Раздел 2. Основы Литейного производства
Глава 11. Физическая природа и условия кристаллизации

Процесс литья заключается в заливке расплавленного и перегретого (до оптимальной температуры) металла в литейную форму, внутренняя полость которой соответствует (с определенным допуском) конфигурации и размерам будущей детали.

Достоинства литейной технологии: 1) универсальность, позволяющая получать отливки сложной конфигурации из большой номенклатуры сплавов, широкого диапазона размеров и массы (от нескольких граммов до сотен тонн); 2) экономичность процесса в серийном производстве.

Недостатки процесса литья: 1) пониженные пластичность и прочность литой заготовки по сравнению с деталями, полученными методом штамповки; 2) необходимость проведения сложных и дорогостоящих операций по обеспечению техники безопасности и экологической защиты окружающей среды.

В машиностроении масса литых деталей составляет около 50% массы машин и механизмов, в станкостроении — около 80%. Методом литья получают до 82% изделий из чугуна, до 23%—из стали, 3—6%—из цветных металлов.

11.1. Металлургические основы плавки

Шихтой называют совокупность исходных материалов для плавки, взятых в рассчитанном массовом соотношении. При плавке используют руды или исходные металлы, топливо (при сжигании топлива в печах), легирующие добавки, модификаторы, флюсы, раскислители, шлаки предыдущих плавок.

Руда (природное минеральное сырье) содержит металлы или их соединения в концентрациях и формах, приемлемых для промышленной перера ботки. Минералы подразделяют на рудные (содержащие нужный металл) и пустую породу. Например, железные руды могут содержать до 50—60%, а медные — 2—4% основного элемента в исходном сырье.

Железная руда в качестве рудного материала может содержать гематит Fe_2O_3 — 50—60% Fe (руда — красный железняк), магнетит Fe_30_4 — 55—65% Fe (руда — магнитный железняк) и др.

Марганцевая руда содержит марганец в виде $Mn0_2$, Mn_20_3 и других оксидов. Ее добавляют до 2—3% в шихту доменных печей. В отечественных железных рудах пустая порода обычно кислая, с избытком $Si0_2$.

Топливо является не только источником теплоты, но и реагентом, восстанавливающим металл из его оксидов и других соединений. Различают две разновидности топлива: а) естественное (дрова, горючие сланцы, торф, уголь, нефть, природный газ); его сжигают без предварительной обработки; б) искусственное (бензин, керосин, мазут, генераторный и коксовый газ, древесный уголь, торфяной и каменноугольный кокс и др.), перерабатываемое из естественного химическим или тепловым способом. Так, подвергая тепловой обработке (без доступа воздуха) коксующиеся угли при 1000—1100°С, получают каменноугольный кокс. Топливо содержит свободный углерод, углеводороды, соединения серы, кислорода, азота, различные минеральные соединения, переходящие при сгорании в золу, и др.

Важной задачей является поиск дешевого топлива, поскольку, например, стоимость кокса составляет 45—55% себестоимости чугуна.

Природный газ — метан CH4 — является высококалорийным и дешевым в нашей стране топливом. Он используется в доменной плавке. Перспективным видом топлива является водород; его можно использовать для прямого восстановления железа.

Легирующие добавки — это вещества (например, металлы, ферросплавы), специально вводимые в сплав для придания ему особых свойств (прочности, пластичности, коррозионной стойкости, жаропрочности, жаростойкости, увеличения прокаливаемости и ударной вязкости, повышения сопротивления теплосменам и т. д.). Например, наличие хрома в стали (более 12%) обеспечивает ей повышенную коррозионную стойкость; Ni, V, Mo, W — жаропрочность; Al, Si, Cr повышают жаростойкость никелевых сплавов и сталей.

Модификаторы. Модифицирование заключается во введении в расплав небольших добавок (0,01—0,1%) веществ, оптимально изменяющих форму и размеры структурных составляющих, а через них и структурно-чувствительные свойства сплава. Наибольший эффект модифицирования наблюдается в сплавах, обладающих малой исходной пластичностью и, как следствие, пониженной прочностью. Различают два механизма воздействия модификаторов на процесс кристаллизации (так называемые два вида модифицирования).

1. Образование искусственных центров кристаллизации с последующей сфероидезацией их формы (процесс инокуляции). Инокуляция реализуется при условии большей тугоплавкости (более высокой температуры плавления) вводимых добавок по сравнению со сплавом.

2. Формирование барьеров на пути растущих кристаллов, тормозящих их рост (процесс лимитации).

Модификаторы, которые являются поверхностно-активными веществами, концентрируются в поверхностных зонах кристаллов. Широко известен способ модифицирования силумина солями натрия (NaCl + NaF), в результате которого происходят измельчение структуры эвтектики (α + Si) и снижение температуры ее кристаллизации, а также увеличение доли α-твердого раствора. Все это обеспечивает значительное (в 2 раза) повышение пластичности сплава: δ≥ 1—2% (до модифицирования); δ≥ 3—4% (после модифицирования). Модифицирование серого чугуна магнием приводит к изменению формы графитовых включений с пластинчатой на глобулярную (шаровидную), что способствует повышению комплекса механических свойств.

Флюсы обеспечивают сплавление пустой породы руды, вредных примесей и золы топлива в относительно легкоплавкие шлаки. При выплавке чугуна в качестве флюса используют известняк ($CaCO_3$, иногда совместно с $MgC0_3$), а при выплавке стали — известняк, известь, боксит, плавиковый шпат (CaF_2) и др. Шлаки затем удаляются из печного пространства.

Раскислители — это элементы или соединения, вводимые в расплав для удаления растворенного в нем кислорода и восстановления оксидов данного металла. Широко применяется внутреннее (осадочное) раскисление, заключающееся во введении в расплав специальных добавок, связывающих кислород в нерастворимые в расплаве соединения: Me + O → MeO.

