

Лекция 3. Взаимодействие металлов с газами, футеровкой печи, шлаками, флюсами

Слайд 1. Форма существования газов в металлах. Свойства сплавов в значительной мере определяются содержащимися в них газами и их влиянием на механические, физико-химические и технологические свойства. Концентрация газов в металлах и сплавах очень часто является основной характеристикой, предопределяющей их свойства и области применения. Газы в цветных металлах обуславливают возникновение многочисленных дефектов в металлических полуфабрикатах и готовых изделиях (водородная болезнь меди, пористость алюминиевых и магниевых сплавов, внутреннее окисление титана и т.д.).

Выявление формы существования газов в металлах имеет большое практическое и теоретическое значение. Установлено, что в жидком металле газы содержатся в виде растворенных ионизированных частиц (катионов и анионов) и атомов, в виде химических соединений – нитридов и оксидов, и в виде молекул – на поверхности шлаковых включений, несмачиваемых расплавом. В твердом металле газы находятся в виде растворенных частиц – ионов и атомов, а также неметаллических включений, а в порах и раковинах – в виде молекул. Весьма важные сведения о поведении газов в металлах, находящихся в двухфазном (твердо-жидком) состоянии: именно в период кристаллизации появляется пористость, оказывающая основное влияние на эксплуатационные свойства отливок.

Следует отметить, что формы состояния газов в металлах в значительной степени зависят от природы металла-растворителя, его активности по отношению к газам, а также от легирующих и примесных элементов, находящихся в составе сплава.

Взаимодействие металлов с газами. Большинство металлов и сплавов в процессах приготовления расплавов активно взаимодействуют с газами печной атмосферы и литейной формы.

Газовой средой над твердой металлической шихтой и расплавом может быть воздух, продукты сгорания топлива, пары воды, углеводороды, сернистый газ и другие. Газовый состав печной атмосферы зависит от типа плавильного агрегата. В электрических печах он близок к составу воздушной атмосферы. В пламенных печах состав атмосферы зависит от состава топлива, количества избыточного воздуха и режима горения. Эти газы делят на три группы. К первой группе относят простые двухатомные газы (O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2), ко второй – газы-окислы (H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , NO), к третьей – сложные газы (H_2S , NH_3 , углеводороды и другие).

Слайд 2. Взаимодействие газов с металлами складывается из трех последовательных процессов адсорбции, диффузии и растворения (абсорбции).

Адсорбцией газов называется процесс, происходящий на поверхности раздела металл-газ, заключающийся в притяжении молекул газа из окружающей атмосферы поверхностными атомами металла. Поступление молекул газа к поверхности расплава происходит вследствие молекулярной диффузии и конвективного массопереноса. Известно, что каждый атом металла, соприкасающийся с атмосферой, подвергается непрерывной бомбардировке молекулами газов. В 1 секунду один атом металла бомбардируется 10^6 молекулами газов.

На поверхности твердого или жидкого металла имеется слой атомов, образующих силовое поле, которое обуславливает возможность адсорбции молекул газа. Адсорбированные молекулы постепенно могут отрываться от поверхности металла, то есть улетучиваться. Время, в течение которого молекулы газа остаются на поверхности адсорбента, зависит от интенсивности силового поля.

Степень адсорбции определяется равновесием между конденсацией и улетучиванием молекул, а количество адсорбированного газа зависит от промежутка времени между этими процессами. При развитом силовом поле скорость улетучивания крайне мала, и поверхность полностью покрывается адсорбированными молекулами газа.

Различают физическую и активированную адсорбцию. *Физическая адсорбция* проявляется в притяжении молекул газа при низких температурах под действием сил Ван-дер-Ваальса. Толщина адсорбированного газового слоя равна диаметру газовой молекулы.

При температурах выше нуля в ряде случаев также наблюдается адсорбция газов металлами. Однако она носит избирательный характер. Инертные газы не адсорбируются металлами при температурах выше минус 78°С. При положительных температурах золото и серебро не адсорбирует водород. Медь адсорбирует азот только при температурах ниже 20°С. Газы и металлы, не способные к химическим взаимодействиям, не могут при температурах выше нуля адсорбироваться или служить адсорбентами.

С увеличением давления количество адсорбированного газа увеличивается, а с повышением температуры резко уменьшается. Отличительной особенностью этого вида адсорбции является полная обратимость процесса и независимость от свойств газа.

Активированная адсорбция (хемосорбция) протекает при повышенных температурах. Этот вид адсорбции проявляется только у некоторых систем газ-металл, когда газ и металл способны к химическому взаимодействию.

С повышением давления и температуры хемосорбция обычно увеличивается. Особенность хемосорбции состоит в том, что она носит избирательный характер, присуща только некоторым системам газ-металл, происходит только при температурах выше нуля. Этот процесс необратим и протекает медленно. Теплота активированной адсорбции имеет высокие значения.

Высокие значения теплоты хемосорбции являются результатом концентрации молекул газа на поверхности адсорбента и их диссоциации на атомы. Следовательно, активированной адсорбцией можно назвать избирательное притяжение молекул газа поверхностью адсорбента, вызванное химическим сродством. При этом молекулы газа диссоциируют на атомы, соединяющиеся с атомами металла непосредственно на его поверхности. Необратимость и малая скорость процесса позволяют считать хемосорбцию подготовительной стадией диффузии.

Диффузия газов в металле – это способность газов в атомарном состоянии проникать в глубину твердого или жидкого металла. Способностью диффундировать обладают водород, кислород и азот. Установлено, что газы в металле диффундируют только в атомарном состоянии. Естественно, это имеет место, когда адсорбция не заканчивается сразу же на поверхности химической реакцией. Тот факт, что газы диффундируют в металл только в виде атомов, позволяет говорить о химическом сродстве как обязательной предпосылке диффузии. На процесс диффузии влияют разность концентраций, температура металла и его состояние поверхности, парциальное давление газов, их химическая и физическая природа.

Необходимо учитывать, что на скорость диффузии оказывают влияние легирующие элементы сплава. Природа их влияния связана с изменением периодов кристаллической решетки металла-основы и образованием химических соединений.

Скорость диффузии пропорциональна градиенту концентрации, поэтому с увеличением толщины металлического слоя она уменьшается. Замедление скорости движения атомов газа по мере их проникновения в расплав вызвано взаимодействием газа с металлом с образованием нестойких комплексов газ-металл. Следует учитывать, что если на поверхности металла образуется химическое соединение, то скорость диффузии перестает зависеть от давления. В этом случае скорость диффузии зависит от способности данного газа диффундировать через слой образовавшегося химического соединения.

Рассматривая склонность к химическому взаимодействию газов и металлов, можно приближенно судить о способности данного газа диффундировать в металл. Например, инертные газы не диффундируют в металл. Азот диффундирует только в железо и марганец, которые образуют нитриды, но не диффундирует в медь, никель и серебро, которые не образуют нитриды.

В результате диффузии газы попадают во внутренние слои металла. Такое поглощение газов металлами называется *растворением* или *абсорбцией*. Газ, растворяясь в металле в атомарном состоянии, может образовать или растворы или химические соединения.

Содержание растворенного газа в металле в значительной степени зависит от температуры расплава. Характер зависимости определяется природой металла-растворителя и газа, состояния поверхности расплава, давления. Установлено, что понижение температуры расплава со скоростью более $1^{\circ}\text{C}/\text{с}$ приводит к неполному выделению газа из раствора. Следовательно, в металле при затвердевании в растворенном виде будет находиться газа больше, чем равновесное. Газы, оставшиеся в пересыщенном растворе в твердом металле, нельзя считать безвредными. Они могут влиять на прочностные свойства, снижать пластичность металла, изменять коррозионную стойкость.

При одинаковой температуре, парциальном давлении, состоянии поверхности расплава растворимость газов зависит от типа кристаллической решетки металла, его атомного строения, агрегатного состояния металла. Как правило, растворимость газов в металлах, имеющих более плотноупакованную решетку, более высокая, чем в металлах с другой решеткой. При одинаковых типах решетки растворимость газов возрастает с увеличением порядкового номера металла в таблице Д.И. Менделеева. Так растворимость газов в меди (порядковый номер 29) будет больше чем в никеле (порядковый номер 28) при одинаковом типе кристаллической решетки.

При переходе их одного агрегатного состояния в другое растворимость газов резко изменяется.

Слайд 3. Особенности взаимодействия жидких металлов с водородом. Водород, как и другие газы, попадает в расплав преимущественно вследствие адсорбции из окружающей печной атмосферы, а также атмосферы литейной формы. Водород – это особый элемент среди элементов образующих растворы внедрения. Его коэффициент диффузии во много раз больше чем у других газов. Например, коэффициент диффузии водорода в железе больше коэффициента диффузии азота в 1012 раз. Это связано, прежде всего, с тем, что атом водорода движется в металле в виде протона, диаметр которого в 105 раз меньше диаметра атома азота.

