

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
И НАУКИ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. В. Наумик

**ПОЛУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК
ИЗ МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ
В УСЛОВИЯХ УПРАВЛЯЕМОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Монография

Запоріжжя • ЗНТУ • 2014

УДК 621.74.04.002.84

ББК 34.616

Н 34

Рекомендовано к печати
ученым советом Запорожского национального технического
университета (протокол № 8 от 26.03.2013)

Рецензенты:

В. Е. Хрычиков доктор технических наук, профессор; заведующий кафедрой литейного производства Национальной металлургической академии Украины.

В. Г. Могилатенко доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой литейного производства Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт».

Наумик В. В.

Н-34 Получение качественных отливок из медных и никелевых сплавов в условиях управляемой кристаллизации / В. В. Наумик. – Запорожье, ЗНТУ, 2014. – 246 с.
ISBN 978-617-529-089-7

Рассмотрены вопросы, связанные с получением качественных отливок из медных и никелевых сплавов в процессе управляемой кристаллизации при неоднократном использовании материалов. Усовершенствованы существующие и созданы новые технологические процессы и оборудование для их осуществления.

Обобщены и развиты теоретические основы управляемой кристаллизации с рафинированием расплава отходов меди в процессе вакуумной плавки и механизма кристаллизации меди в графитовой форме. Установлены причины возникновения дефектов при непрерывном литье заготовок из бронзы. Показана возможность использования технологического возврата жаропрочных никелевых сплавов. Разработаны методы контроля теплопроводности металлических материалов при различных температурах и в различных агрегатных состояниях. Получены соответствующие зависимости для алюминия жидкометаллического кристаллизатора. Разработан способ и изготовлена установка для физического моделирования кристаллизации отливок.

УДК 621.74.04.002.84

ББК 34.616

ISBN 978-617-529-089-7

© В. В. Наумик, 2014

© Запорізький національний
технічний університет (ЗНТУ),
2014

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1. ПРОИЗВОДСТВО КАЧЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК ИЗ МЕДИ, НИКЕЛЯ, АЛЮМИНИЯ И ИХ СПЛАВОВ	8
1.1 Краткая характеристика алюминия, меди, никеля, их сплавов и особенности технического использования.....	8
1.2 Металлическая шихта для выплавки цветных металлов и сплавов ...	11
1.3 Особенности плавки меди, никеля, алюминия и их сплавов	13
1.4 Затвердевание и кристаллизация отливок.....	18
1.5 Методы изучения процессов затвердевания и кристаллизации отливок.....	21
1.6 Методы моделирования процессов затвердевания и кристаллизации отливок.....	22
1.7 Факторы, влияющие на процессы формирования структуры металлов и сплавов.....	26
1.8 Влияние температуры нагрева расплава на качество получаемых отливок	28
1.9 Методы получения отливок и литых заготовок путем управления процессами кристаллизации.....	30
1.9.1. Непрерывное литье заготовок	31
1.9.2. Методы выращивания монокристаллов.....	35
1.9.3. Направленная кристаллизация отливок.....	39
1.9.3.1. Тепловые условия на фронте роста твердой фазы в процессе направленной кристаллизации	40
1.9.3.2. Реализация методов направленной кристаллизации.....	43
1.10 Выводы	46
РАЗДЕЛ 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ МЕДИ И СПЛАВОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ	48
2.1 Анализ технологических процессов переработки отходов меди и сплавов на ее основе и способ рафинирования расплава меди от кислорода.....	48
2.2 Теоретические основы процессов рафинирования при переработке отходов меди	54
2.2.1. Рафинирование за счет испарения в вакууме [190].....	54
2.2.2. Рафинирование в процессе направленной кристаллизации [190]... ..	59
2.3 Зарождение кристаллов и кристаллизация чистой меди	63

2.3.1. Механизм зарождения кристаллов при кристаллизации чистой меди в графитовой форме	63
2.3.2. Процессы реальной кристаллизации опытных литых заготовок меди в вакууме и на воздухе	68
2.4 Состав, структура и физико-механические свойства литых образцов меди, полученных различными способами	70
2.5 Технология и оборудование для получения из отходов меди высококачественных литых заготовок путем управляемой кристаллизации	80
2.6 Технология и опытная установка для получения высококачественных непрерывнолитых заготовок из отходов меди и сплавов на ее основе	86
2.6.1. Переработка отходов меди.....	86
2.6.2. Особенности технологии получения цельнотянутых заготовок из медных сплавов	91
2.6.3 Ускоренный метод испытания антифрикционных материалов на износ	107
2.6.4. Исследование износостойкости опытных образцов медных сплавов	112
2.6.5 Металлографический метод определения содержания свинца в свинцовистых бронзах	115
2.7 Выводы	119

РАЗДЕЛ 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗВРАТА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАЧЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК В РЕЗУЛЬТАТЕ УПРАВЛЯЕМОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

3.1 Анализ исходных материалов и качественных показателей лопаток, полученных по действующей технологии высокоскоростной направленной кристаллизации	122
3.2 Получение качественных отливок с направленной макроструктурой с применением термовременной обработки расплава при использовании возврата	127
3.3 Оценка трещиностойчивости отливок, полученных управляемой кристаллизацией	136
3.4 Структура и физико-механические свойства отливок, полученных в процессе управляемой кристаллизации	141
3.5 Выводы	144

РАЗДЕЛ 4. АЛЮМИНИЙ КАК ОСНОВНОЙ ЭЛЕМЕНТ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	146
4.1 Требования к материалу жидкометаллического кристаллизатора ...	146
4.2 Методика и устройство для прямого измерения теплопроводности металлов и сплавов	148
4.3 Определение теплопроводности материала жидкометаллического кристаллизатора в твердом состоянии	156
4.4 Определение теплопроводности алюминия в жидком состоянии ...	161
4.5 Причины и закономерности загрязнения материала жидкометаллического кристаллизатора	165
4.6 Методика и установка для контроля степени загрязненности жидкометаллического кристаллизатора по коэффициенту отражения .	174
4.7 Контроль степени загрязненности жидкометаллического кристаллизатора по коэффициенту отражения	177
4.8 Контроль степени загрязненности жидкометаллического кристаллизатора по температурному интервалу затвердевания	181
4.9 Контроль теплопроводности жидкометаллического кристаллизатора по температурному интервалу затвердевания	183
4.10 Изменение свойств основы алюминиевых литейных сплавов в результате многократных переплавов	188
4.11 Выводы	199
РАЗДЕЛ 5. ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОТЛИВОК	201
5.1 Устройство и способ физического моделирования кристаллизации отливок	201
5.2 Особенности теплопередачи при физическом моделировании процессов кристаллизации отливок	206
5.3 Апробация разработанного способа физического моделирования процессов кристаллизации отливок	212
5.4 Моделирование реальных процессов управляемой кристаллизации отливок	216
5.5 Выводы	220
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	221
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	227

ВВЕДЕНИЕ

По мере развития современного машиностроения постоянно возрастает потребность в отливках и литых заготовках, повышаются требования к их надежности, долговечности и себестоимости. Специфические требования предъявляются к литым изделиям, применяемым в электротехнической промышленности, авиационном и энергетическом машиностроении, а также изготавливаются из антифрикционных материалов, которые объединяет необходимость получения в отливках заданной макроструктуры для обеспечения комплекса эксплуатационных характеристик. Согласно экспертным оценкам, около половины подобных изделий изготавливается из медных и никелевых сплавов.

Одним из путей получения отливок с заданным уровнем свойств является их управляемая кристаллизация, которая реализуется при помощи различных литейных агрегатов. Известно, что основным условием получения заданной структуры отливки является наличие необходимых температурных градиентов в системе «материал отливки – литейная форма – охлаждающая среда». Для медных сплавов это достигается за счет управляемого отбора тепла от графитовых форм и формообразующих вставок во время вакуумной плавки при осуществлении литейных процессов, в том числе – непрерывного литья, а для никелевых – в печах вакуумной порционной плавки направленной кристаллизацией за счет погружения залитой литейной формы, полученной по выплавляемым моделям, в ванну алюминиевого жидкометаллического кристаллизатора.

Получению качественных отливок в условиях управляемой кристаллизации мешала недостаточность сведений о формировании тепловых потоков в указанной системе, о теплофизических свойствах материалов, используемых в литейном производстве, как в шихте, так и для осуществления технологического процесса в соответствующих условиях с учетом специфических термокинетических характеристик данной системы и их изменения в процессе эксплуатации.

Не выявленными оставались процессы, происходящие вблизи фронта кристаллизации сплавов, содержащих элементы, способные образовывать интерметаллидные фазы.

Естественные ресурсы, а отечественные – в особенности, одних первичных металлов (медь, никель) весьма ограничены, а других –

хотя на данный период и вполне достаточны (алюминий), но процесс их получения из руд является очень затратным. Поэтому все более остро встают проблемы, связанные с получением качественных отливок и литых заготовок при неоднократном использовании материалов и промышленных отходов.

Фактором, который усложнял отработку технологических процессов, было отсутствие оперативных методов прогнозирования качества отливок, полученных в результате управляемой кристаллизации.

Отсутствие указанных сведений не давало возможности разработки рациональных технологических процессов получения качественных отливок в условиях управляемой кристаллизации, вследствие чего повышался процент брака, особенно при условии неоднократного использования материалов.

В представленной монографии рассмотрен ряд вопросов, связанных с теоретическими и технологическими основами, а также производственными способами осуществления литейных процессов получения отливок из медных и никелевых сплавов, к которым в соответствии с условиями их последующей эксплуатации предъявляются специфические требования, и прогнозированием полученных результатов путем управляемой кристаллизации при неоднократном использовании материалов с обеспечением качества литых изделий.

РАЗДЕЛ 1

ПРОИЗВОДСТВО КАЧЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК ИЗ МЕДИ, НИКЕЛЯ, АЛЮМИНИЯ И ИХ СПЛАВОВ

1.1 Краткая характеристика алюминия, меди, никеля, их сплавов и особенности технического использования

Цветные металлы – промышленное название всех металлов, кроме железа [1].

Цветные металлы и сплавы условно подразделяют на легкие и тяжелые. К легким относятся металлы, у которых плотность не превышает 5000 кг/м^3 : магний, бериллий, алюминий, титан и др.

Практически все металлы, которые являются основой современных конструкционных сплавов (алюминий, магний, медь, цинк, никель, кобальт и др.), имеют временное сопротивление при растяжении σ_B до 500 МПа.

По степени пластичности цветные металлы подразделяют на пластичные с $\delta > 3...5\%$ и хрупкие с $\delta < 3\%$. Большинство цветных металлов являются пластичными. Пластичность металлов в значительной степени зависит от концентрации в них естественных примесей. Чем чище металл, тем выше пластичность [1].

Очень важными свойствами цветных металлов являются их высокие электро- и теплопроводность. Сравнительной мерой электропроводности в технике служит ее обратная величина – удельное электросопротивление.

За эталон электропроводности (и теплопроводности) принята электропроводность чистой меди, у которой обратная характеристика – электрическое сопротивление составляет $1,72 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ (100 % электропроводности). Соотношение электропроводности основных проводниковых материалов – меди, серебра, золота и алюминия – составляет соответственно 100 : 108 : 71 : 57.

Цветные металлы являются дорогостоящими и дефицитными материалами, поэтому экономное их расходование, сокращение их потерь на различных стадиях литейного передела является важнейшей задачей в литейном производстве.

Алюминий широко распространен в природе в виде оксида Al_2O_3 (глинозема) в составе бокситов, каолинов, дистенсилиманитов и прочих руд. Он обладает кубической гранецентрированной решеткой и не испытывает аллотропических превращений, имеет небольшую

плотность 2700 кг/м^3 , невысокую температуру плавления 660°C , обладает высоким относительным удлинением при растяжении (до 60 %), хорошей электро-, теплопроводностью и высокой удельной прочностью. Алюминий имеет большую объемную (6,5 %) и линейную усадку (1,7 %) при кристаллизации. Он легко окисляется, образуя при этом тонкую и плотную оксидную пленку Al_2O_3 , предохраняющую от дальнейшего окисления, малопроницаемую для газов, стойкую в атмосфере и среде многих органических кислот [1, 2].

Согласно ДСТУ ГОСТ 11069:2003 первичный алюминий подразделяют на алюминий особой, высокой и технической чистоты.

Газосодержание при литье чушек не должно превышать $0,20 \text{ см}^3$ на 100 г металла.

Алюминий применяют в качестве основы алюминиевых литейных сплавов или легирующего элемента магниевых, медных и других сплавов, а также для раскисления.

Примеси железа и кремния оказывают вредное влияние на свойства алюминия. Они существенно ухудшают его пластические свойства, повышают твердость и температуру рекристаллизации. Эти элементы попадают в расплав в процессе плавки в результате взаимодействия алюминия с огнеупорной футеровкой и стальными плавильными инструментами.

Алюминиевые сплавы, полученные из вторичного сырья, по химическому составу практически идентичны сплавам, полученным из первичного алюминия, и отвечают требованиям ГОСТ 1583-93 (ДСТУ 2839-94). Основным отличием является повышенное содержание железа и других вредных примесей, что часто не учитывается, но существенно сказывается на их свойствах, особенно пластичности. Для повышения механических свойств их модифицируют различными методами [3].

В промышленности благодаря своей высокой теплопроводности алюминий используется также для отвода тепла в процессе направленной кристаллизации при производстве отливок из жаропрочных никелевых сплавов.

Медь имеет кубическую гранцентрированную решетку, диамагнитна, не имеет полиморфных превращений. Температура плавления 1083°C , температура кипения 2595°C , плотность 8960 кг/м^3 . Обладает высокой тепло- и электропроводностью, коррозионно-устойчива в ряде агрессивных сред [1, 4, 5]. Особые свойства меди в

значительной мере зависят от чистоты металла по содержанию растворимых примесей, в первую очередь металлических [6].

По объему производства медь занимает третье место среди цветных металлов. Выпускается медь различных марок, различающихся содержанием примесей согласно ДСТУ ГОСТ 859:2003.

Из растворенных газов наиболее вредны водород и кислород, которые приводят к газовой пористости и снижению электропроводности [7].

Медь взаимодействует с кислородом, образуя эвтектику. Растворимость кислорода в твердой меди при 100°C составляет 0,005 %. При большем его содержании по границам зерен выделяется эвтектика.

Медные сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью, тепло- и электропроводностью, хорошим сопротивлением износу, низким коэффициентом трения, хорошей притираемостью в паре с другими более твердыми металлами, хорошо работают при отрицательных температурах до -250°C [8].

Бронзы обладают высокими антифрикционными свойствами и коррозионной стойкостью.

Оловянные бронзы кристаллизуются в широком интервале температур (150...200°C), склонны к образованию рассеянной усадочной пористости и при определенных условиях кристаллизации к формированию хрупкой β -фазы.

Латуням присущи все положительные свойства меди.

Никель – основа большинства современных жаропрочных, жаростойких, коррозионностойких сплавов и сплавов со специальными свойствами (магнитные) [8].

Плотность 8900 кг/м³, температура плавления 1455°C, температура кипения 2900°C. Никель обладает гранцентрированной кубической решеткой, при температуре ниже 360°C – ферромагнитен, но магнитные свойства выражены гораздо слабее, чем у железа и кобальта. При нагреве на воздухе образует оксид NiO.

Химический состав никеля регламентируется ГОСТ 849-70.

Наиболее вредные примеси – сера, кислород и углерод. Они растворяются в жидком никеле и при кристаллизации выделяются в виде эвтектик.

Жаропрочные никелевые сплавы – сложнелегированные (серии ЖС и ВЖЛ). Основные легирующие элементы – хром (10...25 %), алюминий (0,5...6,0 %), титан (1,0...3,0 %). Используются для

изготовления деталей горячего тракта газотурбинных двигателей, работающих при температурах до 1100°C.

Основой жаропрочных сплавов является нихром (15...20 % Cr) [8].

Структура жаропрочных сплавов представляет собой матрицу с г. ц. к. решеткой, содержащую карбиды и когерентную интерметаллидную γ – фазу.

Свойства сплавов определяются количеством, формой и распределением фаз, а эти параметры зависят от скорости охлаждения при литье и режимов термической обработки.

Литые никелевые сплавы обладают более высокой жаропрочностью и жаростойкостью по сравнению с деформируемыми вследствие более высокой степени их легирования.

Алюминий является самым распространенным среди цветных металлов. Медь и никель нашли техническое применение в качестве основы сплавов с особыми свойствами.

Основными физическими свойствами, влияющими на процессы приготовления сплавов и затвердевание отливок, являются теплоемкость, теплопроводность и теплота плавления (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Физические свойства алюминия, меди и никеля при комнатной температуре (298 К) [9]

Элемент	Теплоемкость C , Дж/(моль·град)	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Теплота плавления, Дж/моль
Al	24,37	221,5	10800
Cu	24,45	401,2	13060
Ni	26,08	67,0	17500

Для изготовления отливок специального назначения особое значение имеют физические свойства сплавов, как в твердом, так и в жидком состоянии, поскольку от них во многом зависят формирующаяся структура, фазовый состав сплавов и необходимые режимы термической обработки.

При достижении температуры плавления тепло- и электропроводность большинства сплавов снижаются в 2...10 раз [1, 8].

1.2 Металлическая шихта для выплавки цветных металлов и сплавов

В качестве шихтовых материалов при производстве отливок из цветных сплавов используют [3]:

- первичные цветные металлы, являющиеся основой или легирующими элементами литейных сплавов;
- чушки вторичных цветных металлов, получаемые переработкой стружки, отходов, привозного металлического лома;
- лигатуры цветных металлов и сплавов;
- отходы литейных и механических цехов (литники, прибыли, брак отливок, стружка и др.);
- привозной лом и отходы.

Химический состав первичных металлов, чушек вторичных цветных металлов, сплавов, лигатур и лома должен соответствовать требованиям ГОСТов, ОСТов и ТУ.

Вторичные металлы подразделяют на классы, группы и сорта согласно ГОСТ 1639-93 (ДСТУ 3211-95) «Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия».

