

Общие сведения о плавке цветных металлов и сплавов и их условная характеристика

Слайд 1. Тенденция развития сплавов. Литейное производство цветных металлов и сплавов в настоящее время представлено производством сплавов, фасонно-литейным производством и производством слитков. Продукцией производства первичных металлов и их сплавов являются слитки и так называемые чушки заданного химического состава. Фасонно-литейное производство выпускает литьем изделия близкие по форме и размерам к будущим деталям. Из сплавов цветных металлов получают отливки простой и сложной конфигурации, массой от нескольких грамм до десятков тонн. Причем доля алюминиевых сплавов составляет 60-65%, цинковых 15-20%, медных 15-18%, магниевых 3,0-3,5%.

Слайд 2. Классификация сплавов цветных металлов и сплавов. В большинстве случаев отливки или литые заготовки получают не из чистых металлов, а из сплавов. Металлический сплав в твердом состоянии представляет собой однородные металлоподобные макроскопические вещества, обладающие металлическими свойствами и состоящие из двух и более химических элементов.

Слайд 3. Кроме основы сплава в его состав обычно входят легирующие элементы, специально вводимые для придания требуемых свойств.

Слайд 4. Известные в настоящее время цветные металлы и сплавы на их основе принято делить по физико-химическим свойствам, технологическому назначению и способу производства литых изделий.

Составы сплавов регламентируются государственными стандартами или техническими условиями. В современной промышленности применяют более 400 стандартных сплавов. Государственные стандарты не только регламентируют химический состав, но и позволяют варьировать составом для получения оптимальных свойств сплава.

Слайд 5. При выборе состава сплава обычно руководствуются необходимостью получения высоких механических, технологических и эксплуатационных свойств. При этом литейные сплавы должны обладать высокой жидкотекучестью, малой усадкой, низкой склонностью к образованию пористости, трещин и зональной ликвации. Деформируемые – хорошей пластичностью и высокой способностью к обработке давлением.

Согласно общепринятым теоретическим представлениям хорошее сочетание прочности и пластичности характерно для сплавов на основе однородных твердых растворов. Однако сплавы с твердым раствором обладают низкими литейными свойствами. Поэтому сплавы такого типа преимущественно используются как деформируемые.

В качестве литейных сплавов используют многофазные сплавы преимущественно эвтектического типа с узким интервалом кристаллизации. Эти сплавы обладают меньшей пластичностью, но имеют хорошие литейные свойства.

Слайд 6. В зависимости от назначения, требуемой чистоты, вида шихтовых материалов и их свойств, экономических соображений сплавы получают следующими способами: сплавлением шихтовых компонентов, смешиванием жидких компонентов шихты друг с другом, совместным восстановлением элементов сплава из руды, электролизом расплавленных сред и водных растворов, замещением одного элемента другим в каком-либо соединении и комбинированным.

Непосредственно сплавлением изготавливают большинство рабочих, вторичных сплавов и лигатур. По этому способу основные шихтовые компоненты расплавляют в печи и затем вводят легирующие элементы в твердом или жидком виде.

Получение сплавов смешиванием жидких компонентов производится в тех случаях, когда в литейный цех шихтовые материалы поставляются в жидком виде. Эти способы высокопроизводительные, ими можно получать сплавы с небольшой загрязненностью металлическими примесями и неметаллическими включениями с заданным химическим составом и необходимыми механическими и физико-химическими свойствами.

Совместное восстановление металла из руд применяют в основном для получения сплавов железа с углеродом и кремнием (чугунов), ферросплавов и силикоалюминия. Для этого руду вместе с восстановителем и флюсом нагревают до температуры, превышающей температуру плавления основного элемента. Между рудой и восстановителем проходят реакции с выделением металла в твердом или жидком виде, который, взаимодействуя с другими продуктами восстановительной реакции, образует сплав. Этим способом трудно получать сплавы заданного химического состава. Поэтому его целесообразно применять для производства только лигатур.

Способ получения сплавов электролизом расплавленных сред и водных растворов основан на выделении металлов на катоде под действием постоянного электрического тока. Этим способом получают сплавы натрия и калия из расплава щелочей, меди с литием. Электролизом, предварительно обезвоженного каолинита в расплавленном криолите, можно получать сплавы алюминия с кремнием. В настоящее время этим способом получают лигатуры медь-бериллий, магний-неодим, сплавы железа с церием и другими редкоземельными металлами.

Получение сплавов электролизом целесообразно в тех случаях, когда непосредственное сплавление либо затруднено (легирующий элемент сильно окисляется), либо невозможно из-за отсутствия легирующего элемента в чистом виде. Процесс изготовления сплавов электролизом водных растворов широко применяют при нанесении защитных и декоративных покрытий.