Обычно водород составляет 60-90% от общего количества газов, содержащихся в растворенном состоянии в металлах. Главным источником водорода, попадающего в металл при плавке, является влага. Влага содержится на поверхности шихтовых материалов в шлаках, флюсах, футеровке печи и ковша, литейной форме. Она появляется в результате сгорания углеводородов жидкого и газообразного топлива. При соприкосновении металлического расплава с влагой происходит восстановление водорода, который, находясь в атомарном состоянии, легко переходит в раствор.

По характеру взаимодействия с водородом металлы делят на четыре группы. К *первой группе* относят металлы, образующие с водородом истинные растворы (медь, алюминий, железо, кобальт, никель, магний, хром, серебро, олово, цинк и другие). Как следует из рисунка, растворимость водорода в этих металлах увеличивается с повышением температуры, как в жидком, так и в твердом состоянии.

Слайд 4. При переходе из твердого в жидкое состояние растворимость водорода в металлах резко возрастет. Чем больше этот скачок изменения растворимости, тем больше развита газовая пористость в затвердевшем металле и заметнее сказывается влияние водорода на свойства литых изделий.

Слайд 5. Ко *второй группе* относят щелочные и щелочноземельные металлы. Эти металлы образуют с водородом солеобразные гидриды ионного типа. Водород в этих гидридах находится в виде аниона H^- . Количество растворенного водорода в щелочных и щелочноземельных металлах очень мало. Образование солеобразных гидридов сопровождается выделением значительного количества тепла. Подобные гидриды очень активны к воде и воздуху и могут распадаться, особенно при нагреве.

К *третьей группе* относят металлы четвертой и пятой групп периодической системы Д.И. Менделеева (титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал), а также платину и палладий. Металлы этой группы взаимодействуют с водородом с выделением тепла, образуя металлоподобные гидриды. Отличительной особенностью подобных тугоплавких металлов является способность образовывать с водородом растворы большой концентрации.

В *четвертую группу* входят металлы (бор, кремний, селен, германий, мышьяк и другие), образующие с водородом ковалентные газообразные гидриды способные улетучиваться даже при комнатной температуре. Эти металлы не растворяют водород и при плавке даже в атмосфере водорода пористость в отливках не образуется.

Слайд 6. Особенности взаимодействия жидких металлов с кислородом. Кислород имеет значительно большую химическую активность, чем водород и азот. Почти все металлы самопроизвольно окисляются на воздухе, образуя весьма прочные соединения – окислы.

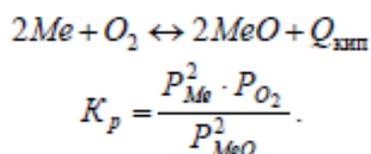
В процессе приготовления сплавов (при нагреве, расплавлении, перегреве и разливке) окисление происходит в результате их контакта с кислородом воздуха, кислородом газов, образующихся при сгорании топлива и диссоциированного кислорода водяного пара, а также вследствие химического взаимодействия с составляющими футеровки печи.

Процесс окисления вызывает значительные потери металла в виде окислов, которые преимущественно удаляются со шлаком или флюсами с поверхности расплава. Окислы, которые остаются в расплаве после рафинирования во взвешенном состоянии загрязняют отливки неметаллическими включениями.

Интенсивность процесса окисления металлов при плавлении зависит от степени сродства металла к кислороду, температуры, давления, плотности металла, площади и состояния поверхности расплава, состава газовой атмосферы, длительности плавки.

Химическая прочность окислов оценивается изменением свободной энергии (изобарно-изотермическим потенциалом) или упругостью диссоциации (парциальным давлением кислорода над окислом PO_2). Каждой температуре в системе $Me-O_2-MeO$ соответствует определенное парциальное давление кислорода над металлом.

Константа равновесия реакции окисления (K_p) выражается как отношения парциальных давлений:



Слайд 7. Окисление металлов резко возрастает с повышением температуры. Этому способствует экзотермическая реакция окисления.

Кинетика процесса окисления твердых металлов во многом определяется природой окислов, образующихся на их поверхности.

Если поверхность металла покрывается плотной и прочной окисной пленкой, скорость окисления при постоянной температуре замедляется. Окисление в этом случае описывается параболическим уравнением:

$$\omega^2 = k \cdot \tau,$$

где ω – количество кислорода, присоединенного к металлу, отнесенное к единице поверхности образца, г/см²; k – постоянный коэффициент, (г ч)/см²; τ – время выдержки, ч.

Это имеет место, если объем окислов равен или больше объема металла, из которого они образовались. Для оценки плотности и прочности используется формула:

$$\varphi = \frac{V_{Me_m O_n}}{m \cdot V_{Me}},$$

где φ – коэффициент плотности окисной пленки; V_{MeO_n} – молекулярный объем окисла; V_{Me} – атомный объем металла.

Если $\varphi > 1$ пленка плотная. Такие окисные пленки образуют алюминий, бериллий, цинк, свинец, олово (рисунок, кривая 1). При $\varphi < 1$ окисная пленка не покрывает всю поверхность металла, и окисление продолжается, например, магний (рисунок, кривая 2).

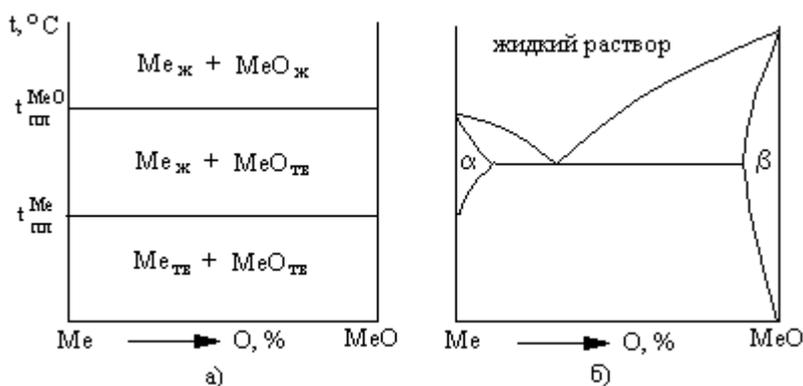
Окисление жидких металлов происходит аналогично твердым. Установлено, что снижение скорости окисления расплава происходит, когда кислород малорастворим в металле, а на поверхности расплава образуется плотная непроницаемая для кислорода пленка твердых окислов (алюминий, свинец, цинк). Если растворимость кислорода в расплаве достаточно велика (медь, никель, железо), то окисление продолжается непрерывно с постоянной скоростью. Если сплав содержит несколько компонентов, то сначала окисляются наиболее активные по отношению к кислороду. При этом необходимо учитывать концентрацию легирующих элементов.



Окисление металлов при высоких температурах во времени

Слайд 8. По характеру взаимодействия с кислородом все цветные металлы и сплавы делят на три группы.

К *первой группе* относятся металлы и сплавы, которые не растворяют кислород в заметных количествах ни в твердом, ни в жидком состояниях. Характер их взаимодействия с кислородом показан на рисунке. Так взаимодействуют с кислородом алюминий, магний, цинк, олово, свинец, кадмий, все оловянные, свинцовистые, цинковые, алюминиевые, магниевые сплавы. Перемешивание или переливание подобных расплавов вызывает разрыв окисных плен, которые замешиваются в расплав и, оставаясь в металлах даже в небольшом количестве, существенно снижают его технологические и эксплуатационные свойства.



Взаимодействие металлов с кислородом: а – при отсутствии растворимости в жидком и твердом состоянии; б – при образовании жидких и твердых растворов

Иной характер взаимодействия с кислородом имеют металлы и сплавы *второй группы*. К ней относят медь, никель, железо, серебро и их сплавы друг с другом, титан, цирконий, молибден, вольфрам, хром, ванадий, ниобий, тантал и сплавы этих металлов. В

жидком состоянии эти металлы и сплавы образуют с кислородом обширные области жидких растворов с эвтектическим, перитектическим или монотектическим равновесием. Окисление не ограничивается только поверхностным слоем расплава. Кислород вначале равномерно распределяется по всему объему расплава и только потом, когда наступает насыщение, начинается образование окислов как самостоятельных фаз. В зависимости от общей концентрации кислорода кристаллизация начинается с выпадения твердого раствора кислорода в металле или с выделением твердого окисла. Металлы этой группы невозможно плавить без защиты поверхности расплава от окисления.

Третью группу составляют металлы, которые не растворяют кислород и не взаимодействуют с ним (платина, золото). Теоретически сплавы этой группы можно плавить без защитных флюсов.