В классы отходы объединяются по физическим признакам: класс А – лом и кусковые отходы, класс Б – стружка и т. д. В группы – по химическому составу и маркам. В сорта – по признакам качества.

По источникам образования отходы можно разделить на [3, 10]:

- отходы металлургической переработки (шлаки, выплески и т. п.);
- отходы прокатной переработки (обрезки прутков, листов, профилей, стружка и т. п.);
- отходы литейного производства (литники, прибыли, выплески и т. п.);
- отходы механической обработки литья, прессованных изделий, поковок и т. п. (стружка, высечка, обрезки, облой и т. п.);
- отходы кабельного производства (обрезки концов кабеля и провода, «путанка» и т. п.).

При подготовке отходов выполняют следующие операции: сортировку, разделку, пакетирование, обезвоживание, обезжиривание, сушку и брикетирование. Особое внимание уделяют переплавке стружки [11–13].

Низкокачественный лом и отходы подвергают переплаву, и полученный предварительный сплав используют для подшихтовки при производстве стандартных сплавов.

Для производства бескислородной меди в качестве шихтовых материалов обычно применяют катодную медь, литейные отходы, а также крупногабаритный возврат (пресс-остатки) [14].

1.3 Особенности плавки меди, никеля, алюминия и их сплавов

По характеру взаимодействия с кислородом цветные металлы и сплавы подразделяют на три группы [8]. К первой относятся металлы заметно не растворяющие кислород (алюминий, магний, цинк и их сплавы). Пленки оксидов этих металлов резко понижают пластические свойства отливок, поэтому необходимо предотвращать их попадание в литейную форму при заливке и стремиться к минимальному перемешиванию зеркала жидкого металла.

Ко второй группе относятся металлы, образующие с кислородом область жидких растворов (медь, никель, титан, хром, серебро и сплавы на их основе). Плавка этих металлов и сплавов требует специальной защиты зеркала от кислорода и специальных технологических приемов для его удаления.

В третью группу входят металлы, не взаимодействующие с кислородом и не требующие защиты от него (золото и платина).

Большое значение в процессе плавки имеет упругость пара при температуре, превышающей температуру плавления, поскольку от него зависят потери металла в результате его испарения.

Упругость пара металлов описывается следующим уравнением [8]:

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B - C \cdot \lg T, \quad (1.1)$$

где A , B , и C – постоянные (табл. 1.2);

p – упругость паров металла, Па;

T – температура.

Металлы с большой упругостью пара интенсивно испаряются, в результате чего снижается содержание этих элементов в расплаве.

Как правило, легкоиспаряющиеся компоненты вводят в расплав в последнюю очередь, а плавку ведут в закрытых печах или под слоем флюса.

Недопустимо взаимодействие расплава с футеровкой плавильной печи. Так, например, медь, цинк и олово не восстанавливают кремний из SiO_2 , а хром, титан и цирконий – восстанавливают, поэтому, при получении медных сплавов, в которых присутствуют эти элементы, плавку следует вести в магниевой футеровке. Кроме химических реакций восстановления возможно протекание и других процессов, например, растворения графитовых тиглей, «металлизации» футеровки, образования легкоплавких соединений и т. д.

Таблица 1.2 – Температуры плавления, кипения и данные для определения парциального давления p паров некоторых металлов

Металл	Температура, °C		A	B	C
	плавления	кипения			
Al	660	2500	16450	14,48	1,02
Mg	650	1100	7550	14,91	1,41
Cu	1083	2500	17650	15,51	1,27
Ni	1455	2900	22400	18,07	2,01
Zn	419	910	6670	14,12	1,13
Cd	321	770	5819	14,41	1,27
Ka	840	1500	9600	14,67	1,21
Si	1420	3200	20900	12,84	0,57
Mn	1240	2100	13900	19,39	2,52
Sn	232	2600	15500	10,35	–
Pb	327	1900	10130	13,28	0,99
Ti	1670	3100	23200	13,86	0,66
Zr	1850	4300	30300	11,50	–
Fe	1539	2900	19710	15,39	1,27

Для изменения физических свойств расплава, определяющих размеры и форму структурных составляющих в процессе затвердевания и кристаллизации, проводят его модифицирование.

Загрязнение сплава различными примесями и включениями приводит к снижению свойств готовых отливок, поэтому перед разливкой проводят рафинирование расплавов [8].

Технологический процесс рафинирования зависит от природы и формы существования примесей. Растворимые примеси удаляют химическими способами, газы и неметаллические включения – механическими.

Окислительное рафинирование проводят продувкой воздухом, кислородом или введением в расплав окислителей. Перед разливкой расплава в таком случае необходимо проведение дополнительного раскисления.

Рафинирование обработкой флюсами проводят для образования летучих или шлакующихся соединений, не растворимых в основном металле.

Вакуумное рафинирование применяют для удаления примесей, которые имеют упругость пара выше, чем основной металл. Однако, в работах [15–18] отмечено, что рафинирования, например, меди в

процессе вакуумной плавки от многих элементов (Fe, Ni, Sn, Al и др.) не происходит.

Возможно рафинирование расплава от некоторых примесей за счет использования эффекта вытеснения их в жидкую фазу в процессе направленной кристаллизации [19]. Рафинирование таким способом возможно от тех примесей, равновесный коэффициент распределения которых, равный отношению растворимости в твердой и жидкой фазах, меньше определенного значения, зависящего от скорости кристаллизации.

Неметаллические включения удаляют из расплава продувкой ванны хлором, инертным газом, или фильтрованием. Применяется также электрофлюсовое рафинирование – переливание металла через солевой расплав при наложении электромагнитного поля [8].

Алюминий и сплавы на его основе во время плавки легко окисляются, насыщаются водородом и неметаллическими включениями. Основными окислителями являются атмосферный кислород и пары воды. Из всех газов, присутствующих в алюминии и его сплавах, наибольшую долю (до 80...98 %) занимает водород [20, 21], повышающий пористость отливок. Содержание водорода может достигать 10...15 см³ на 100 г металла.

Большинство легирующих элементов (медь, кремний, марганец) не оказывают влияние на процесс окисления алюминия. Щелочные, щелочноземельные элементы и цинк увеличивают окисляемость алюминия за счет образования рыхлых оксидных плен.

Обязательной операцией для сплавов на основе алюминия является рафинирование от неметаллических включений и растворенного водорода.

Основными источниками водорода являются пары воды, оксидные пленки на шихтовых материалах, легирующие элементы и лигатуры [8]. Максимальная скорость плавки и минимальная длительность выдержки расплава алюминия в печи перед разливкой способствуют повышению степени его чистоты.

Уменьшение компактности и увеличение удельной поверхности шихтовых материалов существенно увеличивает загрязненность сплава неметаллическими включениями.

Следует применять графитовый или титановый плавно-разливочный инструмент.

Температура нагрева сплава не должна превышать 750°С.

Медные сплавы плавят в пламенных, дуговых и индукционных печах. При плавке на воздухе они интенсивно окисляются и насыщаются водородом. Открытую плавку следует вести под слоем древесного угля или флюса. Рекомендована также вакуумная индукционная плавка.

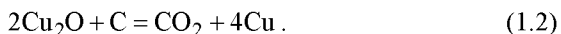
Вопросы технологии выплавки меди и медных сплавов в вакуумных индукционных печах исследованы в недостаточной мере [22].

Содержание газов в медных сплавах зависит от их состава и условий выплавки [23, 7]. Существенная часть кислорода в медных сплавах находится в виде неметаллических включений, оказывающих негативное влияние на их свойства [24, 25]. Наименьшее содержание водорода наблюдается в медных сплавах, выплавленных в индукционных печах (среди открытых плавильных агрегатов) [26]. Растворимость водорода в меди возрастает с увеличением перегрева [27]. Эффективными способами удаления водорода, неметаллических включений являются продувка расплава инертным газом, фильтрация расплава [20, 28].

Создание над расплавом меди вакуума величиной 1,33 Па обеспечивает условия для снижения содержания водорода до $0,1 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$ при температуре 1250°C [14].

Гораздо сложнее рафинирование меди от небольших количеств кислорода, оставшегося после электролитического рафинирования.

Наиболее эффективным раскислителем меди и ее сплавов, в том числе при вакуумной плавке, является углерод [1, 29]. При этом восстановление меди из окисла происходит по следующей реакции:



При вакуумной выплавке меди и малолегированных медных сплавов используют графитовые тигли [21]. При этом происходит весьма эффективное рафинирование расплава от газов, в том числе и кислорода [30, 31].

При затвердевании медные сплавы склонны к образованию газовой пористости (кроме латуней). Особенно это характерно для сплавов с широким интервалом температур кристаллизации, в частности для оловянных бронз.

Никель и его сплавы сильно взаимодействуют с атмосферными газами. Растворимость кислорода при температуре 1600°C доходит до 0,5

%, водорода – до 43 см³ на 100 г металла. В результате выделения водорода при кристаллизации образуется газовая пористость.

Сплавы на основе никеля плавят, как правило, в индукционных печах, реже – в дуговых. Футеровка вакуумных печей – основная или нейтральная, футеровка печей открытого типа может быть и кислой. Жаропрочные никелевые сплавы для отливок общемашиностроительного назначения плавят и заливают на воздухе. Сплавы, содержащие алюминий и титан, а также сплавы для особо ответственных отливок плавят и заливают только в вакууме [32].

Открытую плавку ведут под слоем флюса, состоящего из боя стекла, плавикового шпата, извести, молотого магнезита и других компонентов. Толщина слоя флюса на зеркале металла должна составлять 10...15 мм.

Для выплавки жаропрочных никелевых сплавов широко применяются индукционные вакуумные печи, основным раскислителем при этом является углерод.

В вакуумно-индукционных печах могут быть получены сплавы практически любого химического состава, в том числе содержащие такие химически активные элементы как Al, Ti, Nb, Hf и т. п., с минимальным содержанием таких примесей, как Mn, Si, Pb, Sn, Bi, Se, понижающих жаропрочность сплавов [33].

Полезное влияние на свойства жаропрочных никелевых сплавов оказывают также рафинирующие (Ca, Mg, Ba) и микролегирующие добавки (PЗМ, В, Zr, Hf) [34].

В отличие от открытой плавки, плавку в вакууме, как правило, проводят с использованием паспортной заготовки готового сплава. В зависимости от требований к качеству сплава в отливке, его выплавка может производиться из первичного сплава, из отходов собственного производства, из первичного сплава с использованием отходов механических цехов и собственного возврата, из отходов механических цехов и собственного возврата [32].

Для получения отливок с равноосной макроструктурой в условиях вакуума и подогрева формы до заливки наиболее широкое распространение получили установки модели УППФ-3М.

В ряде случаев при плавке сплавов проводят термовременную обработку расплава. При этом расплав перегревают на 300...400°С выше температуры ликвидус, выдерживают в течение определенного времени и заливают при более низкой (технологической) температуре.

В результате происходит гомогенизация расплава, улучшаются служебные свойства сплава и качество получаемых из него отливок, повышается длительная прочность, снижается количество дефектов по структуре [32].

1.4 Затвердевание и кристаллизация отливок

Термины первичная кристаллизация и затвердевание очень близки по смыслу, но отображают протекание различных процессов [35 с. 92]. Под первичной кристаллизацией понимают процесс формирования в жидкой фазе отдельных кристаллов и кристаллических зон, определяющих уровень свойств отливки или литой заготовки. Термин же затвердевание обозначает процесс увеличения количества твердой фазы в объеме залитого в форму расплава независимо от характера и формы образующихся кристаллов [36].

С точки зрения термодинамики плавление и затвердевание происходят по той причине, что при температурах ниже температуры плавления более выгодным (обладающим меньшей свободной энергией) является твердое агрегатное состояние, а выше – жидкое [37, 38].

Размер зерна в формирующейся структуре определяется соотношением скоростей роста уже образовавшихся и зарождения новых кристаллов [39–48].

С точки зрения классической теории рост кристаллов происходит за счет присоединения к их поверхности отдельных атомов [49–52]. Скорость роста зависит от геометрии растущих граней кристаллов и от направления их роста [41, 42].

Предлагаются также кластерный механизм роста кристаллов [53–55] и микрокристаллический [56–64] (блочный, мозаичный) – когда строительным материалом для роста крупных кристаллов служат микрогруппировки атомов, мелкие и мельчайшие кристаллы.

С точки зрения И. В. Гаврилина [65] элементарный акт кристаллизации – это срастание соседних кластеров (в данном случае – микрогруппировок атомов, каждая из которых имеет в своем составе одну точечную вакансию). Конкурентный рост кристаллов происходит за счет поглощения более крупными кристаллами более мелких. Срастание кристаллов происходит, когда они свободно плавают и поворачиваются до необходимого угла соответствия кристаллических решеток. Чем сильнее развит и дольше длится этот процесс, чем больше время витания кристаллов в твердожидкой фазе,

чем шире интервал температур кристаллизации – тем более крупнозернистая структура формируется в результате.

Процесс первичной кристаллизации важен для обеспечения заданного уровня физико-механических и эксплуатационных свойств и отливок, и литых заготовок, подвергающихся дальнейшей обработке давлением, однако для отливок его роль гораздо больше. Дефекты, возникшие при первичной кристаллизации, не могут быть устранены термической обработкой.

Особенно велика роль первичной кристаллизации для отливок и литых заготовок из однофазных металлов и сплавов (например, медь, алюминий и сплавы на их основе), у которых отсутствуют аллотропические превращения и поэтому единственным способом регулирования размеров зерен является управляемое воздействие на процессы кристаллизации [1, 9].

Для осуществления управления процессом первичной кристаллизации необходимо иметь возможность управлять формированием отдельных кристаллов и кристаллических зон. Этим вопросом литейщики и металлурги занимаются давно, однако решить его окончательно пока не удалось. Подтверждением этому является тот факт, что теоретическая прочность металлов, определяемая межатомными силами, существенно превышает реальную прочность, обеспечиваемую металлическими материалами [35 с. 93]. Эта разница объясняется наличием различных дефектов как внутри кристаллов, так и на их границах.

Каждый кристалл анизотропен. Однако в поликристаллических образованиях, где отдельные кристаллы различно ориентированы друг относительно друга, различия механических и физических свойств в различных направлениях не наблюдается [35 с. 94].

Для различных изделий и различных условий эксплуатации анизотропия свойств может быть полезной или наоборот нежелательной, а, следовательно, предпочтительными являются и различные типы структуры.

Так для отливок, эксплуатирующихся в обычных условиях при комнатных температурах, оптимальной считается мелкозернистая равноосная дезориентированная структура. Для отливок же, испытывающих интенсивное воздействие некоторых сил в определенном направлении (например, заготовки для подшипников

скольжения, детали горячего тракта авиационных двигателей), требуется наличие направленно ориентированной структуры.

Способы воздействия на процесс формирования первичной кристаллической структуры можно разделить на теплофизические, физико-химические, механические и воздействия различных полей [66 с. 93]. Остановимся на теплофизических параметрах кристаллизации.

Форма и внутреннее строение первичных кристаллов зависят от скорости и направленности охлаждения, от поверхностного натяжения на границе между твердой и жидкой фазами и от количества активных зародышей кристаллов в единице объема жидкого сплава [35 с. 98].

Чем выше скорость охлаждения, при том же или меньшем поверхностном натяжении, тем мельче и сложнее внутреннее строение кристаллов.

При малых скоростях охлаждения формируются кристаллы округлой формы, с увеличением интенсивности охлаждения более четко проявляется дендритная структура, оси дендритов становятся тоньше, формируются оси более высокого порядка. При очень высоких скоростях оси второго и третьего порядка перестают образовываться, формируется игольчатая структура [66 с. 71].

В ряде источников [67 с. 35, 68 с. 102] утверждается, что литой металл, имеющий столбчатую структуру, обладает пониженной пластичностью. Однако это справедливо по отношению далеко не ко всем литым металлам, и даже не ко всем классам сталей [69], а в ряде специальных случаев однонаправленное затвердевание позволяет получать отливки со столбчатой структурой, обладающие особыми свойствами [70].

Типичным примером промышленного использования отливок с однонаправленной столбчатой структурой являются литые лопатки из жаропрочных никелевых сплавов для турбин силовых агрегатов энергетического и авиационного машиностроения. Направленная, а в ряде случаев и монокристаллическая макроструктура этих изделий позволяет обеспечить максимальный уровень свойств материала в заданном направлении, резко повысить длительную прочность при высоких температурах.

1.5 Методы изучения процессов затвердевания и кристаллизации отливок

Существующие методы изучения затвердевания и кристаллизации отливок и слитков можно разделить на прямые и косвенные (вспомогательные) [66 с. 97], а также на экспериментальные и теоретические [71 с. 9].

К прямым методам в первую очередь относится метод выливания жидкого остатка. При этом в несколько одинаковых форм заливают жидкий металл, а затем через различные промежутки времени формы опрокидывают и выливают из них оставшийся еще не затвердевшим жидкий металл. После охлаждения затвердевшие части отливок разрезают и измеряют толщину успевшей образоваться стенки. По полученным результатам определяют зависимость увеличения количества твердой фазы от времени [35 с. 138].

Данный метод достаточно трудоемкий, требует существенных затрат энергии и расхода материалов.

Метод хорош для чистых металлов и эвтектических сплавов, а для сплавов с широким интервалом кристаллизации дает существенную ошибку, поскольку с жидкостью выплескивается часть образовавшихся в двухфазной зоне кристаллов, таким образом, фиксируется положение, так называемой, границы выливания.

Более точен метод измерения температур. При этом в форме на различном расстоянии от поверхности устанавливают ряд термопар, заливают форму жидким металлом и регистрируют каждой из термопар изменение температуры в окружающем ее элементарном объеме. Анализируя полученные термограммы и сопоставляя их с глубиной погружения каждой из термопар, судят о продвижении фронта затвердевания и кристаллизации.

Этот метод позволяет зафиксировать в точке, соответствующей каждой термопаре, прохождение границ ликвидуса, солидуса и иных превращений в процессе кристаллизации металла или сплава.

Осуществление этого метода требует применения специального оборудования, и также является энерго- и материалоемким.

