаги и газов и предотвращения сильных выплесков жидкого металла при попадании в ванну холодных кусков материала. В крупных ИВП применяют жидкую заливку. В качестве полупродукта используют полураскисленную сталь, выплавленную в дуговой печи. Холодный тигель подогревают газовой горелкой до 700 °С. Заливку жидкого металла производят с помощью специальной сливной трубы, установленной внутри печи. Она направляет струю стали непосредственно в тигель и уменьшает разбрызгивание металла при его попадании в разреженную атмосферу; давление перед этим понижают до 0,2—2,5 мм рт. ст. При работе на жидкой завалке продолжительность плавки сокращается [16].

Наиболее ответственным периодом является рафинирование, которое включает технологические операции, необходимые для удаления из металла растворимых газов, углерода и серы. В этот период проводится раскисление металла углеродом как за счет того углерода, который содержится в шихте, так и путем присадки определенных добавок углерода в виде графита, чугуна, углеродистых ферросплавов. Выдержка при раскислении углеродом продолжается до полного прекращения кипения ванны. Выдержка под вакуумом способствует удалению из металла водорода, азота и кислорода.

На заключительном этапе плавки для достижения минимальных концентраций кислорода в металле применяют металлические раскислители: алюминий совместно с цезрием, кальций или магний в виде лигатур. При раскислении лигатурами необходимо над металлом создавать повышенное давление аргона для предотвращения выбросов вследствие бурно протекающей реакции раскисления.

Легирование в ИВП проводят в период выдержки. Порядок присадки легирующих элементов определяется их физико-химическими свойствами. С шихтой вводят только некоторые тугоплавкие присадки (W, Mo). После расплавления и раскисления ванны присаживают хром, ванадий. В конце периода выдержки вводят титан и алюминий, непосредственно перед выпуском—РЗМ, кальций, магний, бор.

11.8. ПЛАВКА СТАЛИ В ПЛАЗМЕННЫХ ПЕЧАХ

Наибольшее количество стали для фасонного литья выплавляется в дуговых печах, однако при плавке в них выделяется много дыма и наблюдается высокий уровень шума. Этих недостатков не имеют плазменные печи, которые по конструкции рабочего пространства аналогичны дуговым, но вместо электродов в их своде установлен плазмотрон (см. рис. 11.1, д). Если плазмотронов несколько, их устанавливают в боковых стенках печи (рис. 11.10).

Типаж печей, разработанных по линии СЭВ, нашей страной совместно с ГДР, включает печи с массой садки 6,15 и 30 т и мощностью 6600, 9900 и 19 800 кВ·А. Одно из преимуществ этих печей по сравнению с обычными дуговыми заключается в отсутствии графитовых электродов, что полностью исключает науглероживание металла и позволяет выплавлять низкоуглеродистые стали [3].

Плазменная дуга горит между электродом плазмотрона и ванной расплавленного металла. При питании печи постоянным током ванна является анодом; при питании печи трехфазным током ванна служит нулевой точкой схемы [3]. Существуют также печи комбинированного нагрева: плазменно-индукционные и печи с топливно-плазменными горелками.

Основной особенностью плазменных печей всех типов является возможность хорошей герметизации печного

пространства и, следовательно, проведения плавки в контролируемой атмосфере.

Ведение плавки в нейтральной атмосфере позволяет использовать отходы высоколегированных сталей с практически полным усвоением легирующих присадок. В 10-тонной печи в ходе промышленных плавок достигается, например, следующее усвоение легирующих элементов (в %): 97—99 Mn, 96—98 Cr, 98—100 Ni, 98—100 Mo, 60—80 Ti. Не менее важной особенностью плазменных

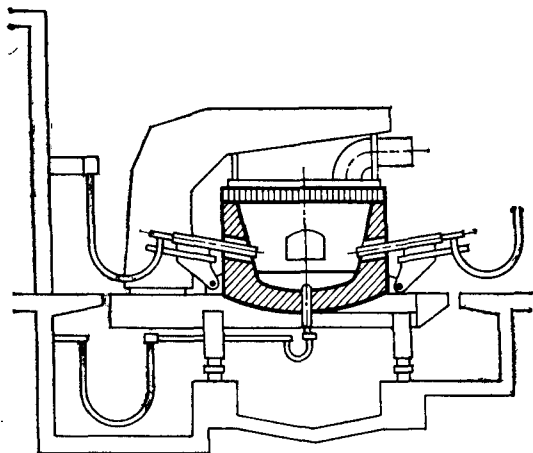


Рис. 11.10. Плазменно-дуговая печь с боковыми плазмотронами

печей является существенное уменьшение загрязнения окружающей среды, а также улучшение гигиены труда. Однако стоимость плавки в них выше, чем в дуговых, вследствие потребления аргона и более высокого расхода электроэнергии из-за большего количества водоохлаждаемых узлов и более высоких температур на футеровке печи. В связи с этим использование плазменных печей наиболее целесообразно при плавке высоколегированных сталей и сплавов, когда сокращение расхода легирующих элементов за счет уменьшения угара и улучшения качества стали имеет решающее значение [3].

Плазменная печь работает следующим образом. Загрузка шихты осуществляется так же, как и в сталеплавильных печах, — через верх (для этого печи оборудуются поворотным сводом или выкатной ванной). Наличие подового электрода в печах малой емкости (до 6 т) вызывает

необходимость обеспечения надежного электрического контакта между ним и твердой шихтой. Свод закрывается, и плазмотроны вводятся в печь так, чтобы между торцом сопла и шихтой установился зазор в несколько сотен миллиметров. На печь подается напряжение, и между электродом и соплами плазмотронов зажигается стартовая дуга. Затем плазмотрон перемещают в сторону шихты до тех пор, пока дуга не начинает гореть между плазмотроном и шихтой. После зажигания рабочей дуги плазмотроны отводят в рабочее положение и оставляют неподвижными на время, пока печь включена. При оперативных отключениях печи во время плавки плазмотроны вновь подводят к металлу для зажигания дуги.

Металлургические процессы, происходящие в плазменной печи при плавке стали, аналогичны тем, которые происходят при плавке стали в дуговой печи методом переплава, т. е. процесс идет без окисления примесей; плавку ведут форсированно, легирующие элементы хорошо сохраняются.

Атмосфера плазменной печи содержит значительное количество аргона, поэтому из расплава могут переходить в газовую фазу кислород, азот и водород. *Газовая фаза в данном случае является рафинирующей.*

11.9. ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫЙ ПЕРЕПЛАВ СТАЛИ

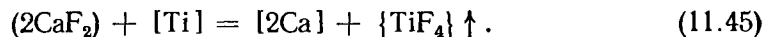
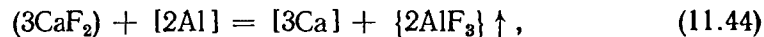
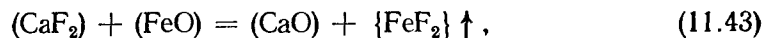
Электрошлаковый переплав (ЭШП), наряду с другими способами (ВДП, ЭЛП и ПДП), относится к группе современных методов получения высококачественных сталей.

Электрошлаковый переплав заключается в том, что переплавляемая сталь в виде расходного электрода погружается в ванну жидкого электропроводного шлака, который наводят в водоохлаждаемом кристаллизаторе путем расплавления шлаковой смеси непосредственно в кристаллизаторе или заливкой жидкого шлака, приготовленного в специальной шлакоплавильной печи. Переменный или постоянный электрический ток, пропускаемый по электроду и шлаку, поддерживает шлак в расплавленном состоянии при температуре 1600—1800 °С, вследствие чего расходный электрод плавится, капли металла, стекающие с торца электрода, проходят через слой химически активного шлака, очищаются от неметаллических включений и вредных примесей. Ванна жидкого металла, накап-

ливающегося ниже шлаковой ванны, постепенно затвердевает и формируется в кристаллизаторе в виде слитка. Процесс осуществляется непрерывно. Направленное затвердевание слитка с непрерывным поступлением расплавленного электродного металла обеспечивает отсутствие в слитке усадочной раковины, дает плотную и однородную структуру. Шлак в значительной мере защищает жидкий металл от воздействия атмосферы. В процессе переплава на боковой поверхности слитка образуется шлаковая корочка (гарнисаж) толщиной 1—3 мм, обеспечивающая естественную тепловую и электрическую изоляцию от кристаллизатора и гладкую чистую поверхность слитка.

Физико-химическая характеристика процесса ЭШП. Главными особенностями ЭШП, определяющими высокую эффективность рафинирования стали, являются *высокая температура, сильно развитая поверхность контактирования, высокоосновные шлаки с низким содержанием SiO₂, FeO, MnO и направленная кристаллизация отливки.*

Взаимодействие фаз при ЭШП также имеет ряд особенностей, состоящих в том, что шлак почти не содержит окислов переменной валентности, которые могли бы переносить кислород из атмосферы к металлу. Кроме того, шлаки, как правило, содержат CaF₂, что способствует переходу элементов в газовую фазу по реакциям



Шлаки, содержащие CaF₂, например, наводимые при помощи флюсов АНФ-6, АНФ-7, АНФ-8, являются легкоплавкими ($t_{\text{пл}} = 1200\text{—}1350^\circ\text{C}$), имеют невысокую вязкость и хорошую электрическую проводимость, но при их применении часть элементов переходит в газовую фазу по реакциям (11.42)—(11.45), кроме того, выделяются вредные фториды, а также облегчается перенос кислорода из атмосферы через шлак. Этим недостатком лишены бесфтористые флюсы, например АН-29, АН-292.

Удаление серы при ЭШП связано как с непосредственным переходом сульфидов $[\text{FeS}] \rightarrow (\text{FeS})$, так и с известными реакциями (11.20), (11.21), которые благодаря высокой температуре и основности шлака, развитой поверхности реагирования протекают эффективно.

При использовании постоянного тока может происходить также электрохимическое удаление серы: $[S] + 2e \rightarrow (S^{2-})$.

Удаление неметаллических включений также основывается на указанных особенностях ЭШП и в значительной степени связано с поверхностными явлениями и параметрами самого технологического процесса.

Кинетическое уравнение удаления неметаллических включений по В. А. Григоряну [6] имеет вид

$$\ln \left[\frac{(K_{н.в}^{нсx} - K_{Al_2O_3}^{min})}{(K_{н.в}^{кон} - K_{Al_2O_3}^{min})} \right] = \beta_{эф} / v_0,$$

где $K_{н.в}^{нсx}$ и $K_{н.в}^{кон}$ — исходная и конечная концентрации неметаллических включений, %; $K_{Al_2O_3}^{min}$ — минимальная концентрация Al_2O_3 , %;

$$K_{Al_2O_3}^{min} = (2/3) (0,0029 + 9 \cdot 10^{-4} a_c^2 + 2,6 \cdot 10^{-3} a_{Si}^{3/2}),$$

где v_0 — скорость наплавления слитка, м/с; $\beta_{эф}$ — эффективный коэффициент массопереноса, м/с.

Для эффективного удаления неметаллических включений при ЭШП необходимо следующие условия: наличие включений с малым радиусом, высокое поверхностное натяжение шлака, хорошее смачивание включений шлаком.