Особенность поведения металлических расплавов, содержащих кислород, состоит в том, что при их охлаждении и затвердевании этот газ (в отличие от водорода и азота) никогда не выделяется из раствора в свободном виде, а переходит либо целиком в твердый раствор (например, в системе $Ti-O$), либо в твердые оксиды, появляющиеся в результате эвтектического превращения (в системе $Cu-O$, $Ni-O$). В этой связи кислород не вызывает появления газовой пористости практически во всех металлах кроме серебра.

Необходимо учитывать, что растворимость кислорода во многих металлах зависит от содержания в них водорода. Например, присутствие в меди 0,002% водорода предотвращает ее насыщение кислородом.

Кроме того, окисляемость металлов зависит от присутствия в них других примесей или легирующих элементов. В результате окисная пленка на поверхности металла в своем составе будет содержать смесь оксидов, например, типа шпинели. После возникновения оксидного слоя дальнейшее окисление происходит путем диффузии ионов и электронов через этот слой. Электроны перемещаются путем замещения электронных дырок, ионы – путем замещения ионных вакансий. Такой механизм взаимодействия с кислородом предполагается кристаллохимической теорией с окислением.

Слайд 9. Особенности взаимодействия жидких металлов с азотом. Азот от кислорода отличается меньшей химической активностью, а от водорода – значительно большими размерами атомов. При обычных температурах азот почти не растворяется в металлах, так как степень диссоциации его молекул на атомы очень мала.

В реальных условиях плавки азот не образует ни растворов и ни нитридов с медью, серебром, золотом, оловом, цинком, кадмием, свинцом, сурьмой и висмутом. В алюминии азот тоже не растворяется, но при температуре около 900°C образует с ним устойчивое химическое соединение – нитрид алюминия (AlN), который может находиться в расплаве в виде твердых включений. При температурах менее 750°C азот для алюминия считается нейтральным газом и часто применяется как дегазатор расплавов.

Магний при температуре плавления образует с азотом нитрид магния (Mg_3N_2), который при комнатной температуре разлагается водой с образованием аммиака. В связи с этим присутствие в металле нитрида магния снижает коррозионную стойкость магния и его сплавов.

При плавлении в атмосфере азота меди, серебра, золота, цинка, кадмия, магния, алюминия, олова, свинца, висмута, сурьмы и их сплавов качество литых изделий не ухудшается.

Щелочные и щелочноземельные металлы активно поглощают азот, образуя сначала насыщенный раствор, а затем термически стойкие нитриды. Следовательно, при их плавлении азот в атмосфере не допустим.

Тугоплавкие металлы четвертой, пятой и шестой групп периодической таблицы Д.И. Менделеева (титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден и вольфрам) и их сплавы в большом количестве растворяют азот и образуют нитриды. Насыщение этих металлов азотом вызывает резкое повышение хрупкости. Таким образом,

азот для этих тугоплавких металлов является вредным газом и недопустим в атмосфере печи.

Слайд 10. Особенности взаимодействия жидких металлов со сложными газами. Наиболее часто в атмосфере плавильных печей и литейной форме присутствуют пары воды (H₂O), оксиды углерода (CO и CO₂), сернистый газ и углеводороды (C_nH_m).

Взаимодействие сложных газов с жидкими металлами начинается с диссоциации сложных молекул газа на атомы. Если в процессе разрушения молекул образуются простые газы (кислород, водород), то они будут растворяться в металле в соответствии с их физико-химическими свойствами. Однако в связи с тем, что степень диссоциации сложных газов в условиях плавки большинства металлов мала, эти газы чаще всего вступают с металлами в химическое взаимодействие, образуя растворы или окислы, карбиды и сульфиды.

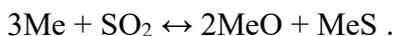
Установлено, что почти все металлы при температурах приготовления сплавов взаимодействуют с парами воды. Легкоплавкие металлы (олово, свинец, висмут, кадмий, цинк) не растворяют в себе ни кислород, ни водород. Поэтому они будут окисляться парами воды и покрываться пленкой нерастворимых окислов, а водород будет уходить в атмосферу. Жидкие алюминий и магний также покрываются нерастворимым в металле окислом, однако, выделяющийся водород будет растворяться в расплаве. Другие металлы (титан, цирконий, ванадий, медь, никель, молибден и т.д.) способны растворять и водород и кислород. Поэтому при плавке в атмосфере, содержащей водяные пары, они будут насыщаться этими газами.

Оксиды углерода, особенно окись, не взаимодействуют с медью, никелем, серебром и их сплавами. В отдельных случаях для этих металлов окислы углерода могут служить надежной защитной средой при плавлении.

Жидкие алюминий, магний и сплавы на их основе при обычных условиях плавки активно окисляются в атмосфере углекислого газа с образованием нерастворимых окислов, свободного углерода или карбидов (выше 1000°C). При контакте углекислого газа с цинком, оловом, свинцом и их сплавами также образуются нерастворимые окислы, однако карбидов не образуется.

Тугоплавкие металлы (титан, цирконий, ванадий, хром и другие) активно взаимодействуют с углекислым газом, образуя растворы с кислородом, углеродом и самостоятельные фазы.

Сернистый газ для расплавов алюминия, магния, меди, никеля и их сплавов является окислительной средой, вызывающей образование окислов, сульфидов и иногда свободной среды. Для магния, цинка и кадмия это взаимодействие происходит весьма интенсивно по реакции:



Олово, висмут, свинец и алюминий в жидком состоянии растворяют серу, но не растворяют кислород. Их взаимодействие протекает по иной реакции:



Для меди и серебра вследствие малых теплот растворения серы и кислорода в сравнении с теплотой образования SO₂ эта реакция эндотермическая. Поэтому при понижении температуры равновесие смещается влево. Это может способствовать образованию газовых пузырей в отливках. Однако присутствие в расплавах меди и серебра, любых легирующих элементов подавляет выделение SO₂ при охлаждении, так как они обладают большим сродством к сере и кислороду.

Взаимодействие магния с сернистым газом происходит значительно медленнее, чем с кислородом и азотом. Поэтому часто сернистый газ используется для защиты расплавов магния и его сплавов от окисления.

Переходные металлы (титан, цирконий, молибден и другие), взаимодействуя с сернистым газом, образуют окислы и сульфиды, растворимые в металлах.

Из углеводородов наиболее часто в атмосфере пламенных печей присутствует метан. Метан при повышенных температурах диссоциирует на атомы водорода и углерода, насыщая расплав этими элементами одновременно.

Слайд 11. Взаимодействие металлических расплавов с футеровкой печи. Обычно приготовление сплавов производится в плавильных печах с огнеупорной футеровкой, с которой металл соприкасается, находясь в твердом, твердо-жидком и жидком состояниях. Большинство огнеупорных футеровочных материалов представляют собой смесь окислов различных металлов (алюминия, кремния, магния, кальция, циркония и других) (таблица). Все эти окислы обладают различной упругостью диссоциации и в соответствующих условиях могут взаимодействовать с расплавленными металлами. Процесс их взаимодействия сопровождается механическими, физическими и химическими явлениями.

Механические явления обуславливаются действием гидростатического давления объема расплава на нижнюю и боковую части футеровки печи, и при образовании в ней трещин и других неплотностей металл может вытечь из печи.

Физические явления связаны с воздействием высоких температур, которые могут привести к оплавлению футеровки печи, ее разрушению и загрязнению расплава неметаллическими включениями.

В химическое взаимодействие с окислами футеровки вступают те металлы, окислы которых обладают меньшей упругостью диссоциации, чем окислы футеровки.

Восстановленный элемент из окисла футеровки растворяется в расплаве. Образованный новый окисел может тоже растворяться в металле или оставаться в виде самостоятельной фазы или же образовывать сплавы с окислами огнеупоров. В результате такого взаимодействия разрушается футеровка и загрязняется расплав.

Слайд 12. Взаимодействие металлических расплавов со шлаками и флюсами. При получении жидкого металла на его поверхности образуется шлак. Шлак представляет собой металлургический расплав различных окислов и солей, образующихся над расплавленным металлом. Он образуется из добавляемых при плавке флюсов, окислов, продуктов реакций раскисления, окисления, модифицирования и рафинирования, из продуктов разъедания футеровки.

Роль шлака в металлургических процессах очень велика. Соприкасаясь и взаимодействуя с печной атмосферой, футеровкой печи и металлом, шлак защищает поверхность металла от газовой среды печи и адсорбирует всплывающие примеси: окислы, нитриды, сульфиды и другие соединения. Шлак может выполнять роль окислителя или восстановителя, а также вступать в химическое взаимодействие с компонентами сплава и изменять его химический состав.

Шлаки при плавке металлов и сплавов должны обладать следующими основными свойствами:

- плотностью меньшей, чем плотность расплавленного металла;
- малой гигроскопичностью;
- хорошей текучестью в жидком состоянии;
- невысокой температурой плавления;
- способностью растворять в себе окислы основного металла и примесей;
- пассивным по отношению к футеровке печи и активным к удаляемым примесям.