При этом лучше удаляются оксиды с шарообразной формой и меньшей плотностью (они всплывают). Лучший эффект раскисления достигается в том случае, если продукты реакции находятся в жидком или газообразном состоянии. В первом случае они легко переходят в шлак, а во втором — лег- ко удаляются из расплава в виде газовых пузырьков. Именно поэтому при раскислении меди используют фосфор, образующий жидкие фосфаты меди. Раскислителем никелевых сплавов является углерод, взаимодействующий с кислородом расплава с образованием пузырьков CO. Для раскисления сталей применяют сложные раскислители, содержащие кремний, марганец, кальций, связывающие кислород в жидкие (при данной температуре) силикаты. Для завершения раскисления в сталь обычно добавляют более сильный раскислитель — алюминий. Восстановителями оксидов железа в доменной печи служат углерод, оксид углерода и водород:

$$MeO + CO = Me + C0_2$$

$$C0_2 + C = 2CO$$

Шлаки являются продуктом взаимодействия флюсов с пустой породой, золой топлива, огнеупорной футеровкой печи и вредными примесями при выплавке металлов. Обладая небольшой плотностью (2—4 Мг/м^3), они всплывают на поверхность расплава, изолируя его от непосредственного влияния печных газов. Шлаки подразделяют на кислые (кварциты, $Si0_2$), основные (CaO, MgO, MnO, FeO) и нейтральные ($A1_20_3$, щелочные и щелочноземельные хлориды и фториды).

Огнеупорные материалы применяют для создания защитной внутренней облицовки (футеровки) металлургических печей, разливочных ковшей, химических аппаратов, ванн и пр. Они должны обладать следующими свойствами: высокой температурой размягчения, хорошей химической стойкостью и постоянством объема при резких перепадах температур. Огнеупоры подразделяются на:

а) ***кислые*** — динас: 93—*96%* $Si0_2$, связка — 2—3% CaO; $t_{раб}$ до 1730 °С;

б) ***основные*** — магнезит: 91—94% MgO, связка — 1—2% CaO (ос тальное — Fe_20_3, $Si0_2$, $A1_20_3$); $t_{раб}$ до 2000 °С и выше (под нагрузкой размяг чается при 1500 °С);

в)***нейтральные***: шамотные, высокоглиноземные и хромитовые. Шамотные кирпичи являются широко распространенными огнеупорными изделиями. Шамотные огнеупоры состоят из 28—45% $A1_2O_3$ и 50—60% $Si0_2$; $t_{раб}$ до 1200 °С (под нагрузкой} и до 1730 ^{0}С без нее. Высокоглиноземные (72—95% $A1_20_3$) изделия сохраняют огнеупорность до 1920 °С. Хромитовые огнеупоры содержат более 30% Cr_20_3 и до 40% MgO, $t_{раб}$ до 1800 °С.

Некоторые особенности плавки металлов. Шихту в печь загружают последовательно: сначала вещества, составляющие основную долю шихты, а также тугоплавкие материалы. Микролегирование осуществляют с помощью лигатур (вспомогательных сплавов). Обязательным условием хорошего растворения добавок является перемешивание расплава. Модифицирование

расплава — заключительная операция.

Важную роль в процессе литья играет рафинирование (очищение) расплава от растворенных газов (кислорода, азота, водорода) и неметаллических включений (оксидов, шлаков, разрушенной футеровки). Удаление неметаллических включений осуществляют отстаиванием расплава, рафинированием флюсами, а также фильтрованием (пропусканием расплава через пористые материалы). Растворенные газы, за исключением кислорода, удаляются из расплава его вакуумированием, продувкой инертными к данному металлу газами (аргон, гелий и др.), а также вымораживанием (охлаждением расплава с малой скоростью почти до твердого состояния с последующим быстрым нагревом до требуемой температуры). Для обеспечения всплывания шпаков, оксидов и пузырьков газа на поверхность ванны перед разливкой расплав выдерживают (в среднем порядка 15 мин) при температуре выше ликвидуса на 100—200 °С.

11.2. Влияние строения и свойств металлических расплавов на процесс литья

Сплавы в твердом состоянии — это растворы легирующих элементов и примесей в металле-основе, смеси твердых растворов с упрочняющими фазами (гетерогенные структуры), а также эвтектические (или эвтектоидные) смеси. В жидком состоянии частично сохраняется относительное расположение атомов, характерное для твердого тела: при нагреве выше температуры плавления нарушается «дальний порядок» в расположении атомов (т. е. упорядоченное расположение атомов во всем объеме кристалла), но сохраняется «ближний порядок», когда упорядоченность расположения атомов наблюдается лишь в областях с размерами в несколько межатомных расстояний. Так, при плавлении ГЦК металлов (Al, Ni, Co, Cu) их координационное число уменьшается с К = 12 до К = 8—10, т. е. каждый атом теряет несколько соседей. В современных моделях строения жидких металлов в той или иной степени развиваются представления о квазикристаллической структуре жидкости. Экспериментально установлено, что в расплаве железа (при его перегреве на 30—40 °С) сохраняются микрообласти с ОЦК и ГЦК решетками, а в расплаве чугуна — с ГЦК и ромбической Fe_3C) решетками.

При плавлении металлов и сплавов в них сохраняется присущий им металлический тип связи. При нагреве металла до температуры кипения ближний порядок и металлическая связь уже полностью исчезают, а расплав теряет комплекс свойств, присущих твердому металлу. Интервал между $T_{пл}$ и $T_{кип}$, для ряда промышленных металлов составляет 1000 °С и более. Следовательно, при литье является допустимым технологический перегрев металла на 100—200 °С выше $T_{пл}$..