Технология ЭШП в литейном производстве. В литейном производстве ЭШП используется для получения в водоохлаждаемых кристаллизаторах непосредственно фасонных отливок. Этот метод, получивший название *электрошлакового литья* (ЭШЛ), удачно сочетает в себе достоинства электрошлакового переплава — получение металла высокого качества и литья — возможность получения изделий сложной формы. *При ЭШЛ, в отличие от обычного литья, обеспечивается одновременное непрерывное приготовление и расходование жидкого металла в едином с литейной формой агрегате.*

Существенным преимуществом ЭШЛ является то, что жидкий металл не взаимодействует с литейной формой, а шлаковая ванна служит защитой его от окисления во время плавки. При ЭШЛ применяются две основные схемы процесса. По первой схеме (рис. 11.11, а) сталь плавится и кристаллизуется непосредственно в литейной форме, как это имеет место при ЭШП *слитка в слиток*, когда по расположению металлический электрод соосен с отливкой. По второй схеме (рис. 11.11, б) получение отливки ведется

с непрерывным переливом жидкого металла из плавильной емкости в полость водоохлаждаемой формы. При этом плавильная емкость перемещается относительно неподвижной литейной формы по мере заполнения ее металлом отливки. В результате перелива удается повысить степень рафинирования жидкого металла, в частности, интенсифицировать его дегазацию, в том числе и удаление водорода. Перелив металла значительно расширяет возможности ЭШЛ по получению отливок сложной и разнообразной

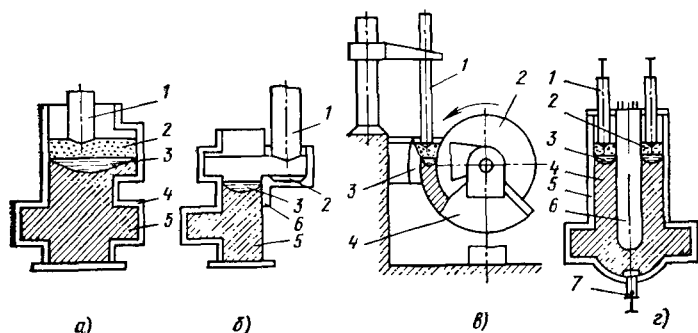


Рис. 11.11. Схемы процесса ЭШП:

а — непосредственно в кристаллизаторе; *б* — с переливом металла; 1 — расходующий электрод; 2 — шлаковая ванна; 3 — металлическая ванна; 4 — неподвижный кристаллизатор; 5 — отливка; 6 — подвижная плавильная емкость; *в* — схема ЭШЛ сферического дна; 1 — расходующий электрод; 2 — подвижная часть кристаллизатора; 3 — неподвижная часть кристаллизатора; 4 — отливка; *г* — схема ЭШЛ корпуса запорной арматуры высокого давления; 1 — расходующий электрод; 2 — шлаковая ванна; 3 — металлическая ванна; 4 — отливка; 5 — кристаллизатор; 6 — дрон; 7 — затравка

формы. Кроме того, становится реальной задача получения биметаллических отливок, а в принципе и многослойных [33].

При ЭШЛ отливка получается без прибыльной части, так как условия кристаллизации исключают возможность образования усадочной раковины и осевой рыхлости. Объединение правильного агрегата с литейной формой полностью исключает затраты металла на литниковую систему.

Для формирования внутренних полостей в отливках обычно используются неподвижные дорны, играющие роль стержня литейной формы.

ЭШЛ широко применяют для отливки корпусов арматуры высокого давления (рис. 11.11, *в*). Для изготовления сосудов высокого давления с малым отношением диаметра

к толщине стенки используются несквозные полые слитки, выплавляемые с помощью жесткого дрона. Заготовка формируется заодно с днищем в неподвижном кристаллизаторе [33].

Получить сферическое днище методом ЭШЛ можно по схеме, предусматривающей его выплавку в сферическом кристаллизаторе (рис. 11.11, з), имеющем подвижную часть в виде шара с диаметром, равным внутреннему диаметру днища, и неподвижную часть в виде сферического пояса, устанавливаемого от подвижной части на расстоянии, равном толщине выплавляемого днища [33].

Схема получения методом ЭШЛ цельного коленчатого вала судового дизеля предусматривает выплавку в неподвижном кристаллизаторе щек по схеме его заполнения наплавляемым металлом и приплавление к ним шеек, заранее установленных в отверстиях кристаллизатора. Другая схема предусматривает формообразование коленчатого вала путем электрошлаковой выплавки шеек и последовательного приплавления к ним заранее выплавленных щек кривошипа.

Технология ЭШЛ включает следующие операции: приготовление расходных электродов, подготовку печи, подготовку флюса, старт и стабилизацию, переплав (основной период плавки), формирование верхней части слитка (хот-топпинг [33]), остывание в кристаллизаторе и извлечение отливки. Это единственный процесс, когда отливка «извлекается» из печи.

Металл для изготовления расходных электродов выплавляют в обычных сталеплавильных печах. Один из наиболее прогрессивных способов изготовления электродов является непрерывная разливка. Техническими требованиями на расходные электроды оговаривается химический состав, технология выплавки исходного металла (предусматривающая иногда даже вакуумирование), требования к поверхности электрода (вплоть до предварительной механической обработки) и допуски на криволинейность и разнотолщинность [33].

Плавка начинается со старта, который может быть *твердый* или *жидкий*. При твердом старте наведение ванны шлака производится непосредственно в кристаллизаторе путем расплавления стартовой экзотермической смеси. При жидком старте шлак плавят в специальной шлакоплавильной печи. Шлаковую ванну необходимо прогреть, стабилизировать процесс. Электрод при этом также разо-

гревается, начинается его плавление, устанавливается заданный электрический режим плавки. По мере оплавления электрода его подают в шлаковую ванну, уровень которой вместе с уровнем металла повышается, но медленнее, чем оплачивается электрод. Подачу осуществляют при помощи автоматического привода.

После основного периода плавки, т. е. когда весь слиток уже наплавлен, мощность уменьшают и осуществляют подлитку головной части (хот-топпинг [33]). Усадочные дефекты сводятся до минимума. Металл очищен от вредных примесей, имеет плотную, равномерную структуру, благодаря чему ЭШЛ обеспечивает возможность получения сложных ответственных отливок с высокими показателями свойств, которые невозможно получить ни одним другим из известных методов плавки.

**12.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ
И ИХ ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА**

Классификация. Все цветные сплавы по условиям их плавки подразделяют на три группы: I — алюминиевые, магниевые и цинковые; II — медные и никелевые; III — на основе титана и тугоплавких металлов.

Алюминиевые и магниевые сплавы имеют температурный интервал плавления от 600 до 800 °С, цинковые сплавы еще более легкоплавкие (температура плавления цинка равна 419 °С). В то же время все эти сплавы обладают повышенным сродством к кислороду. Эти две характерные черты определяют технологию плавки алюминиевых, магниевых и цинковых сплавов.

Медь, никель, а также кобальт относятся к металлам, малоактивным по отношению к кислороду. Они могут быть раскислены железом, т. е. их линии $\Delta G^\circ - T$ на диаграмме (см. рис. 8.7) лежат выше линии образования закиси железа. По температуре плавления эти металлы и их сплавы располагаются в среднем интервале между легкоплавкими и тугоплавкими металлами (1000—1600 °С).

Титан и тугоплавкие металлы кроме высокой температуры плавления имеют, как правило, и высокую активность по отношению к другим фазам, участвующим в процессе плавки.

В соответствии с указанными особенностями каждой из групп сплавов выбирают те или иные методы плавки [7, 11, 14, 18].

Для плавки алюминиевых, магниевых и цинковых сплавов применяют (рис. 12.1) как монопроцессы в топливных и электрических печах, так и полипроцессы. Полипроцессы применяют в крупносерийном и массовом производстве отливок. В этом случае плавку ведут в топливной печи (обычно это стационарная пламенная печь ПлС), а операции по доводке и рафинированию осуществляют в раздаточных печах (обычно это тигельные печи

сопротивления — ПСТ). При этом кроме дуплекс-процесса возможен также триплекс-процесс VIII (рис. 12.1): плавку ведут в ПлС, затем сливают в печь ожидания (тоже ПлС), а уже потом разливают по раздаточным печам. При небольших объемах производства предпочтительнее бесконтактные методы плавки; более того, даже топливные процессы реализуются бесконтактным методом (рис. 12.1, а). Для магниевых сплавов использование

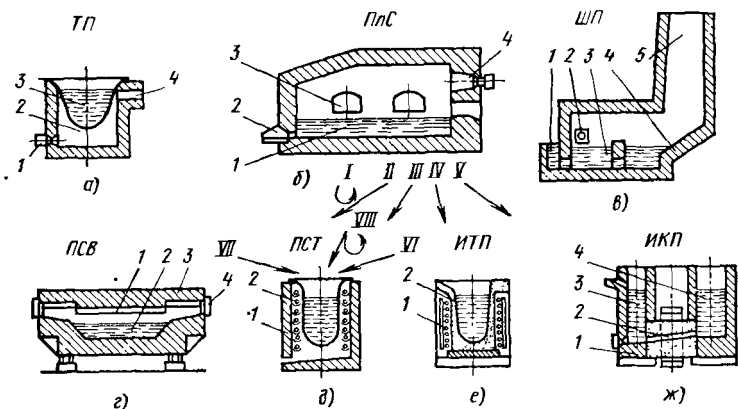


Рис. 12.1. Классификация процессов плавки и технологические схемы печей для плавки алюминиевых, магниевых и цинковых сплавов:

а — тигельная топливная печь ТП; б — стационарная пламенная печь ПлС; в — шахтно-пламенная печь ШП; г — ванная электропечь сопротивления ПСВ; д — тигельная электропечь сопротивления ПСТ; е — индукционная тигельная печь ИТП; ж — индукционная канальная печь ИКП; дуплекс-процессы: I — ПлС—ПлС, II — ПлС—ПлС, III — ПлС—ПлС, IV — ПлС—ИТП, V — ПлС—ИКП, VI — ИТП—ПлС, VII — ПлС—ПлС; триплекс-процесс VIII—ПлС—ПлС—ПлС

бесконтактной плавки необходимо, так как магний очень активный металл, легко окисляется, и меры по ограничению контакта с воздухом приходится применять даже при разливке.

До последнего времени для плавки цветных сплавов применяли только периодические процессы (см. рис. 8.3). Однако энергетически выгоднее осуществлять непрерывный процесс. В связи с этим при плавке цветных сплавов начали использовать шахтно-пламенные печи (рис. 12.1, в).

Для плавки медных и никелевых сплавов применяют в основном монопроцессы. Их осуществляют в топливных печах (ПлС, ПлВ). Для плавки бронзы применяют дуговые печи с независимой дугой (рис. 12.2, е), для плавки никелевых сплавов, содержащих легкоокисляемые элементы,

используют индукционные вакуумные печи. Плавку латуной производят в ИТП, ИКП (рис. 12.2, в и г),

Для плавки титановых сплавов и тугоплавких металлов применяют исключительно переплавные процессы: вакуумно-дуговой, электронно-лучевой и плазменно-дуговой (рис. 12.3).

Технологические схемы печей. *Тигельная топливная печь* (см. рис. 12.1, а) имеет графитовый, стальной или чугунный тигель 3 для металла, в пространстве 2 сжига-

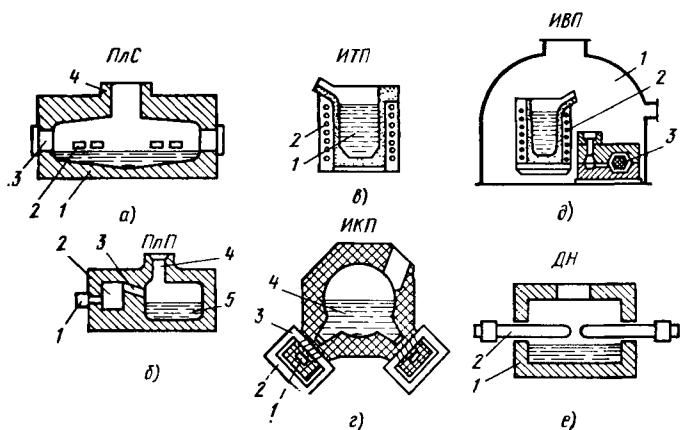


Рис. 12.2. Технологические схемы печей для плавки медных и никелевых сплавов:

а — стационарная пламенная печь; б — поворотная пламенная печь; в — индукционная тигельная печь; г — индукционная канальная печь; д — индукционная вакуумная печь; е — дуговая печь с независимой дугой

ется газ или мазут при помощи горелок 1, продукты сгорания уходят в газоход 4. Шихтовые материалы загружают в тигель, расплавляют, затем сплав доводят до требуемой кондиции.

Пламенная печь (см. рис. 12.1, б) отличается от тигельной тем, что расплав в ванне 1 контактирует с атмосферой печи. Загружают эти печи через окна 3, газ сжигается при помощи горелок 4, для выпуска жидкого металла имеется летка 2.

Шахтно-пламенная печь (см. рис. 12.1, в) имеет шахту 5, с подиной 4, на которой плавится шихта, и ванну 3, где скапливается металл. Над ванной расположена горелка 2. Для раздачи металла служит камера 1. Эти печи применяют для плавки алюминиевых сплавов.