Металлотермический способ получения сплавов основан на различии в сродстве металлов к таким химическим элементам как кислород, фтор и хлор. Металлы, образующие более прочные химические соединения с этими элементами, восстанавливают другие металлы из менее прочных химических соединений.

Для получения сплавов металл-восстановитель берут с некоторым избытком. Процесс восстановления идет обычно при высоких температурах. Восстановленный металл, растворяясь в избытке металла-восстановителя, образует сплав. В качестве металла-восстановителя широко используют алюминий, кальций, магний, натрий и другие. Этот способ широко применяют для изготовления лигатур: алюминий-титан, алюминий-ванадий, медь-бор и других. Иногда его применяют для прямого введения легирующего элемента в сплав, например, циркония в магниевые сплавы.

Рассмотренный способ имеет существенные недостатки: трудность получения сплавов заданного состава, малая производительность и загрязнение сплава продуктами восстановления.

Если сплавы получают, применяя два и более вышеотмеченных способа, то этот способ называют комбинированным. Например, совмещение процесса электролиза расплавленной среды с непосредственным сплавлением при производстве силумина.

Наиболее распространенным промышленным способом производства сплавов является сплавление шихтовых материалов в плавильных печах.

Слайд 7. Плавление металлов и сплавов. Получение подавляющего большинства сплавов связано с нагревом металлов до температур превышающих их температуру плавления. Металлы в твердом состоянии имеют кристаллическое строение. Главной особенностью кристаллического строения является упорядоченность расположения атомов относительно друг друга, то есть дальний порядок.

Впервые упорядоченность кристаллического строения была открыта русским ученым Е.С. Федоровым в 1890 г. Тип кристаллической решетки и ее компактность оценивается координационным числом z , то есть числом соседних равноудаленных атомов. Максимальной компактностью обладают металлы, имеющие гексагональную и гранцентрированную кубическую решетку с $z = 12$. С уменьшением координационного числа – уменьшаются межатомные расстояния, увеличиваются силы притяжения, приходящиеся на долю каждого атома.

Прочность кристаллического строения характеризуется энергией связи кристалла (E_c):

$$E_c = E - E_a,$$

где E – полная энергия кристалла; E_a – энергия изолированных нейтральных атомов.

Температура плавления металлов зависит от энергии связи. Как следует из таблицы, чем больше энергия связи, тем выше температура плавления металла, тем больше необходимо затратить тепла на его расплавление.

При плавлении происходит ослабление межатомных сил связи, диссоциация соединений, разупорядочение кристаллической структуры.

Слайд 8. Как известно из термодинамики, энергетическое состояние любой системы характеризуется особой термодинамической функцией, называемой свободной энергией.

Для жидких и твердых металлов свободная энергия (F) равна:

$$F = U - T \times S,$$

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

При повышении температуры свободная энергия жидкости твердых кристаллов изменяется различно. Схематически эти изменения показаны на рисунке.

При температуре выше T_o меньшей свободной энергией обладает металл в жидком состоянии, а, следовательно, его жидкое состояние в этих условиях будет более устойчивым, чем его твердое состояние.

В связи с этим по мере повышения температуры выше T_o процесс пойдет в направлении разрушения кристаллов металла, то есть металл начнет плавиться. Температура T_o является равновесной температурой, при которой свободная энергия твердой и жидкой фаз равны, следовательно, обе фазы одинаково термодинамически устойчивы и могут существовать одновременно, находясь в неустойчивом равновесии.

При температуре, равной T_o , кристаллизация (равно как и плавление) происходит не может, так как чтобы инициировать этот процесс и направить его в сторону увеличения количества жидкой фазы необходимо нагреть металл несколько выше температуры T_o .

Количество тепла, необходимого для расплавления металла, определяется не только его температурой плавления, но и скрытой теплотой плавления и его удельной теплоемкостью. Причем теплота плавления и удельная теплоемкость разных веществ значительно отличаются, а их значения не всегда пропорциональны увеличению температуры плавления.

Приготовление металлического расплава состоит из нескольких весьма важных технологических операций: подготовка и плавление шихтовых материалов, перегрев расплава до температуры достаточной для заполнения литейной формы и воспроизведения ее самых тонких сечений, растворения легирующих элементов, очистки расплава от вредных примесей и модифицирования.

Технология плавки должна обеспечивать минимальные потери металла вследствие испарения, окисления, шлакообразования. Температура плавки необязательно должна быть выше температуры плавления самой тугоплавкой составляющей шихты. Эта температура должна обеспечивать достаточно быстрое взаимное растворение составляющих шихты.