Что касается косвенных (вспомогательных) методов, то прямое измерение температур в отливках в процессе кристаллизации зачастую связано с большими трудностями (например, в массивных отливках из тугоплавких сплавов) – для длительной и надежной работы термопары должны быть хорошо защищены. В этом случае

прибегают к измерению температур в различных точках формы, определяют количество отводимой и поглощаемой теплоты и по полученным данным математически определяют ход процесса затвердевания и кристаллизации отливки [66 с. 98].

Зафиксировать положение фронта кристаллизации в определенные моменты можно также введением в жидкую фазу различных индикаторов, оседающих на границе затвердевания (например, радиоактивных изотопов, свинца), или наложением вибрации, нарушающей растущие дендриты. Затем на разрезе эти границы выявляются травлением.

Ход процесса затвердевания отливок с открытой верхней прибылью можно изучать с помощью щупа.

Для перечисленных косвенных методов характерны те же недостатки, что и для прямых.

Известны методы подобия, основанные на том, что тепловые потоки в отливке и форме подчиняются тем же законам, что и потоки воды или электрический ток. Правильно направив поток воды или электрический ток, используя математический инструмент и критерии подобия, можно получить картину изменения температурного поля отливки в процессе ее затвердевания и кристаллизации [35 с. 140, 71 с. 11].

В последнее время широкое распространение получили методы аналитического исследования процессов затвердевания и кристаллизации с применением компьютерного моделирования тепловых процессов в отливках.

Перспективно моделирование процессов затвердевания и кристаллизации отливок с применением более легкоплавких металлических и неметаллических материалов.

1.6 Методы моделирования процессов затвердевания и кристаллизации отливок

Применяемые методы моделирования могут быть разделены на математические (аналитические и численные) и методы физического моделирования процессов затвердевания и кристаллизации отливок и литых заготовок.

Методы математического моделирования предусматривают составление необходимых дифференциальных уравнений, описывающих изучаемые процессы и нахождение их решений. Полученные уравнения должны связывать между собой параметры процесса

затвердевания и кристаллизации отливки со свойствами формы и материала отливки [71 с. 11].

Первые математические модели процессов затвердевания отливок основывались на решениях задачи о замерзании воды или промерзании влажного грунта, полученных Ляме и Клапейроном [72] а также Стефаном [73]. В данной задаче рассматривался процесс затвердевания полубесконечного тела с постоянной температурой на его поверхности. В результате выведен закон квадратного корня, определяющий зависимость толщины затвердевшей корки ξ от времени t :

$$\xi = k \cdot \tau, \quad (1.3)$$

где k – постоянная величина, применительно к теории литейных процессов называемая константой затвердевания.

Величина k зависит от множества факторов, характеризующих протекание процесса затвердевания. Ее весьма сложно определить аналитически и потому в теории литейного производства ее находят опытным путем.

Реальные отливки представляют собой тела конечных размеров, как правило, достаточно сложной конфигурации, и условия их затвердевания очень сильно отличаются от рассмотренных в выше упомянутой задаче. Главное отличие заключается в нестабильности тепловых параметров в процессе затвердевания реальных отливок. В результате «константа» затвердевания оказывается величиной переменной и зависимой от факторов, характеризующих конкретный процесс.

Анализ показывает, что получить приемлемые для инженерных расчетов формулы можно, только если отказаться от самой общей постановки задачи и искать отдельные упрощенные решения для конкретных случаев.

Известно множество работ, в которых приводятся приближенные решения задачи конкретных отливок в конкретных условиях, пытаясь учесть влияние перегрева расплава, интервала температур кристаллизации, интенсивности теплообмена между отливкой и формой, параметров формы, интенсивности охлаждения формы и т. д. [74–84].

Расчетные методы развивались в работах Вейника А. И. [71], Борисова В. Т. [85], Самойловича Ю. И. [86] и других ученых.

Было предложено исследовать процесс затвердевания отливки методом конечных разностей [87–90]. Отливку и форму мысленно разбивали на ряд элементарных объемов, а время охлаждения – на

небольшие отрезки, а затем для каждого отрезка времени рассчитывали процесс теплообмена между выделенными объемами. Выбор конечно-разностной схемы решения задачи теплопроводности достаточно широко освещен в литературе [91, 92].

Метод конечных разностей позволяет учесть влияние изменения теплофизических свойств материала отливки и формы при их охлаждении и затвердевании, образования зазоров между ними и т. д. Однако он отличается огромной трудоемкостью вычислений и не находил практического применения, пока не получила развитие компьютерная техника.

С развитием компьютерной техники появилась возможность получать гораздо более точные численные решения гораздо более сложных систем дифференциальных уравнений, описывающих процессы, происходящие при затвердевании и кристаллизации отливок [93–97]. Это дало возможность учитывать влияние большего количества внешних и внутренних параметров, определяющих протекание указанных процессов и в результате получать более точные модели.

Так с применением численных методов рассматривался ряд вопросов формирования литой заготовки при непрерывном литье, влияния теплофизических условий затвердевания на структуру, обоснование режимов охлаждения и оптимальных условий ее затвердевания [98–110].

Известна и широко применяется программа LVMFlow, позволяющая моделировать процессы, происходящие при заливке и кристаллизации отливок, и, в результате, удешевить и ускорить проектирование технологических процессов их получения.

Главным недостатком всех математических (как аналитических, так и численных) методов является их субъективность. Результат моделирования определяется степенью адекватности математической модели реальному процессу [85]. Любая самая совершенная программа обчисляет те данные, которые заложил оператор.

Физическое моделирование используется для прогнозирования протекания новых не опробованных процессов, уточнения математических моделей, получения исходных данных для проектирования и разработки технологических режимов. Данный метод позволяет изучать температурные поля на моделях и пересчетом переносить полученные результаты моделирования на реальные объекты.

Научной основой экспериментального изучения процессов служит теория подобия, указывающая правильные пути постановки опытов и обобщения их результатов и состоящая из трех теорем подобия [111].

Из величин, характеризующих процесс, могут быть составлены безразмерные степенные комплексы – критерии подобия. Так, например, процессы переноса тепла конвекцией и теплопроводностью в твердом теле характеризуются критерием Био.

Первая теорема подобия: подобные процессы имеют одинаковые критерии.

Вторая теорема подобия: решение дифференциального уравнения при заданных условиях однозначности (то есть искомая функция) может быть представлено в виде зависимости между критериями подобия (теорема Федермана).

Третья теорема подобия (теорема Кирпичева М. В. и Гухмана А. А.) [112, 113]: для того, чтобы процессы были подобны, достаточно, чтобы их условия однозначности были подобны, а их определяющие критерии одинаковы.

Чтобы модель была подобна оригиналу необходимо выполнение требований, вытекающих из третьей теоремы подобия:

- наличие геометрического подобия;
- процессы, протекающие в модели и в оригинале должны описываться одинаковыми дифференциальными уравнениями (то есть относиться к одинаковому классу явлений);
- подобие краевых условий;
- определяющие числа подобия должны быть идентичными.

Точное выполнение всех перечисленных условия зачастую затруднено. Поэтому широкое распространение получили принципы приближенного моделирования.

В тех случаях, когда нельзя достичь удовлетворительной точности моделирования, применяют метод локального моделирования, при котором условия подобия соблюдаются на определенном участке исследуемого объекта. Последовательным моделированием отдельных участков получают картину процесса в объекте в целом.

На практике допустимо некоторое упрощение методики моделирования. На физических моделях могут изучаться гидротепловые процессы затвердевания, выделения фаз, движения неметаллических включений и твердой фазы в жидком металле при внешних воздействиях, а также совокупность ряда этих явлений.

Так известны установки для физического моделирования движения потоков расплава при разливке металлов и сплавов в изложницы и формы. В качестве моделирующей среды при этом используются вода, тиосульфат, толуол, парафин и другие материалы [114–116].

Также известны установки для изучения особенностей затвердевания отливок и литых заготовок, в том числе и цельнотянутых [117–121].

Для обеспечения получения достаточно достоверных результатов при физическом моделировании процессов затвердевания и кристаллизации необходимо иметь данные о теплофизических свойствах моделирующих сред. Некритическое использование справочных данных, в особенности из нескольких источников, может привести к значительным искажениям полученных результатов.

При осуществлении физического моделирования процессов формирования отливок необходимо знать: температуру начала затвердевания, интервал температур затвердевания и кристаллизации, удельную теплоту затвердевания, температуропроводность, теплопроводность, теплоемкость, плотность, коэффициенты расширения (усадки) их материала. Определенные экспериментально физические параметры сравнивают со справочными данными. Примерное совпадение их дает возможность, по необходимости, использовать справочные данные по не определявшимся параметрам.

Одним из основных факторов, определяющих процесс затвердевания, является отвода тепла от формирующейся отливки. Поэтому изучение процессов формирования отливок, прежде всего, связано с исследованием процессов теплоотдачи, как во внешнюю среду, так и в пределах затвердевающего объема металла.

1.7 Факторы, влияющие на процессы формирования структуры металлов и сплавов

Одним из важных факторов, определяющим процесс формирования отливки, а, следовательно, и основные ее свойства является интервал температур кристаллизации [71]. В указанном интервале температур, в зависимости от его величины и свойств кристаллизующегося материала, создаются различные условия для формирования структуры отливки. Однако это влияние может перекрываться управляемым действием теплофизических факторов, например, интенсивностью охлаждения.

Также существенное влияние на процесс формирования отливки оказывают теплофизические свойства материала, из которого она

изготавливается. Так увеличение коэффициентов теплопроводности и аккумуляции тепла, удельной теплоты кристаллизации приводят к уменьшению перепада температур по сечению отливки (за счет снижения критерия Био, Bi). В результате уменьшаются термические напряжения и усадочные процессы, но создаются условия для развития процесса объемного затвердевания металла.

Как правило, при выборе материала отливки его теплофизические свойства не являются основным критерием, и оказываются независимо заданными. Поэтому влиять на процесс формирования отливки путем изменения этих свойств, как правило, невозможно, что все же не снижает их роли и практической важности знаний о них.

Так же важным свойством материала отливки, влияющим на процесс ее формирования является коэффициент линейного расширения, от которого зависит ширина зазора между затвердевающей отливкой и формой, а, следовательно, и интенсивность отвода тепла от отливки.

Ухудшать контакт между отливкой и формой могут также газы, выделяющиеся при снижении температуры металла, и поверхностное окисление металла.

Очень сильное влияние на процессы формирования отливок оказывают теплопроводность и коэффициент тепловой аккумуляции формы, также определяющие интенсивность теплоотвода.

Все эти вопросы еще недостаточно изучены и оказывают существенное влияние на процессы затвердевания и кристаллизации отливок [71].

Очень важное влияние на процессы формирования отливки оказывают поверхностные [122–124] и молекулярные явления, в частности смачивание металлом поверхности формы.

Большое влияние на смачивание оказывает род соприкасающихся материалов. Смачивание формы расплавом происходит только в тех условиях, когда на диаграмме состояния у данной пары материалов имеются общие фазы (твердые или жидкие растворы, интерметаллические соединения и т. п.) [71].

Если расплав не смачивает материал формы, то ее поверхность не может играть роль подложки в процессе зарождения кристаллов [71].

Неоспоримо влияние температуры перегрева расплава над ликвидусом перед его заливкой в форму или началом процесса кристаллизации.

Важную роль также могут оказывать и внешние воздействия. Так повышенное давление способствует улучшению питания в процессе затвердевания и, соответственно, формированию плотной отливки. С увеличением давления температура плавления некоторых металлов возрастает на несколько градусов [125, 126].

Влияние на указанные процессы могут оказывать воздействие вибрации, звуковых и ультразвуковых волн.

Существенное влияние на процесс формирования отливки оказывают размеры и конфигурация отливки и формы.

Значительно увеличить скорость затвердевания и дальнейшего охлаждения металла можно за счет искусственного охлаждения формы, особенно металлической.

Очень важную роль играют температура заливаемого металла, начальная температура формы и ее изменение в процессе заливки металла и затвердевания отливки.

С целью теплового воздействия на процессы формирования отливки часто применяются меры по его местному охлаждению или наоборот утеплению (например, холодильники, эндо- или экзотермические краски).

1.8 Влияние температуры нагрева расплава на качество получаемых отливок

Одним из самых сложных и недостаточно изученных вопросов является строение жидких расплавов. Считают [127], что они состоят из кристаллоподобных микрогруппировок атомов с пониженной энергией – кластеров, размером 2...3 нм и с временем существования $10^7 \dots 10^8$ с, и разупорядоченной зоны частиц с повышенной энергией между ними.

В общем микронеоднородность жидких расплавов не вызывает сомнений, спор идет о размерах этих областей неоднородности и ее степени при различных температурах [128].

Широко распространено мнение, основанное на теории академика Архарова В. И., о разрушении и разупорядочении кластеров и, соответственно, переходе расплава в газоподобное состояние при его нагреве до некоторой критической температуры, на несколько сотен градусов превышающей температуру ликвидус [129–134]. Однако множество высокотемпературных дифракционных исследований расплавов говорит о сохранении кластерной структуры жидких металлов при их перегреве гораздо выше указанной критической температуры [135–143].

При нагреве жидкого расплава ниже указанной критической температуры, он сохраняет свою исходную микронеоднородность, и свойства шихты (например, размер зерна) передаются получаемой отливке. Данное явление называют структурной наследственностью шихты [144].

Известен способ термовременной обработки (ТВО) расплавов, при котором жидкий металл нагревают до температуры выше критической и выдерживают в течение определенного времени (как правило, 10...30 мин) для достижения нового равновесного состояния. Дальнейшее ускоренное охлаждение такого расплава позволяет получить отливки и литые заготовки с более высокими свойствами [127].

Для обозначения данной критической температуры различные авторы используют различные названия [129–134, 145], но сходятся в том, что при ней расплавом достигается новое равновесное состояние и теряются наследственные свойства шихты.

Для определения этой температуры существуют различные экспериментальные методы [127, 147–153], а также разработаны теоретические способы ее вычисления [133].

Предлагается также использовать понятие относительной температуры разупорядочения кластеров расплава, представляющей собой отношение этой температуры к температуре ликвидус. Авторами показано [143, 146, 150–156], что данная относительная температура является экспоненциальной функцией температуры ликвидус.

Как упоминалось ранее, дифракционными исследованиями показано, что прочность кластеров сохраняется вплоть до температуры кипения расплава. Следовательно, при достижении критической температуры расплав не переходит в полностью разупорядоченное газоподобное состояние, а происходит перестройка структуры кластеров с потерей свойства наследственности шихты [143].

Следует также различать кластеры, образовавшиеся в процессе плавления и дальнейшего разрушения кристаллической решетки, и кластеры, образовавшиеся при охлаждении сильно перегретого расплава, практически из отдельных атомов [36, 157, 158]. Эти кластеры ведут себя по-разному.

При всем сказанном следует учитывать, что реальный сплав не является однофазной системой и присутствующие в нем твердые неметаллические включения (по Байкову А. А., «планктон» неметаллических включений) играют очень важную или даже определяющую роль в процессе кристаллизации отливок [143].

1.9 Методы получения отливок и литых заготовок путем управления процессами кристаллизации

В теории литейных процессов существует понятие степени направленности затвердевания и кристаллизации отливок, которая определяется как угол, образуемый двухфазными зонами, продвигающимися с обеих сторон, или отношением разности температур в различных участках тепловой оси отливки в пределах двухфазной зоны к расстоянию между ними [159 с. 290]. Чем больше этот угол или соответствующее отношение, тем выше степень направленности формирования структуры. Идеальным случаем направленной кристаллизации считают процесс, при котором угол между фронтами кристаллизации составляет 180° , то есть через отливку перемещается один плоский фронт кристаллизации.

Необходимым условием получения отливок с направленной макроструктурой является наличие при кристаллизации высоких температурных градиентов в заданном направлении. Влияние температурного градиента, определяющего скорость охлаждения, и скорости роста кристаллов на структуру отливок представлено на рис. 1.1 [160].

В настоящее время существуют различные промышленные методы получения отливок и литых заготовок с заданной и, в частности, направленной макроструктурой, в результате управления процессом кристаллизации. Рассмотрим некоторые из них.

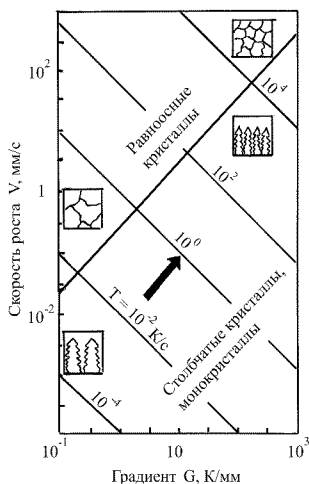


Рисунок 1.1 – Взаимосвязь между скоростью охлаждения (T , К/с), скоростью роста кристаллов, температурными градиентами и кристаллической структурой отливок [160]

1.9.1 Непрерывное литье заготовок

Метод непрерывного литья металлов и сплавов является одним из распространенных способов получения отливок и литых заготовок с направленной макроструктурой.

Применительно к меди и сплавам на ее основе наиболее широкое развитие получили способы непрерывного литья с вертикальным движением заготовки на установках с кристаллизатором, соединенным с печью [161].

Уже в 1937 году фирма Chase Brass and Copper Co использовала установку такого типа, в которой на поверхности медного расплава в печи располагался графитовый поплавок, служивший для уменьшения окисления металла и уменьшения его бурления при заливке. На этой установке отливали заготовки из меди и латуни.

Трудности при непрерывном литье медных сплавов связаны с возникновением в заготовках раковин и пор, вызванных растворенными газами; неслитинами, трещинами и прочими поверхностными дефектами; обрывами отливки и прорывами металла. Все они, в основном, связаны с наличием в расплаве растворенных газов и трением между заготовкой и кристаллизатором [161].

Для уменьшения содержания растворенных газов расплавы подвергают специальной обработке. Раскисление расплава позволяет также уменьшить разъедание стенок кристаллизатора, которые изготавливаются из графита. В результате снижается трение в кристаллизаторе и улучшается поверхность получаемой литой заготовки [161].

В случае, когда жидкий металл заливается в промежуточный металлоприемник, необходимо принимать меры для снижения его бурления и плавного поступления в кристаллизатор.