При плавке тяжелых цветных металлов применяют силикатные шлаки, хорошо смачивающие в себе окислы. Многие медные сплавы плавят под защитным слоем древесного угля. Древесный уголь, особенно недожженный, содержит большое количество водорода, окиси углерода, метана и других углеводородов, которые после нанесения древесного угля на поверхность расплава выделяются и образуют над металлом защитную атмосферу.

Однако при плавке никелевых и медно-никелевых сплавов применение древесноугольного покрова не рекомендуется, так как он насыщает расплав углеродом с

последующим образованием карбида никеля, резко снижающего пластичность сплава. Для таких сплавов обычно используют стекло, буру, известь и другие вещества.

При плавке алюминиевых и магниевых сплавов используют флюсовые шлаки на основе хлористых и фтористых солей щелочных и щелочноземельных металлов. Они должны быть инертными по отношению к алюминию и магнию и хорошо растворять в себе их окислы. Основой многих покровных флюсов служат криолит (Na_3AlF_6) и карналлит ($MgCl_2 \cdot KCl$), хорошо растворяющие соответственно Al_2O_3 и MgO .

Флюсы играют важную роль в металлургии легких сплавов; основное назначение флюсов – создание химически пассивного защитного слоя на поверхности расплава и удаление твердых и газообразных неметаллических включений, а также металлических примесей.

Флюсы наряду с определенными химическими свойствами (пассивность по отношению к газам печной атмосферы, к футеровке печей, к металлам, образующим сплав и пр.) должны обладать целым рядом определенных физических свойств. К этим свойствам в первую очередь относятся поверхностное натяжение, смачивание расплавленным флюсом расплавленного сплава, смачивание расплавленным флюсом твердых неметаллических включений. К числу важных требований, которые предъявляются к защитным и рафинирующим флюсам, относятся также способность дегазировать и рафинировать расплав и минимальная гигроскопичность.

Основное влияние на выход годного при плавке и на чистоту расплава по неметаллическим включениям оказывают поверхностные свойства флюсов. Чем ниже поверхностное натяжение флюса, тем лучше смачивает он окисную пленку на расплаве и тем эффективнее защищает расплав от окружающей атмосферы. Наряду с этим смачивающая способность флюса в отношении расплава должна быть минимальной, чтобы обеспечить полное отделение расплава от флюса при разливке.

Рафинирующее действие флюсов может состоять в адсорбции и растворении загрязнений или в химическом взаимодействии флюса с примесями, причем образующийся продукт реакции удаляется в виде шлака.

Важным условием, оказывающим влияние на отделение флюса от расплава, является его плотность. Соотношение плотностей флюса и металла определяет поведение металла во флюсе и флюса в металле. Например, для плавки магниевых сплавов, как правило, флюсы должны иметь большую плотность, чем жидкий сплав. Чем больше плотность флюса, тем быстрее при прочих равных условиях осаждаются частицы флюса, замешанные в расплав.

Флюсы для алюминиевых сплавов, напротив, по плотности должны уступать металлу. Поэтому адсорбируемые и растворяющиеся в них примеси концентрируются в верхних слоях расплава, откуда удаляются вместе с флюсом.

Флюсы для алюминиевых и магниевых сплавов обычно представляют собой смеси галогенидных солей щелочных и щелочноземельных металлов. Такие смеси удобны потому, что на их основе можно получать композиции с регулируемой плотностью и температурой плавления.

Многообразие нужных свойств обеспечивается применением многокомпонентных флюсов.

Вводя в солевую смесь соли с разными значениями поверхностного натяжения, можно регулировать поверхностное натяжение солевой смеси. Например, чем больше поверхностно активных солей присутствует во флюсе, тем ниже его поверхностное натяжение и тем лучше он в целом защищает расплав. Смачивающая способность хлоридов и в особенности фторидов щелочноземельных металлов мала. Поэтому, например, основой защитных флюсов для плавки алюминиевых сплавов должны быть хлориды калия и натрия.

Смеси этих солей обладают низкой температурой плавления и малым краевым углом смачивания.

Так как отделить от расплава флюсы с малым краевым углом смачивания затруднительно и флюс может вместе с расплавом попасть в отливку, к смеси хлоридов добавляют небольшое количество какой-либо фтористой соли. Фтористые соли повышают поверхностное натяжение флюса на границе с расплавом и способствуют отделению флюса от расплава. Присутствие фторидов упрочняет пленку флюса. Фториды, особенно криолит, оказывают на алюминиевые сплавы также рафинирующее действие.

Лекция 4. Обработка сплавов в жидком состоянии

Слайд 1. При разработке технологии приготовления сплавов определяющим является его химический состав. При этом важное значение имеют заданные механические и служебные свойства сплава, потребность расплава в единицу времени, масса изготавливаемых литых изделий.

Плавке предшествует подготовка шихтовых материалов. Крупногабаритная шихта подвергается дроблению. Возврат собственного производства и цветной лом очищают от масла, влаги и посторонних включений (песок, окислы железа и другие). Стружка и мелкая обрезь пакетируется и брикетируется. Вся металлошихта должна вводиться в расплав в подогретом виде.

Первыми в плавильную печь загружают возврат собственного производства и металл-основу сплава. Тугоплавкие легирующие элементы вводят в сплав в виде лигатур, а элементы, имеющие низкую температуру кипения, вводят, как правило, в конце плавки. Хорошо растворимые элементы вводят в чистом виде. Количество шихтовых компонентов должно соответствовать расчетному с учетом угара.

При плавке свежих шихтовых материалов вначале расплавляют металл-основу сплава, а затем вводят лигатуры и легирующие элементы. Если шихта состоит из возврата и вторичных сплавов, то расплавляют сначала наибольшую из них часть.

Обычно плавку цветных металлов и сплавов ведут в открытой атмосфере. В тех случаях, когда на поверхности расплава образуются окислы, не оказывающие защитного эффекта, плавку ведут обязательно с применением покровного флюса, в среде защитного газа или в вакууме. Несмотря на проводимые мероприятия до плавки (очистки шихтовых материалов, их сушки и подогрева, очистки тигля печи и т.д.), в процессе плавки металлические расплавы все же загрязняются различными примесями, превышающими допустимые пределы. Поэтому на заключительных стадиях приготовления расплава производится рафинирование от металлических и неметаллических примесей и газов, растворенных в металле.

Для измельчения структуры, повышения механических и улучшения технологических свойств сплавы подвергают модифицированию специальными добавками.

При разработке технологического процесса приготовления сплава важное значение имеет длительность плавки и сплавления. Сокращение времени этих процессов способствует уменьшению затрат топлива или электроэнергии, потерь металла, насыщения расплава газами и другими примесями. Однако для более полного растворения всех элементов сплава и их равномерного распределения расплав необходимо выдерживать определенное время перед разливкой особенно после рафинирования.

Рафинирование металлов и сплавов. Свойства металлов и сплавов в значительной степени зависят от содержания в них вредных примесных элементов, растворенных газов, окислов, карбидов, нитридов и т.д. Причем нерастворимые примеси (окислы, карбиды, нитриды) могут находиться в расплаве в виде частиц разнообразных размеров от миллиметров до долей микрометра. Например, общее количество взвесей присутствующих в жидком алюминии, составляет 0,002-0,02%. Размер частиц обычно составляет 0,3-0,7 мкм. Причем, меньше 0,3 мкм – 55%; 0,3-0,7 мкм – 30%; более 0,7 мкм – 15%. Неметаллические включения, как правило, резко снижают пластичность металла особенно при низких температурах и ударных нагрузках, а также его коррозионную стойкость. В связи с этим, очистка расплава перед заливкой в литейные формы является

обязательной металлургической операцией, как в производстве слитков, так и фасонных отливок.

По технологическим признакам процессы очистки делятся на рафинирование в емкостях, рафинирование при переливе и рафинирование переплавом. Механизм очистки расплава основан либо на адсорбционных, либо на иных процессах (рисунок).