В ванной электропечи сопротивления (см. рис. 12.1, *а*) нагрев ванны осуществляется нагревательными элементами 1, расположенными у свода 3. В ванну 2 через окна 4 загружают шихту. Металл сливают, наклоняя печь.

Тигельные электропечи сопротивления (см. рис. 12.1, *д*) получили наибольшее распространение при плавке в небольших литейных цехах, а также в качестве раздаточных печей. В тигле 2 готовят сплав, нагрев производится при помощи спирали 1.

Индукционные тигельные печи (см. рис. 12.1, *е*) имеют обычное устройство: индуктор 1 охватывает тигель 2 и индуцирует в металле вихревые токи. Для плавки алюминиевых сплавов серийно выпускаются печи типа ИАТ.

Индукционные каналные печи могут быть двух типов: с одним тиглем и с двумя. На рис. 12.1, *ж* показана двухтигельная печь. Индуктор на сердечнике 1 охватывает каналы 2, в которых выделяется теплота. Эти каналы соединяют тигли 3 и 4. Раздача металла осуществляется из тигля 3, а загрузка производится в тигель 4.

Для плавки медных сплавов (см. рис. 12.2, *а*) предназначена *стационарная пламенная печь*, которая отапливается горелками или форсунками 2, расположенными над ванной 1. Загрузка производится через окна 3, дымовые газы уходят в газопровод 4. Масса садки для этих печей обычно достаточно большая, и их применяют при соответствующих объемах производства.

При небольших объемах производства могут применяться топливные печи с графитовым тиглем или *поворотные печи барабанного типа* (см. рис. 12.2, *б*). В этой печи сжигание жидкого топлива производится при помощи форсунки 1 в форкамере 2, газы по каналу 3 поступают в рабочее пространство 5, загрузку осуществляют через горловину 4.

Индукционные тигельные печи (см. рис. 12.2, *в*) применяют как для медных сплавов (серия печей ИЛТ — для латуней), так и для никелевых сплавов (серия ИСТ, т. е. сталеплавильные).

Индукционные каналные печи для плавки латуней выпускают тигельного и барабанного типа (это печи серии ИЛК). Масса садки печей для барабанного типа (см. рис. 12.2, *г*) больше, чем для тигельных печей. Барабан 4 с металлом в нижней части имеет обычно несколько индукционных единиц; сердечник 2 с первичной обмоткой 3

охватывает канал 1 с жидким металлом, являющийся вторичной обмоткой, в которой генерируется тепловая энергия.

Индукционные вакуумные печи (см. рис. 12.2, д) применяют для плавки никелевых сплавов. В вакуумной камере 1 располагается как сама печь 2, так и форма 3.

Дуговые печи применяют в основном для плавки бронзы. Это печи с независимой дугой (см. рис. 12.2, е). Они имеют рабочее пространство 1 барабанного типа, в которое с торцов введены графитированные электроды 2, между которыми горит дуга.

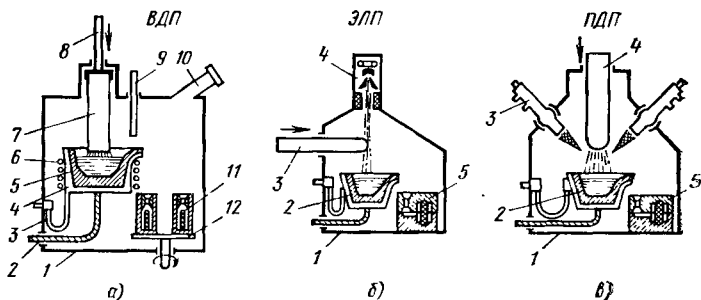


Рис. 12.3. Технологические схемы печей для плавки сплавов на основе титана и тугоплавких металлов

Для плавки титановых сплавов и сплавов тугоплавких металлов применяют в основном три типа печей (рис. 12.3): вакуумные дуговые, электронно-лучевые и плазменные.

Вакуумно-дуговая печь (рис. 12.3, а) с расходуемым электродом имеет вакуумную камеру 1, в которой расположен медный водоохлаждаемый тигель 4, связанный с внешней средой электрическим кабелем 2 и шлангами водяного охлаждения 3. Вокруг тигля располагается соленоид 6, предназначенный для фокусирования дугового разряда и перемешивания ванны жидкого металла. Футеровкой тигля служит гарнисаж 5, представляющий собой слой переплавляемого металла или сплава, застывшего на стенках водоохлаждаемого тигля. Шихтовый слиток 7 является обычно электродом. Иногда применяют нерасходуемый электрод, а шихтовый слиток подают отдельно. Шихтовый слиток прикреплен к электрододержателю 8, который перемещает его вниз по мере оплавления. Для оплавления настыва на сливном носке тигля имеется

вспомогательный нерасходуемый электрод 9. Наблюдение за процессом производят через гляделку 10. Формы 11 находятся на поворотном столе 12.

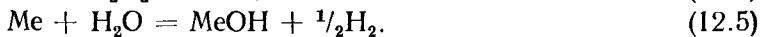
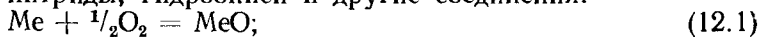
Электронно-лучевая печь (рис. 12.3, б) имеет электронную пушку 4. В вакуумной камере 1 расположены водоохлаждаемый гарнисажный тигель 2 и форма 5. Шихтовый слиток 3 подается сбоку печи.

Плазменная переплавная печь (рис. 12.3, в) имеет камеру 1, тигель 2 и несколько плазмотронов 3, оплавляющих шихтовый слиток 4. Жидкий металл, так же как и в электронно-лучевой печи, заливается из поворотного тигля 2 в форму 5.

Общая характеристика процесса плавки цветных сплавов. Все печи для плавки цветных сплавов, за исключением шахтно-пламенной печи, являются печами периодического действия. В рабочее пространство, т. е. в ванну печи или тигель, загружают шихту расчетного состава, включают источник энергии, расплавляют шихту, перегревают расплав до заданной температуры, затем сплав доводят до заданного состава, рафинируют и модифицируют (рис. 12.4). Процесс плавки подразделяют на периоды: нагрева и расплавления, перегрева и доводки. Модель воздействия включает пять основных методов: корректировку шихты, последовательность загрузки, режим плавки, рафинирование, модифицирование. Способы рафинирования выбирают в зависимости от типа сплава, его состава, условий плавки и разливки и, как правило, связаны с применением специальных флюсов и других добавок (см. рис. 8.19).

При плавке цветных сплавов особенно важно соблюдать последовательность загрузки, режим плавки и проводить эффективное рафинирование сплава, так как многие его компоненты имеют высокую склонность к окислению и поглощению газов (растворение газов, образование соединений с газами).

Компоненты, входящие в цветные сплавы, могут реагировать с газовой фазой (рис. 12.4), образуя окислы, нитриды, гидроокиси и другие соединения:



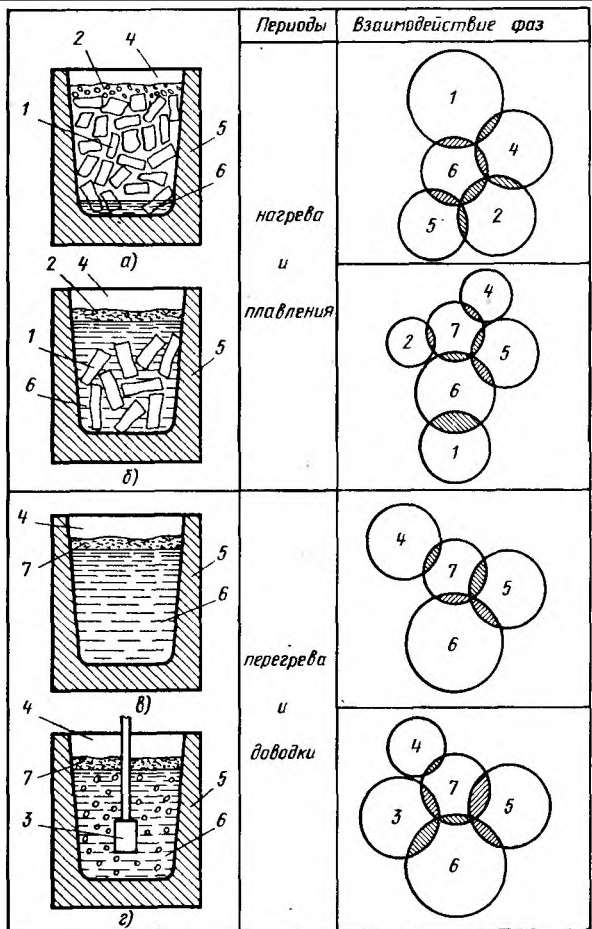


Рис. 12.4. Схема взаимодействия фаз при плавке цветных сплавов:

а — расплавление из твердого состояния; б — расплавление при растворении в жидкой ванне; в — доводка под флюсом; г — рафинирование; 1 — твердый металл; 2 — покровный флюс; 3 — рафинирующий флюс или добавки; 4 — газовая фаза; 5 — футеровка печи; 6 — жидкий сплав; 7 — шлак

Кроме того, многие цветные металлы склонны к повышенному газопоглощению:



При окислении алюминия и цинка образуется плотная равномерная пленка из окислов Al_2O_3 и ZnO , которая обладает хорошими защитными свойствами, а при окислении магния — пленка, не обладающая защитными свойствами. Поэтому магний можно плавить только под покровным флюсом или в защитной атмосфере. Еще более активен титан. Его можно плавить только в вакууме.

Кроме взаимодействия металла с газовой фазой при плавке цветных сплавов происходит также взаимодействие твердого металла с жидким металлом. При плавке многих цветных сплавов твердые составляющие шихты растворяют в жидком сплаве. Это могут быть чушки того же сплава, лигатуры или другие добавки.

Жидкий сплав реагирует с покровными флюсами и образующимися шлаками. Составы флюсов подбирают таким образом, чтобы ограничить реакции окисления. Как жидкий сплав, так и шлак реагируют с футеровкой печи.

На заключительной стадии приготовления сплава (в печи, в ковше или в раздаточной печи) во время рафинирования флюсы или другие добавки реагируют со сплавом.

Выпуск металла из печей осуществляется четырьмя методами: через летку, путем наклона печи, магнито-гидродинамическими насосами и вычерпыванием, которое производят специальные роботы-манипуляторы, зачерпывающие металл из раздаточной печи и заливающие его в форму. При производстве мелких отливок в небольших литейных цехах готовый расплав вычерпывают ручными ковшами непосредственно из раздаточных печей или из специальных раздаточных камер, соединенных каналами с основной ванной в пламенных или шахтно-пламенных печах.

12.2. ПЛАВКА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Физико-химическая характеристика процесса. Алюминий — сравнительно легкоплавкий и легкий металл ($t_{\text{пл}} = 658^\circ\text{C}$, плотность $2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), обладает высокой

теплопроводностью и скрытой теплотой плавления, а так же большим средством к кислороду.

Во время плавки алюминий реагирует с компонентами газовой фазы по реакциям типа (12.1)—(12.8). Наиболее вероятна реакция (12.1); для нее значения ΔG находятся в интервале 600—800 кДж/моль. Менее вероятна реакция (12.4). Реакция (12.3) имеет ΔG в интервале 350—420 кДж/моль. В расплавленном состоянии алюминий обладает повышенной способностью к растворению водорода, выделяемого при взаимодействии жидкого расплава алюминия с парами воды по реакции (12.3), источниками образования которых могут быть шихтовые материалы, футеровка печи, материал тигля, флюсы, инструмент, применяемый при плавке, продукты сгорания газообразного и жидкого топлива и атмосфера. Большое количество водорода в расплав может быть внесено с лигатурами: например, алюминиево-циркониевая лигатура (5 % Zr) может содержать до 45 см³ водорода на 100 г; алюминиево-титановая (3 % Ti) — до 30 см³ водорода на 100 г.

Кроме газов алюминиевый сплав может взаимодействовать также с огнеупорной футеровкой и флюсами. Взаимодействие с футеровкой, обычно выполняемой из окислов, может привести к восстановлению их алюминием. Развитие этих реакций для большинства окислов возможно, однако тормозится тем, что пленка Al_2O_3 обволакивает поверхность футеровки.