Поскольку медь обладает низким поверхностным натяжением в расплавленном виде и малой прочностью в момент затвердевания, необходимо стремиться к минимальному количеству жидкого металла в головной части формирующейся литой заготовки. Глубина лунки, в зависимости от размеров отливки, должна составлять от 25 до 150 мм. В противном случае возможно образование наплывов, трещин и прорывов жидкого металла. Благоприятна *V*-образная форма лунки, при этом глубина лунки не должна значительно превышать диаметр заготовки. Это требование должно соблюдаться тем жестче, чем выше газосодержание расплава меди.

Стенки кристаллизатора должны быть плотными, с чистой поверхностью, обладать хорошей теплопроводностью и не взаимодействовать с расплавом меди. Для этой цели подходит графит высокой плотности. Такой графит получают химическим разложением и спеканием под высоким давлением со связкой в виде коллоидного графита [161].

Скорость литья ограничивается, в основном, трением и скоростью отвода тепла.

Скорость вытягивания является одним из наиболее важных факторов, определяющих формирование непрерывнолитой заготовки.

В зависимости от склонности сплава к образованию литейных дефектов, максимальная скорость вытягивания ограничивается различными факторами, такими как прорыв жидкого металла, трещины, усадочные раковины, плотность литой заготовки, ее химическая неоднородность.

Максимальная допустимая скорость вытягивания и ограничивающие ее факторы могут сильно изменяться в зависимости от системы и режима охлаждения формирующейся заготовки [162].

Для получения качественной непрерывнолитой заготовки применяют также пульсирующее вытягивание. Скорость перемещения заготовки при этом должна изменяться плавно, без рывков, иначе она может разорваться [161].

Вместо периодического вытягивания заготовки при неподвижном кристаллизаторе может применяться подвижный кристаллизатор. Во всех случаях скорость вытягивания при периодическом процессе на 20...30 % больше, чем при непрерывном.

На рис. 1.2 изображен кристаллизатор, встроенный в печь. Он состоит из двух частей: неохлаждаемой 1 и охлаждаемой 2. Охлаждаемая зона располагается внутри кессона 3 до линии А-А. Эта линия является нижней границей, до которой металл не должен затвердевать. Литая заготовка 4 вытягивается с помощью роликов 5. Уровень металла в печи 6 должен быть выше верхней кромки неохлаждаемой части кристаллизатора 1.

По приведенной схеме изготавливались медные цельнолитые заготовки различного диаметра и химического состава. При этом периодическое вытягивание позволяло получать отливки более высокого качества (по плотности и чистоте поверхности) [161].

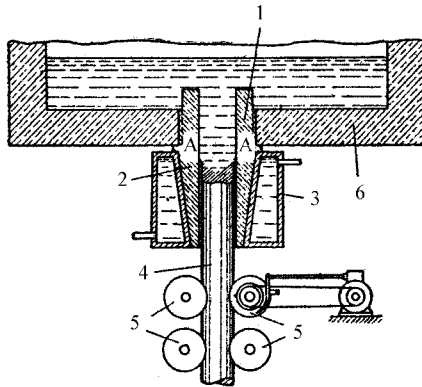


Рисунок 1.2 – Встроенный в печь кристаллизатор для получения медной непрерывнолитой заготовки [161]

Известна установка непрерывного вертикального литья, спроектированная в Институте технологии металлов НАН Белоруссии, предназначенная для получения заготовок из различных цветных, в том числе и драгоценных, металлов [163, 164].

Непрерывнолитые заготовки из большинства сплавов цветных металлов также получают методом литья при непосредственном охлаждении отливки водой. Он состоит в том, что охлаждаемая водой изложница имеет малую высоту, а нижняя часть заготовки, расположенная непосредственно под изложницей, тотчас приходит в соприкосновение с водой [165].

При этом методе литья процесс кристаллизации только начинается при соприкосновении металла со стенкой изложницы, а большая часть металла затвердевает уже далее вследствие соприкосновения с водой. На горизонте, где начинается охлаждение заготовки водой, только на поверхности имеется сравнительно небольшой толщины затвердевшая корка сплава, а вся внутренняя часть занята еще расплавленным металлом.

В зависимости от рода сплава, между окончательно затвердевшей коркой и еще полностью жидким металлом располагается большее или меньшее количество кашеобразной смеси твердых кристаллов с жидким сплавом. Твердый металл образует углубление или лунку, заполненную жидким кристаллизующимся сплавом. В зависимости от скорости литья, которая должна точно

соответствовать скорости вытягивания или опускания заготовки, глубина лунки может меняться значительно. При одинаковых условиях литья и охлаждения один и тот же сплав образует одинаковой глубины лунку. Для получения качественной отливки стараются лунку держать не слишком глубокой, так как выход газов и неметаллических включений, а также ее питание при кристаллизации затрудняются при наличии глубокой лунки.

Среди разновидностей непрерывного и полунепрерывного литья с непосредственным охлаждением водой имеются такие, когда изложница делается из материала с низкой теплопроводностью. Это вызывает такое изменение формы лунки, при котором у поверхности заготовки остается очень тонкая настывь, резко переходящая в довольно плоское пологое дно. Такая форма лунки обуславливает преимущественную кристаллизацию в направлении, близком к направлению оси формирующейся заготовки.

В некоторых случаях такая малотеплопроводная изложница с наружной стороны поливается водой, так как без этого она при продолжительном литье слишком перегревается, и металл начинает вытекать в зазор между внутренней поверхностью изложницы и охладившейся, а потому давшей усадку отливкой.

Для устранения возможности прилипания металла к изложнице, в одних случаях изложнице придается колебательное перемещение во время литья в осевом направлении, в других – применяется смазка, которая вводится на внутреннюю поверхность изложницы на некоторой высоте над поверхностью уровня металла в изложнице и оттуда затекает до границы соприкосновения зеркала металла с изложницей, и даже несколько ниже.

Для непрерывного литья медных сплавов применяются также установки с горизонтальным движением заготовки. Так непрерывной заливкой свинцовой бронзы на стальную ленту еще с 1946 г. на заводах Ford Motor Co получали биметаллическую заготовку для подшипников скольжения [161].

В литературе описаны конструкции современных установок и для непрерывного горизонтального литья заготовок из чистой меди, в том числе и бескислородной [166, 167].

В основе описания процесса непрерывного литья с точки зрения теплофизики лежит передача тепла от формирующейся заготовки через кристаллизатор и зазор между ними к охлаждающей среде [162].

В связи со сложностью экспериментальных методов исследования широкое распространение получили расчетные, основанные на математическом моделировании, и расчетно-экспериментальные методы. В основе расчетных методов лежит математическое описание изучаемого процесса, включающее дифференциальные уравнения переноса тепла в жидкой и твердой фазах, а также начальные и граничные условия. Поставленная задача решается численными или аналитическими методами.

В большинстве случаев при расчете процессов формирования и охлаждения литых заготовок значение теплопроводности принимают постоянным [168].

Особый интерес представляет физическое моделирование процессов непрерывного литья, которое позволяет существенно ускорить отладку технологических процессов.

1.9.2. Методы выращивания монокристаллов

Технология получения отливок в процессе направленной кристаллизации основана на способах промышленного выращивания монокристаллов.

Существует много промышленных способов получения монокристаллов чистых веществ и соединений из пара, из расплава и в твердом состоянии путем рекристаллизации. Монокристаллы металлов и сплавов, применяемые в промышленности, получают кристаллизацией из расплавов. В настоящее время известно пять основных методов выращивания монокристаллов из расплавов, названных по фамилиям их создателей [169 с. 70].

1. Метод Чохральского (рис. 1.3). Монокристалл 4 получают вытягиванием на кристалле-затравке 5 из расплава 3, находящегося в широком тигле 2. Затравку подводят к поверхности расплава, выдерживают с целью подплавления, после чего приводят в контакт с расплавом и медленно вытягивают вместе с растущим на ней монокристаллом. С целью обеспечения равномерного роста монокристалла затравку в процессе вытягивания вращают относительно ее оси. В процессе роста монокристалла граница раздела расплава – кристалл (фронт кристаллизации) находится либо на поверхности расплава, либо, за счет сил поверхностного натяжения, несколько приподнята над поверхностью расплава.

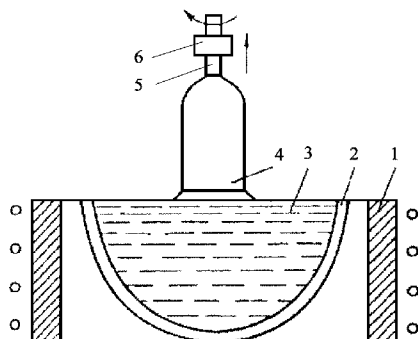


Рисунок 1.3 – Получение монокристаллов методом Чохральского [169]:

- 1 – нагреватель; 2 – тигель; 3 – расплав; 4 – растущий кристалл;
5 – затравка; 6 – шток с держателем затравки

2. Метод Бриджмена-Стокбаргера (разработан Бриджменом, усовершенствован Стокбаргером). Монокристаллы (рис. 1.4) получают в процессе перемещения тигля или формы 1 с расплавом 2 из зоны, разогретой выше температуры плавления последнего, в более холодную зону. При этом температурный градиент, обеспечивающий направленность кристаллизации, создается нагревателем 3. При выращивании монокристаллов произвольной кристаллографической ориентации дно тигля выполняется в виде конуса, в вершине которого создается переохлаждение, где и зарождается монокристалльный зародыш. Помещение в основание формы затравки 4 позволяет получать монокристаллы с заданной ориентацией.

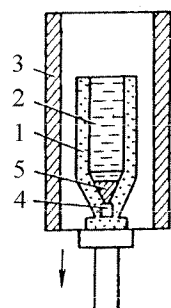


Рисунок 1.4 – Получение монокристаллов методом Бриджмена [169]:

- 1 – тигель; 2 – расплав; 3 – нагреватель; 4 – затравка; 5 – конус

Для повышения вероятности получения монокристаллической структуры, а не направленной, состоящей из нескольких столбчатых кристаллов, в основании тигля может предусматриваться перемычка, которая, на основе конкурентного роста, уменьшает вероятность прорастания в основной объем формы нескольких кристаллов, если зарождение произошло не от одного зародыша.

Продвижение фронта кристаллизации может осуществляться за счет передвижения либо тигля относительно нагревателя, либо нагревателя относительно тигля. Метод Бриджмена-Стокбаргера может быть реализован вообще без перемещения тигля или нагревателя путем плавного снижения мощности на последнем. Для этой цели нагреватель выполняется из двух или более независимо управляемых секций. В отличие от метода Чохральского метод Бриджмена-Стокбаргера может быть реализован как в горизонтальном, так и вертикальном варианте.

3. Метод Киропулоса (рис. 1.5) близок к методу Чохральского.

Затравка 1 также приводится в контакт с расплавом 2, но рост монокристалла на ней обеспечивается не за счет вытягивания, а за счет интенсивного теплоотвода от затравки через водоохлаждаемый держатель 3. При этом кристалл прорастает вглубь расплава.

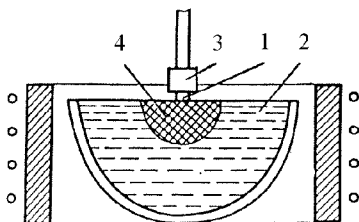


Рисунок 1.5 – Получение монокристаллов методом Киропулоса [169]:

1 – затравка; 2 – расплав; 3 – водоохлаждаемый держатель; 4 – растущий кристалл

Подбором режимов охлаждения затравки, температуры и количества расплава, можно обеспечить кристаллизацию практически всего объема расплава в виде монокристалла.

4. Метод Пфанна, или зонной плавки [19, 169 с. 72]. Зонная плавка может осуществляться как в горизонтальном, так и вертикальном варианте (рис. 1.6). При горизонтальной зонной плавке через заготовку 1 в тигле в форме лодочки 2 кольцевым подвижным нагревателем 3 обеспечивается перемещение узкой расплавленной зоны. Использование затравки 4 при этом позволяет получать монокристаллы заданной ориентации.

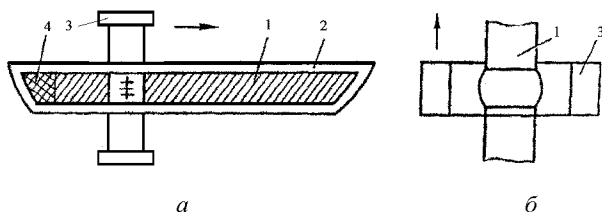


Рисунок 1.6 – Получение монокристаллов методом зонной плавки [169]:

а – горизонтальная зонная плавка; *б* – вертикальная зонная плавка.
 1 – исходная заготовка; 2 – тигель; 3 – нагреватель; 4 – затравка

Вертикальная зонная плавка проводится на цилиндрических заготовках без использования каких-либо тиглей. Это так называемый метод бестигельной зонной плавки или «плавающей зоны». Расплавленная зона при этом удерживается за счет сил поверхностного натяжения на границе раздела жидкой и твердой фаз.

За счет отсутствия тигля при этом исключается возможность загрязнения монокристалла продуктами взаимодействия между жидким сплавом и материалом тигля.

Процесс зонной плавки может проводиться многократно в одном тигле, это используется для очистки материалов от примесей (например, полупроводников). При этом примеси оттесняются к торцам монокристалла, а центральная часть от них очищается. Очистка материалов от примесей происходит и при выращивании монокристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера, но зонная плавка в этом отношении гораздо эффективнее.

5. Метод Вернейля. Впервые был применен для выращивания монокристаллов сапфира. При этом (рис. 1.7) поверхность затравки 1 расплавляется пламенем газовой горелки 2, в расплавленную зону подсыпается порошкообразный материал, который наплавляется на поверхностях затравки и обеспечивает рост монокристалла 4. Это бестигельный метод, реализуемый только в вертикальном варианте.

Перечисленные выше методы широко применяются для получения монокристаллов полупроводников и диэлектриков для электронной техники. Так, например, метод Чохральского является основным для промышленного получения полупроводниковых монокристаллов кремния. Зонная плавка используется как для получения, так и очистки полупроводниковых монокристаллов.

Различные диэлектрические монокристаллы выращивают методом Вернейля. Первые крупные монокристаллы искусственных камней рубина и сапфира также были получены этим методом.

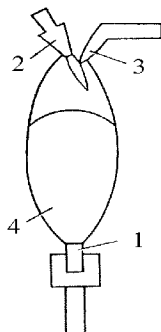


Рисунок 1.7 – Получение монокристаллов методом Вернейля [169]:

- 1 – затравка; 2 – горелка; 3 – устройство для подачи порошка;
4 – растущий монокристалл

1.9.3 Направленная кристаллизация отливок

Направленная кристаллизация отливок, наряду с разработкой новых и повышением степени легирования существующих сплавов, является одним из важнейших направлений повышения жаропрочности сплавов, повышения плотности металла отливок, их герметичности, магнитных и других специальных свойств [32, 170–172].

Так направленная кристаллизация бронзы БрО10Ц2 (интервал температур кристаллизации 150°C), равноосные отливки из которой характеризуются низкой герметичностью, позволяет значительно повысить не только плотность сплава, но и комплекс его механических свойств (табл. 1.3) [173].

Таблица 1.3 – Свойства бронзы БрО10Ц2 с различной макроструктурой

Макроструктура сплава	Направление приложения нагрузки при испытаниях	Свойства сплава при 20°C		
		σ_B , МПа	δ , %	a_K , МДж/м ²
равноосная	–	286...306	9...10	2,5...4,7
столбчатая	вдоль кристаллов	367...378	40...46	13,0...15,0
	поперек кристаллов	326...347	24...26	5,0...6,0

Особенно широкое применение способы направленной кристаллизации нашли при изготовлении турбинных лопаток из жаропрочных сплавов, что связано с особенностями нагрузок, воспринимаемых ими в процессе эксплуатации и характерным разрушением [174].

Для получения отливок направленной кристаллизации, особенно монокристаллических лопаток газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов, применим только метод Бриджмена-Стокбаргера. При этом осуществляется процесс нормальной направленной кристаллизации [175], когда граница раздела твердой и жидкой фаз, являющаяся единственной в данной системе, перемещается через объем расплава в одном заданном направлении. Как видно из рис. 1.8, для случая, когда тигель или форма имеют постоянное сечение, объемная доля твердой фазы определяется соотношением длины закристаллизовавшегося кристалла x к исходной длине тигля или формы L .

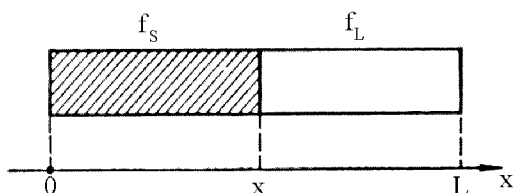


Рисунок 1.8 – Схема нормальной направленной кристаллизации

Метод направленной кристаллизации позволяет получать отливки не только с монокристаллической макроструктурой, но также состоящие из нескольких или многих столбчатых зерен, вытянутых вдоль заданной, обычно вертикальной оси, а также отливки направленного затвердевания [32, 169 с. 76].

1.9.3.1 Тепловые условия на фронте роста твердой фазы в процессе направленной кристаллизации

Рассмотрим процесс направленной кристаллизации цилиндрической отливки с площадью поперечного сечения S , осуществляемый вытягиванием формы с расплавом 1 из нагревателя 2 в зону охлаждения 3 (рис. 1.9). Предполагается, что направление теплоотвода в зоне кристаллизации совпадает с осью отливки. В этом

случае фронт кристаллизации макроскопически плоский и перпендикулярный оси отливки по всему сечению [169 с. 106].

В стационарном режиме направленной кристаллизации фронт роста должен оставаться неподвижным относительно нагревателя и скорость роста R по абсолютной величине должна быть равна скорости вытягивания W .