Многофазные сплавы при плавлении сохраняют (в определенной степени) неоднородность (микрогетерогенность) состава и структуры, проявляющуюся в наличии микрообъемов с концентрацией элементов и структурой, характерных для твердого состояния. Такая неоднородность особенно присуща для расплавов эвтектического состава. Микрогетерогенность расплава лежит в основе явления наследственности структуры, которое проявляется при небольшом перегреве сплава в процессе его повторного переплава. Необходимо также отметить, что реальный расплав содержит большое количество дисперсных (с размерами до 2—5 нм) частиц твердой фазы (оксидов, нитридов, сульфидов и интерметаллидов, а также графита — в чугуне). Эти частицы при охлаждении коагулируют (укрупняются) и могут являться центрами кристаллизации.

Свойства металла влияют на заполнение расплавом полости формы и тепломассообмен в затвердевающей отливке. Так, высокое поверхностное натяжение (γ) значительно облегчает разливку металла, затрудняя нежелательное разделение струи. Однако при этом уменьшается возможность затекания металла в острые углы и кромки формы, что вызывает их закругление и снижает тем самым точность размеров отливки. Присутствие в стали и чугуне добавок алюминия приводит к образованию на поверхности расплава пленки оксида алюминия; при этом поверхностное натяжение повышается и литейная форма начинает плохо смачиваться расплавом. Для металлов с высокой температурой плавления характерны более высокие значения поверхностного натяжения (по сравнению с таковыми для легкоплавких металлов). Однако поверхностное натяжение при литье достигает еще более высоких значений вследствие неизбежного окисления металлов. Образующиеся на поверхности расплава оксидные пленки могут быть сплошными и относительно прочными ($A1_20_3$, Cr_20_3) или хрупкими (MgO), дефектными (ZnO), разрывающимися при движении металла и перемешивающимися с ним. При заливке формы оксидные пленки оказывают сопротивление течению расплава и замедляют заполнение им формы.

Отведенная в форму теплота $Q_{отв}$ при охлаждении расплава от температуры заливки до начала

кристаллизации равна сумме теплот $Q_{пер} + Q_{крист}$, где $Q_{пер}$ — теплота, выделяющаяся при снятии перегрева ($\Delta T_{пер}$) жидкого металла, и $Q_{крист}$ — теплота кристаллизации. Увеличение количества отводимой теплоты $Q_{отв}$ способствует лучшей заполняемости формы расплавом. Теплоту перегрева можно определить по формуле

$$Q_{пер} = V\rho C\Delta T_{пер}$$

где V— объем металла; ρ — плотность; С—удельная теплоемкость. Теплота кристаллизации рассчитывается по формуле

$$Q_{крист} = V\rho L$$

где L — удельная теплота кристаллизации.

Вязкость расплава (η) влияет на заполнение литейной формы расплавом. Вязкому расплаву требуется больше времени для заполнения формы, что приводит к ее недоливу. Вязкость также оказывает влияние на характер движения расплава (ламинарное или турбулентное течение). В табл. 11.1 приводятся некоторые физические свойства металлов.

Таблица 11.1. **Основные физические свойства металлов**

Металл	η, Па·с	γ, Н/м	L, кДж/кг	$\rho \cdot 10^3$, кг/м^3	$C_ж$, кДж/(кг·К)
Fe	5,5	1,8	270	7,87	0,71
Al	1,2	0,85	400	2,71	1,09
Cu	3,5	1,1	205	8,96	0,51
Mg	1,3	0,51	370	1,74	1,2

11.3. Физическая природа кристаллизации металлов

Кристаллизацией (первичной) называют процесс перехода металла из жидкого состояния в твердое. Движущей силой процесса является стремление системы (сплава) к более термодинамически устойчивому состоянию, характеризуемому пониженной свободной энергией (энергией Гиббса G) (рис. 11.1).

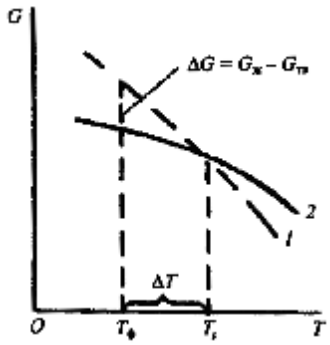

Рис. 11.1. Температурная зависимость свободной энергии (G) металла в жидком (1) и твердом (2) состояниях

Здесь Ts — равновесная температура кристаллизации, когда термодинамические потенциалы расплава и твердого металла равны: Gж = Gтв; Тф — фактическая температура кристаллизации; ΔT = Ts - Тф — степень переохлаждения.

Кристаллизация чистого металла происходит при постоянной температуре, причем чем выше скорость охлаждения (υ2>υ1), тем больше степень переохлаждения (ΔT2 > ΔT1) (рис. 11.2).

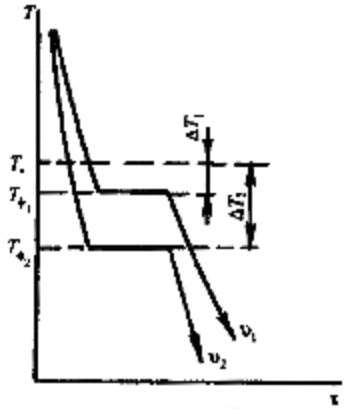

Рис. 11.2. Влияние скорости охлаждения на характер термических кривых (υ2 > υ1)