Для получения однородного расплава особенно в многокомпонентных сплавах необходимо устанавливать по соответствующим диаграммам состояния присутствие концентрационных областей несмешивающихся жидкостей.

В таких случаях устанавливается определенный порядок сплавления. Например, при плавке сплава медь-никель-железо нужно сначала сплавлять медь с никелем, а затем вводить железо. Если сначала сплавить медь с железом, то появится две несмешивающихся жидкости, что затруднит последующее введение никеля. Область несмешивания, как правило, сокращается при повышении температуры расплава. Эффективно в таких случаях применения перемешивания расплава.

Слайд 9. Если сплав относится к эвтектическому типу (рисунок слева) с близкими температурами плавления (например, свинец-олово), то эти сплавы и сплавы, близкие по составу к эвтектике можно получать даже без расплавления компонентов, в результате так

называемого контактного плавления. Установлено, что наличие в системе легкоплавкой эвтектики в области средних концентраций всегда свидетельствует о том, что растворение будет хорошим.

Если в системе линия ликвидуса непрерывно повышается от одного компонента к другому (рисунок справа), а компоненты сильно отличаются по точкам плавления, то сплавы на основе тугоплавкого компонента можно получить быстро. Сплавы же на основе легкоплавкого компонента требуют значительно большего времени для их приготовления.

Взаимное растворение металлов обычно сопровождается тепловыми эффектами, приводящими как к выделению, так и поглощению тепла. Тепловые эффекты, как правило, невелики и поэтому не отражаются на общем тепловом режиме плавки. Однако при введении в медные или никелевые сплавы до 20% чистого алюминия наблюдается сильное выделение тепла, приводящее к самопроизвольному повышению температуры на 200-300°C. Аналогичное явление происходит в системах железо-кремний, никель-кремний, магний-кадмий, магний-свинец, магний-олово.

Растворение металла в расплавах состоит в разрушении кристаллической решетки и переходе его атомов в жидкий металл-основу. Движущей силой процесса является различие изобарных потенциалов растворяющегося элемента в кристаллической решетке и в жидком металле. Когда эти величины становятся равными, растворение прекращается. Этому моменту соответствует насыщение расплава растворенным элементом.

Процесс растворения происходит в две стадии. На первой происходит разрыв связей атомов в кристаллической решетке твердого металла и образование новых связей с атомами жидкого металла и другими атомами, находящимися в растворе. Эта стадия, называемая кинетической, протекает в пограничном слое жидкого металла. На второй – растворенные атомы диффундируют в объем раствора через пограничный слой жидкого металла (диффузионная стадия). Следует отметить, что предельная растворимость возрастает с повышением температуры.

В зависимости от температуры плавления металла и его физико-химических свойств выбирают тип плавильной печи, ее футеровку или материал тигля и литейной формы. При этом необходимо учитывать, что расплав обычно перегревается на 100-200°C выше температуры ликвидуса или плавления металла.

Слайд 10. При плавлении у металлов происходит скачкообразное изменение (обычно увеличение) внутренней энергии, объема, теплоемкости и других физических свойств (рисунок). Таким образом, плавление представляет собой один из видов фазовых переходов первого рода.

На границах зерен в поликристаллических материалах имеется скопление дефектов кристаллической решетки. Поскольку степень разупорядоченности расплава выше, чем кристалла, предполагается, что переход в жидкое состояние в менее упорядоченной зоне, прилегающей к таким границам, происходит легче. Установлено, что на границах зерен температура плавления ниже. Из этого следует, что плавление металла начинается по границам зерен. Растворенные примеси, ликвирующие к границам зерен, также понижают температуру плавления периферийной зоны.

Принято считать, что при плавлении разрушается дальний порядок в строении металлов и сохраняется лишь ближний порядок. Однако при значительных перегревах ближний порядок тоже нарушается. Образуется так называемая «рыхлая» структура, состоящая из разориентированных атомов металла, между которыми образуется большое число «дырок», то исчезающих, то образующихся вновь.

Перегрев металлов до более высоких температур (на 150-200°C выше температуры плавления) вызывает укрупнение зерен металла при затвердевании. Это связано, прежде всего, с тем, что происходит растворение изоморфных примесей и «деактивация» активированных примесей, которые всегда присутствуют даже в чистых металлах и на которых центры кристаллизации могут возникать при переохлаждениях меньших, чем требуется для самопроизвольного образования зародышей.

Однако при невысоких перегревах и низких температурах литья сохраняется большое количество «изоморфных» и «активированных» примесей, которые могут служить готовыми центрами кристаллизации и способствовать образованию мелкозернистой структуры в отливках или слитках.