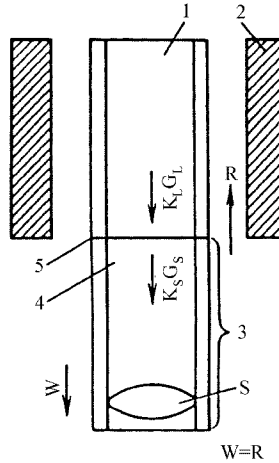


Рисунок 1.9 – Схема процесса направленной кристаллизации цилиндрической отливки [169]:

- 1 – форма с расплавом; 2 – нагреватель; 3 – зона охлаждения;
- 4 – закристаллизованная часть; 5 – фронт роста кристаллов;
- R – скорость роста; W – скорость вытягивания формы из нагревателя;
- S – площадь поперечного сечения отливки; K_S , K_L – коэффициент теплопроводности соответственно твердой и жидкой фазы;
- G_S , G_L – градиент температур соответственно в твердой и жидкой фазах

Тогда на фронте кристаллизации должен соблюдаться баланс подводимой и отводимой теплоты:

$$Q_{\text{отв}} = Q_L + Q_{\text{подв}}, \quad (1.4)$$

где $Q_{\text{отв}}$ – количество теплоты, отводимой в единицу времени от фронта роста в твердую фазу;

Q_L – теплота кристаллизации, выделяющаяся в единицу времени;

$Q_{\text{подв}}$ – количество теплоты, подводимой в единицу времени к фронту роста из жидкой фазы.

$$Q_{\text{отв}} = S \cdot \lambda_S \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_S, \quad (1.5)$$

где S – поперечное сечение отливки;

λ_S – теплопроводность твердой фазы;

$\left(\frac{dT}{dx} \right)_S = G_S$ – градиент температур в твердой фазе.

$$Q_L = S \cdot \rho_S \cdot L \cdot \left(\frac{dx}{d\tau} \right), \quad (1.6)$$

где ρ_S – плотность твердой фазы;

L – скрытая теплота кристаллизации;

$\left(\frac{dx}{d\tau} \right) = R$ – скорость роста кристаллов.

$$Q_{\text{подв}} = S \cdot \lambda_L \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_L, \quad (1.7)$$

где λ_L – теплопроводность жидкой фазы;

$\left(\frac{dT}{dx} \right)_L = G_L$ – градиент температур в жидкой фазе.

Если подставить приведенные значения в выражение (1.4) и решить его относительно скорости роста кристаллов R , получим:

$$R = \frac{1}{\rho_S \cdot L} \cdot (\lambda_S \cdot G_S - \lambda_L \cdot G_L). \quad (1.8)$$

Из полученного уравнения видно, что увеличению скорости роста кристаллов способствуют высокая теплопроводность твердой фазы и наличие в ней высоких градиентов температур. Увеличение теплопроводности жидкой фазы и наличие в ней высоких градиентов температур, напротив, снижают скорость роста кристаллов.

Таким образом, управлять скоростью роста кристаллов можно, изменяя градиенты температур в твердой и жидкой фазе.

Высокая плотность твердой фазы и высокая скрытая теплота кристаллизации материала также снижают скорость процесса направленной кристаллизации.

Огромную роль играет теплопроводность материала отливки в твердом и жидком состоянии.

Для увеличения скорости роста кристаллов следует увеличить перепад температур между кристаллизующимся металлом и охлаждающей средой, по возможности снизить температуру жидкой ванны.

Для осуществления процесса направленной кристаллизации в стационарном режиме скорость вытягивания W по абсолютной величине не должна превышать скорость роста R .

1.9.3.2 Реализация методов направленной кристаллизации

Существует несколько принципиальных схем процесса направленной кристаллизации [169].

При направленной кристаллизации за счет снижения мощности нагревателя процесс проходит в два этапа. Сначала в нижней части формы под воздействием холодильника, на который она установлена, происходит образование и частичный рост столбчатой структуры. Затем рост столбчатых кристаллов происходит за счет снижения мощности на нагревателе. Преимуществами этого метода являются простота конструкции установки и отсутствие в тепловом узле каких-либо движущихся частей.

При экзотермическом способе направленной кристаллизации вокруг литейной формы создается экзотермическая прослойка, толщина которой увеличивается по направлению к прибыльной части. Соответственно время горения прослойки и количество теплоты, передаваемое расплаву, возрастают по высоте отливки, за счет чего и создается градиент температур, определяющий ход направленной кристаллизации.

Указанные методы не обеспечивают надежного формирования направленной макроструктуры отливки по причине недостаточных температурных градиентов и соответственно низких скоростей перемещения фронта кристаллизации.

Основным методом получения отливок из жаропрочных сплавов с направленной и монокристаллической макроструктурой является метод вытягивания формы из нагревателя. При этом начальная кристаллизация происходит на холодильнике, установленном в днище формы, а затем направленная структура формируется за счет радиационного теплоотвода от стенок формы, которая вместе с холодильником вытягивается из нагревателя. Зоны нагрева и охлаждения разделяет специальный тепловой экран, установленный по нижнему срезу нагревателя.

Максимальное значение градиента температур при этом методе достигается в случае, когда фронт кристаллизации расположен строго

на границе раздела зон нагрева и охлаждения. На практике строгого разделения указанных зон добиться очень сложно. Установка различных тепловых экранов также не всегда эффективна, как, например, для случая изготовления отливок с изменяющимися по высоте конфигурацией и сечением.

Устранить указанный недостаток можно, интенсифицировав отвод тепла от литейной формы. Эта идея реализована в методе направленной кристаллизации с охлаждением формы в расплаве легкоплавкого металла (жидкометаллическом кристаллизаторе) (рис. 1.10) [169], что позволяет получить коэффициент теплоотдачи порядка $140000 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ по сравнению со $100 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ при теплоотдаче излучением.

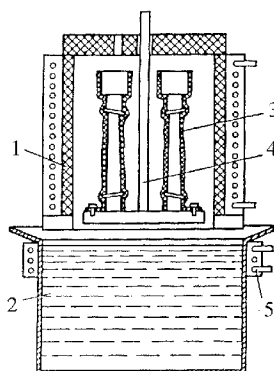


Рисунок 1.10 – Схема установки для направленной кристаллизации с охлаждением в жидкометаллическом кристаллизаторе [169]:

1 – нагреватель; 2 – жидкометаллический кристаллизатор; 3 – форма;
4 – подставка формы; 5 – кольцевой водоохлаждаемый холодильник

Отвод теплоты, обеспечивающий направленную кристаллизацию, при данном методе осуществляется за счет теплопроводности и конвекции в расплавленном теплоносителе через стенки литейной формы, погруженной в него. Расстояние от фронта кристаллизации до уровня теплоносителя в течение процесса остается постоянным.

В табл. 1.4 приведены значения градиентов температуры G_x и скоростей роста R при направленной кристаллизации литых заготовок из жаропрочных сплавов цилиндрической формы различными способами [169 с. 111].

Таблица 1.4 – Параметры направленной кристаллизации жаропрочных сплавов, осуществляемой различными способами

Метод направленной кристаллизации	Конструктивные особенности установок	Градиент температур на фронте роста $G_{\text{ж}}$, °С/мм	Скорость роста R , мм/мин
Снижение мощности нагревателя	–	–1,0	1...3
Вытягивание формы из нагревателя, радиационный теплоотвод	неохлаждаемые экраны нижнего среза нагревателя	5...7	3...8
	охлаждаемый экран-холодильник	10...12	5...10
Вытягивание формы из нагревателя, охлаждение в расплаве легкоплавкого металла	жидкометаллический кристаллизатор: олово, алюминий	15...20	До 25
		8...12	10...20

В производственных условиях последний из рассмотренных методов реализуется в установке для высокоскоростной направленной кристаллизации полунепрерывного действия УВНК-8П [176–178] в которой использовано охлаждение в жидкометаллическом теплоносителе – расплавленном алюминии (рис. 1.11).

Данная установка обеспечивает направленную кристаллизацию отливок с градиентом температуры 18...20°С/мм и скоростью направленного роста твердой фазы в затвердевающей отливке 20 мм/мин [32].

Процесс направленной кристаллизации происходит следующим образом. Два литейных блока помещают в загрузочную камеру и вакуумируют ее. По направляющим литейные формы перемещают в рабочую камеру, постоянно находящуюся под вакуумом, и устанавливают их на платформе механизма вертикального перемещения в печи предварительного подогрева форм. После разогрева до требуемой температуры формы заливают металлом и опускают с регулируемой скоростью в ванну жидкометаллического алюминиевого кристаллизатора. После полного погружения форм в жидкий алюминий нагреватели устройства предварительного подогрева форм отключают, блоки поднимают и выводят в шлюзовую камеру.

Известны варианты интенсификации описанного способа за счет увеличения отдачи теплоносителя [179].

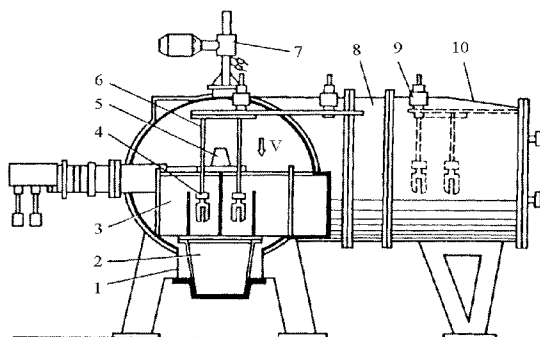


Рисунок 1.11 – Схема установки для высокоскоростной направленной кристаллизации УВНК-8П [169]:

- 1 – кристаллизационная камера; 2 – ванна с расплавленным алюминием;
- 3 – нагреватель сопротивления; 4 – оболочковые формы; 5 – плавильная печь;
- 6 – подвески форм; 7 – механизм вертикального перемещения форм;
- 8 – вакуумный затвор; 9 – механизм горизонтального перемещения форм;
- 10 – шлазовая камера

1.10 Выводы

Исходя из анализа технической литературы и современного состояния проблемы получения качественных отливок и литых заготовок с заданными свойствами из цветных металлов и сплавов на их основе с использованием вторичных материалов, следует, что:

1. Естественные ресурсы, а отечественные в особенности, одних первичных металлов (медь, никель) весьма ограничены, а других, хотя на данный период и вполне достаточны (алюминий), но процесс их получения из руд очень дорогостоящий. Поэтому проблемы, связанные с получением качественных отливок и литых заготовок при неоднократном использовании материалов и промышленных отходов остаются актуальными.

2. В зависимости от основы литейного сплава и степени его легирования, для получения качественной отливки при использовании вторичных материалов необходимо очистить от вредных примесей основу сплава, устранить химическую и фазовую неоднородность, в случае необходимости провести дополнительное легирование и обеспечить формирование оптимальной для данного изделия структуры.

3. Целесообразно систематизировать и обобщить данные, влияющие на рафинирование вторичной меди от вредных примесей в процессе вакуумного переплава и за счет оттеснения их в жидкую фазу в процессе направленного затвердевания.

Плавку никелевых сплавов, меди и сплавов на ее основе следует проводить с учетом особенностей взаимодействия их расплавов с окружающей средой, футеровкой и другими контактирующими материалами.

4. Недостаточно изучены особенности формирования отливок вблизи фронта кристаллизации в процессе направленного затвердевания, в том числе и при непрерывном литье.

5. Недостаточно изучены вопросы, связанные со строением и свойствами жидких расплавов, а также влиянием величины перегрева и длительности выдержки при температуре выше критической на качественные показатели получаемых отливок.

6. Для металлов, не имеющих аллотропических превращений, управляемое воздействие на процессы первичной кристаллизации является единственным способом формирования заданной структуры.

Перспективным является развитие способов, усовершенствование оборудования для их осуществления и способов контроля протекания процессов получения качественных отливок и литых заготовок из меди и ее сплавов, никелевых сплавов методами управляемой кристаллизации и непрерывного литья.

7. Основным условием формирования направленной, или другой заданной структуры является наличие определенных температурных градиентов в каком-то одном определенном или в нескольких направлениях. Определяющую роль в создании этих градиентов в системе «материал отливки – литейная форма – охлаждающая среда» играет теплопроводность всех материалов, участвующих в этой системе при температурах протекания процессов формирования структуры отливки.

8. Физическое моделирование является перспективным средством ускорения и удешевления процесса отладки и оптимизации технологических процессов получения качественных отливок и литых заготовок методами управляемой кристаллизации.

Поэтому целью данного исследования является развитие теоретических основ рафинирования металлических расплавов и формирования отливок из медных и никелевых сплавов в условиях управляемой кристаллизации, в соответствии со специфичными требованиями их последующей эксплуатации и усовершенствование на этой основе существующих и разработка новых технологий и установок, позволяющих получать качественные литые изделия при неоднократном использовании материалов.

РАЗДЕЛ 2

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ МЕДИ И СПЛАВОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

2.1 Анализ технологических процессов переработки отходов меди и сплавов на ее основе и способ рафинирования расплава меди от кислорода

Медь и сплавы на ее основе получили широкое распространение в современном машиностроении, в особенности в таких отраслях, как энергетика, электроника, аэрокосмическая, криогенная и атомная техника.

Основными свойствами, обуславливающими широкое промышленное использование меди, являются ее высокая электропроводность и теплопроводность, коррозионная стойкость [1, 9]. Использование в полной мере перечисленных уникальных свойств меди, подразумевает применение при изготовлении различных деталей чистого исходного материала.

Как известно, Украина не располагает собственными природными ресурсами первичной меди, потому, несомненно, актуальным является вопрос усовершенствования технологических процессов, позволяющих получать высококачественные изделия с использованием имеющихся в наличии запасов вторичной меди и сплавов на ее основе.

В качестве шихтовых материалов при получении отливок и литых заготовок из меди и сплавов на ее основе используют первичные сплавы, собственный технологический возврат и имеющиеся промышленные отходы. Отходы перед использованием тщательно очищают и подвергают предварительному переплаву для получения чушек. При этом для рафинирования расплава может применяться вакуумная обработка.

Для получения особо чистой меди наиболее распространенным процессом является переработка отходов меди по схеме «плавка – огневое рафинирование – электролитическое рафинирование». В результате получают медь высокой чистоты (более 99,9 % Cu). Катоды используются в качестве основы медных сплавов. Для получения готовых изделий они подлежат дополнительному переплаву и соответствующему легированию.

Многостадийное получение медных изделий высокой чистоты из ее отходов является весьма дорогостоящим процессом и, кроме

того, сопровождается большим количеством вредных выбросов, как при огневом, так и при электролитическом рафинировании. Таким образом, особый интерес представляет собой возможность разработки одностадийного экологически безопасного технологического процесса получения высококачественных отливок и заготовок из отходов меди и сплавов на ее основе.

Отходы меди и ее сплавов попадают на переработку, как правило, в виде стружки, обрезков проводов, отходов штамповочного производства. Они имеют развитую поверхность, сильно подвержены поверхностному окислению. На обрезках электрических проводов часто имеются остатки припоев, основными компонентами которых являются свинец и олово. В состав многокомпонентных низкотемпературных припоев также могут входить такие элементы, как сурьма, висмут, индий. Случайно в шихту для выплавки меди из вторичных материалов часто попадают обрезки алюминиевых электрических проводов и небольшие куски сплавов на основе железа. Среди отходов, также, могут попадать куски хромированной меди (с гальваническим покрытием). В случае попадания в шихту частичек кремнезема SiO_2 , в процессе последующего переплава в вакууме в графитовом тигле, они могут быть восстановлены до чистого кремния.

Наличие указанных примесей даже в небольших количествах существенно ухудшает комплекс эксплуатационных свойств меди.

Исследование отходов меди показало, что основной вредной примесью в них, как правило, является кислород.

Произвели расчет возможного содержания кислорода в металле, при использовании в качестве шихты обрезков электрического провода.

Обозначим диаметр провода – D , толщину окисленного слоя – δ , длину отрезка – L (рис. 2.1). Тогда масса кислорода в единице длины провода (при $L = 1$):

$$m_{\text{O}} = \frac{\pi}{4} \cdot [D^2 - (D - 2 \cdot \delta)^2] \cdot \rho_{\text{CuO}} \cdot \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{CuO}}}, \quad (2.1)$$

где ρ_{CuO} – плотность оксида меди, $\rho_{\text{CuO}} = 6400 \text{ кг/м}^3$;

M_{O} – атомная масса кислорода, $M_{\text{O}} = 16$;

M_{CuO} – атомная масса оксида меди, $M_{\text{CuO}} = M_{\text{Cu}} + M_{\text{O}}$;

M_{Cu} – атомная масса меди, $M_{\text{Cu}} = 63,6$.

Тогда: $M_{\text{CuO}} = 63,6 + 16 = 79,6$.

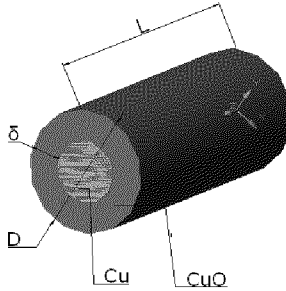


Рисунок 2.1 – Схема к определению содержания кислорода в обрезках медного электрического провода:

D – диаметр провода; δ – толщина окисленного слоя, L – длина отрезка

Масса меди в единице длины провода:

$$m_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu чист}} + m_{\text{Cu в CuO}}, \quad (2.2)$$

где $m_{\text{Cu чист}}$ – масса чистой не окисленной меди;

$m_{\text{Cu в CuO}}$ – масса меди в окисленном слое.

$$m_{\text{Cu чист}} = \frac{\pi}{4} \cdot (D - 2 \cdot \delta)^2 \cdot \rho_{\text{Cu}}, \quad (2.3)$$

$$m_{\text{Cu в CuO}} = \frac{\pi}{4} \cdot [D^2 - (D - 2 \cdot \delta)^2] \cdot \rho_{\text{CuO}} \cdot \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{CuO}}}, \quad (2.4)$$

где ρ_{Cu} – плотность меди, $\rho_{\text{Cu}} = 8960 \text{ кг/м}^3$.