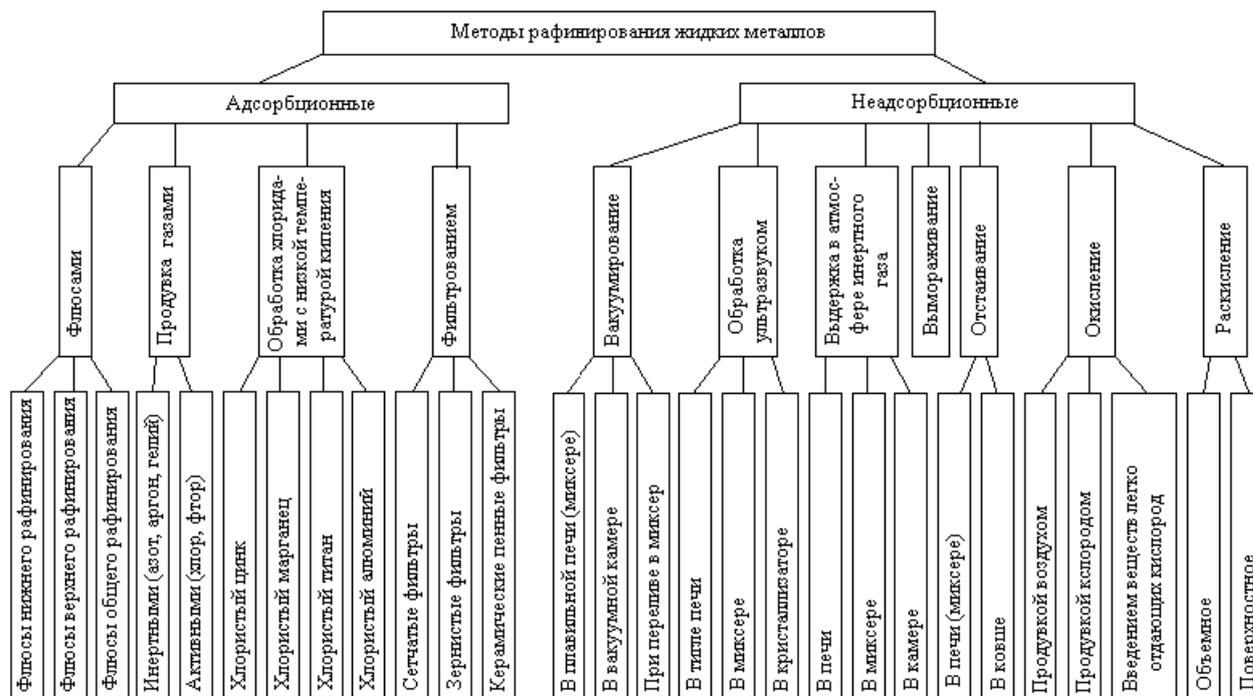


Рис. 11. Методы рафинирования жидких металлов

Слайд 2. К адсорбционным методам рафинирования относятся обработка расплава флюсами, газами, хлоридами с низкой температурой кипения, фильтрование. Воздействие этих методов рафинирования основано на нарушении равновесия в системе металл-комплекс только в тех зонах расплава, через которые проходит адсорбент.

Наибольшее применение в производстве металлов и сплавов имеет *рафинирование расплавов флюсами*. Применяемые флюсы по назначению делят на покровные (защитные), рафинирующие и универсальные. Покровные флюсы предназначены для защиты поверхности расплава от взаимодействия с газами при плавлении. Рафинирующие флюсы очищают расплав от газовых и неметаллических включений. Универсальные флюсы оказывают защитное, рафинирующее и модифицирующее воздействие.

Флюсы, применяемые для рафинирования, должны отвечать следующим основным требованиям: иметь температуру плавления ниже, чем температура плавления сплава; флюс должен быть пассивным к футеровке печи, не вступать в химическое взаимодействие с металлом; иметь определенную плотность; обладать минимальной смачиваемостью по отношению к металлу и хорошей смачиваемостью по отношению к неметаллическим включениям, это обеспечивает более полное отделение расплава металла от флюса при разливке; должен обладать хорошей адсорбционной способностью; флюс должен обладать минимальной гигроскопичностью.

Наиболее полно отвечают перечисленным выше требованиям флюсы, составленные из смеси хлористых и фтористых солей щелочных и щелочноземельных металлов. В производстве цветных металлов и сплавов широко применяются флюсы, химический состав которых приведен в таблице

Химический состав флюсов

Содержание компонентов, %	Назначение
47 KCl ; 30 $NaCl$; 23 Na_3AlF_6	Рафинирование алюминиевых сплавов, не содержащих магний
60 $MgCl_2$; KCl ; 40 CaF_2	Рафинирование алюминиевых сплавов с магнием
12-15 KCl ; 80 $MgCl_2$; KCl ; 5-8 $BaCl_2$	
11,5 KCl ; 56,5 $NaCl$; 7 Na_3AlF_6 ; 25 NaF	Рафинирование и модифицирование алюминиевых сплавов
38-46 $MgCl_2$; 32-40 KCl ; 10 $CaCl_2$; 5-8 $BaCl_2$; 3-5 CaF_2	Покровный и рафинирующий для магниевых сплавов
41-47 SiO_2 ; 25-32 MnO_2 ; 10-15 Na_2O ; 11-14 Al_2O_3	Покровный для оловянных бронз
7 $Na_3B_4O_7$; 60 Na_2CO_3 ; 33 CaF_2	Рафинирующий для оловянных бронз
50 Na_2CO_3 ; 50 CaF_2	Покровный для латуней
50 Na_2CO_3 ; 50 бой стекла	Покровный для алюминиевых бронз
100 древесный уголь	Покровный для медных сплавов

Обычно в состав флюса для повышения его эффективности входят компоненты, понижающие его температуру плавления, повышающие смачиваемость неметаллических включений или изменяющие плотность и поверхностное натяжение.

На характер процесса рафинирования от твердых неметаллических включений большое влияние оказывает соотношение плотностей жидкого металла и этих включений. Для удаления из расплава примесей с большей плотностью, чем металл применяют флюсы нижнего рафинирования.

Чтобы удалить из расплава примеси с меньшей плотностью, чем металл необходимо обрабатывать флюсом верхнего рафинирования. При равенстве плотностей в расплав вводят флюсы общего рафинирования.

Флюс, контактируя с неметаллическими включениями, смачивает и растворяет их, а затем удаляется из расплава. Установлено, что обработка расплавов металлов флюсами способствует не только очистке расплава от твердых неметаллических включений, но и от растворенных газов.

Рафинирующая способность флюса связана с его поверхностным натяжением. Чем ниже поверхностное натяжение, тем лучше флюс смачивает неметаллические включения и эффективнее предохраняет расплав от окружающей атмосферы. Наряду с этим смачивающая способность флюса по отношению к расплаву должна быть минимальной, чтобы обеспечить полное удаление флюса из расплава при разливке. Вводя в состав флюса соли с разными значениями поверхностных свойств, можно регулировать поверхностное натяжение флюса. Чем больше поверхность активных солей, присутствующих во флюсе, тем ниже его поверхностное натяжение и тем лучше он защищает расплав.

Необходимо учитывать, что в процессе рафинирования флюсами неизбежны потери металла, вследствие его смачивания флюсом и последующим удалением флюса из металлов с поверхности расплава, а также вследствие химического взаимодействия металла с компонентами флюса.

Слайд 3. Удаление из металла газов и неметаллических включений часто производится продувкой через расплав газов или введением в расплав солей, образующих газообразные продукты. Такое рафинирование основано на флотирующем действии пузырьков газа по отношению к неметаллическим примесям.

Общая схема рафинирования газообразными продуктами показана на рисунке.

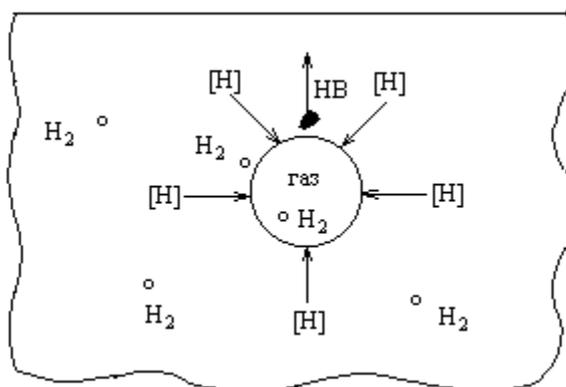


Схема удаления примесей

Слайд 4. Процесс удаления неметаллических примесей введением в расплав газообразных продуктов состоит из нескольких последовательных стадий:

- перемещение атомов водорода в расплаве к границе раздела металл- газовый пузырь;
- рекомбинация атомов водорода в молекулы по реакциям:



- отвод молекул водорода от поверхности раздела в газовую фазу пузырька;
- адсорбция окисными пленками водорода из расплава;
- удаление водорода при выходе газового пузырька из расплава;
- удаление неметаллических включений с адсорбированным водородом и газовыми пузырьками.

Перенос растворенного газа в пузырек обусловлен наличием разности концентраций, например, водорода в расплаве и пузырьке, а также перемещением атомов газа, растворенного в расплаве с некоторой скоростью относительно пузырька.

В качестве рафинирующих газов применяют инертные и активные газы. Инертные газы (азот, гелий и аргон) при рафинировании не вступают в химическое взаимодействие с растворенным газом и металлов и не растворяются в нем.

При продувке активным газом (хлором) разрушается окисная пленка на внутренней поверхности газового пузырька и улучшается прилипание пузырьков к частицам нерастворимых примесей.