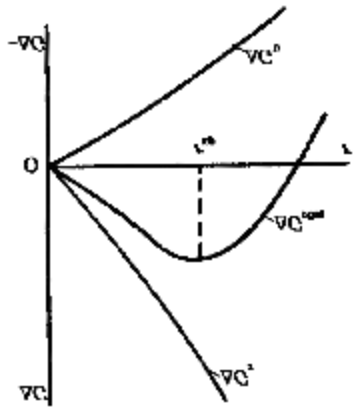

Рис. 11.3. Зависимость изменения свободной энергии расплава от размера зародышей

Элементарные процессы кристаллизации. *а) Зарождение центров кристаллизации.*

При кристаллизации происходит образование зародышей, вырастающих затем в кристаллиты (зерна). *Минимальный размер зародыша*, обеспечивающий его устойчивость, рост и осуществление процесса кристаллизации, называют *критическим* (рис. 11.3). В процессе образования зародыша размером $r_{кр}$ происходят увеличение межфазной поверхностной энергии (ΔG_S) и уменьшение объемной свободной энергии (ΔG_V) расплава за счет появления поверхностей раздела. Общее изменение свободной энергии металла ($\Delta G_{общ}$) в результате формирования твердой частицы сферической формы радиуса *г* равно

$$\Delta G_{общ} = \Delta G_V + \Delta G_S = -L\rho(\Delta T / T_{пл})(4/3)\pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma_{т\text{-}ж}, \qquad (11.1)$$

где L — удельная теплота кристаллизации; ρ — плотность металла; ΔT — степень переохлаждения; $T_{пл}$ — температура плавления металла; $\gamma_{т\text{-}ж}$ — удельная поверхностная (межфазная) свободная энергия на границе твердой и жидкой фаз. Зародыш может сохраняться лишь при условии уменьшения $\Delta G_{общ}$ (при фиксированном переохлаждении ΔT). Однако при малых размерах частицы это условие не реализуется, поскольку отношение площади поверхности частицы к объему слишком велико. Зародыши же с размерами, равными и большими критического ($r_{кр}$), растут с уменьшением энергии и поэтому способны к существованию. Критический размер зародыша определяется из условия

$$d(\Delta G_{общ})/dr = 0; \qquad (11.2)$$

$$r_{кр} = 2\gamma_{т\text{-}ж} T_{пл}/(L\rho\Delta T). \qquad (11.3)$$

Из уравнения (11.3) видно, что с уменьшением межфазного натяжения (γ т-ж) и увеличением степени переохлаждения критический размер зародыша уменьшается. Процесс зарождения центров кристаллизации количественно оценивается скоростью зарождения центров, т. е. числом центров (ч.ц.), возникающих в единице объема (м3) за

единицу времени (с).

б) Рост кристаллов. Характеризуется скоростью роста (с.р.) линейных размеров кристалла; размерность — м/с. Однородный металл при его охлаждении ниже температуры плавления находится определенное время в жидком состоянии, но оно является метастабильным (неравновесным). Интервалы метастабильности (ΔТ) для процесссов зарождения центров и их роста не одинаковы: ΔТс.р. меньше ΔТч.ц. На рис. 11.4 приведены зависимости скорости роста кристаллов

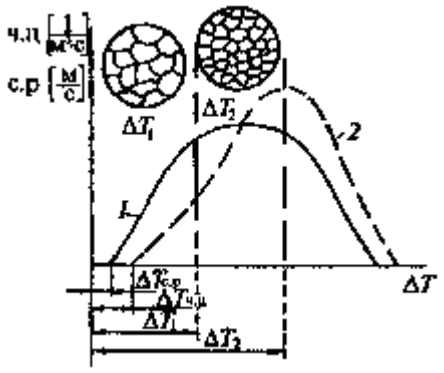

Рис 11.4. Влияние степени переохлаждения на параметры кристаллизации и структуру металла: 1 — скорость роста (с.р); 2—число центров (ч.ц)

и числа центров кристаллизации от степени переохлаждения металла. Экстремальный характер обеих зависимостей обусловлен наличием двух противоположно влияющих на процесс кристаллизации факторов: с одной сторо-ны, с повышением степени переохлаждения *(ΔT)* разность свободных энер- гий жидкого и твердого металлов (ΔG) возрастает, что способствует повы- шению скорости кристаллизации. С другой стороны, для образования и рос- та кристаллов необходимо диффузионное перемещение атомов в жидком металле, скорость которого уменьшается с понижением температуры метал-ла. В зависимости от степени переохлаждения соотношение между (ср.) и (ч.ц.) изменяется; это приводит к тому, что с увеличением *ΔT* измельчается зерно металла. В завершение необходимо отметить, что нисходящие вепш кривых (ср.) и (ч.ц.) характерны для повышенных скоростей охлаждения.

11.4. Факторы, определяющие продолжительность затвердевания отливок

Передача теплоты литейной форме при затвердевании сплавов осуществляется через расплав, слой затвердевшего металла, форму и поверхности раздела металл — форма. При этом интенсивность процесса теплообмена определяется критерием Био:

$$Bi = \frac{\alpha}{\lambda / l}, \qquad (11.4)$$

где α— коэффициент теплоотдачи от поверхности тела к окружающей среде; *λ*— коэффициент теплопроводности; *l* — толщина тела; *λ/l* — термическая проводимость данного тела.

В процессе затвердевания отливка охлаждается, а форма нагревается, при этом литейные формы существенно различаются по теплофизическим свойствам. Поэтому процессы затвердевания отливок в различных формах, будучи подобными, в то же время характеризуются различными значениями критерия Bi (от 0 до ∞). Так, например, при литье в песчаные формы значения критерия Био для отливки и песчаной формы находятся в следующих; пределах; $Bi_{отл}$ « 1, $Bi_{ф}$ » 1. Для данного случая решение уравнения тепло-проводности имеет вид

$$\sqrt{\tau} = \frac{Lm}{1{,}13 b_{ф} \Delta T_{нф} S}, \qquad (11.5)$$

где τ — время затвердевания (без учета времени отвода теплоты перегрева); L — удельная теплота кристаллизации; m — масса отливки; S — площадь суммарной поверхности отливки; $\Delta T_{мф} = t_м - t_ф$ — перепад температур ме-

талл—форма ($t_м$ — температура расплава; $t_ф$ — начальная температура формы); $b_ф = (\lambda_ф C_ф \rho_ф)^{0,5}$ — коэффициент аккумуляции теплоты (мера скорости

поглощения теплоты материалом формы); $C_ф$ — теплоемкость формы; $\rho_ф$ — плотность формы; $\lambda_ф$ — теплопроводность формы.