Содержание кислорода в отходах меди в %:

$$[O]\% = \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{Cu}}} \cdot 100. \quad (2.5)$$

Подставив значения из выше приведенных формул, имеем:

$$\begin{aligned}
 [O]\% &= \frac{\frac{\pi}{4} \cdot [D^2 - (D - 2 \cdot \delta)^2] \cdot 6400 \cdot 0,201 \cdot 100}{\frac{\pi}{4} \cdot (D - 2 \cdot \delta)^2 \cdot 8960 + \frac{\pi}{4} \cdot [D^2 - (D - 2 \cdot \delta)^2] \cdot 6400 \cdot 0,799} = \\
 &= \frac{128640 \cdot [D^2 - (D - 2 \cdot \delta)^2]}{8960 \cdot (D - 2 \cdot \delta)^2 + 5110 \cdot [D^2 - (D - 2 \cdot \delta)^2]}. \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

Расчет проводили для диаметра провода D от 0,1 до 1,0 мм через каждые 0,1 мм и от 1,0 до 10,0 мм – через каждый 1 мм. И для толщины оксидного слоя δ равной 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 и 0,05 мм.

Согласно расчетным данным, при использовании в качестве шихты обрезков проводов содержание кислорода в зависимости от диаметра провода и толщины оксидного слоя может достигать 0,5 % и более (рис. 2.2).

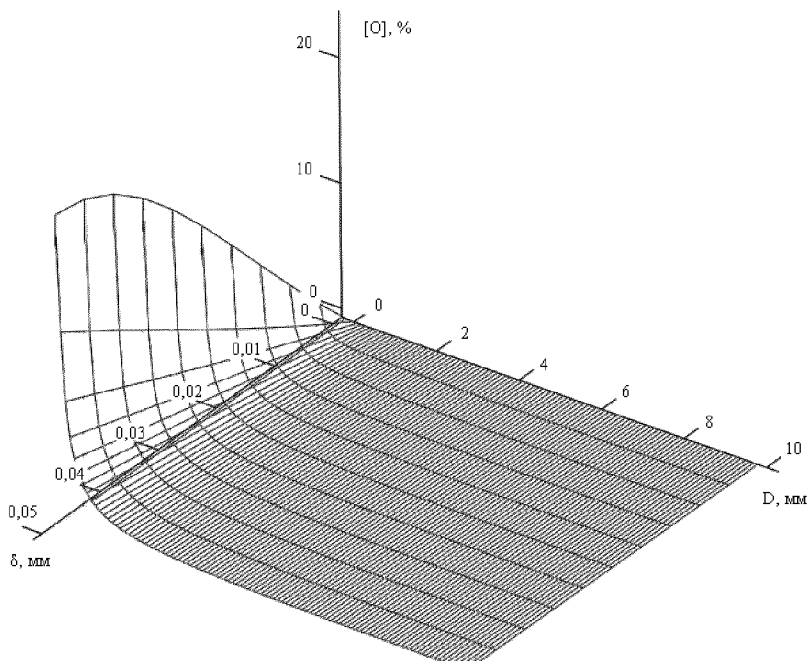


Рисунок 2.2 – Содержание кислорода в обрезках медного провода в зависимости от его диаметра и толщины оксидного слоя

Эффективным раскислителем меди является углерод. Согласно данным, приведенным в работе [180], при раскислении углеродом содержание кислорода в меди может быть снижено до уровня $5,2 \cdot 10^{-7} \%$.

Предельная растворимость углерода в меди определяется согласно уравнению [180]:

$$\lg[C]_{\text{нас}} = -\frac{11100}{T} + 3,10. \quad (2.7)$$

Так при 1200°C содержание углерода в меди, соответствующее концентрации насыщения, составляет $3,57 \cdot 10^{-5} \%$. Незначительная растворимость углерода в меди позволяет использовать графит в качестве конструкционного материала для деталей, контактирующих с ее расплавом.

Углерод активно окисляется на воздухе, что негативно сказывается на долговечности нагретых до высоких температур графитовых деталей. Существенно повысить ресурс работы этих деталей можно за счет размещения их в рабочей камере вакуумной плавильной установки.

В случае ведения плавки при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. окисление углерода незначительное и ресурс работы нагретых до высоких температур графитовых деталей, в основном, определяется механическим износом. Такое давление в рабочей камере установки может быть обеспечено механическими вакуумными насосами, и для снижения содержания кислорода наиболее эффективным является раскисление меди углеродом в вакууме.

Известен способ рафинирования отходов меди за счет последовательного введения рафинирующих флюсов с последующим удалением образующихся шлаков [181]. Флюс содержит от 25 до 52 весовых процентов оксида меди, химически связанного с фосфорсодержащими соединениями. Основную часть флюса вводят в шихту на стадии загрузки медного лома в тигель печи, и еще 10...20 % – под зеркало расплава после расплавления около половины загруженной шихты. Рафинирование таким способом осуществляется недостаточно качественно.

Также известен способ рафинирования меди и сплавов на ее основе в процессе индукционной плавки за счет равномерного введения рафинирующих флюсов на основе полиметафосфатов щелочных металлов с добавлением оксидов меди и последующего удаления образующихся шлаков [182]. Однако в ходе осуществления процесса происходит восстановление вредных примесей из остатков не удаленного шлака и их обратная диффузия в расплав.

Существует способ выплавки высококачественных марок меди, при котором в качестве раскислителя используется углерод (древесный уголь, сажа и т.п.) [183]. Измельченный углеродистый материал загружается в графитовый тигель печи вместе с шихтой. Раскисление происходит в процессе вакуумной индукционной плавки за счет взаимодействия расплава с измельченным углеродом и поверхностью

тигля. Эффективность процесса раскисления при этом зависит от исходного содержания кислорода в шихте. Стойкость графитового тигля недостаточна. Используемый порошок графита всасывается в вакуумную систему и загрязняет масло в вакуумных насосах.

Разработан способ рафинирования расплава отходов меди в процессе индукционной тигельной плавки, при котором на дно тигля устанавливается шайба, изготовленная из плотного графита и имеющая определенное количество свободно расположенных отверстий, поверх которой загружается шихта [184, 185]. Отверстия в рафинирующей графитовой шайбе значительно (в 2...3 раза) увеличивают ее реакционную поверхность (рис. 2.3).

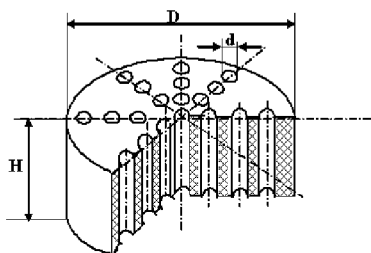


Рисунок 2.3 – Графитовая шайба для раскисления расплава меди:

D – диаметр шайбы; d – диаметр отверстия; H – высота шайбы

По мере расплавления медь в жидком состоянии проходит сквозь отверстия в шайбе, быстро раскисляется и скапливается в нижней части тигля (рис. 2.4). Графитовая шайба, как более легкая, в процессе плавки поднимается на поверхность жидкой меди, обогревая зеркало расплава. Это позволяет после отключения индуктора обеспечить направленное затвердевание литой заготовки, и выведение усадочных дефектов в его верхнюю часть.

Шайба может использоваться многократно – порядка 30...60 плавок.

За счет того, что шайба выполнена из плотного графита, исключается загрязнение вакуумной системы, в сравнении с раскислением при помощи измельченного углеродистого материала.

Рафинирование расплава меди от кислорода при помощи разработанного способа может проводиться как в вакуумных, так и в открытых индукционных печах. Естественно, во втором случае эффективность рафинирования будет гораздо меньшей.

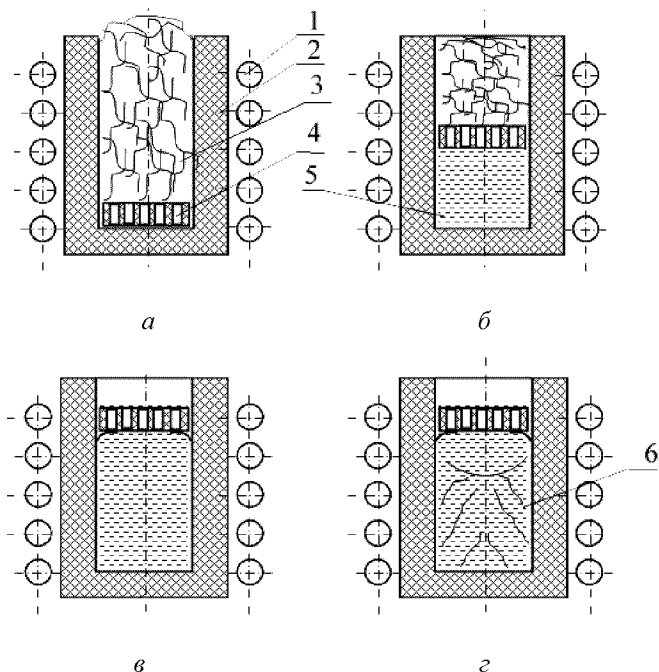


Рисунок 2.4 – Способ рафинирования расплава отходов меди:

а – загрузка шихты, *б* – процесс плавления шихты, *в* – полное расплавление, *г* – направленное затвердевание; 1 – индуктор, 2 – тигель, 3 – шихта, 4 – графитовая пайба, 5 – медный расплав, 6 – затвердевающая литая заготовка

2.2 Теоретические основы процессов рафинирования при переработке отходов меди [186–190]

2.2.1 Рафинирование за счет испарения в вакууме [190]

Как отмечалось ранее, кислород является основной, но далеко не единственной вредной примесью содержащейся в отходах меди.

Известно, что с увеличением температуры давление пара элементов повышается. В работе [9] приведены данные об упругости паров различных элементов P в атмосферах при различных температурах. Значения данного параметра в Па (согласно системе СИ) для основных элементов, содержание которых ограничивается ДСТУ ГОСТ 859:2003, систематизированы и приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Упругость паров отдельных элементов при различных температурах

Элемент	Температура T , К	Упругость пара P	
		атм. [9]	Па
I	2	3	4
Cu	700	$3,17 \cdot 10^{-19}$	$3,11 \cdot 10^{-14}$
	800	$3,93 \cdot 10^{-16}$	$3,85 \cdot 10^{-11}$
	900	$9,98 \cdot 10^{-14}$	$9,78 \cdot 10^{-9}$
	1000	$8,39 \cdot 10^{-12}$	$8,23 \cdot 10^{-7}$
	1100	$3,16 \cdot 10^{-10}$	$3,10 \cdot 10^{-5}$
	1356 ($T_{\text{пл}}$)	$5,15 \cdot 10^{-7}$	$5,05 \cdot 10^{-2}$
Sn	905	$1,32 \cdot 10^{-12}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$
	1024	$1,32 \cdot 10^{-10}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$
	1179	$1,32 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$
	1387	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-1}$
	1685	$1,32 \cdot 10^{-4}$	12,94
Pb	400	$1,47 \cdot 10^{-20}$	$1,44 \cdot 10^{-15}$
	600	$4,40 \cdot 10^{-12}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$
	800	$5,48 \cdot 10^{-8}$	$5,37 \cdot 10^{-3}$
	1000	$1,48 \cdot 10^{-5}$	1,45
	1200	$6,00 \cdot 10^{-4}$	58,82
	1400	$8,25 \cdot 10^{-3}$	808,82
Sb	760	$1,42 \cdot 10^{-6}$	0,14
	780	$3,34 \cdot 10^{-6}$	0,33
	800	$7,52 \cdot 10^{-6}$	0,74
	820	$1,63 \cdot 10^{-5}$	1,60
Bi	848	$4,82 \cdot 10^{-7}$	0,0472
	861	$7,41 \cdot 10^{-7}$	0,0726
	870	$9,43 \cdot 10^{-7}$	0,0924
	896	$1,83 \cdot 10^{-6}$	0,1794
	917	$3,49 \cdot 10^{-6}$	0,34
	937	$5,45 \cdot 10^{-6}$	0,56
	954	$8,27 \cdot 10^{-6}$	0,82
Mn	800	$1,32 \cdot 10^{-11}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$
	900	$1,22 \cdot 10^{-9}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$
	1000	$4,56 \cdot 10^{-8}$	$4,47 \cdot 10^{-3}$
	1100	$7,92 \cdot 10^{-7}$	$7,70 \cdot 10^{-2}$
	1200	$8,16 \cdot 10^{-6}$	$7,99 \cdot 10^{-1}$
Fe	1290	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$
	1480	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$
	1740	$1,32 \cdot 10^{-5}$	1,29
	2120	$1,32 \cdot 10^{-3}$	129,41
Co	1345	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$
	1535	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$
	1790	$1,32 \cdot 10^{-5}$	1,29
	2180	$1,32 \cdot 10^{-3}$	129,41

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
Ni	1330	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$
	1520	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$
	1770	$1,32 \cdot 10^{-5}$	1,29
	2150	$1,32 \cdot 10^{-3}$	129,41
Zn	550	$7,39 \cdot 10^{-7}$	$7,24 \cdot 10^{-2}$
	570	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-1}$
	590	$4,89 \cdot 10^{-6}$	0,48
	610	$1,15 \cdot 10^{-5}$	1,13
	630	$2,54 \cdot 10^{-5}$	2,49
Cr	650	$5,36 \cdot 10^{-5}$	5,25
	1560	$1,50 \cdot 10^{-6}$	0,15
	1600	$3,33 \cdot 10^{-6}$	0,33
	1650	$8,53 \cdot 10^{-6}$	0,84
	1700	$2,07 \cdot 10^{-5}$	2,03
Al	1750	$4,78 \cdot 10^{-5}$	4,69
	1800	$1,05 \cdot 10^{-4}$	10,29
	700	$1,98 \cdot 10^{-17}$	$1,94 \cdot 10^{-12}$
	900	$3,31 \cdot 10^{-12}$	$3,25 \cdot 10^{-7}$
	1100	$5,37 \cdot 10^{-9}$	$5,26 \cdot 10^{-4}$
	1300	$8,34 \cdot 10^{-7}$	$8,17 \cdot 10^{-2}$
	1500	$3,29 \cdot 10^{-5}$	3,23
Si	1700	$5,37 \cdot 10^{-4}$	52,64
	1900	$4,80 \cdot 10^{-3}$	470,59
	2100	$2,79 \cdot 10^{-2}$	2735,29
	2400	$2,21 \cdot 10^{-1}$	21666,67
	1000	$1,84 \cdot 10^{-17}$	$1,80 \cdot 10^{-12}$
	1200	$2,09 \cdot 10^{-13}$	$2,05 \cdot 10^{-8}$
	1400	$1,62 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$
	1600	$2,35 \cdot 10^{-8}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$
	1800	$8,95 \cdot 10^{-7}$	$8,77 \cdot 10^{-2}$
	2000	$1,39 \cdot 10^{-5}$	1,36
	2200	$1,30 \cdot 10^{-4}$	12,75
	2400	$8,32 \cdot 10^{-4}$	81,57
2600	$3,98 \cdot 10^{-3}$	390,20	
2800	$1,51 \cdot 10^{-2}$	1480,39	

При переводе численных значений использовали соотношение [9]:
 $1 \text{ Па} = 1,02 \cdot 10^{-7} \text{ кгс/мм}^2$. Отсюда: $1 \text{ атм.} = 98039,216 \text{ Па}$.

Аппроксимацией получили температурные зависимости упругости пара приведенных элементов, которые затем экстраполировали до температуры 1473 К, соответствующей условиям проведения плавки меди (табл. 2.2). Поскольку физически изменение давления пара имеет логарифмический характер, а температуры – линейный, при аппроксимации

подбирали степенную зависимость логарифма давления $\lg P$ пара от температуры T [190].

Элементы, упругость пара которых в указанном температурном интервале превышает упругость пара меди, в условиях вакуума могут удаляться из расплава меди. Причем интенсивность такого рафинирования пропорциональна соотношению давлению пара элемента и меди при соответствующей температуре.

Приняв абсолютное значение упругости пара меди при температуре ведения плавки за 1, получим четкую картину того, какие элементы и насколько эффективно могут быть удалены из расплава меди в результате ее выдержки в вакууме при температуре 1473 К (см. табл. 2.2).

Таким образом, за счет вакуумной обработки расплава возможно рафинирование меди от олова, свинца, сурьмы, висмута, алюминия, цинка, марганца. Эффективность рафинирования от примесей соответствующих элементов пропорциональна соотношению их упругости пара и упругости пара меди [190].

Данные, полученные расчетным путем, согласно установленных температурных зависимостей, качественно и количественно соответствуют имеющимся эмпирическим данным об интенсивности испарения различных элементов при температуре 1473 К в процессе вакуумного переплава, что свидетельствует об адекватности предложенных математических моделей.

Следует отметить, что такие элементы, как олово, свинец и висмут, попадают в расплав меди с остатками припоя на электрических проводах и даже в малых количествах резко снижают электропроводность чистой меди.

Таблица 2.2 – Зависимость упругости пара основных элементов от температуры и упругость при 1473 К

Элемент	Зависимость упругости пара от температуры	Упругость пара элемента при 1473 К	
		абсолютная, Па	относительная
Cu	$\lg P = -1,69 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,053 \cdot T - 42,18$	0,185	1,0
Sn	$\lg P = -7,97 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,031 \cdot T - 28,12$	0,787	4,259
Pb	$\lg P = 2,555 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 8,98 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,111 \cdot T - 46,38$	8697,855	47015,43
Sb	$\lg P = 0,018 \cdot T - 14,27$	$5,56 \cdot 10^{11}$	$3,01 \cdot 10^{12}$
Bi	$\lg P = 0,012 \cdot T - 11,23$	1047859,367	5674300
Mn	$\lg P = -1,60 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,046 \cdot T - 32,71$	6,908	37,41
Fe	$\lg P = 3,015 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 1,99 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,048 \cdot T - 39,51$	0,011	0,062
Co	$\lg P = 2,18 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 1,62 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,044 \cdot T - 38,55$	0,003	0,018
Ni	$\lg P = 1,70 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 1,36 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0389 \cdot T - 35,59$	0,005	0,025
Zn	$\lg P = 2,95 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 8,47 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,088 \cdot T - 29,01$	$3,41 \cdot 10^{11}$	$1,85 \cdot 10^{12}$
Cr	$\lg P = 7,69 \cdot 10^{-3} \cdot T - 12,79$	0,034	0,185
Al	$\lg P = -6,275 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,028 \cdot T - 27,23$	2,197	11,896
Si	$\lg P = 2,85 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 2,1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,055 \cdot T - 48,46$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$6,82 \cdot 10^{-4}$

2.2.2 Рафинирование в процессе направленной кристаллизации [190]

Рафинирование меди от примесей олова, свинца и некоторых других легкоплавких примесей возможно за счет использования эффекта вытеснения примесных элементов в расплав в процессе направленной кристаллизации. При этом указанные примеси оттесняются в жидкую ванну и в условиях вакуума могут быть удалены из расплава за счет испарения.