Взаимодействие расплавов с флюсами и добавками связано уже с рафинированием алюминиевых сплавов.

Рафинирование. При плавке алюминиевых сплавов применяют как печное рафинирование, так и рафинирование различными методами внепечной обработки (см. рис. 8.19). Наиболее распространенными способами рафинирования алюминиевых сплавов являются обработка рафинирующими флюсами и другими добавками, продувка газами и фильтрация, иногда применяют электрофлюсовое рафинирование (см. рис. 8.21).

Составы флюсов приведены в табл. 12.1. Все они содержат хлористые и фтористые соединения. Для предохранения расплавленного металла от взаимодействия с атмосферой печи применяют *покровные флюсы*, которые должны обладать возможно меньшей удельной массой, минимальной гигроскопичностью, располагаться равномерным слоем по зеркалу металла и легко отделяться от его поверхности при снятии шлака. Покровные флюсы вводят в печь

Составы флюсов, используемых при плавке алюминиевых сплавов

№ п/п	Содержание компонентов, % по массе						
	NaCl	KCl	Na ₃ AlF ₆	CaF ₂	MgF ₂	MgCl ₂ ·KCl	NaF
1	45	55	—	—	—	—	—
2	37	50	6,6	6,4	—	—	—
3	35	50	15	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	100	—
5	—	—	—	15	—	85	—
6	—	—	—	—	15	85	—
7	30	47	23	—	—	—	—
8	—	—	—	40	—	60	—
9	—	—	—	—	15	85	—
10	47,5	47,5	5	—	—	—	—
11	35	40	10	—	—	—	15
12	56,5	11,5	7	—	—	—	25
13	50	10	10	—	—	—	30

при загрузке шихты. При плавке всех сплавов, кроме сплавов системы Al—Mg, применяют флюсы № 1—3, для сплавов системы Al—Mg флюсы № 4, 5, 6 (см. табл. 12.1).

Рафинирующие флюсы (№ 7—11, табл. 12.1) можно вводить непосредственно на поверхность расплава в ковше или тигле раздаточной печи. Однако это малоэффективно, так как они в этом случае играют роль покровных флюсов, лишь частично рафинируя расплав.

Эффективнее введение их в расплав при помощи колокола (см. рис. 8.19, 8.21). Например, флюсы № 10 и 11 (см. табл. 12.1) на ЗИЛе вводят в жидком виде при помощи колокольчика [23].

Особую группу составляют *универсальные флюсы* (№ 12, 13, табл. 12.1), обработка которыми позволяет совместить рафинирование и модифицирование сплава. В их составе обычно присутствует NaF, наличием которого объясняется модифицирующее действие флюса. Содержание NaF во флюсе может достигать до 60 %.

Рафинирование газами производится при температуре 710—730 °С в течение 75—20 мин. Обработка расплава хлором — процесс эффективный. Однако хлор токсичен, поэтому требуются специальные устройства для проведения процесса рафинирования: герметичные камеры, ковши, хорошая вентиляция, изолированные помещения, что

ограничивает применение этого процесса. В связи с этим в фасонолитейном производстве алюминиевых сплавов находят широкое применение процессы, связанные с *обработкой расплавов хлоридами* (хлористым цинком, хлористым марганцем, гексахлорэтаном, четыреххлористым титаном и др.). В связи с высокой гигроскопичностью хлоридов перед вводом в расплав их обязательно подвергают сушке. Хлориды вводят в расплав в коколосьчике, так как они имеют малую плотность. Расход составляет 0,05—2 % от массы обрабатываемого расплава, температура процесса 700—730 °С. Расход гексахлорэтана составляет 0,3—0,7 %, обработка производится при 740—750 °С. Низкие температуры снижают эффект рафинирования, высокие приводят к интенсивному окислению сплава.

В литейных цехах широкое применение находят таблетки препарата «Дегазер», которые содержат гексахлорэтан и хлористый барий (10 % по массе). Гексахлорэтан (C_2Cl_6) является органическим веществом с плотностью $2,09 \cdot 10^3$ кг/м³ и низкой температурой плавления (186,5 °С). В отличие от хлористых солей C_2Cl_6 негигроскопичен, и для него не требуется специальных условий хранения.

Хлористые соединения в расплаве взаимодействуют с алюминием



Хлористый алюминий в виде пузырьков, проходя через расплав, увлекает неметаллические включения, чем обеспечивается очистка металла от неметаллических примесей.

Рафинирование алюминиевых сплавов можно осуществить также *фильтрацией* сплава, в основе которой лежит как физическая и химическая адсорбция расплава на границе раздела металл—фильтр, так и механическое улавливание взвешенных в расплаве неметаллических включений. Для фильтрации применяют различные материалы, например, стеклоткань, которая позволяет снизить загрязненность сплава неметаллическими включениями приблизительно в 2—2,5 раза или слой измельченного глинозема с размером зерна 3—6 мм, который значительно уменьшает содержание неметаллических включений в сплаве, но не снижает содержание водорода.

Для рафинирования алюминиевых сплавов можно применять также вакуум, ультразвук и другие способы рафинирования (см. гл. 8).

Технология плавки. В качестве шихтовых материалов используют первичный алюминий и силумин в чушках, сплавы алюминиевые в чушках, возврат, лом и отходы, а также лигатуры.

Приготовление лигатур производится с целью введения в алюминиевый сплав тугоплавких компонентов (Cu, Ni и др.) или активных легкоокисляющихся компонентов с минимальными потерями (табл. 12.2).

Т а б л и ц а 12.2

Характеристика двойных алюминиевых лигатур

Лигатура	Содержание легирующего компонента, %	Температура, °С	
		плавления лигатуры	расплава при введении легирующей добавки
Al—Cu	45—50	575	750
Al—Mn	10	780	850—900
Al—Ni	20	780	850—900
Al—Ti	3—4	800—850	1200—1300
Al—Mg	9—11	560—640	700—750

Лигатуры можно готовить в любой плавильной печи. Тугоплавкие лигатуры (Ti, Be, Zr, Cr) плавят в графитовых тиглях. При приготовлении всех лигатур сначала плавят алюминий, а затем небольшими порциями вводят легирующую добавку при определенной температуре (см. табл. 12.2). Плавку ведут под покровным флюсом. Расплав перемешивают для более быстрого усвоения легирующих добавок, после чего рафинируют.

Расчет шихты при плавке алюминиевых сплавов производится методом подбора или аналитическим методом с учетом угара элементов (табл. 12.3).

Если при плавке используется однообразная шихта, то решение системы уравнений (9.32) проводится на базе среднего состава шихты, как для чугуна:

$$K_{i(ш)} = K_{i(ж)} 100 / (100 - Y_i). \quad (12.10)$$

При использовании разнородной шихты, например стружки вместе с чушковыми сплавами, расчет ведется по приведенному составу шихты, т. е. как для стали:

$$K_{i(j)}^{np} = K_{i(j)} (100 - Y_i) / 100. \quad (12.11)$$

Угар элементов (в %) при плавке алюминиевых сплавов

Элемент	Ванные печи		Тигельные печи	
	Плотная шихта	Некомпактная шихта	Плотная шихта	Некомпактная шихта
Al	2—3	3—5	0,8—1,0	2—3
Si	2—5	5—10	1—1,5	2—3
Cu	1—1,2	1—1,5	0,5—1,0	1—1,2
Mg	3—5	5—10	2—3	3—5
Ni	1—1,2	1—1,5	0,5—1,0	1—1,2
Mn	2—5	5—10	1—1,5	2—3
Ti	2—5	5—10	1—1,5	2—5
Zr	3—5	5—10	1—2	2—5
Be	2—7	10—20	2—3	5—10
Zn	2—3	5—10	1—2	2—5

Загрузка шихтовых материалов обычно производится в следующей очередности: чушковый алюминий, крупногабаритный лом, переплав, лигатуры. Цинк вводят перед магнием. Материалы, вводимые в жидкий расплав, необходимо подогреть до температуры 150—200 °С во избежание выброса металла. Медь вводят в расплав при температуре 740—750 °С. Материалы, имеющие малую плотность, вводят в колокольчике.

Исходя из того, что поглощение газов интенсифицируется с увеличением температуры, плавку алюминиевых сплавов рекомендуется вести форсированно и при оптимальных температурах (табл. 12.4).

Таблица 12.4

Температурные режимы плавки алюминиевых сплавов

Марка сплава	Температура, °С	
	перегрева	заливки
Al—Si	730—750	700—710
Al—Si—Mg	750	680—720
Al—Cu	740—780	690—730
Al—Cu—Si	750	680—730
Al—Cu—Zn	700—750	670—710

Рассмотрим плавку в индукционных тигельных печах, которые могут применяться для плавки сплавов всех групп. В очищенный тигель загружается шихта. Вначале на дно тигля плотно укладывается собственный возврат, затем загружается чушковый сплав и сверху мелкий собственный возврат, включается печь и производится плавление; по расплавлении первых порций шихты осуществляется по расчету догрузка оставшейся части шихты.

Для интенсификации процесса плавки в индукционных печах плавку ведут с «болотом», равным $1/3$ объема тигля. Во избежание выброса металла загружаемая шихта должна быть очищена от влаги, масла, эмульсии. В индукционных печах на ЗИЛе плавят сплав АЛ4 [23]. Рафинирование проводят жидкими флюсами для кокильного литья № 11 и для литья под давлением № 10 (см. табл. 12.1). После обработки жидкими флюсами сплав контролируют на остаточное содержание газов технологической вакуум-пробой. Если газосодержание высокое, то производят повторную обработку флюсом или переливают сплав в индукционный каналный миксер для дегазации путем выдержки расплава в течение 3—5 ч.

Расплав защищают от взаимодействия с атмосферой покровным флюсом. Например, на ЗИЛе применяют покровный флюс состава № 3 по табл. 12.1.

Многие алюминиевые сплавы плавят на базе двухкомпонентной шихты: сплав алюминиевый в чушках и возврат собственного производства.

Например, сплав системы Al—Si (с 9 % Si) на ЗИЛе получают в газовых ваннах печах с массой садки 25 т, шихта состоит из возврата и сплава в чушках марки АК9 [23].

Сплавы системы Al—Si—Cu плавят также в газовых печах. Шихта для газовых печей состоит из 40 % сплава в чушках и 60 % возврата, плавку ведут под покровным флюсом при температуре в газовой печи 850 °С, сам сплав не перегревают выше 780 °С; готовый сплав из плавильной печи выпускают через летку по желобу в печь ожидания, откуда при помощи пневмоперекачивающего устройства его подают в ковш. В ковше с помощью колокольчика, в который помещают дегазирующую таблетку, металл рафинируют. Во время транспортировки ковша поверхность металла закрывают покровным флюсом. Из ковша сплав заливают в раздаточные печи, где он также находится под покровным флюсом.

Плавка алюминий-магниевого сплава (с 9,5—11,5 % Mg) имеет ряд особенностей. В качестве шихтовых материалов используют алюминий высокой чистоты А995, А99, А97, А95, магний и лигатуры: Al—Be, Al—Ti, Al—Zr, а также возврат собственного производства.

В чистый прогретый до 700°C тигель загружают чушки алюминия и лигатуру Al—Be , после расплавления и перегрева металла до 700°C вводят лигатуры Al—Ti и Al—Zr . После расплавления всей загрузки сплав очищают от шлака, тщательно перемешивают и с помощью колокольчика, изготовленного из титана, вводят магний. Перегрев сплава выше 750°C не допускается. При наличии в сплаве бериллия и титана плавку можно вести без защитного флюса. В остальных случаях применяют покровные флюсы № 4—6 (см. табл. 12.1). Появление на поверхности зеркала металла темно-бурых пятен указывает на то, что сплав окисляется. Черный налет на поверхности отливок или темный цвет на изломе образцов свидетельствуют о превышении температуры перегрева сплава выше нормы. После ввода всех компонентов сплав рафинируют флюсами № 8 и 9 (см. табл. 12.1), затем снимают шлак и производят заливку форм. Заливка сплава по формам осуществляется в интервале температур $660—770^{\circ}\text{C}$ в зависимости от толщины стенки отливок.