Газы в расплав вводят с помощью графитовых или кварцевых трубок, снабженных насадками с диаметром отверстий 1-2 мм под давлением 1,1-1,2 атм. Длительность продувки зависит от объема расплава и составляет 5-20 мин, а расход газа – 0,3-1,0 м³ на 1 тонну расплава.

Обработка расплава хлором осуществляется в герметичных ковшах или камерах. В отдельных случаях рафинирование газами производится через огнеупорные пористые вставки в днище ковша.

Слайд 5. *Фильтрация сплавов.* Нерастворимые в расплаве примеси эффективно удаляются фильтрованием жидкого металла через сетчатые, зернистые, пористые фильтры и жидкие солевые фильтры. Фильтрация через сетчатые фильтры – это процесс очистки расплава через тонкие, двухмерные перегородки.

Наиболее широко распространена фильтрация расплавов через сетку из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла (ССФ1, ССФ2 и ССФ5) (рисунок).

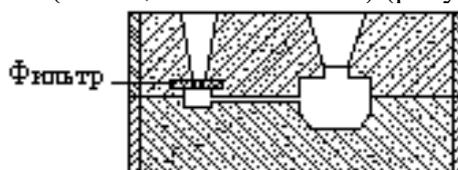


Схема расположения сетчатых фильтров при литье в песчаные формы

Устойчивость таких сеток сравнительно невелика. В последнее время для повышения устойчивости сеток стали применять обработку нитей поверхностно-активными веществами, устойчивыми при температурах расплава. Для фильтрования сплавов с повышенной температурой литья (никелевые и другие) применяется сетка на основе кремний органических соединений. Фильтровальные сетки предназначены для одноразового использования и отделения неметаллических включений, имеющих размеры больше ячеек сетки. При этом содержание водорода и более дисперсных неметаллических включений не изменяется. Сетки устанавливают в литниковых системах при литье фасонных отливок или в распределительных коробках и кристаллизатора при получении слитков.

При *сеточном рафинировании* неметаллические частицы, размеры которых превышают размер проходного отверстия в фильтре, задерживаются на входе фильтра. Накопление частиц приводит к образованию осадка на поверхности фильтра и сужению проходных отверстий. Вследствие этого уменьшается размер задерживаемых частиц. При этом степень очистки возрастает, а пропускная способность фильтра быстро снижается. Эффективность очистки при сетчатом рафинировании не зависит от толщины фильтра.

Значительно больший эффект очистки дают *зернистые фильтры*. По конструкции фильтр представляет собой замкнутый объем зерен фильтрующего материала размером 5-15 мм в поперечнике и толщиной 100-150 мм (рисунок). Фильтры изготавливают из шамота, магнезита, алунда, графита, хлористых и фтористых солей и других материалов.

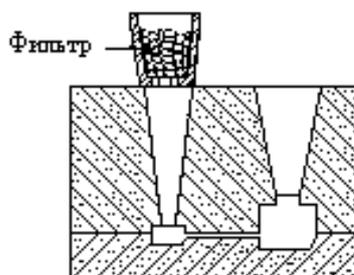


Схема расположения зернистых фильтров в литниковой чаше

При фильтровании через зернистые фильтры рафинирование происходит механическим и адгезионным процессами. Причем крупные неметаллические включения отделяются фильтром механическими процессами, а мелкие в основном адгезионными процессами.

Слайд 6. Фильтрование через зернистые фильтры – это объемное фильтрование. Примеси и взвеси отделяются от расплава по всей высоте фильтрующего материала. Объемные фильтры способны задерживать не только твердые, но и жидкие и газообразные включения, а также растворимые примеси.

Полнота удаления нерастворимых частиц зависит от природы материала, размера зерна, толщины слоя фильтра и металлостатического напора. Чем толще фильтр, меньше диаметр зерен и металлостатический напор, тем выше эффективность очистки. Наиболее эффективны фильтры, изготовленные из активных материалов (фторидов и хлоридов). Так, фильтры из фторидов кальция и магния позволяют получать отливки из алюминиевых сплавов в 1,5-3,0 раза чище от оксидных включений, чем фильтры из магнезита.

При литье слитков зернистые фильтры устанавливают либо над кристаллизатором, либо в распределительной коробке (рисунок). При получении фасонных отливок фильтр располагается на верхней полуформе над литниковой системой. Перед разливкой металла фильтр прогревают до 700-800°C для удаления адсорбированной влаги и предотвращения замораживания первых порций металла в каналах фильтра.

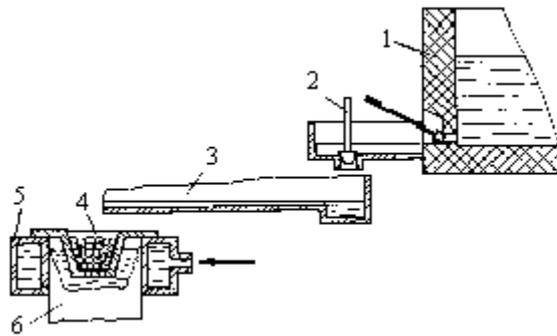


Схема расположения зернистых фильтров в кристаллизаторе: 1 – миксер; 2 – стопор; 3 – распределительная коробка; 4 – фильтр; 5 – кристаллизатор; 6 – слиток

Фильтрацию ведут так, чтобы верхний уровень фильтра был покрыт слоем жидкого металла толщиной 10-15 мм.

Фильтрация через зернистые фильтры в 2-4 раза эффективнее сетчатых фильтров.

Другой разновидностью фильтров являются *керамические пористые фильтры (КПФ)*. Их изготавливают на основе окислов хрома или алюминия. Технология изготовления подобных фильтров такова, что в них содержится до 85-95% пор с сообщающимися друг с другом каналами. Керамические пористые фильтры устанавливаются в нижней части стояка и сразу после литниковой чаши, а также в распределительной коробке при литье слитков. Соотношение между площадями поперечного сечения коллектора и фильтра зависит от скорости заполнения. Применение КПФ позволяет задерживать очень мелкие включения до 3 мкм и плавно заполнять литейную форму.

Слайд 7. Неадсорбционные методы рафинирования (вакуумирование, обработка ультразвуком, выдержка в атмосфере инертного газа, кристаллизация под давлением, вымораживание, отстаивание) нарушают равновесие в системе металл-комплекс во всем объеме расплава.

При *вакуумировании* очистка расплавов происходит вследствие уменьшения растворимости газа в расплаве. Существенной особенностью рафинирования вакуумированием является одновременное выделение газа и с поверхности расплава и в его объеме. При этом создаются необходимые условия для возникновения и роста пузырьков газа. Кроме того, при понижении давления над расплавом более устойчивым становятся и мелкие пузырьки газа, происходит их интенсивный рост и последующее выделение из металла. Установлено, что дегазация происходит интенсивнее и полнее при уменьшении остаточного давления над расплавом и увеличении времени вакуумирования.

Практически при рафинировании вакуумированием разрежение в вакуумных камерах составляет 1-3 мм рт. ст., а время выдержки расплава 15-20 мин. Обработка расплавов вакуумированием при литье слитков производится в вакуумных миксерах емкостью от 6 до 20 т при остаточном давлении 0,5-0,8 мм рт. ст. На интенсивность выделения газа из расплава существенное влияние оказывает поверхностное натяжение и плотность окисной пленки на поверхности расплава. Чем меньше плотность окисной пленки, тем полнее удаляется газ. Для уменьшения поверхностного натяжения и плотности окисной пленки, либо ее удаления на поверхность расплава наносится флюс.

Чтобы не происходило газопоглощение расплава после вакуумирования рабочее пространство печи (миксера) заполняют инертным газом.

Из числа применяемых в промышленности современных методов рафинирования вакуумирование обеспечивает наиболее низкий стабильный уровень газосодержания в металле.

Высокая эффективность очистки расплава от газов достигается введением в жидкий металл *упругих ультразвуковых колебаний*. Под действием таких колебаний в расплаве возникают кавитационные явления, приводящие к многочисленным разрывам сплошности жидкого металла, образованию микроскопических пустот. В эти пустоты, имеющие

глубокий вакуум, выделяется из расплава растворенный газ. Затем газ, накапливаясь в пустотах, переходит в молекулярное состояние, образуя в расплаве мельчайшие пузырьки. Ультразвуковые колебания усиливают диффузионные и коагуляционные процессы. Это приводит к интенсивному зарождению газовых пузырьков, соединению друг с другом и выделению из расплава (рисунок).