Из уравнения (11.5) видно, что время затвердевания отливки в песчаной форме в основном определяется перепадом температур ДТ^ф и теплоаккуму-лирующей способностью формы $\&_ф$.

11.5. Строение слитка

На форму кристаллов, образующихся при кристаллизации из жидкого состояния, оказывает влияние ряд факторов: скорость и направление отвода теплоты, характер и количество примесей. Образовавшиеся при затвердевании кристаллы в большинстве случаев не имеют правильной кристаллографической огранки, поскольку реализуется дендритный (древовидный) характер их роста: кристаллы имеют разветвленную форму (рис. 11.5, а). Рост зарождающихся кристаллов осуществляется неравномерно, преимущественно в определенных направлениях, зависящих от кристаллической структуры металла. Например, в металлах с кубической решеткой наибольшая скорость роста наблюдается в направлениях, соответствующих октаэдрическим осям. Сначала возникают ветви, называемые осями первого порядка (кристаллизация наиболее тугоплавких элементов сплава), от них ответвляются оси второго порядка и т. д. Кристаллизация завершается затвердеванием междендритного пространства (самые легкоплавкие элементы сплава). Однако после завершения кристалллизации дендритная структура кристаллов часто не наблююдается. На месте дендритов возникают зерна, кристаллографическая ориентировка которых обусловлена ориентацией осей дендритов.

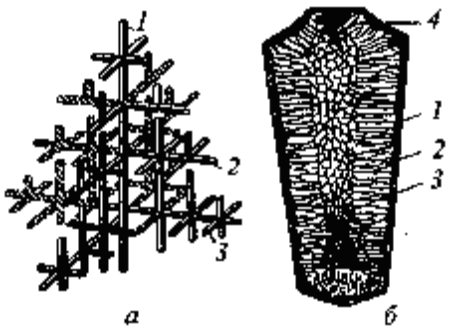

Рис. 11.5. Строение слитка: *а* — схема дендрита по Д.К. Чернову: *1,2,3* — оси первого, второго и третьего порядков соответственно; *б* — зонная структура слитка: / — мелкие равноосные кристаллы; *2* — столбчатые кристаллы; *3* — равноосные кристаллы больших размеров; *4* — усадочная раковина

Типичная структура слитка (рис.11.5, б) состоит из трех основных зон: 1) зоны мелких равноосных кристаллов, образующихся при быстром переохлаждении металла, соприкасающегося со стенкой формы; 2) зоны столбчатых кристаллов, ориентированных вдоль направления теплоотвода; 3) зоны равноосных кристаллов больших размеров, причем форма зерен в центре слитка обусловлена слабым влиянием теплоотвода. Усадочная раковина *4* формируется в верхней части слитка; в ней металл, затвердевающий в последнюю очередь, является рыхлым, поскольку пронизан газовыми порами и примесями. Эта дефектная область слитка подлежит отрезке.

11.6. Влияние сверхбыстрой кристаллизации на структуру и свойства металлов и сплавов

При охлаждении сплавов цветных металлов (Ti, A1 и др.) со скоростью 10^4 °С/с и Fe, Ni, Co со скоростью 10^7 °С/с образуется аморфная структура с отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, а также структура со сверхмелким зерном (10^{-10} м). Это обусловлено сильным переохлаждением, (большие значения ΔT) и торможением диффузионных процессов, лежащих, в основе роста кристаллов. Аморфные сплавы имеют ряд преимуществ по сравнению с кристаллическими:

1. Большое пересыщение твердого раствора за счет торможения диффузионных процессов (табл. 11.2).

Таблица 11.2 Влияние скорости охлаждения на пересыщение твердого раствора

Система	Максимальная растворимость в равновесном состоянии	Растворимость при охлаждении со скоростью 10^8 К/с
Ni-Ti Ni-W	10% Ti 16,4% W	27% Ti 26,3% W

2. При увеличении скорости охлаждения уменьшается разветвленность дендритов (кристаллов древовидной формы); появляются столбчатые и равноосные кристаллы.

3. Наличие оптимального комплекса свойств: низкой магнитострикции, высокой магнитной проницаемости, малой чувствительности к наклепу в сочетании с повышенной прочностью и твердостью, высокой коррозионной стойкости (в десятки раз превышающей стойкость кристаллических тел), уникальных акустических свойств, высокой радиационной стойкости и большого удельного электросопротивления.

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность процесса литья?
2. Каковы достоинства и недостатки технологического процесса литья?
3. Что представляет собой шихта?
4. Каково назначение огнеупорных материалов, их разновидности?
5. Как проявляется влияние строения и свойств металлических расплавов на процесс литья?
6. Какова физическая природа кристаллизации и ее элементарных процессов?
7. Что такое «критический размер зародыша» при кристаллизации?
8. Каковы факторы, влияющие на продолжительность затвердевания отливок?
9. Какова типичная микро- и макроструктура слитка при кристаллизации?
10. В чем проявляется влияние сверхбыстрой кристаллизации на структуру и свойства металлов и сплавов?

Глава 12. Литейные свойства сплавов

Литейные свойства сплавов характеризуют возможность получения качественных отливок. Важнейшими из них являются жидкотекучесть, усадка и ликвация.