При плавке сплавов Al—Mg , содержащих более 3—4 % Mg , следует иметь в виду, что эти сплавы не только склонны к поглощению кислорода, водорода, но и взаимодействуют с азотом воздуха и с печной атмосферой. Для предотвращения образования нитридов применяют специальные флюсы, которые в своем составе, наряду с другими хлоридами, содержат обязательно хлорид магния, препятствующий выгоранию магния.

Во время плавки необходимо контролировать температуру расплава и содержание газов в металле, которые определяют по технологическим пробам, а также методом вакуумной экстракции.

На заключительной стадии получения алюминиевых сплавов проводят их модифицирование.

Модифицирование. Дозэвтектические и эвтектические сплавы (Al_2 , Al_4 , Al_9 , Al_{19} и др.) модифицируют путем ввода в расплав натрия или стронция. Натрий имеет высокую химическую активность и низкую температуру кипения, поэтому применяют натриевую соль. При использовании смеси 67 % NaF и 33 % NaCl температура металла должна быть $780—810^{\circ}\text{C}$, а с применением модификатора, содержащего 62,5 % NaCl , 25 % NaF и 12,5 % KCl , температура понижается $730—750^{\circ}\text{C}$. Модификатор вводят на поверхность металла, очищенного от шлака, в количестве 1—2 % от массы расплава. Для интенсификации

процесса расплав необходимо перемешивать. В процессе реакций, происходящих в расплаве, выделяется натрий, который и оказывает модифицирующее воздействие на металл. По окончании процесса модифицирования шлак сгущают добавками фторидов и хлоридов натрия и удаляют. Далее отбирают пробы и по их излому определяют эффект модифицирования. Затем расплав в течение 25—30 мин должен быть разлит по формам, так как эффект модифицирования ограничен во времени.

Для обеспечения более длительного времени эффекта модифицирования в качестве модификаторов применяют стронций, иттрий, сурьму, что позволяет сохранять модифицирующий эффект до 2—3 ч и в противоположность натрию обеспечивает расплаву меньшую склонность к окислению и насыщению газами, особенно водородом (в результате предотвращается образование газовой пористости). Стронций вводят в сплав в виде лигатуры.

Для заэвтектических силуминов в качестве модификаторов применяют лигатуру Cu—P (9—11 %) в количестве 0,05—0,1 % или смесь 20 %-ного красного фосфора с 10 % K_2ZrF_6 и 10 % KCl в количестве 1,5—2 %, а также смеси, содержащие фосфорорганические вещества (хлорофос, трифинилфосфат).

Модифицирование часто совмещают с рафинированием. Применение, например, таблеток, содержащих гексахлорэтан C_2Cl_6 и KCl (рафинирующие) и пентасернистый фосфор P_4S_{10} , а также гексафторотитанат калия K_2TiF_6 (модифицирующие), позволяет получать на базе вторичных сплавов высококачественные отливки.

12.3. ПЛАВКА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Физико-химическая характеристика процесса. Магний относится к легким и сравнительно легкоплавким металлам ($t_{\text{пл}} = 650^\circ\text{C}$, $\rho = 1738 \text{ кг/м}^3$). Особенностью магния и его сплавов в расплавленном состоянии является высокая химическая активность: образующаяся пористая окисная пленка не защищает расплав от интенсивного окисления и возгорания. В связи с этим плавка магниевых сплавов вызывает определенные трудности.

Кислород и азот практически не растворяется в магнии, а образуют с ним соединения MgO и Mg_3N_2 , обладающие более высокой плотностью, чем расплав, что позволяет им оседать на дно ванны расплава. Магниевые

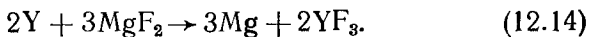
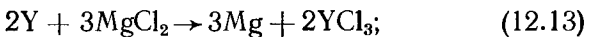
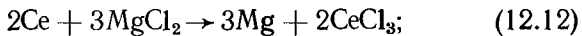
сплавы в процессе плавки и разливки поглощают большее количество водорода по сравнению, например, с алюминиевыми сплавами. Так, если в алюминиевых сплавах содержание водорода составляет 1—5 см³/100 г сплава, то в магниевых оно доходит до 20—30 см³/100 г.

Для предотвращения или ограничения взаимодействия магния с газовой фазой можно применить один из следующих методов: защитное легирование микродобавками, защиту нейтральной по отношению к магнию атмосферой (CO₂, SO₂) и защиту покровным флюсом.

Для снижения окисляемости магния и его сплавов в расплав вводят в небольших количествах бериллий и кальций. В чистый магний вводят бериллия 0,006 %, а в сплавы с содержанием до 10 % Al — 0,07 % от массы расплава. Введение больших количеств бериллия нежелательно, так как приводит к укрупнению зерна.

Наиболее широкое применение в производственных условиях для защиты расплава магниевых сплавов от окисления находят флюсы, в состав которых входит карналлит (MgCl₂·KCl), а также другие добавки: хлористый барий, фтористый кальций, окислы магния. Каждая из этих добавок выполняет определенную функцию; так, BaCl₂ улучшает способность отделения шлака от сплава, повышает плотность флюса; MgO сгущает шлак; CaF₂ увеличивает рафинирующую способность флюса.

При плавке магниевых сплавов с редкоземельными металлами — иттрием, церием — на поверхности раздела расплав — флюс протекают обменные реакции между легирующими элементами и компонентами флюсов, что приводит к потере дорогостоящих компонентов:



Для повышения плотности окисной пленки и предотвращения возгорания на поверхность расплава после рафинирования хлоридными флюсами обычно подают бесхлоридные флюсы, содержащие MgF₂, CaF₂, AlF₃, B₂O₃.

При наличии в магниевых сплавах иттрия, церия, лантана, неодима, тория, кальция рекомендуется в целях уменьшения потерь применять бесхлоридные флюсы либо бесфлюсовую плавку в защитной атмосфере.

Рафинирование. В настоящее время в практике производства магниевых сплавов применяют различные способы их рафинирования: отстаивание, обработку твердыми и жидкими флюсами, продувку газами (аргоном, хлором, углекислым газом, гелием, четыреххлористым углеродом), фильтрование, присадку активных металлов (циркония, кальция, титана, марганца) и т. д. Метод отстаивания прост, производится при температуре 750°C , но малопроизводителен и неэкономичен.

При плавке магниевых сплавов применяют следующие флюсы: ВИ2 (38 — 46 % MgCl_2 ; 32 — 40 % KCl ; до 10 % $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$; 5 — 8 % BaCl_2 ; 3 — 5 % CaF_2); ВИ3, который отличается от ВИ2 повышенным содержанием CaF_2 (15 — 20 %) и MgO (7 — 10 %) и отсутствием BaCl_2 , а также бесхлоридные флюсы ВИАМ5 (17,5 % MgF_2 , 15 % AlF_3 , 50 % B_2O_3 , 17,5 % CaF_2) и ФЛ1 (32 % MgF_2 ; 40 % AlF_3 ; 15 % B_2O_3 ; 13 % CaF_2) [14].

Рафинирование магниевых сплавов флюсами производится при температуре расплава $700 — 720^{\circ}\text{C}$, продолжительность перемешивания 5 — 6 мин. Затем удаляют использованный флюс и наносят свежий, нагревают сплав до $750 — 780^{\circ}\text{C}$, выдерживают при этой температуре 10 — 15 мин и снижают температуру расплава до температуры заливки ($680 — 700^{\circ}\text{C}$).

Хорошие результаты по очистке магниевых сплавов от неметаллических включений обеспечиваются фильтрацией. Для этого применяют зернистые и сетчатые фильтры. В качестве сетчатых фильтров применяют сетку с размером ячеек 1×1 . Наиболее тонкую очистку обеспечивают зернистые фильтры. В качестве фильтровального материала зернистых фильтров используют магнезит, графит, кокс и совместно с ними другие материалы. Степень очистки сплава определяется размером зерна и толщиной фильтровального слоя: чем мельче зерно и больше толщина слоя, тем тоньше очистка. Магнезитовые фильтры позволяют снизить содержание неметаллических включений до минимума. Стальная сетка снижает загрязненность в 3 — 7 раз.

Технология плавки. Плавка магниевых сплавов в зависимости от серийного производства и массы отливок может производиться в тигельных печах (топливных или электрических) и дуплекс-процессом: пламенная печь — тигельная печь.

Плавку в стационарных тигельных печах проводят при производстве мелких отливок. При производстве крупных отливок плавку металла осуществляют в печах со съемным стальным тиглем, имеющим перегородку, или дуплекс-процессом.

Одновременно с плавкой в тигле производится рафинирование и модифицирование. При плавке в стационарных тиглях применяется флюс ВИ2, а при плавке в съемных тиглях — флюс ВИ3, который имеет меньшую плотность и поэтому всплывает на поверхность расплава.

Разливка готового сплава по формам из стационарного тигля осуществляется ковшами, съемные тигли извлекают из печи и транспортируют к месту заливки.

Плавка в тигельных печах производится в такой последовательности: тигель прогревают до 400 — 500°C и загружают в него флюс в количестве до 10 % от массы шихты. После расплавления всей шихты расплав нагревают до 700 — 720°C и производят рафинирование и модифицирование. После выдержки расплава в течение 10–15 мин отбирают технологические пробы на химический, спектральный анализ и для испытаний на излом, затем металл транспортируют на заливку. Для предотвращения загрязнения металла флюсом при разливке в тигле оставляют 20–30 % объема расплава. Оставшийся загрязненный металл разливают в изложницы и используют для предварительного сплава.

Различают два варианта технологии плавки: 1) *переплав чушкового сплава с добавкой возврата*; 2) *плавка в две стадии; приготовление предварительного и рабочего сплавов*.

При первом варианте технологии первичными шихтовыми материалами являются сплавы магниевые в чушках, которые загружают в печь вместе с возвратом; принимают меры защиты от воздействия атмосферы; расплавляют шихту; доводят сплав до требуемой температуры, рафинируют и модифицируют, после чего приступают к разливке.

При втором варианте шихтовыми материалами служат первичные металлы и лигатуры, поэтому сначала производят расчет шихты, затем готовят лигатуры и выплавляют предварительный сплав. Для приготовления предварительного сплава в очищенный и разогретый до 500°C тигель загружают флюс в количестве 0,25–1% от массы шихты и расплавляют, а затем вводят металлическую шихту; расплавляют и перегревают расплав до тем-

температуры 700—720°C, после чего его рафинируют. Процесс рафинирования заключается в том, что на поверхность тигля подают свежие порции сухого измельченного флюса в количестве 1 % от массы металла, сплав тщательно перемешивается шумовкой в течение 4—6 мин. В этот период сплав очищается от нежелательных примесей и приобретает однородность, что можно контролировать визуально: очищенный расплав приобретает зеркально блестящую поверхность. Выдерживание верхнего предела температуры и времени выдержки расплава после перемешивания способствует более полному всплыванию и отделению взвешенных частиц. По окончании рафинирования шлак тщательно скачивают и наводят новый слой флюса, температура сплава повышается до 750—780°C. При этой температуре сплав выдерживают 10—15 мин и отбирают пробы на химический анализ. Затем температура сплава снижается до 680—700°C, и производят заливку сплава в изложницы, подогретые до температуры не ниже 120—150°C.

Плавку рабочего сплава производят практически в той же последовательности: в разогретую печь загружают флюс, затем шихту (сплавы магниевые в чушках или чушки предварительного сплава). Шихту лучше предварительно подогреть до 120—150°C. Загрузку шихты проводят периодически по мере расплавления загружаемых компонентов. После каждой загрузки шихты, во избежание окисления металла, поверхность ванны присыпают флюсом. Сплав нагревают до 760—800°C, затем рафинируют флюсом, засыпаемым на зеркало расплавленного металла.

Неметаллические примеси, окислы, нитриды в магниевых сплавах при температуре 750°C в основном достаточно быстро опускаются на дно тигля.

Модифицирование. Магниевые сплавы, содержащие алюминий, модифицируют путем перегрева сплава либо введением углеродосодержащих веществ и хлорного железа.

Модифицирование путем перегрева сплава осуществляется после рафинирования: сплав в стальном тигле нагревают до 850—925°C, выдерживают 10—15 мин, а затем быстро охлаждают до температуры 680—720°C и производят заливку форм.