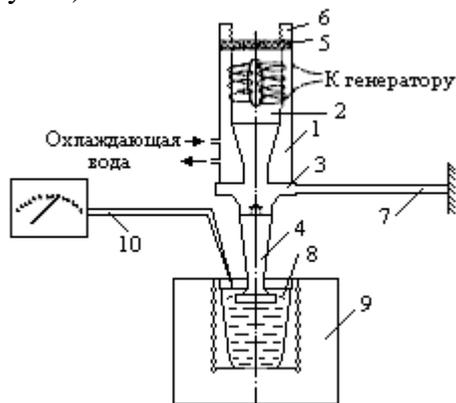


Схема введения упругих колебаний в расплав: 1 – кожух; 2 – магнитострикционный преобразователь с обмоткой; 3 – концентратор; 4 – волновод с резьбовым креплением; 5 – резиновый амортизатор; 6 – сильфон; 7 – крепление к опоре узла колебаний; 8 – тигель с расплавом; 9 – печь электросопротивления; 10 – термопара

Дальнейшее воздействие ультразвуковых волн приводит к ускорению роста этих пузырьков, поскольку происходит направленная диффузия газов в полость вследствие того, что поверхность последней в стадии сжатия меньше, чем в стадии расширения. Сопутствующая генерация потоков жидкости под действием звукового давления приводит к перемешиванию слоев жидкого металла.

Необходимо отметить, что кавитационное действие ультразвука указывает на наличие в металлических расплавах микропузырьков диаметром 10^{-5} см, служащих зародышами кавитации. Наличие подобных микропузырьков, преимущественно образующихся около неметаллических включений, может привести к аномальной сжимаемости.

Введение в расплав ультразвуковых колебаний производится магнитострикционным методом. Непосредственная передача упругих колебаний в расплав осуществляется через титановый волновод. Один ультразвуковой агрегат может обслуживать несколько печей.

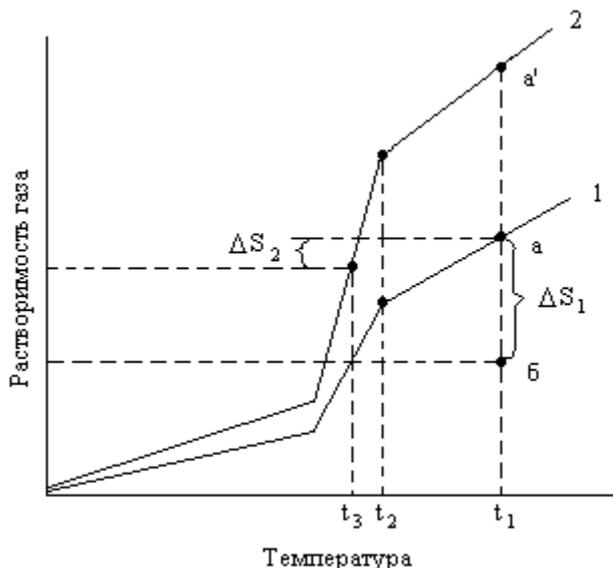
По эффективности рафинирование ультразвуком превосходит другие неадсорбционные методы. Ультразвуковая обработка расплава обеспечивает не только высокий уровень рафинирования расплава от неметаллических включений и газов, но и улучшает структуру металла за счет образования дополнительных центров кристаллизации.

Значительно реже для очистки металлов от газов применяется *выдержка расплавов в атмосфере инертного газа*. Этот метод рафинирования основан на создании над расплавом в специальной камере атмосферы инертного газа, в которой парциальное давление растворенных газов близко к нулю. Согласно закону Дальтона газ из расплава будет выходить до тех пор, пока парциальные давления газа в металле и атмосфере не выровняются. Скорость выделения газов будет зависеть от разности этих парциальных давлений и прочности окисной пленки на поверхности расплава. Чем больше разность парциальных давлений и меньше прочность окисной пленки, тем интенсивнее идет газовыделение. В связи с этим необходимо постоянно менять атмосферу над расплавом и удалять с поверхности расплава окисную пленку. Для рафинирования металлов, имеющих плотную окисную пленку (например, алюминий и его сплавы), такой метод малоэффективен, поэтому применяется очень редко.

Слайд 8. Метод *рафинирования кристаллизацией расплава под давлением* предложен А.А. Богваром и А.Г. Спасским. Метод заключается в том, что в автоклав помещают

литейную форму. Через люк в автоклаве заливают расплав форму. Затем быстро закрывают люк, и автоклав наполняют сжатым воздухом до 4-5 атм. Форму выдерживают в автоклаве до 30-40 мин. Особенностью такого процесса является не удаление газа из расплава, а создание условий, препятствующих выделению газа из расплава при понижении температуры. Он основан на том, что в автоклаве над расплавом создается давление 4-5 атм., которое препятствует выделению газа из расплава. При этом процесс кристаллизации идет гораздо быстрее обычного, что также способствует уменьшению газовыделения из растворов и последующей их коагуляции.

А.Г. Спасский, приняв, что растворимость в твердом и жидком состоянии подчиняется одному закону, предложил схему влияния давления на процесс выделения газов (рисунок).

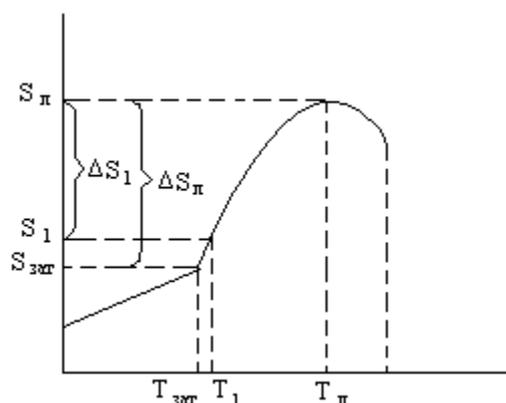


Растворимость газов в сплаве при разных давлениях: 1 – 1 атм.; 2 – 4 атм.

Если предположить, что при неравновесных условиях охлаждения из жидкого сплава успевает выделиться не весь газ, а в твердом состоянии выделение не происходит (пунктирные кривые), то количество выделившегося из раствора газа при атмосферном давлении определяется расстоянием между «а» и «б». Если в период охлаждения расплава повысить давление до 4 атм., то газовыделение должно начаться не при t_1 , а при равновесной температуре t_3 , лежащей на кривой 2 между ликвидусом и солидусом. В связи с тем, что сплав при этой температуре находится в твердо-жидком состоянии и при повышенном до 4 атм. давлении, то количество выделившегося газа из сплава будет очень небольшим, равным ΔS_2 .

Таким образом, повышение давления и скорости охлаждения отливок в период кристаллизации способствует уменьшению газовой пористости. Недостатком этого метода является то, что он не способствует удалению из расплава неметаллических включений.

Слайд 9. Рафинирование металлов и сплавов «вымораживанием» основано на изменении растворимости газов при изменении температуры (рисунок). Допустим, что при температуре литья (T_l) в металле растворено газа равновесное S_l . При охлаждении в форме до температуры затвердевания ($T_{зам}$) из металла выделяется газ в количестве ΔS_l , а останется в нем только $S_{зам}$.



Растворимость газов при изменении температуры

Некоторая часть газа, выделившись из раствора, всплывает на поверхность расплава, а другая остается внутри металла в виде газовых пор и раковин. Для более полного удаления газа расплав в печи медленно охлаждают до температуры близкой к температуре затвердевания. При этом в расплаве остается в растворенном виде газа равное $S_{зам}$.

В связи с тем, что металл при этой температуре обладает низкой жидкотекучестью, его быстро нагревают до температуры $T_л$. В связи с быстрым нагревом в металле растворяются газы в количестве $S_л$, а не $S_л$. Такая технологическая процедура позволяет «выморозить» из расплава газ в количестве $\Delta S_л$.

Этому методу свойственны такие недостатки, как неполная дегазация, длительность процесса рафинирования и повышенный расход электроэнергии или топлива, снижение производительности труда. В связи с этим его применяют только тогда, когда другие более совершенные методы не могут быть применены по каким-либо причинам.

Часто для рафинирования применяют *отстаивание расплава перед разливкой* в литейные формы. Как способ рафинирования отстаивание основано на разности плотностей расплава и нерастворенных частиц.

Реальные включения в расплаве часто имеют вид плен и конгломератов с развитой поверхностью. Для удаления подобных частиц отстаиванием необходимо время, исчисляемое десятками минут. Крупные частицы отделяются всего за несколько минут, а мелкие (менее 5 мкм) практически невозможно отделить отстаиванием. Для ускорения и более полного процесса отделения включений применяют перемешивание расплава, окисление и выдержку расплава при температуре близкой к температуре ликвидуса, введение элементов, образующих с примесью тугоплавкие нерастворимые соединения. Например, так можно рафинировать алюминиевые и магниевые сплавы от железа. При выстаивании удаляются не только неметаллические включения, но и газы.

На продолжительность процесса рафинирования большое влияние оказывает объем металла. Чем больше объем расплава, тем длительнее процесс очистки. В связи с этим этот метод рафинирования имеет ограниченное применение.