Наиболее полно этот эффект проявляется при формировании плоского фронта затвердевания.

В условиях интенсивного перемешивания расплава коэффициент распределения примесей в жидком металле K близок к равновесному K_0 , который представляет собой отношение предельных растворимостей элемента в жидкой и твердой фазе в атомных долях [19].

Поэтому локальная концентрация растворенного в жидкой фазе примесного элемента вблизи фронта кристаллизации $C_{\text{л}}$ может быть определена при помощи следующего уравнения [191]:

$$C_{\text{л}} = C_0 + C_0 \cdot \left(\frac{1 - K_0}{K_0} \right) \cdot e^{\frac{-R \cdot x}{D_{\text{ж}}}}, \quad (2.8)$$

где C_0 – среднее содержание примесного элемента в расплаве;

K_0 – равновесный коэффициент распределения;

x – расстояние от фронта кристаллизации;

$D_{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии примеси в расплаве меди;

R – скорость кристаллизации.

Из уравнения (2.8) следует, что при последовательной кристаллизации меди с малой скоростью возможно снижение содержания примесных элементов, равновесный коэффициент распределения которых K_0 меньше 1.

Для определения, с достаточной степенью приближения, степени эффективности рафинирования расплава меди от различных элементов в процессе направленного затвердевания, определили их равновесные коэффициенты распределения (в атомных и весовых долях) в твердой и жидкой меди по соответствующим двойным диаграммам состояния [192].

За максимальную растворимость примесного элемента в твердой фазе принимали значение его предельной концентрации в α -меди при температуре соответствующей выделению первой интерметаллидной

фазы в процессе кристаллизации расплава [190]. Поскольку все рассмотренные элементы в расплаве меди растворяются неограниченно без образования каких-либо фаз, соответствующее значение максимальной растворимости принимали равным 50 % (табл. 2.3).

При увеличении скорости кристаллизации эффект отеснения примесей снижается и для обеспечения возможности протекания процесса рафинирования повышаются требования к равновесному коэффициенту распределения растворенных элементов.

В большей степени рафинирование в процессе направленного затвердевания происходит от примесей, характеризующихся более высоким коэффициентом диффузии в расплаве основы.

Существует взаимосвязь между коэффициентом диффузии легирующих элементов в жидкой основе и их предельной растворимостью в твердой основе. В работе [193] приведены данные, показывающие, что более высокой величине растворимости элемента в твердом железе, соответствует меньшее значение коэффициента диффузии этого элемента в расплаве (табл. 2.4).

Такая взаимосвязь вполне понятна и объяснима с точки зрения физической сущности данных двух явлений. Разница в коэффициентах растворимости в твердой и жидкой фазах основы создает своеобразный подпор градиента концентрации данного примесного элемента вблизи фронта кристаллизации. Коэффициент диффузии характеризует способность элемента к выравниванию его концентрации в объеме расплава. Чем больший подпор создается, тем, естественно, больше предпосылок для повышения скорости массопереноса элемента из пересыщенной зоны в объем расплава.

Если использовать приведенные данные, можно получить следующее уравнение, описывающее взаимосвязь между коэффициентом диффузии определенного элемента и его предельной растворимостью в твердой основе:

$$D_{\text{ж}} = 6,457 \cdot C_n^{-0,707} \cdot 10^{-5}, \quad r = -0,95, \quad (2.9)$$

где $D_{\text{ж}}$ – коэффициента диффузии элемента в жидкой основе;
 C_n – предельная растворимость элемента в твердой основе (ат. %).

Коэффициенты диффузии основных примесных элементов в жидкой меди, рассчитанные согласно уравнению (2.9), приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3 – Параметры, влияющие на эффективность рафинирования в процессе направленной кристаллизации

Элемент	Пределная растворимость элемента в твердой меди при соответствующей температуре			Равновесный коэффициент распределения K_0		Коэффициент диффузии примеси в расплаве меди $D_{ж} \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$
	температура, °C	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	
Sn	798	13,5	7,7	0,27	0,154	1,53
Pb	600	< 0,29	< 0,09	< 0,0058	< 0,0018	> 35,43
Bi	980	< 0,01	< $3 \cdot 10^{-3}$	< 0,0002	< $6 \cdot 10^{-5}$	> 792,38
Sb	645	11,0	8,0	0,22	0,16	1,48
Si	852	5,3	11,25	0,106	0,225	1,17
Fe	1094	4,0	4,5	0,08	0,09	2,23
Co	1110	5,1	5,5	0,102	0,11	1,93
Ni	–	50,0	50,0	1,0	1,0	0,41
Mn	> 800	50,0	50,0	1,0	1,0	0,41
Mg	722	2,8	7,0	0,056	0,14	1,63
Zn	902	32,5	31,9	0,650	0,638	0,56
Cr	1075	0,65	0,8	0,013	0,016	7,56
Al	1037	7,5	16,0	0,15	0,32	0,91

Таблица 2.4 – Взаимосвязь между коэффициентом диффузии элементов в расплаве и предельной растворимостью в твердом железе [193]

Диффундирующий элемент	Растворимость в твердом железе, ат. %	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^3$, см ² /с, при 1600°С
Co	50,0	0,4
Mn	50,0	0,3
Ni	50,0	0,4
Cr	12,0	0,9
C	8,6	3,7
Si	4,2	2,4
Mo	1,6	3,2
V	1,6	4,1
Nb	1,4	4,6
W	1,0	5,9
Zr	0,5	8,1
Ti	0,7	13,8
Ru	30,0	0,8

Таким образом, при направленной кристаллизации создаются условия для эффективного рафинирования меди от тех примесей, у которых равновесный коэффициент распределения меньше определенного значения, зависящего от скорости кристаллизации и более высокое значение коэффициента диффузии в расплаве основы.

Обобщенные и систематизированные данные (см. табл. 2.3) позволяют составить четкую картину эффективности рафинирования расплава меди от различных примесей в процесс направленной кристаллизации [216]. Согласно приведенным данным, это (в порядке снижения эффективности): Bi, Pb, Cr, Fe, Co, Mg, Sn, Sb. Рафинирование от Si, Al и особенно Zn, происходит в меньшей степени, и возможно только при невысоких скоростях кристаллизации.

Следует отметить, что некоторые из элементов, такие как Fe, Cr и Co, не могут быть удалены из меди за счет испарения при плавке в вакууме.

Наиболее эффективно удаляются за счет оттеснения в жидкую фазу Pb и Bi, как элементы, практически нерастворимые в твердой меди.

Примесь никеля не может быть удалена из расплава меди ни в процессе вакуумного переплава, ни направленной кристаллизации.

2.3 Зарождение кристаллов и кристаллизация чистой меди [189]

2.3.1 Механизм зарождения кристаллов при кристаллизации чистой меди в графитовой форме

В затвердевшей литой заготовке обычно наблюдают три зоны кристаллизации: мелкозернистую зону у поверхности, зону столбчатых кристаллов и зону равноосных кристаллов. В ряде работ при рассмотрении кристаллического строения отливки пренебрегают мелкозернистой зоной ввиду ее относительно малого сечения [194].

Вместе с тем, именно для меди величина зерна зачастую является фактором, от которого зависят качественные показатели конечных изделий. Медь – однофазный металл, у которого отсутствуют аллотропические превращения, поэтому единственным методом регулирования размера зерна является управляемое воздействие на процессы кристаллизации.

Формирование мелкозернистого слоя при заливке металла в металлическую изложницу происходит в условиях переохлаждения, причем зона переохлажденного металла имеет относительно небольшую глубину. Согласно классической теории кристаллизации, в зоне переохлажденного расплава возникает процесс объемного зарождения кристаллов. Вначале образуются зародыши кристаллов. Зародыши, превысившие критический радиус, растут в переохлажденном расплаве, не достигшие критического радиуса – растворяются. Следует отметить, что при кристаллизационном росте зародыша выделяется скрытая теплота кристаллизации, приводящая к локальному разогреву расплава вокруг растущего кристалла. При этом возможно растворение более мелких кристаллов.

Принципиальное значение для управления процессами кристаллизации меди имеет выяснение механизма зарождения кристаллов в расплаве, для чего в данной работе методом «лежащей капли» были определены краевые углы смачивания медью графитовых подложек, материал которых был аналогичен графиту, использованному при изготовлении деталей, контактирующих с расплавом меди.

Эксперименты по методике, изложенной в работах [195, 196], выполнялись в среде аргона и вакууме. Значения краевого угла смачивания Θ в вакууме и в среде инертного газа были близкими и составляли, в среднем, 159° .

Скорость зарождения кристаллов может быть определена по следующей формуле [197]:

$$I = n_S^* \cdot \varepsilon \cdot \nu_L \cdot N \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_D^* + \Delta G^*}{k \cdot T}\right)}, \quad (2.10)$$

где n_S^* – число атомов расплава, находящихся в контакте с поверхностью критического зародыша ($n_S^* \sim 100$);

ε – вероятность перескока атома в заданном направлении ($\varepsilon \sim 1/6$);

ν_L – частота атомных колебаний ($\nu_L \sim 10^{13}$);

ΔG^* – свободная энергия образования зародыша кристалла;

ΔG_D^* – свободная энергия активации процесса диффузии в расплаве ($\Delta G_D^* \sim k \cdot T$);

k – постоянная Больцмана;

T – температура.

Общее число атомов меди в единице объема расплава может быть определено из следующего выражения:

$$N = \frac{N_A}{\rho_{Cu p}}, \quad (2.11)$$

где N_A – число Авогадро;

$\rho_{Cu p}$ – плотность расплава меди ($\rho_{Cu p} = 8550 \text{ кг/м}^3$).

Согласно работе [198], для расчета термодинамических и термокинетических параметров образования зародышей новой фазы можно принять $I = 1$.

Тогда из формулы (2.10) может быть определена свободная энергия образования зародыша кристалла меди.

С учетом численных значений n_S^* , ε , ν_L , N , ΔG_D^* получим:

$$1,174 \cdot 10^{37} \cdot e^{-\left(1 + \frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right)} = 1. \quad (2.12)$$

Откуда, $\Delta G^* = 84,358 \cdot k \cdot T$.

Скорость образования кристаллов меди при гетерогенном зарождении определяется по следующей формуле [198]:

$$I_{\Gamma} = 1,174 \cdot 10^{37} \cdot e^{-\frac{\Delta G^* \cdot f(\Theta)}{k \cdot T}}, \quad (2.13)$$

где $f(\Theta) = \frac{1}{4} \cdot (2 + \cos \Theta) \cdot (1 - \cos \Theta)^2$;

Θ – краевой угол смачивания, $\Theta = 159^\circ$.

При данном экспериментально определенном краевом угле смачивания расчетная скорость образования кристаллов меди составляет 1,33 ед./($\text{см}^3 \cdot \text{с}$), что практически соответствует зарождению по гомогенному механизму.

Скорость гомогенного образования центров кристаллизации меди может быть определена по следующей формуле [197]:

$$I = K_1 \cdot e^{-\frac{\Delta G^* + \Delta G_A}{k \cdot T}}, \quad (2.14)$$

где K_1 – множитель пропорциональности, $K_1 \sim 10^{23}$ атомов/моль;

ΔG^* – свободная энергия образования зародыша кристалла;

ΔG_A – энергия активации диффузии;

k – постоянная Больцмана;

T – температура, К.

$\Delta G_A \sim k \cdot T$ [197].

Формулу (2.14) можно переписать в виде:

$$I = K_1 \cdot e^{-\frac{\Delta G^* + k \cdot T}{k \cdot T}}, \quad (2.15)$$

а ΔG^* определить по следующей формуле [197]:

$$\Delta G^* = r^{*2} \cdot \sigma_i \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3}, \quad (2.16)$$

где r^* – критический радиус центра кристаллизации;

σ_i – поверхностное натяжение расплава меди на грани центра кристаллизации, $\sigma_i = 0,0177$ Дж/м² [197].

При этом критический радиус зародыша можно рассчитать по следующей зависимости [197]:

$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma_i \cdot M \cdot T_0}{\rho \cdot L \cdot (T_0 - T)}, \quad (2.17)$$

где M – атомная масса меди;
 T_0 – температура плавления меди;
 ρ – плотность меди;
 L – удельная теплота плавления меди.

Результаты расчета скорости образования центров кристаллизации при различной степени переохлаждения меди приведены в табл. 2.5.

Анализ результатов расчетов показал, что интенсивное гомогенное образование центров кристаллизации меди происходит уже при незначительном переохлаждении расплава (порядка 3,4 К).

Известна теория В. И. Гаврилина, в которой отсутствует понятие критического радиуса зародыша твердой фазы в процессе кристаллизации [58].

Таблица 2.5 – Скорость образования центров кристаллизации меди в зависимости от величины переохлаждения

Переохлаждение, К	I , ед./см ³	Переохлаждение, К	I , ед./см ³
5,0	$3,37 \cdot 10^{13}$	3,8	$8,56 \cdot 10^6$
4,9	$1,43 \cdot 10^{13}$	3,7	$1,19 \cdot 10^6$
4,8	$5,70 \cdot 10^{12}$	3,6	$1,41 \cdot 10^5$
4,7	$2,19 \cdot 10^{12}$	3,5	$1,39 \cdot 10^4$
4,6	$7,77 \cdot 10^{11}$	3,4	$1,35 \cdot 10^3$
4,5	$2,58 \cdot 10^{11}$	3,3	$6,9 \cdot 10^1$
4,4	$7,94 \cdot 10^{10}$	3,2	$3,38 \cdot 10^0$
4,3	$2,25 \cdot 10^{10}$	3,1	$1,2 \cdot 10^{-1}$
4,2	$5,81 \cdot 10^9$	3,0	$3,14 \cdot 10^{-3}$
4,1	$1,35 \cdot 10^9$	2,9	$5,5 \cdot 10^{-5}$
4,0	$2,85 \cdot 10^8$	2,8	$6,2 \cdot 10^{-7}$
3,9	$5,28 \cdot 10^7$		

Согласно данной теории, жидкость состоит из элементов вещества – кластеров и элементов пространства – межкластерных разрывов. Кластеры совершают тепловые колебательные движения.

При слиянии двух соседних кластеров разрыв между ними захлопывается, кинетическая энергия переходит в тепловую, в результате чего выделяется определенное количество теплоты $\Delta H_{кр}$. Если выделенное количество теплоты может полностью быть поглощено без разогрева окружающего расплава выше температуры плавления – образуется элементарный кристалл, если нет – тепловые колебания кластеров продолжаются и металл остается в жидком агрегатном состоянии.

Таким образом, переохлаждение расплава ниже температуры плавления является основной движущей силой кристаллизации и играет чисто тепловую роль, без каких-либо структурообразующих функций.

Предложена формула [58] для определения минимального переохлаждения ΔT , необходимого для начала кристаллизации в виде первого элементарного акта при поглощении теплоты кристаллизации срастающимися кластерами:

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{g \cdot M \cdot c}, \quad (2.18)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – скрытая теплота плавления;

g – количество срастающихся кластеров;

M – атомная масса металла;

C – теплоемкость.

В табл. 2.6 приведены рассчитанные по данной формуле значения минимального переохлаждения, необходимого для начала кристаллизации различных металлов при $g = 2$.

Любопытно отметить, что, не смотря на отрицание В. И. Гаврилиным классической теории кристаллизации, он приходит к тем же численным значениям минимальной величины переохлаждения, необходимой для начала процесса кристаллизации чистой меди, что и были получены в данном исследовании исходя из основных положений этой теории, в том числе, и критического радиуса зародыша.

Таблица 2.6 – Минимальное переохлаждение, необходимое для начала кристаллизации чистых жидких металлов при $g = 2$

Металл	M , кг/моль [9]	$\Delta H_{\text{пл}}$, кал/моль [9]	C , кал/(моль·°C) [9]	ΔT , °C, по (3.18)
Ga	69,72	1335	6,24	1,53
Cu	63,54	3120	6,86	3,58
Sn	118,70	1720	7,60	0,95
Al	26,98	2580	7,66	6,24
Bi	208,98	2730	7,43	0,88
Zn	65,37	1730	7,01	1,89
Fe	55,85	3290	10,29	2,86
Ni	58,70	4180	9,20	3,87
Co	58,93	3900	9,60	3,44
W	183,85	8420	26,67	0,80

2.3.2 Процессы реальной кристаллизации опытных литых заготовок меди в вакууме и на воздухе [189, 190]

Для определения реального переохлаждения и других параметров кристаллизации меди в графитовой форме были проведены две опытные плавки.

Температура меди в процессе охлаждения и кристаллизации фиксировалась с помощью вольфрам-ренийевой термопары, в качестве вторичного прибора использовался цифровой милливольтметр, погрешность которого не превышала 0,1 мВ. Диаметр формы составлял 16 мм, высота – 30 мм. Одна плавка была проведена при атмосферном давлении, вторая – при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Тигель-форма нагревалась до температуры 1150°C, после чего питание индуктора электропечи отключалось. Полученные кривые, соответствующие охлаждению меди в графитовых формах приведены на рис. 2.5.

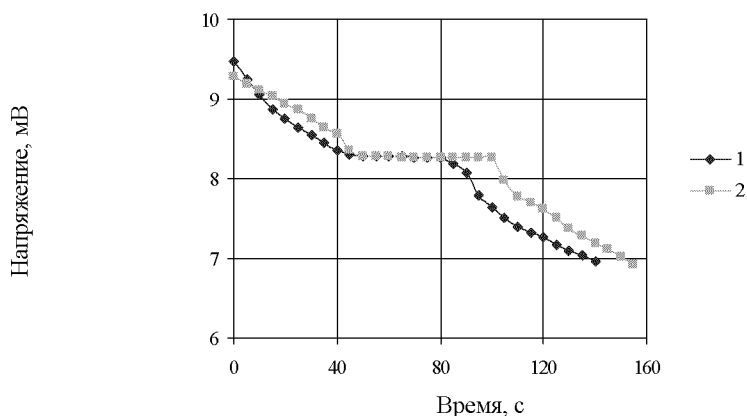


Рисунок 2.5 – Кривые, полученные при охлаждении меди в графитовой форме:

1 – плавка на воздухе; 2 – плавка в вакууме

На полученных кривых не зафиксировано заметного переохлаждения расплава. Следовательно, переохлаждение не превышало 5°C, что находится в пределах ошибки вторичного прибора.