12.1. Жидкотекучесть сплавов и факторы, влияющие на нее

Жидкотекучесть — способность металлов и сплавов в расплавленном состоянии заполнять полость стандартной формы (пробы) и точно воспроизводить очертания отливки. Жидкотекучесть зависит от: а) состава и физико-химических свойств сплава; б) теплофизических свойств формы; в) технологических условий литья. Наибольшая жидкотекучесть характерна для чистых металлов и эвтектических сплавов (рис. 12.1), а наименьшая — для сплавов на основе твердых растворов или гетерогенных структур (представляющих собой твердые растворы с распределенными в них частицами других фаз). Это связано с различным характером процесса затвердевания отливки, обусловленным шириной температурного интервала кристаллизации ΔТкр — перепада температур между температурой начала (ликвидус) и конца (солидус) кристаллизации для конкретного сплава. Для узкоинтервальных сплавов (ΔТкр < 30 °С) характерно последовательное затвердевание отливки от поверхности к центру, наличие узкой двухфазной зоны (расплав с выделившимися кристаллами), а также сохранение подвижности расплава в форме вплоть до затвердевания 60—80% объема отливки. В то же время последовательное затвердевание может реализоваться лишь при большом градиенте температур по сечению отливки. При этом отливки приобретают столбчатую структуру и отличаются повышенной плотностью и герметичностью. Эвтектические сплавы являются узкоинтервальными. К сплавам с узким температурным интервалом кристаллизации относятся, в частности, латуни. В сплавах на основе твердых растворов и гетерофазных структур при наличии широкого температурного интервала кристаллизации (ΔТКР > 100 °С) затвердевание осуществляется посредством образования широкой области твердо-жидкого состояния, когда в расплаве по всему объему отливки почти одновременно выделяются разветвленные кристаллы (дендриты). Такую разновидность процесса кристаллизации называют объемным затвердеванием. Течение расплава в силу повышения его вязкости прекращается уже при содержании твердой фазы более 20—35% от объема. Температура, при которой прекращается течение расплава, называется температурой нулевой жидкотекучести to (рис. 12.1, а, линии AF и BG).

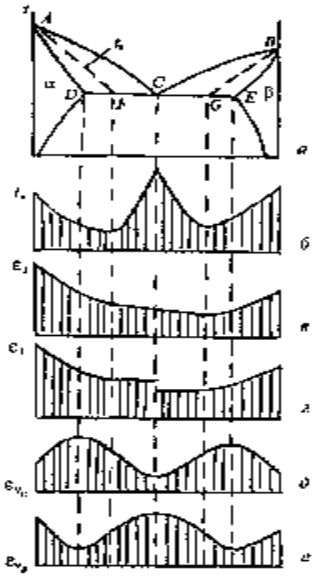

Рис. 12.1. Взаимосвязь литейных свойств сплавов с диаграммой состояния:

а — диаграмма состояния; б — жидкотекучесть; в — линейная усадка сплавов, компоненты которых близки по свойствам; г — линейная усадка сплавов с сильно отличающимися по свойствам компонентами; д — доля объемной усадки сплавов, проявляющаяся в образовании пористости; е — доля объемной усадки сплавов, проявляющаяся в образовании усадочных раковин

В процессе объемного затвердевания кристаллизация оставшейся жидкой фазы приводит к тому, что во всем объеме отливки происходит выделение растворенных в расплаве газов, при этом возникает много пор, заполненных газом, и мелких усадочных раковин. Широкоинтервальными являются алюминиевые сплавы с 5—10% Си.

На жидкотекучесть существенно влияют физические свойства сплава: увеличение теплоемкости и удельной теплоты кристаллизации металла способствует повышению жидкотекучести, поскольку при этом возрастает количество выделяющейся теплоты в процессе затвердевания и охлаждения отливки. Вязкость расплавов, увеличиваясь с понижением температуры, снижает жидкотекучесть. Высокое поверхностное натяжение *у*, с одной стороны, значительно облегчает разливку металла, но, с другой стороны, способствует закруглению острых углов и кромок в отливках.

Жидкотекучесть зависит от теплофизических свойств материала формы. Мерой скорости, с которой материал формы может поглощать теплоту расплавленного металла, является коэффициент аккумуляции теплоты $b_ф$.

Увеличение $b_ф$ пр/иводит к возрастанию теплоотвода с поверхности расплава, что сокращает время затвердевания металла и тем самым снижает жидко-текучесть. Так, для чугунной формы $b_ф$ на порядок выше, чем для сырой песчаной (14000 и 1150 Вт·с$^{1/2}$/(м^2·К) соответственно). Жидкотекучесть ($l_ж$) можно оценить по теплофизическим свойствам металла и условиям литья:

$$l_ж = A\rho[c(t_ж - t_0) + L_{кр}]/(t_м - t_ф) \qquad (12.1)$$

где $l_ж$ — длина спирали (контрольной части литой пробы), характеризующая жидкотекучесть; ρ— плотность сплава; *с* — теплоемкость сплава; $L_{кр}$ — удельная теплота кристаллизации (до момента нулевой жидкотекучести); $t_ж$ — температура перегрева металла (над температурой ликвидуса); t_0 — температура нулевой жидкотекучести; $t_М$ и $t_ф$ — температура металла и формы соответственно; *А* — коэффициент, зависящий от условий литья. Из выражения (12.1) видно, что с повышением температуры литейной формы $t_ф$ жидкотекучесть возрастает. Поэтому для повышения жидкотекучести расплава керамические и металлические литейные формы часто подогревают.

Характер течения расплава (ламинарный или турбулентный) должен оказывать влияние на жидкотекучесть. Характер течения жидкостей в канале диаметром *D* оценивается значением числа Рейнольдса (Re):

$$Re = \upsilon D/\eta,$$

где υ — скорость потока, м/с; η — кинематическая вязкость металла, м^2/с . При Re > $Re_{кр}$ течение жидкости становится неустойчивым, в потоке возникают завихрения, приводящие к увеличению гидравлического сопротивления течению и, как следствие, к снижению жидкотекучести. Если учесть, что для стали $Re_{кр}$ = 3500, $\eta_{ст}$ = 0,4·10^{-6} м^2/с, а для чугуна $Re_{кр}$ = 7000, $\eta_{чуг}$= 0,3·10^{-6} м^2/с, то критическая скорость потока для стали равна $\upsilon_{кр}$ = 0,0014/D м/с, а Для чугуна и $\upsilon_{кр}$ = 0,0021/D м/с. Расчеты показывают, что турбулентное течение чугуна наступает при скорости, в 1,5 раза большей, чем у стали.