Многочисленные исследования показывают, что имеются определенные сходства энергий связи атомов и характера их движения в расплаве и твердой фазе вблизи температуры плавления. Так, относительное изменение объема металла при плавлении составляет примерно 5-10%, скрытая теплота перехода из твердого состояния в жидкое близка соответствующему значению для полиморфного перехода, но значительно ниже теплоты кипения. Теплоемкость расплава почти не увеличивается, что указывает на сохранность характера теплового движения. При кратковременном механическом воздействии жидкости обнаруживают подобие хрупкости и могут сохранять, в отличие от газов, конденсированное состояние при всестороннем растяжении. Кристаллические твердые тела подвергаются пластической деформации. Возможно, эта аналогия с текучестью привела к построению «дислокационной» теории расплава.

Таким образом, переход в жидкое состояние сопровождается появлением совершенно новых специфических для жидкого состояния свойств. Однако при детальном рассмотрении этих свойств обнаруживается своеобразная «память» о твердом состоянии. Поэтому следует считать, что плавление не вызывает в металлах полного разрушения связей между атомами. Взаимодействие между частицами в жидком металле определяется теми же силами, что и в твердом.

Слайд 11. Термодинамические основы процесса плавки. Все протекающие химические процессы сопровождаются поглощением или выделением тепла. При этом происходит повышение или понижение внутренней энергии системы.

Количество теплоты, выделившееся или поглотившееся при реакции, проведенной с грамм-молекулярными количествами исходных веществ при постоянной температуре, носит название теплового эффекта реакции.

Если при реакции тепло выделяется, то тепловой эффект реакции считается положительным и реакция называется экзотермической. В реакциях, идущих с поглощением тепла, тепловой эффект считается отрицательным, и такие реакции называются эндотермическими.

В термодинамике, наоборот, тепло, поглощенное системой, считается положительным, а выделенное – отрицательным и обозначается соответственно $+Q$ и $-Q$. В отличие от этих обозначений в термохимии положительный тепловой эффект (выделенное тепло) обозначается $+\bar{Q}$, а отрицательный (поглощенное тепло) обозначается $-\bar{Q}$.

Различают тепловой эффект при постоянном объеме \bar{Q}_v и при постоянном давлении \bar{Q}_p . Из первого закона термодинамики вытекает, что

$$Q_v = (U_2 - U_1) = -\Delta U,$$

то есть тепловой эффект реакции при постоянном объеме равен убыли внутренней энергии системы, а тепловой эффект при постоянном давлении

$$Q_p = -[(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)]$$

или, обозначив $U + pV = H$ (энтальпия), получаем

$$Q_p = -(H_2 - H_1) = -\Delta H.$$

Таким образом, теплота, выделяющаяся при постоянном давлении, равна убыли энтальпии в системе. Разница между Q_v и Q_p для реакции между твердыми и жидкими веществами ничтожно мала. Она становится заметной для газовых реакций, но в сравнении с самим тепловым эффектом она все же мала. Поэтому нет необходимости при металлургических расчетах различать Q_v и Q_p . В расчете производственных процессов обычно пользуются тепловыми эффектами при постоянном давлении.

Если протекает какая-либо экзотермическая реакция, то $-\Delta H = +Q_p$. Такая реакция протекает с убылью энтальпии (теплосодержания) в системе. Если же протекает

эндотермическая реакция, то $\Delta H = -Q_p$, так как процесс протекает с приращением энергии системы.

Тепловой эффект реакции, когда какое-либо соединение образуется непосредственно из элементов, называется теплотой образования.

Необходимо иметь в виду, что величина тепловых эффектов реакций и теплот образования химических соединений зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ.

Переход из одного агрегатного состояния в другое сопровождается поглощением или выделением скрытой теплоты, что изменяет тепловой эффект.

Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции при постоянной температуре не зависит от того, каким путем исходные вещества переходят в конечные, а зависит только от начального и конечного состояния веществ, принимающих участие в реакции.

Для вычисления по закону Гесса неизвестного теплового эффекта реакции выбирают такой путь реакции, чтобы в конечном результате получились заданные продукты реакции и были известны теплоты образования участвующих веществ.

На основании этого можно считать, что тепловой эффект любой сложной реакции равен алгебраической сумме произведений теплот образования 1 моля каждого химического соединения, принимающего в ней участие, на число молей этого соединения. Теплоты образования исходных соединений принимают со знаком, обратным табличному, а теплоты образования продуктов реакции – со знаком, одинаковым с табличным.

Теплоту образования многих химических соединений и тепловые эффекты некоторых реакций можно найти в справочных таблицах.