Слайд 10. Для удаления некоторых вредных примесных элементов растворенных в чистых металлах и сплавах применяют *рафинирование окислением*. Такой метод применяется тогда, когда металл способен растворять кислород, а примеси имеют большее сродство к кислороду, чем основа рафинируемого сплава. При этом важно, чтобы образующиеся окислы примесных элементов были не растворимы в расплаве. Этим способом очищают медь от свинца, мышьяка, висмута и сурьмы; никель – от кремния, серы, магния и марганца; железо – от углерода, кремния, марганца и фосфора.

Окисление производят продувкой воздухом или кислородом через расплав или подачей их на поверхность жидкого металла. В некоторых случаях для этой цели в расплавленный металл вводят вещества (оксиды или другие соединения) легко отдающие кислород. При введении кислорода окисление происходит, прежде всего, основного металла, и расплав насыщается кислородом. Вредные растворенные примеси

взаимодействуют с кислородом и образуют соответствующие окислы. В зависимости от физико-химической природы, образовавшиеся окислы удаляются из расплава в виде газа или переходят в шлак.

Если считать, что оксид примеси остается в свободном виде, то такое взаимодействие можно изобразить реакцией



где $[Me']$ и $[O]$ – концентрации в расплаве примеси и кислорода.

Константа равновесия этой реакции:

$$K = \frac{1}{[Me'] \cdot [O]}.$$

Для наиболее полного удаления подобных примесей необходима высокая концентрация кислорода в расплаве. После проведения окислительного рафинирования необходимо удалить избыток растворенного кислорода. Это достигается раскислением расплава.

Раскислением называют удаление из металлического расплава растворенного кислорода. Поэтому операция раскисления производится лишь при плавке тех металлов и сплавов, которые способны, находясь в жидком состоянии, растворять кислород. В металлургии известно несколько способов раскисления: осадочное, контактное или диффузионное, обработкой расплава водородом с последующим вакуумированием, плавкой в достаточно глубоком вакууме при малом остаточном давлении.

В литейном производстве, как правило, применяют осадочное раскисление, которое заключается в том, что растворенный кислород связывают в нерастворимые в расплаве оксиды с помощью специально вводимых в расплав добавок, называемых раскислителями. Упрощенно итог процесса раскисления можно описать реакцией:



где $[O]_{Me}$ – концентрация кислорода в расплаве; $[R]_{Me}$ – концентрация раскислителя в расплаве; R_nO_m – нерастворимый в расплаве оксид.

Константа равновесия этой реакции, если считать, что образующийся оксид находится в свободном виде:

$$K_p = \frac{1}{[O]_{Me}^m \cdot [R]_{Me}^n}.$$

Таким образом, между остаточными концентрациями кислорода и раскислителя имеется обратная зависимость. Эта зависимость справедлива в том случае, если содержание кислорода и раскислителя выражено в атомных долях и если учитываются показатели степеней, определяемые стехиометрией образующегося оксида.

Очевидно, что в качестве раскислителя может быть использован металл или элемент, обладающий значительно большим сродством к кислороду, чем раскисляемый металл.

Слайд 11. Общие требования, предъявляемые к раскислителям разных по природе сплавов, можно представить в виде следующих положений:

1. Раскислитель обязательно должен иметь большее сродство к кислороду, чем раскисляемый металл.

2. Он должен хорошо растворяться в расплаве, чтобы реакция проходила достаточно полно и по всему объему.

3. Продукты реакции раскисления в виде окислов должны легко удаляться из жидкого металла.

4. Раскислитель не должен оказывать вредного действия на сплав, так как для полного удаления кислорода всегда требуется вводить избыток раскислителя, который частично остается в расплаве.

5. Вещество, применяемое для раскисления, должно быть дешевым, доступным и экологически безвредным.

Слайд 12. Модифицирование сплавов. Отливки и слитки, полученные обычными методами литья, имеют крупнозернистое строение и заметно выраженную ликвацию. Эти особенности литой структуры вызывают ухудшение механических и технологических свойств металлов и сплавов, их неравномерность по сечению отливки или слитка.

Для устранения дефектов литой структуры на практике часто применяют весьма разнообразные и эффективные методы воздействия на расплавы перед их затвердеванием и в процессе кристаллизации. Эти методы регулирования кристаллизационных процессов делят на тепловые, физические и физико-химические.

Тепловые методы основаны на изменении скорости охлаждения отливок в литейной форме. С увеличением скорости охлаждения увеличивается скорость кристаллизации, и уменьшаются размеры всех элементов структуры. При этом повышенная скорость охлаждения препятствует развитию диффузионных процессов в жидкой фазе и уменьшает дендритную ликвацию.

Физические методы (ультразвук, вибрация, электрический ток) изменяют структуру металлов внешним энергетическим воздействием на процесс кристаллизации. Однако эти методы применяются крайне редко.

Одним из самых эффективных и широко распространенных методов физико-химического воздействия на кристаллизацию является модифицирование.

Модифицирование происходит от латинского слова *modifico* – видоизменение.

Модифицирование – это процесс искусственного изменения формы, размеров и внутреннего строения зерен структуры литого металла или сплава под действием небольших специально вводимых добавок. При модифицировании изменяется макро- и микроструктуры: происходит измельчение зерен, они формируются округлой формы и равномерно распределяются по всему объему отливок. При этом значительно повышаются прочностные и пластические свойства металлов и сплавов.

Вводимые для изменения структуры добавки называют *модификаторами*. Их воздействие на процесс кристаллизации основан либо на увеличении активных центров кристаллизации, либо изменении переохлаждения перед фронтом кристаллизации, а также скорости и направления роста кристаллов. В соответствии с механизмом влияния на макро- и микростроение металлов Ребиндер П.А. предложил модификаторы делить на две основные группы: модификаторы I-го и II-го рода.

Слайд 13. Наибольший модифицирующий эффект оказывают на структуру металлов и сплавов поверхностно-активные вещества (*модификаторы I-го рода*). Как правило, эти вещества концентрируются на поверхности растущих кристаллов, препятствуют подводу «строительного материала» и тормозят их рост. При этом увеличивается переохлаждение перед фронтом кристаллизации, и создаются условия ускоренного возникновения новых центров кристаллизации.

При выборе модификаторов I-го рода используют следующие положения: модифицирующее вещество должно иметь низкий коэффициент распределения в кристаллизующиеся вещества, так как это вызовет концентрацию атомов добавки вблизи поверхности кристалла. Считается, что растворимость добавки в твердой фазе должна не превышать 0,01-0,1 атм.%. Кроме того, добавка должна образовывать с основой сплава эвтектику с температурой, близкой к температуре плавления основы сплава. К таким модификаторам относят *Na, Ca, K, Mg, Ce, PЗМ* и другие.

Модификаторы I-го рода не только измельчают зерно, но и изменяют формы роста кристаллов. Они препятствуют развитию игольчатых или пластинчатых кристаллов, вызывая их рост в округлой форме. Модификаторы I-го рода обычно имеют невысокие температуры плавления и кипения, чем основа сплава.

Часто модификаторы I-го рода оказывают избирательное воздействие на формирующиеся структурные составляющие. Например, модифицирование алюминиево-кремниевый сплава измельчает игольчатую форму выделением кремния в эвтектических колониях на глобулярную. При этом характер первичных выделений твердого раствора

кремния в алюминии практически не изменяется. В таких случаях возникает необходимость одновременной обработки расплавов модификаторами I-го и II-го рода.

Слайд 14. Модификаторы II-го рода непосредственно образуют центры кристаллизации. Они либо сами должны обладать высокой температурой плавления и создавать твердые частицы, вызывающие гетерогенные образования зародышей, либо образовывать с компонентами сплавов тугоплавкие соединения, выполняющие такую же роль.

Д.П. Данков предложил, что не всякие тугоплавкие добавки могут выполнять роль модификатора. Активной подложкой для кристаллизующейся фазы могут быть только те дисперсные тугоплавкие вещества, у которых основные параметры решетки отличаются не более чем на 2% от таких же параметров металла-основы. В дальнейшем этот принцип структурно-геометрического соответствия получил развитие в последующих работах В.И. Данилова, Б.Б. Гуляева, Д. Тернбалла, В. Воннегута.

Чем меньше отличаются основные параметры решеток металла и подложки, тем меньший термодинамический барьер необходимо преодолеть при образовании первых кристаллов на подложке.

Наиболее часто в качестве модификаторов II-го рода в производстве алюминиевых, магниевых и медных сплавов применяются титан, цирконий, бор и ванадий. Эти металлы вводятся отдельно или совместно в составе лигатур в количестве 0,01-0,05%.

Промышленные методы модифицирования разнообразны. Наиболее распространено модифицирование в печи, в струе металла, в ковше и в литейной форме.

При разработке технологии модифицирования необходимо учитывать, что модифицирующий эффект носит временный характер. Как правило, модифицированный расплав целесообразно разлить по литейным формам в течение 10-15 минут. Затем происходит размодифицирование вследствие угара или дезактивации модификаторов.