Другой способ модифицирования заключается во введении в расплав специальных *углеродосодержащих и других добавок* в количестве 0,3—0,6 % от массы обра-

батьваемого металла. В качестве модификаторов применяют мел, мрамор, магнезит, гексахлорэтан, углекислый газ и ацетилен. Твердые модификаторы дробятся до порошкообразного состояния, просушиваются и вводятся в расплав либо в колокольчике, либо в алюминиевой фольге, либо потоком газа. Перед модифицированием сплав перегревается до $720-780^{\circ}\text{C}$. После ввода модификатора сплав в течение 5—12 мин тщательно перемешивается, затем в течение 15—40 мин отстаивается и доводится до температуры заливки.

Для магниевых сплавов, не содержащих алюминий, модифицирование осуществляется путем ввода в сплав циркония либо кальция в количестве соответственно 0,5—0,7 и 0,1—0,2 %. Для ввода циркония используют лигатуру магний—цирконий (12 % Zr) и фторцирконат калия. При модифицировании цирконием сплав перегревается до $850-930^{\circ}\text{C}$, при модифицировании кальцием — до $770-780^{\circ}\text{C}$. После ввода модификатора сплав тщательно перемешивается в течение 20—30 мин, а затем отстаивается. Время отстаивания после модифицирования цирконием составляет 20—30 мин; после модифицирования кальцием — 10—15 мин.

Особенности разливки магниевых сплавов. Приготовленный сплав подается на заливку форм ковшами. Ковши обязательно прокаливают и промывают расплавленными карналлитом или флюсом ВИ2. Заливка магниевых сплавов осуществляется при следующих температурах: МЛ2 при $720-800^{\circ}\text{C}$; МЛ5 и МЛ6 при $690-780^{\circ}\text{C}$; МЛ3 и МЛ4 при $690-790^{\circ}\text{C}$. По окончании заливки в ковше оставляют 10—15 % сплава во избежание попадания флюса в форму. *Для предохранения от возгорания во время заливки струя магниевого сплава припыливается серным цветом или смесью серы с борной кислотой (1 : 1).*

12.4. ПЛАВКА ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ

Физико-химическая характеристика процесса. Цинк относится к тяжелым легкоплавким металлам ($t_{\text{пл}} = 419,7^{\circ}\text{C}$, $\rho = 7133 \text{ кг/м}^3$) и имеет низкую температуру кипения (907°C). При взаимодействии с газовой фазой он покрывается плотной защитной пленкой из $\text{ZnO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$. С повышением температуры защитная способность пленки падает, и создаются благоприятные условия для окисления цинка по реакциям (12.1), (12.3).

С целью уменьшения окисления плавку цинка и его сплавов нужно производить либо в защитной, либо в слабовосстановительной атмосфере. В качестве защитной атмосферы при плавке можно применять азот. Во избежание подсоса воздуха давление азота в печном пространстве поддерживают в пределах 0,12—0,15 МПа. Плавку необходимо проводить при температуре расплава 440—480°C, а перегрев не должен быть выше температуры 480°C, при которой начинается интенсивное окисление и насыщение сплава газами, и, кроме того, возможно насыщение сплава железом при плавке в чугунном или стальном тигле.

Рафинирование. Рафинирование цинковых сплавов от газов и неметаллических включений производится хлоридом цинка, хлоридом алюминия, гексахлорэтаном либо комплексом солей.

Для рафинирования цинковых сплавов от вредных металлических примесей применяют метод отстаивания, который позволяет частично снизить в сплаве содержание свинца и железа.

Рафинирование сплавов цинка азотом, хлором ведет к значительному уменьшению содержания водорода (до 50%), однако следует отметить, что после обработки газами наблюдается некоторое снижение прочности и твердости и увеличение пластичности.

Технология плавки. Плавку цинковых сплавов осуществляют в основном в тигельных топливных и электрических печах (см. рис. 12.1, а, д, е). В отдельных случаях применяют ваннные пламенные печи (см. рис. 12.1, б).

В качестве шихты обычно используют сплавы цинковые литейные в чушках, сплавы цинковые в чушках для литья под давлением (см. гл. 9) и возврат производства. Применяют также и чистые первичные материалы. Например, на Мценском заводе алюминиевого литья для получения сплава ЦАМ4-1 применяют чушковый сплав, а для сплава ЦАМ10-5—первичный цинк и лигатуры [23].

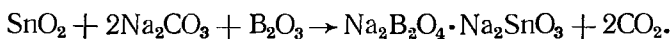
При плавке в качестве шихты применяют 50 % чушкового сплава ЦАМ4-1 и 50 % возврата производства (литники, бракованные отливки, переплав низкокачественных отходов). При необходимости сплав подшихтовывается магнием. Все компоненты шихты должны быть очищены от посторонних примесей: влаги, масла и других включений. Шихта должна загружаться осторожно во избежание выброса жидкого сплава.

Вначале в ванну загружают легковесную шихту — мелкий возврат, в последнюю очередь — чушковые материалы. Плавку ведут форсированно. Металл расплавляется и перегревается до 440 — 460°C, после чего снимается шлак и отбираются пробы на экспресс-анализ. При необходимости с помощью колокольчика в расплав вводится магний. При получении положительного результата химического анализа температуру металла доводят до 440 — 460°C, и металл заливают в подогретый до 400 — 450°C ковш, который транспортируется и устанавливается под вытяжной зонт, где производится рафинирование сплава, для чего в ковш вводятся таблетки в количестве 0,4 % от массы расплава. В состав таблеток входит 87 % гексахлорэтана, 0,3 % ультрамарина, 12,7 % NaCl. Сплав тщательно перемешивается, очищается шлак, и металл транспортируется на заливку форм.

12.5. ПЛАВКА МЕДНЫХ СПЛАВОВ

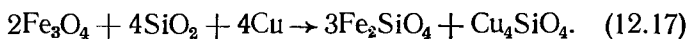
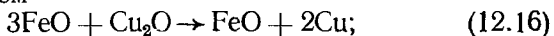
Физико-химическая характеристика процесса. Медь имеет температуру плавления 1083°C, латуни плавятся в интервале температур 950—1050°C, оптимальной температурой литья бронз можно считать 1150—1200°C. Перегрев выше этих температур приводит к насыщению сплавов газами, интенсивное выделение которых в процессе затвердевания ведет к пористости и ухудшает плотность и герметичность отливок. Насыщение газами зависит от химического состава сплава. Одни легирующие элементы способствуют уменьшению количества растворенного водорода, другие — увеличению. Например, чистые двойные сплавы Cu — Al имеют малую склонность к газопоглощению, но она резко возрастает при введении в сплав дополнительных легирующих компонентов и при наличии в сплаве примесей. Водород попадает в металл из печной атмосферы, содержащей пары воды.

Компоненты сплавов окисляются газовой фазой по реакциям (12.1)—(12.3). Окислы необходимо переводить в шлак. Например, окись олова удаляют из сплава, ошлаковывая ее обезвоженной содой



(12.15)

Железо удаляют окислительным рафинированием сплава купритом



При плавке бронз получение требуемого химического состава не вызывает особых трудностей, сложнее обеспечить минимальное насыщение сплавами газами, которые интенсивно поглощаются расплавом в процессе плавки и являются причиной образования газовых раковин и газоусадочной пористости. В связи с этим особое значение приобретает выбор защитного покрытия расплава, которое, однако, только предохраняет сплав от окисления, но не удаляет газы, растворенные в жидком металле.

Рафинирование. Для удаления водорода из расплава применяют несколько способов: вакуумирование, обогащение металлической ванны кислородом и введение в расплав дегазирующих присадок. Первый способ, требующий дорогостоящего оборудования, применяется ограниченно. Обогащение кислородом значительно уменьшает содержание водорода, но приводит к насыщению металла кислородом, что вызывает необходимость раскисления. Дегазация окислением производится продувкой расплава воздухом, чистым кислородом и введением в жидкий металл окисляющих флюсов. В качестве окислителей в состав флюсов обычно вводят окислы меди, марганца.

Окислительное рафинирование флюсами осуществляется при температуре 1180—1200°C, расход окислителей составляет 0,5—1 % от массы металла. Для удаления кислорода из расплава применяют раскисление.

Наиболее широко применяемым раскислителем при плавке медных сплавов с оловом и свинцом является фосфор. Раскисление сплавов меди, содержащих в своем составе Zn, Al, Be, Si, производится бериллием, так как окислы этих элементов не восстанавливаются фосфором. Бериллий позволяет полностью раскислить и получить отливки высокой плотности.

В качестве поверхностных раскислителей используют борид магния, карбид кальция и борный шлак. Наиболее эффективен борный шлак, состоящий из борной кислоты или буры и порошка магния в соотношении 95:5.

Дегазацию медных сплавов производят также газами, для чего используют азот, хлор, гелий и аргон. Рафи-

пирование сплава хлором, кроме того, протекает за счет активности хлора, вступающего в реакцию с растворенными в металле газами и образующего хлориды, которые затем удаляются из металла.

Дегазацию медных сплавов, как и алюминиевых, производят гексахлорэтаном C_2Cl_6 . Гексахлорэтан по дегазующей способности не уступает инертным и нейтральным газам.

Для рафинирования применяют также фильтрацию сплавов, например алюминиевых бронз. Для этого используют как керамические—зернистые—фильтры, например, из магнезита, пропитанного CaF_2 , так и металлические сетки, например, из молибдена.

Технология плавки. Плавку бронзы обычно производят в дуговых печах с независимой дугой или в пламенных печах (см. рис. 12.1, а, б, е), а латуней в индукционных тигельных и канальных печах (см. рис. 12.2, в, з).

В качестве шихты используют первичные материалы, возврат, лом и сплавы в чушках. Для доводки сплава по химическому составу применяют лишь чистые первичные металлы либо лигатуры (табл. 12.5).

Т а б л и ц а 12.5

Составы лигатур, применяемых при плавке медных сплавов

Наименование лигатуры	Состав, % по массе	Температура плавления, °C
Медно-марганцовая	73 Cu; 27 Mn	860
Медно-бериллиевая	85—95 Cu; 5—15 Be	900
Медно-кремниевая	84 Cu; 16 Si	800
Медно-оловянная	50 Cu; 50 Sn	780
Медно-никелевая	67—85 Cu; 15—33 Ni	1050—1080
Алюминиево-медноникелевая	50 Al; 40 Cu; 10 Ni	670

Во всех случаях необходимо производить расчет шихты по методике, аналогичной той, что изложена для алюминиевых сплавов, т. е. по формулам (12.10) и (12.11).

При расчете шихты учитывают угар элементов, который зависит от применяемых материалов, а также от типа печи (табл. 12.6).

При плавке медных сплавов в качестве покровных материалов применяют древесный уголь и покровные флюсы (табл. 12.7).

Угар элементов при плавке медных сплавов, %

Элемент	Чистая шихта		Окисленная и загрязненная шихта	
	Плавка в печах			
	электрических и тигельных	пламенных	электрических и тигельных	пламенных
Al	1,0—1,5	1,0—2,0	1,0—2,0	2,0—3,0
Be	2,0—3,0	3,0—5,0	3,0—5,0	5,0—10,0
Mg	2,0—3,0	3,0—5,0	3,0—5,0	3,0—10,0
Zn	1,0—3,0	2,0—4,0	2,0—3,0	3,0—5,0
Sn	0,5—1,0	1,0—1,5	1,0—1,5	1,5—2,0
Si	0,1—1,0	1,0—1,5	1,0—1,5	1,5—2,0
Pb	0,5—2,0	1,0—2,0	—	—
Cu	0,5—1,0	1,0—2,0	1,0—2,0	2,0—3,0
Mn	0,5—1,0	1,0—2,0	1,0—2,0	2,0—3,0
Ni	0,5—1,0	0,5—1,0	0,5—1,0	0,5—1,0

Таблица 12.7

Покровные и рафинирующие флюсы для медных сплавов

№ п/п	Состав, % по массе	Назначение
1	41—47 SiO ₂ ; 25—32 MnO ₂ ; 10—15 Na ₂ O; 11—14 Al ₂ O ₃	Покровный для оловянных бронз (в печах с шамотной футеровкой)
2	50 SiO ₂ ; 30 Na ₂ B ₄ O ₇ ; 20 CaO	То же
3	10—30 SiO ₂ ; 90—70 Na ₃ B ₄ O ₇	То же (в печах с магнезитовой футеровкой)
4	7 Na ₂ B ₄ O ₇ ; 60 Na ₂ CO ₃ ; 33 CaF ₂	Рафинирующий для оловянных бронз
5	50 Na ₂ CO ₃ ; 50 — бой стекла	Покровный для алюминевых бронз
6	30 SiO ₂ ; 30 Na ₂ CO ₃ ; 40 CaF ₂	Покровный для кремнистых и простых латуней
7	50 Na ₂ CO ₃ ; 50 CaF ₂	То же
8	50 CaF ₂ ; 50 MgF ₂	Покровно-рафинирующий для бронз и латуней
9	20 CaF ₂ ; 60 NaF; 20 Na ₃ AlF ₆	Рафинирующий для алюминевых бронз
10	6 Na ₃ B ₄ O ₇ ; 70 Na ₂ CO ₃ ; 12 Na ₃ AlF ₆ ; 12 K ₂ CO ₃	То же

Приготовление лигатур можно производить в любой печи, однако предпочтительны индукционные печи, в которых обеспечиваются минимальные потери дорогостоящих цветных металлов и перемешивание расплава.