Высокое качество поверхности отливки при литье под давлением, точностью ее геометрических параметров и четкости оформления рельефа обеспечиваются! гидродинамическим давлением *($P_ф$)* рас- плава на стенку формы, возникающим *в* момент окончания движения расплава:

$$P_ф = \rho_м \upsilon^2_ф, \qquad (12.2)$$

где $\rho_м$ — плотность расплава; $\upsilon_ф$ — скорость потока в форме.

Жидкотекучесть зависит от склонности металла к окислению, сплошности и прочности оксидной пленки. При заливке формы оксидные пленки оказывают сопро тивление течению расплава и замедляют заполнение им формы. В случае плавки и заливки металла в вакууме или защитной среде жидкотекучесть возрастает с повышением температуры перегрева ($t_п$) расплава (рис. 12.2, кривая *1*). При заливке на воздухе (рис. 12.2, кривая *2)* температурная зависимость жидкотекучести имеет максимум ($t_{опт}$), соответствующий температуре, превышение которой вызывает активное окисление расплава с образованием оксидных пленок.

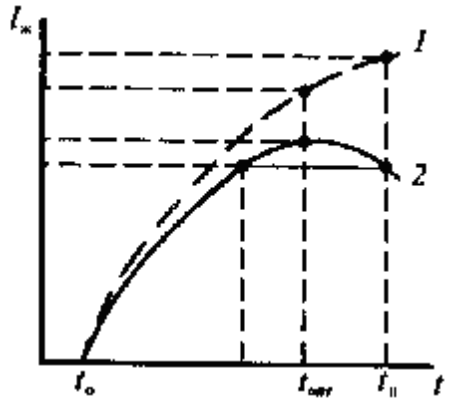

Рис 12.2. Влияние среды и температуры расплава на его жидкотекучесть: *1* — вакуум; *2* — воздух

Жидкотекучесть сплавов оценивается путем заливки специальных техноло гических проб (отливки в виде тонких прутков, прямых и спиральных пластин). Так, например, в случае спиральной пробы по ГОСТ 16438—70 жидкотекучесть сплава определяют по длине (в сантиметрах) спиралевидного прутка, образующегося в процессе перемещения расплава по каналам технологической пробы (рис. 12.3). Применяют песчаную или метал-. лическую форму (кокиль).

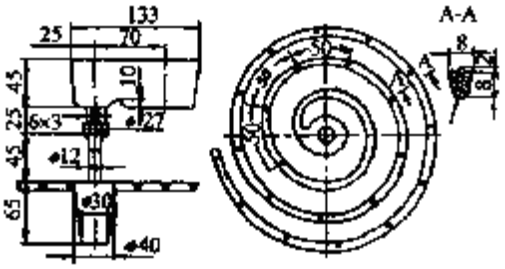

Рис. 12.3. Спиральная технологическая проба на жидкотекучесть

12.2. Усадка сплавов

Усадка — свойство сплавов уменьшать объем и линейные размеры при затвердевании и охлаждении.

Различают линейную єлин и объемную εv усадки (в %)

$$\varepsilon_{лин} = \frac{l_ф - l_{отл}}{l_{отл}} 100\%, \qquad (12.3)$$

$$\varepsilon_V = \frac{V_ф - V_{отл}}{V_{отл}} 100\%, \qquad (12.4)$$

где $l_ф$, $l_{отл}$,, $V_ф$ и $V_{отл}$ — размеры и объемы формы и отливки соответственно.

Фиксирование линейной усадки сплава начинается с момента образования прочного кристаллического скелета в объеме отливки (в случае присутствия жидкой фазы) и твердого каркаса на ее поверхности. Полная объемная усадка сплава $\varepsilon_{Vполн}$ складывается из усадки сплава в жидком состоянии $\varepsilon_{Vж}$, при затвердевании $\varepsilon_{Vз}$ и в твердом состоянии $\varepsilon_{Vтв}$; $\varepsilon_V \approx 3\varepsilon_{лин}$. Возникновение наружной усадки, усадочных раковин и пористости (скопление мелких пустот, заполненных газами) в отливке является результатом и проявлением объемной усадки металла. В литейном

производстве есть понятия свободной и затрудненной усадки. Первая обусловлена лишь свойствами сплавов. Затрудненная же усадка возникает в сложных по конфигурации отливках в результате совместного механического и термического торможения процесса изменения их размеров и объема при литье. Затрудненная усадка численно отличается от свободной (например, у серого чугуна свободная линейная усадка составляет 1,1—1,3%, а затрудненная — 0,6—1,2%). На характер и величину усадки влияют, с одной стороны, химический и фазовый составы сплава, величина температурного интервала его кристаллизации $\Delta T_{кр}$, взаимная растворимость компонентов (ширина области гомогенности твердых растворов) и физические свойства сплава (например, коэффициент термического расширения), а с другой — технологические условия литья.

В сплавах со значительной растворимостью компонентов в твердом состоянии концентрационная зависимость линейной усадки подчиняется закону Н. С. Курнакова (см. рис. 12.1, в): в концентрационных интервалах существования твердых растворов аир усадка изменяется по сложному закону, а в области преобладания эвтектической структуры — по закону аддитивности (прямолинейно). В случае сильного различия усадочных свойств α- и β-твердых растворов на концентрационной зависимости усадки наблюдается разрыв (см. рис. 12.1, *г*). Максимальной пористостью отличаются сплавы, расположенные в области предельных концентраций твердых растворов α и β (см. рис. 12.1, *а*, точки *D* и Е), что обусловлено объемным характером затвердевания. Для широкоинтервальных сплавов характерно сосредоточение объемной усадки в усадочной пористости (см. рис. 12.1, *д*), а для узкоинтервальных сплавов — в усадочных раковинах (см. рис. 12.1, *е*).

Технологические факторы оказывают существенное влияние на величину и характер усадки. Так, перегрев сплава перед заливкой приводит к увеличению объема усадочной раковины и пористости. Увеличение скорости охлаждения отливки вызывает возрастание ее плотности и объема усадочной раковины (за счет уменьшения пористости); при этом несколько увеличивается En™. Для обеспечения плотности отливок в местах возможного образования усадочных раковин предусматривают прибыли. Кристаллизация при повышенном давлении снижает пористость и повышает плотность отливок, обеспечивая их герметичность. В связи с неравномерностью и неодновременностью усадки различных частей отливки в ней возникают остаточные напряжения трех видов: механические (связанные с торможением усадки элементами формы), термические (вызванные различием скоростей охлаждения отдельных частей отливки) и фазовые (обусловленные неодновременным протеканием фазовых превращений в различных зонах отливки). Если в отливке возникают большие остаточные напряжения, то это вызывает ее коробление и возникновение в ней трещин.

Различают горячие трещины усадочного происхождения, образующиеся в интервале температур затвердевания сплава, и холодные трещины, возникающие в отливке при ее охлаждении из-за воздействия высоких внутренних напряжений. Если для горячих трещин характерна неровная окисленная поверхность, то для холодных — гладкая светлая (либо зернистая с цветами побежалости). На процесс возникновения и развития трещин оказывают влияние свойства формы (в частности ее податливость), конструкция отливки, физико-химические и литейные свойства сплава, а также технологические условия затвердевания отливки. Резкое снижение пластичности сплавов вблизи температуры солидуса называют высокотемпературной хрупкостью или горячеломкостью. Для этой зоны характерна большая вероятность образования горячих трещин. Их зарождение обусловлено присутствием по границам дендритов критического количества (5—15%) прослоек жидкой фазы. Сплавы с широким интервалом затвердевания обладают большей склонностью к образованию горячих трещин.

Сущность метода определения линейной усадки в твердом состоянии заключается в измерении размеров образца (пробы) при его охлаждении в форме от температуры заливки до нормальной. Образцы представляют собой цилиндрические стержни диаметром 20—30 мм, бруски сечением 20х20, 25х25 и 40х40 мм, длиной от 130 до 400 мм. По ГОСТ 16817—71 линейная усадка цветных металлов и сплавов определяется посредством литья пробы в песчаную (сухую) или металлическую форму с последующим фиксированием стрелочным индикатором изменения размеров образца в процессе затвердевания. На рис. 12.4 показан способ измерения линейной усадки с помощью стальной «скобы», заформо-ванной в песчаную форму для фиксации контрольного размера внутренней полости формы $l_ф$ = 200 мм. Для формирования этой полости используется модель образца в виде бруска сечением 20х20 мм и длиной 200 мм.

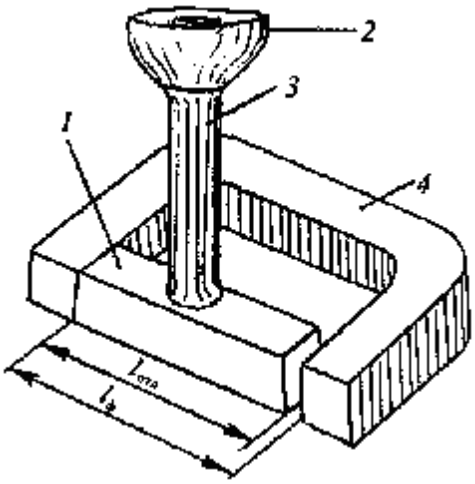

Рис. 12.4. Проба на линейную усадку сплавов с помощью скобы: *1* — отливка (проба); *2* — литниковая чаша; *3* — стояк; *4* — скоба

Большинство сплавов имеют линейную усадку, не превышающую 3%: серый чугун 1,1—1,3%, углеродистая сталь 1,2—2,4%, легированная сталь 2,5—3,0%, силумины 1—1,5%, магниевые сплавы 1—1,6%, латуни 1,5— 1,9%, оловянистые бронзы 1—1,5%, безоловянные бронзы 1,6—2,2%.

12.3. Ликвация и газы в литейных сплавах

Ликвация — это неоднородность химического состава сплава в различных частях отливки. Развитие химической неоднородности может происходить как в микрообъемах сплава (внутри отдельных дендритов слитка) — внутрикристаллическая (дендритная) ликвация, так и по отдельным его зонам (макрообъемам) — зональная ликвация. Одной из разновидностей зональной ликвации является ликвация по плотности (гравитационная ликвация). Дендритную ликвацию устраняют гомогенизацией — высокотемпературным диффузионным отжигом, приводящим к выравниванию химического состава в пределах микрозерна. Гравитационную ликвацию подавляют перемешиванием расплава, его быстрым охлаждением, а также применением легирующих добавок, образующих с основой разветвленные кристаллы (дендриты), мешающие перемещению в расплаве твердой фазы.

Растворенные в расплаве газы (водород, азот и др.) при затвердевании и охлаждении отливки могут выделяться в виде химических соединений, а также образовывать газовые раковины и поры. Существенное уменьшение газонасыщенности сплавов достигается при их плавке в вакууме.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные литейные свойства и дайте им определения.
2. Какие факторы влияют на жидкотекучесть сплавов?
3. Какие группы сплавов обладают наименьшей и наибольшей жидкотекучестью, чем это объясняется?
4. Как влияют на жидкотекучесть химический и фазовый составы сплава?
5. Как влияют на жидкотекучесть материал формы и условия литья?
6. Что такое усадка сплава, какие бывают разновидности усадки?
7. Как определяют жидкотекучесть и усадку сплава?
8. Что такое ликвация в сплавах, какие бывают ее разновидности?
9. Как уменьшить газонасыщенность сплавов при литье?