Плавка латуней может производиться в печах всех типов за исключением дуговых и вакуумных, в которых происходит повышенный угар цинка. Технология плавки состоит в следующем. Подготовленную шихту загружают в очищенную и разогретую печь. Если плавка производится из первичных компонентов шихты, то вначале загружают просушенный флюс, например буру, в количестве 0,25% от массы металла, одновременно загружают чистую медь. После расплавления медь перегревают до 1130—1150°C и производят раскисление фосфористой медью из расчета 0,3—0,4 % от массы металла. Сплав тщательно перемешивают и вводят по расчету медно-кремниевую лигатуру (15—20 % Si), предварительно подогретую до 200—250°C. Лигатуру вводят под шлак, ошлакование кусков лигатуры не допускается, так как ошлакованная лигатура не растворяется в металле. После полного растворения лигатуры вводят подогретый цинк и затем свинец и тщательно перемешивают расплав графитовой мешалкой, доводят температуру металла до 1050—1100°C и отбирают пробы. Готовность сплава оценивают по излому отлитых проб: если излом мелкозернистый, а на поверхности пробы отсутствуют ликвационные наплывы, значит сплав качественный и можно приступить к разливке. Если обнаруживается высокая насыщенность сплава газами, то производят дегазацию, для чего применяют продувку азотом либо дегазацию перегревом.

Плавка двойных латуней особых трудностей не вызывает. В разогретой печи расплавляют загруженную медь, затем вводят цинкосодержащие отходы и вторичную латунь. Сплав доводят до температуры 1000—1050°C, перед заливкой вводят недостающее количество цинка. Так как цинк является отличным раскислителем, то медь после расплавления не раскисляют. Для уменьшения угара цинка плавку ведут под слоем покровного флюса.

Плавка многокомпонентных сложных латуней от указанной выше отличается лишь тем, что перед введением легирующих компонентов, например алюминия, производят раскисление фосфористой медью. Для удаления

неметаллических включений сплавы подвергают рафинированию хлористым марганцем или фильтрации через зернистые фильтры.

Плавка оловянных бронз производится на первичных материалах, возврате производства, и путем переплавки чушковой бронзы. В подготовленную разогретую печь загружают большую часть шихты и засыпают ее просушенным древесным углем. По расплавлении медь обязательно раскисляют фосфористой медью (9—10 % P) в количестве 0,2 % от массы, доводят расплав до температуры 1100—1150°C, после чего поочередно вводят остальные составляющие шихты Zn, Sn, Pb, затем сплав нагревают до температуры 1100—1200°C, рафинируют хлористым марганцем или азотом, модифицируют, например, комплексным модификатором 0,05 % Zn, 0,06 % В и 0,2 % Ti, отбирают технологические пробы и транспортируют на заливку.

При выплавке оловянных бронз, наряду с раскислением фосфористой медью, применяют раскисление цинком из расчета 500 г фосфористой меди и 500 г цинка на 100 кг сплава. Фосфористую медь вводят в два приема, вначале присаживают 250 г фосфористой меди и сплав перемешивают (если плавят на первичных материалах, то перед присадкой олова), затем присаживают цинк в количестве 500 г и перед выпуском сплава вводят оставшиеся 250 г фосфористой меди.

Плавка безоловянных бронз, например алюминиевых, чаще всего производится в дуговых либо индукционных печах на форсированном режиме. Реже используют топливные печи. Алюминиевые бронзы весьма чувствительны к перегреву и обладают высокой активностью к поглощению газов. В связи с этим плавку проводят в окислительной атмосфере под слоем флюса, избегая перегрева сплава выше 1200°C. При плавке алюминиевой бронзы, легированной никелем, марганцем или железом, вначале расплавляют медь, производят раскисление фосфористой медью (0,05—0,1 %), а затем вводят алюминий или лигатуру Al—Cu. Алюминий необходимо вводить перед марганцем и железом, так как в противном случае образующиеся плены делают сплав непригодным для заливки. Сплав перегревают до 1150—1200°C, рафинируют хлористым марганцем либо криолитом из расчета 0,1—0,3 % от массы расплава и вводят лигатуры, содержащие Mn, Ni и Fe.

Учитывая большую разницу в плотности вводимых компонентов меди и алюминия, что способствует зональной ликвации, необходимо расплав тщательно перемешивать. Плавку ведут под флюсом (см. табл. 12.7). Алюминиевые бронзы обладают склонностью к образованию плен, т. е. волокнистых неметаллических включений. Для удаления плен целесообразно производить фильтрацию сплава.

Определенные трудности вызывает плавка свинцовых бронз. Из-за высокой разницы в плотности входящих в сплав компонентов наблюдается высокая склонность этих сплавов к ликвации. Поэтому рекомендуется применять для плавки индукционные печи, в которых осуществляется хорошее перемешивание расплава, легировать бронзы никелем до 2—2,5 % и производить заливку сплава в металлические формы, обеспечивающие высокую скорость кристаллизации сплава в отливках.

Плавка бериллиевых бронз подобна плавке оловянных бронз. Однако следует иметь в виду, что бериллий токсичен, поэтому требуются специальные меры предосторожности. Плавка производится в изолированных, хорошо оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией помещениях.

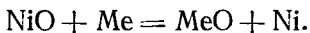
Плавка кремнистых бронз так же подобна плавке оловянных бронз. Для предотвращения сплавов водородом не допускается перегрев расплава выше 1250—1300°C. На заключительной стадии получения медных сплавов целесообразно применять модифицирование.

Модифицирование. Медные сплавы модифицируют тугоплавкими элементами Ti, V, Zr, В, Мо, W с помощью лигатур: Cu—В (3—4 % В), Cu—Ti, Al—V (до 50 %), Al—Ti в количествах 0,002—0,1 % от массы металла при 1200—1250°C. Перегрев сплава не допускается, так как это ведет к укрупнению зерна. Следует иметь в виду, что модифицирующее действие указанных металлов равнозначно не для всех сплавов так, Ti, В и W для сплавов, не содержащих железа, не являются модификаторами.

12.6. ПЛАВКА НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Никель плавится при 1455°C, имеет плотность $8,9 \cdot 10^3$ кг/м³. На поверхности жидкого никеля при плавке, например, в открытой индукционной или дуговой печи, т. е. в атмосфере, содержащей кислород, образуется плот-

ная пленка NiO, которая защищает никель от окисления. Однако сплавы никеля содержат Cr, Si, Al, Ti и другие элементы, которые восстанавливают пленку по реакциям типа



На поверхности жидкого никелевого сплава образуется сложная окисная пленка (шлак), которая не является уже защитной и не препятствует окислению элементов, обладающих большим сродством к кислороду. Происходит также растворение водорода и азота. *В связи с этим сплавы на основе никеля, содержащие алюминий и титан, плавят в вакуумных печах, а для остальных сплавов применяют покровные флюсы, ограничивающие доступ газов к жидкому сплаву и производят рафинирование.* В составе флюсов используют SiO₂, CaF₂, CaO, MgF₂ и другие соединения, например буру, кальцинированную соду, смесь поташа и кварцевого песка.

Технология плавки близка к технологии плавки высоколегированных сталей. Вместе с шихтой загружают покровный флюс, например стекольный бой, смесь 50 % CaO и 50 % CaF₂ или MgF₂. Кремний и марганец вводят в виде лигатур после расплавления первой порции шихты (возврат, лом, часть никеля и меди) и добавляют частями катодный никель. При этом тщательно следят за тем, чтобы металл в течение всей плавки был закрыт слоем флюса толщиной 10—15 мм. После расплавления всех компонентов шихты металл перегревают до требуемой температуры и производят комплексное раскисление. Основным раскислителем является углерод, который вводится либо лигатурой Ni—C, содержащей 1,5—2 % C, либо графитным боем.

Плавка никелевых сплавов в вакууме предпочтительна, как позволяет получить сплавы с высокими механическими и специальными свойствами за счет минимального содержания газов и неметаллических включений в сплаве.

12.7. ПЛАВКА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Плавка титана и его сплавов имеет ряд характерных особенностей. Титан при нагреве проявляет весьма высокую активность по отношению к различным средам, активно взаимодействует с газами — кислородом, азотом, водородом. Газы ухудшают качество титановых сплавов.

Титан весьма активно взаимодействует практически со всеми применяемыми в настоящее время огнеупорными материалами, восстанавливая окислы и растворяя углерод, который образует с титаном стойкий карбид TiC . Поэтому при плавке титана необходимо полностью исключить возможность его взаимодействия с другими фазами.

Плавку титановых сплавов в настоящее время производят в основном в вакуумных дуговых печах с расходуемым и нерасходуемым электродом. Можно использовать также электронно-лучевые печи (см. рис. 12.3). В качестве нерасходуемых электродов используют стержни торированного вольфрама и электродного графита.

Рабочий процесс в гарнисажной печи (см. рис. 12.3,а) заключается в следующем. На специальном стенде около печи, где находится снятая крышка, к электрододержателю подсоединяют расходуемый электрод. Крышка crane снимается со стенда и устанавливается на вакуумную камеру. При этом расходуемый электрод располагается по оси тигля. Печь вакуумируется, на электрододержатель и тигель подают напряжение от источника питания постоянного тока, электрод опускают до короткого замыкания и возбуждают дуговой заряд. На малой мощности некоторое время прогревают электрод и тигель. Затем повышают мощность дуги до рабочих параметров и сплавляют электрод.

В процессе плавки титана и его сплавов происходит угар элементов: до 0,1—0,2 % Ti , 2—2,5 % Al , 10—15 % Mn . Общие потери при втором переплаве составляют 0,3—0,6 % от массы сплава.

Список литературы

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

1. Баландин Г. Ф. Основы теории формирования отливки, ч. II. М.: Машиностроение, 1979. 336 с.
2. Бобро Ю. Г. Легированные чугуны. М.: Metallurgy, 1976. 288 с.
3. Бочвар А. А. Metallovedenie. М.: Metallurgizdat, 1956. 496 с.
4. Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. Основы металлографии чугуна. М.: Metallurgy, 1969. 416 с.
5. Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Metallurgy, 1975. 224 с.
6. Гиришвич Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. М.—Л.: Машиностроение, 1966. 562 с.

7. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.
8. Гуляев Б. Б. Теоретические основы литейного производства. Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1976. 214 с.
9. Гуляев Б. Б. Физико-химические основы синтеза сплавов. Л.: ЛГУ, 1980. 192 с.
10. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Metallургия, 1978. 248 с.
11. Жуков А. А., Геометрическая термодинамика сплавов железа. М.: Metallургия, 1979. 232 с.
12. Золотаревский В. С. Структура и прочность литых алюминиевых сплавов М.: Metallургия, 1981. 192 с.
13. Колачев Б. А., Ливанов В. А. Елагин В. И. Metalловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Metallургия, 1981. 416 с.
14. Колобнев И. Ф., Крымов В. В., Мельников А. В. Справочник литейщика. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1974. 403 с.
15. Корольков А. М. Литейные свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1967. 200 с.
16. Кремер М. А. Фасонное литье из легированных сталей. М.—Л.: Машгиз, 1961. 228 с.
17. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов. М.: Машиностроение, 1976. 216 с.
18. Леви Л. И., Кантеник С. К. Литейные сплавы. М.: Высшая школа, 1967. 436 с.
19. Нехендзи Ю. А. Стальное литье. М.: Metallургиздат, 1948. 766 с.
20. Неймарк В. Е. Модифицированный стальной слиток. М.: Metallургия, 1977. 200 с.
21. Новиков И. И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966. 200 с.
22. Новиков И. И., Золотаревский В. С. Дендритная ликвация в сплавах. М.: Наука, 1966. 156 с.
23. Орлов Н. Д., Чурсин В. М. Справочник литейщика. М.: Машиностроение, 1971. 256 с.
24. Сенченко В. Т., Гуляев Б. Б. Влияние легирующих добавок на технологические свойства литейной стали. — В кн.: Основы образования литейных сплавов. М.: Наука, 1970, с. 253—258.
25. Справочник по чугунному литью/Под ред. Н. Г. Гиршовича. М.—Л.: Машиностроение, 1978. 758 с.
26. Чалмерс Б. Теория затвердевания/Пер. с англ. М.: Metallургия, 1968. 288 с.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

1. Баландин Г. Ф., Васильев В. А. Физико-химические основы литейного производства. М.: Машиностроение, 1971. 216 с.
2. Бигеев А. М. Математическое описание и расчеты сталеплавильных процессов. М.: Metallургия, 1982. 160 с.
3. Бортничук Н. И., Крутянский М. М. Плазменно-дуговые плавильные печи. М.: Энергия, 1981. 120 с.
4. Взаимодействие расплавленного металла с газом и шлаком/С. И. Попель, Ю. П. Никитин, Л. А. Бармин и др. Свердловск: УПИ, 1975. 184 с.

5. **Высококачественные** чугуны для отливок/В. С. Шумихин, В. П. Кутузов, А. И. Храмченков и др.; Под ред. Н. Н. Александрова. М.: Машиностроение, 1982. 222 с.

6. **Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я.** Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Metallургия, 1979. 256 с.

7. **Гуляев Б. Б., Магницкий О. Н., Демикова А. А.** Литье из тугоплавких металлов. Л.: Машиностроение, 1964. 292 с.

8. **Дибров И. А., Комиссаров В. А.** Современная технология и оборудование для плавки и выпечной обработки чугуна. М.: Машиностроение, 1979. 72 с.

9. **Индукционные** печи для плавки чугуна/Б. П. Платонов, А. Д. Акименко, С. М. Богуцкая и др. М.: Машиностроение, 1976. 176 с.

10. **Кожеуров В. А.** Термодинамика металлургических шлаков. М.: Metallургия, 1955. 164 с.

11. **Колобнев И. Ф., Крымов В. В., Мельников А. В.** Справочник литейщика, цветное литье из легких сплавов. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1974. 416 с.

12. **Косников Г. А.** Расчет основных параметров процесса плавки чугуна. Л.: ЛПИ, 1981. 68 с.

13. **Куликов И. С.** Раскисление металлов. М.: Metallургия, 1975. 504 с.

14. **Курдюмов А. В., Пикунов М. В., Чурсин В. М.** Литейное производство цветных и редких металлов. М.: Metallургия, 1982. 352 с.

15. **Лепинских Б. М., Манаков А. И.** Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов. М.: Наука, 1977. 190 с.

16. **Линчевский Б. В.** Вакуумная индукционная плавка. М.: Metallургия, 1975. 240 с.

17. **Мариенбах Л. М.** Металлургические основы ваграночного процесса. М.: Машгиз, 1960. 328 с.

18. **Орлов Н. Д., Чурсин В. М.** Справочник литейщика. М.: Машиностроение, 1971. 256 с.

19. **Патон Б. Е., Тихоновский А. Л.** Классификация и основы математического описания металлургических процессов рафинирования жидкого металла. — В кн.: Рафинирующие переплавы. Киев: Наукова думка, 1974, с. 150—162.

20. **Плавка** синтетического чугуна в индукционных печах и ее технология на Каунасском литейном заводе «Центролит»/М. В. Жельнис, Н. Г. Гиршович, А. Д. Качан и др.; Под ред. Н. Г. Гиршовича. Вильнюс: Минтис, 1974. 297 с.

21. **Производство** чугунных и стальных отливок/А. М. Михайлов, В. П. Соловьев, Э. Б. Тэн, И. Н. Ильин. Исследование литейных процессов с использованием АВМ и ЦВМ. М.: МИСиС, 1977. 134 с.

22. **Простяков А. А.** Индукционные печи и миксеры для плавки чугуна. М.: Энергия, 1977. 216 с.

23. **Пчелин Б. И.** Изготовление автомобильных отливок из цветных сплавов в массовом производстве. — Литейное производство, 1981, № 11, с. 30—33.

24. **Справочник** по чугунному литью/Под ред. Н. Г. Гиршовича. М.—Л.: Машиностроение, 1978. 758 с.

25. **Сухарчук Ю. С., Юдкин А. К.** Плавка чугуна в вагранках. М.: Машиностроение, 1981. 143 с.

26. Триндюк Л. М., Казаков М. Ф., Гавриленко Б. В. Дуплекс-процесс выплавки чугунов. — Экспериментальный опыт ВАЗа, Тольятти, 1975, № 19, с. 9—20.

27. Фомин Н. И., Затуловский Л. М. Электрические печи и установки индукционного нагрева. М.: Metallургия, 1979. 247 с.

28. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. М.: Metallургия, 1975, т. 1. 232 с.

29. Шульте Ю. А. Электрометаллургия стального литья. М.: Metallургия, 1970. 224 с.

30. Шульте Ю. А. Прогресс в электрометаллургии сталелитейного производства. — Литейное производство, 1980, № 11, с. 1—3.

31. Шумихин В. С., Лузан П. П., Жельнис М. В. Синтетический чугун. Киев: Наукова думка, 1971. 159 с.

32. Эллиотт Д. Ф., Глейзер М., Ромакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Metallургия, 1969. 252 с.

33. Электрошлаковые печи/Под ред. Б. Е. Патопа и Б. И. Медовара. Киев: Наукова думка, 1976. 415 с.

Оглавление

Предисловие	3
-----------------------	---

Часть первая

ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ

1 Теоретические основы процесса формирования структуры сплавов	7
1.1. Строение и свойства металлических расплавов. . .	7
1.2. Зарождение и рост кристаллов	12
1.3. Формирование дендритного строения сплавов. . .	15
1.4. Взаимосвязь характера затвердевания и макростроения отливки с видом диаграммы состояния сплавов	18
1.5. Формирование микроструктуры сплавов.	23
1.6. Неметаллические включения в литейных сплавах	30
1.7. Модифицирование сплавов	32
1.8. Влияние модифицирования и специальных способов воздействия на структуру и свойства сплавов . . .	37
2 Литейные свойства сплавов	42
2.1. Общая характеристика литейных свойств	42
2.2. Неравновесная кристаллизация и ликвиационные свойства сплавов	43
2.3. Жидкотекучесть сплавов	55
2.4. Усадочные свойства сплавов	64
2.5. Образование напряжений и трещин. Трещиноустойчивость сплавов	70
2.6. Газы в литейных сплавах	77

3	Принципы разработки литейных сплавов	80
	3.1. Основные определения	80
	3.2. Методы оценки взаимодействия элементов с базовым компонентом	81
	3.3. Влияние элементов на структуру и механические свойства сплавов	86
	3.4. Экономическая характеристика элементов	91
	3.5. Нахождение оптимального легирующего комплекса	92
4	Литейные стали	95
	4.1. Общая характеристика железа и его взаимодействие с углеродом	95
	4.2. Углеродистые литейные стали	98
	4.3. Взаимодействие железа и железоуглеродистых сплавов с легирующими элементами	103
	4.4. Легированные конструкционные литейные стали	106
	4.5. Высоколегированные литейные стали со специальными свойствами	112
5	Чугун	120
	5.1. Общая характеристика строения и классификация чугунов	120
	5.2. Формирование первичной структуры в чугуне	129
	5.3. Формирование вторичной структуры в чугуне	134
	5.4. Структурные диаграммы чугуна	139
	5.5. Графитообразование в чугунах	142
	5.6. Влияние элементов на структуру и свойства конструкционных чугунов	147
	5.7. Серый чугун с пластинчатым графитом	151
	5.8. Ковкий чугун	158
	5.9. Высокопрочный чугун с шаровидным графитом	163
	5.10. Легированные чугуны	168
6	Алюминиевые, магниевые и титановые литейные сплавы	174
	6.1. Общая характеристика алюминия и его взаимодействие с другими элементами	174
	6.2. Сплавы на основе системы Al—Cu	180
	6.3. Сплавы на основе системы Al—Mg	183
	6.4. Сплавы на основе системы Al—Si—Mn (силумины)	187
	6.5. Сложные сплавы Al—Cu—Mg и Al—Mg—Zn	191
	6.6. Общая характеристика магния и его взаимодействие с другими элементами	192
	6.7. Магниевые литейные сплавы	197
	6.8. Титановые литейные сплавы	201

7	Медные, цинковые и никелевые литейные сплавы	207
7.1.	Общая характеристика меди и ее взаимодействие с другими элементами	207
7.2.	Литейные бронзы	210
7.3.	Литейные латуни	218
7.4.	Цинковые литейные сплавы	220
7.5.	Общая характеристика никеля и его взаимодействие с другими элементами	223
7.6.	Никелевые литейные сплавы	227

Часть вторая

ПЛАВКА ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

8	Теоретические основы плавки литейных сплавов	233
----------	---	-----

8.1.	Общая характеристика процесса плавки.	233
8.2.	Строение и свойства фаз, участвующих в процессах плавки литейных сплавов	243
8.3.	Термодинамика процессов взаимодействия фаз. . .	251
8.4.	Механизм процессов взаимодействия фаз	263
8.5.	Кинетика металлургических процессов.	268
8.6.	Основные виды взаимодействия фаз при плавке литейных сплавов	273
8.7.	Характеристика процессов обработки литейных сплавов в жидком состоянии	283

9	Исходные материалы для приготовления литейных сплавов	292
----------	--	-----

9.1.	Общая характеристика состава шихты	292
9.2.	Металлические шихтовые материалы.	293
9.3.	Топливо	300
9.4.	Флюсы	301
9.5.	Составление и расчет шихты, материального и теплового баланса плавки	301

10	Плавка чугуна	306
-----------	----------------------	-----

10.1.	Классификация процессов и их общая характеристика	306
10.2.	Плавка чугуна в вагранках	311
10.3.	Плавка чугуна в дуговых печах	325
10.4.	Плавка чугуна в индукционных печах	329
10.5.	Полипроцессы плавки чугуна.	335
10.6.	Контроль процесса плавки чугуна	339
10.7.	Получение высококачественного чугуна с пластинчатым графитом	341

10.8. Получение высокопрочного чугуна с шаровидным графитом	345
10.9. Получение ковкого чугуна	349
10.10. Получение легированного чугуна	351
10.11. Оптимизация процессов плавки чугуна с помощью ЭВМ.	354

11 Плавка стали 361

11.1. Классификация процессов и их общая характеристика	361
11.2. Плавка стали в мартеновской печи	369
11.3. Получение стали в конвертере	373
11.4. Плавка стали в дуговых печах	375
11.5. Плавка стали в индукционных печах	381
11.6. Технология получения высококачественной стали для отливок	382
11.7. Применение вакуума для улучшения качества стали	384
11.8. Плавка стали в плазменных печах	388
11.9. Электрошлаковый переплав стали	390

12 Плавка цветных сплавов 396

12.1. Классификация процессов и их общая характеристика	396
12.2. Плавка алюминиевых сплавов	403
12.3. Плавка магниевых сплавов	411
12.4. Плавка цинковых сплавов	416
12.5. Плавка медных сплавов	418
12.6. Плавка никелевых сплавов	424
12.7. Плавка титановых сплавов	425

Список литературы	426
Часть I	429
Часть II	431