Время затвердевания опытных литых заготовок определялось по протяженности горизонтальных участков кривых охлаждения. Скорость затвердевания U_3 , приведенную в табл. 2.7, определяли исходя из установленного времени и радиуса затвердевающей отливки.

Таблица 2.7 – Основные параметры кристаллизации литых заготовок медноспытных вариантов

Особенности кристаллизации меди	Диаметр отливки, мм	Скорость затвердевания U_3 , мм/с	Средний размер макро-зерна, мм	Коэффициент c	Скорость охлаждения металла в форме, К/с
На воздухе	16	0,23	4,86	2,326	2,28
В вакууме	16	0,16	8,56	3,424	1,75

После затвердевания из литых заготовок меди были изготовлены металлографические шлифы, которые протравливались в водном растворе хлорного железа для выявления макроструктуры. Макроструктура опытных литых заготовок меди приведена на рис. 2.6.

Методом секущих определили средний размер макрозерен в структуре опытных литых заготовок (см. табл. 2.7).

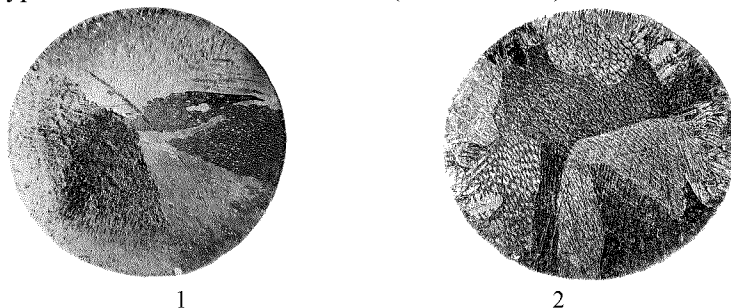


Рисунок 2.6 – Макроструктура литых заготовок меди:

1 – плавка на воздухе; 2 – плавка в вакууме

Средний размер макрозерен может быть рассчитан по следующей формуле [194]:

$$d_{cp} = c \cdot U_3^{-0,5}. \quad (2.19)$$

С учетом экспериментально определенных значений d_{cp} и U_3 , согласно приведенной формуле рассчитан коэффициент c для случаев затвердевания меди на воздухе и в вакууме (см. табл. 2.7).

Таким образом, определив средний размер зерна в готовой медной литой заготовке, и зная, была она получена в результате вакуумной или открытой плавки, с учетом полученного значения коэффициента c , можно установить скорость протекания процесса ее кристаллизации, в результате которого была сформирована данная структура.

Формула (2.19) справедлива для случая, когда количество центров кристаллизации относительно невелико и рост кристаллов лимитируется только диффузионными процессами. Такие условия достигаются при незначительном переохлаждении.

Мелкозернистая структура может быть получена при переохлаждении свыше $3,5 \text{ K}$, когда скорость кристаллизации существенно возрастает.

2.4 Состав, структура и физико-механические свойства литых образцов меди, полученных различными способами [199–201]

Образцы для изучения структуры и свойств литых заготовок, полученных из отходов меди после вакуумного индукционного переплава (при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) изготавливали на модернизированной установке ОКБ-860 (рис. 2.7).

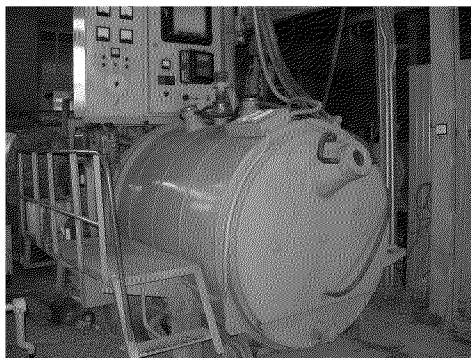


Рисунок 2.7 – Общий вид установки ОКБ-860

В качестве шихты использовали обрезки намоточного провода после предварительного удаления луженых концов, медные шины обмоток трансформаторов, высечку корпусов мощных диодов и тиристоров, обрезки листовой меди, а также стружку, полученную при обработке медных изделий на токарном станке (рис. 2.8).

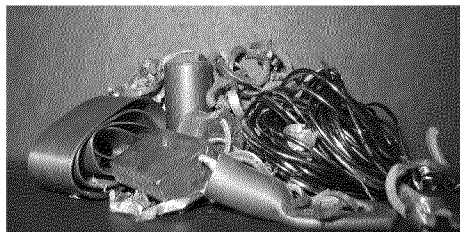


Рисунок 2.8 – Шихта для выплавки опытных образцов меди

Для исключения потерь меди на разбрызгивание при заливке в форму и для обеспечения получения достоверных данных в процессе дальнейшего проведения комплекса исследований изготовили специальную тигель-форму, позволяющую получать литые образцы для проведения физико-механических испытаний, металлографических исследований, химического и газового анализа.

В графитовый блок тигля была установлена графитовая форма, в которой предусмотрены полости для получения литых образцов для проведения механических испытаний и прутков диаметром 6 мм, из которых в дальнейшем изготавливаются образцы для газового анализа. Центральная полость формы предназначена для получения образцов для химического и металлографического анализа (рис. 2.9).

Применение разработанной тигель-формы позволило полностью исключить механическую обработку при изготовлении образцов для механических испытаний, а при изготовлении других образцов ограничиться только резкой заготовок на необходимый размер.

В собранную тигель-форму загружали шихту и устанавливали ее вместо тигля индукционной вакуумной печи. Для раскисления сверху шихты помещали круглую перфорированную графитовую шайбу. После расплавления шихты шайба опускалась на зеркало медной расплава, и жидкая медь заходила в отверстия в ней, за счет чего площадь поверхности контакта увеличивалась в 1,5...2 раза и обеспечивалось более интенсивное раскисление меди. Кроме того, разогретая графитовая шайба играла роль утеплителя прибыли и способствовала формированию плотной бездефектной литой заготовки. После окончания процесса рафинирования расплава меди, печь отключали, и форма охлаждалась в вакууме. Затем печь разгерметизировали, тигель-форму разбирали и извлекали из нее куст с литыми образцами. После сборки тигель-форму использовали для проведения последующих плавов.

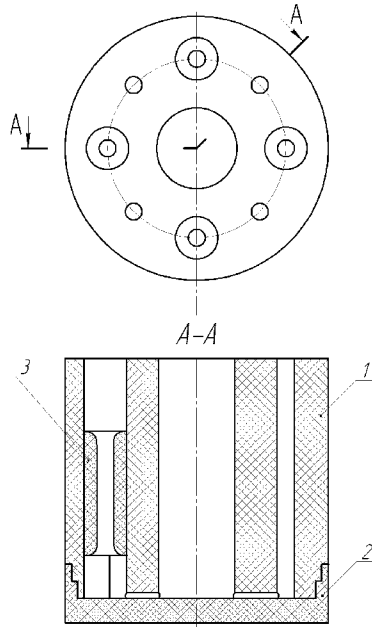


Рисунок 2.9 – Форма для получения литых медных образцов:

- 1 – графитовый блок формы; 2 – графитовый съемный поддон;
3 – графитовая формообразующая вставка

Плавку отходов при высоком вакууме ($2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) проводили в миниэлектropечи сопротивления, специально разработанной и собранной на базе универсального вакуумного поста ВУП-5.

Устройство микропечи представлено на рис. 2.10. Основной деталью микропечи является нагреватель сопротивления 2. Внутри нагревателя установлена графитовая тигель-форма 1, изолированная от нагревателя прокладкой 3, изготовленной из слюды. Нагреватель с помощью двух клемм 4 соединен с токоподводами 5 вакуумного поста ВУП-5. Для уменьшения потерь тепла внешняя часть нагревателя окружена керамическим кожухом 6. Сверху графитовая тигель-форма закрыта плоским кварцевым экраном 7, предотвращающим разбрызгивание меди при плавке и загрязнение вакуумной камеры установки конденсатом меди. Контроль температур в процессе плавки осуществлялся с помощью вольфрам-рениевой термopары 8 и вторичного прибора – цифрового милливольтметра.

Нагреватели изготавливались из тугоплавких металлических материалов – молибдена и ниобия толщиной 0,5 мм.

Литые образцы получали в одноместной графитовой тигель-форме. Нагрев тигля с шихтой осуществлялся ленточным молибденовым нагревателем. После расплавления шихты металл выдерживали в течение 10 мин при температуре 1250...1300°C, отключали нагрев и после охлаждения тигель-формы разгерметизировали камеру и извлекали из нее образец.

Продолжительность плавки в микропечи сопротивления, включая время охлаждения заготовки до температуры 70...80°C, для предотвращения его окисление при напуске воздуха в вакуумную камеру установки ВУП-5, не превышала 10 мин.

Для сравнения качественных показателей меди различных вариантов выплавки использовали образцы, полученные переплавом отходов меди в открытой индукционной печи на воздухе. В этом случае, после загрузки шихты в тигель-форму для раскисления добавляли графитовый порошок. После расплавления шихты и окончания «кипа» печь отключали, и после охлаждения тигель-формы извлекали из нее образцы.

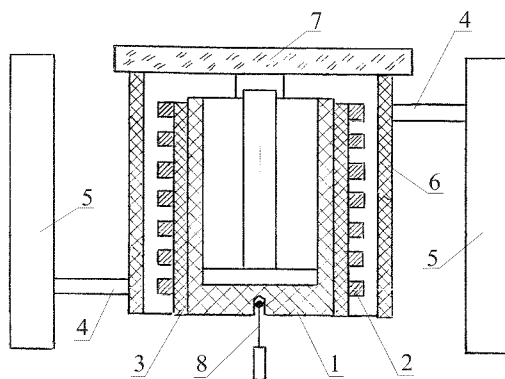


Рисунок 2.10 – Схема миниэлектродуговой печи сопротивления, собранной на базе универсального вакуумного поста ВУП-5:

- 1 – графитовая тигель-форма; 2 – нагреватель сопротивления;
- 3 – изолирующая прокладка из слюды; 4 – клеммы; 5 – токоподводы;
- 6 – керамический кожух; 7 – кварцевый экран; 8 – термопара

Также для сравнительного анализа использовали образцы катодной и деформированной меди.

Химический состав опытных образцов меди открытой индукционной плавки (О) и вакуумной плавки с низким (НВ – индукционная вакуумная печь ОКБ-860, остаточное давление $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и высоким (ВВ – миниэлектропечь сопротивления на базе универсального вакуумного поста ВУП-5, остаточное давление $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) уровнем вакуума определяли на искровом спектрометре «SPECTROLAB». Результаты анализа приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8 – Химический состав меди опытных плавок

Элемент	Содержание примесей в образце, % по массе			Согласно ДСТУ ГОСТ 859:2003 для марки	
	О	НВ	ВВ	М006	М06
Висмут	0,00025	0,00010	0,00005	0,0005	0,001
Железо	0,00271	0,00234	0,00221	0,001	0,004
Никель	0,00094	0,00093	0,00043	0,001	0,002
Цинк	0	0	0	0,001	0,003
Олово	0,00163	0,00076	0,00052	0,001	0,002
Сурма	0,00106	0,00061	0,00047	0,001	0,002
Мышьяк	0,00102	0,00036	0,00035	0,001	0,002
Свинец	0,00165	0,00024	0,00016	0,001	0,003
Сера	0,00013	0,00081	0,00037	0,001	0,003
Фосфор	0,00049	0,00031	0	0,0003	0,002
Серебро	0,00132	0,00125	0,00125	0,002	–
Селен	0,00042	0,00039	0,00033	0,0005	0,0005
Теллур	0,00063	0,00058	0,00033	0,0005	0,0005
Марганец	0,00043	0,00021	0,00016	не лимитируется	
Кремний	0,00381	0,00078	0,00026		
Магний	0,00012	0,00010	0,00010		
Хром	0,00115	0,00015	0,00007		
Кадмий	0,00106	0,00061	0,00047		
Кобальт	0,00008	0,00003	0,00001		
Алюминий	0,00033	0,00002	0		
Бериллий	0	0	0		
Титан	0,00099	0,00033	0,00030		
Медь	99,8977	99,9861	99,9903		

По результатам проведенного анализа химического состава можно отметить, что медь, полученная открытым переплавом из имеющихся отходов, является достаточно чистой по содержанию

вредных примесей и может быть в дальнейшем использована в качестве шихты для вакуумной плавки вместо катодной меди.

После рафинирования от вредных примесей за счет испарения в процессе вакуумной плавки, зарегистрирована большая степень чистоты меди. Опытные образцы вакуумной меди по содержанию примесей соответствуют требованиям ДСТУ ГОСТ 859:2003 для бескислородных марок.

Анализ содержания газов в опытных образцах меди проводили на газоанализаторе фирмы «LECO».

В результате исследования наиболее высокое содержание кислорода, естественно, зафиксировали в образце меди после открытой индукционной плавки (табл. 2.9). После вакуумного переплава оно значительно снизилось, причем уровень вакуума не оказывал существенного влияния на степень его снижения. То есть для эффективного рафинирования меди от кислорода вполне достаточно проведения вакуумного переплава в обычных промышленных печах. Опытные образцы НВ и ВВ по содержанию кислорода соответствовали требованиям ДСТУ ГОСТ 859:2003 предъявляемым к бескислородным маркам меди. Также в результате вакуумного переплава существенно снизилось содержание азота в меди (табл. 2.9).

Таблица 2.9 – Содержание газов в опытных образцах меди

Образец	Содержание газов, %	
	Кислород	Азот
Медь открытой плавки (О)	0,00559	0,00051
Вакуумная медь (НВ)	0,00176	0,00034
Вакуумная медь (ВВ)	0,00171	0,00018

Металлографические исследования материала опытных образцов меди показали (табл. 2.10), что наиболее загрязненным по неметаллическим включениям был образец меди после открытого индукционного переплава. В этом образце, а также в образце катодной меди преобладали включения оксидного типа. Образец деформированной меди был практически чист по неметаллическим включениям.

В опытных образцах меди после вакуумного переплава содержание неметаллических включений снизилось (см. табл. 2.10), а после плавки при высоком вакууме, они вообще практически отсутствовали. При этом любой переплав, как открытый, так и вакуумный, приводил к существенному измельчению имеющихся в меди неметаллических включений.

Таблица 2.10 – Содержание, объемный % $V \cdot 105$ (числитель) и средний размер неметаллических включений, мкм (знаменатель) в образцах меди

Опытный вариант	Оксиды	Сульфиды и оксисульфиды	Всего
Катодная медь	$\frac{61}{3,512}$	$\frac{47}{2,735}$	$\frac{108}{3,125}$
После открытого индукционного переплава	$\frac{133}{1,662}$	$\frac{73}{2,193}$	$\frac{206}{1,928}$
После переплава при низком вакууме	$\frac{7}{1,436}$	$\frac{13}{2,993}$	$\frac{20}{2,215}$
После переплава при высоком вакууме	$\frac{5}{1,132}$	$\frac{3}{2,234}$	$\frac{8}{2,042}$

Провели качественную (рис. 2.11) и количественную (табл. 2.11) оценку микроструктуры опытных образцов меди после химического травления в растворе хлорного железа, а также электролитического травления в растворе ортофосфорной кислоты. Исследования проводили с помощью оптического микроскопа МИМ-8.

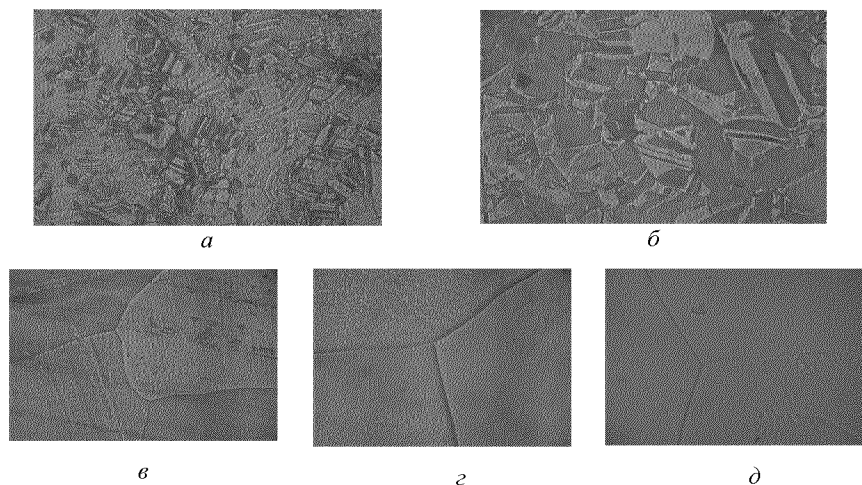


Рисунок 2.11 – Микроструктура опытных образцов меди, $\times 200$:

а – катодная медь; *б* – деформированная медь; *в* – после открытого индукционного переплава; *з* – после переплава при низком вакууме; *д* – после переплава при высоком вакууме

Таблица 2.11 – Структура и физико-механические свойства опытных образцов меди

Опытный вариант	Минимальный и максимальный размер зерна d , мкм	Средняя микротвердость H_v , МПа/М ²	Расчетный предел прочности σ_B , МПа	Физическая плотность ρ , кг/м ³	Пористость P , %
Катодная медь	9...56	892	364	8910	0,26
Деформированная медь	9...233	706	288	8920	0,14
После открытого индукционного переплава	247...1511	769	312	8870	0,71
После переплава при низком вакууме	1595...2580	871	356	8920	0,14
После переплава при высоком вакууме	1674...2790	882	360	8930	0,04

Катодная (рис. 2.11, *а*) и деформированная медь (рис. 2.11, *б*) характеризовались мелкозернистой равноосной структурой с выраженной дендритной текстурой. В образце меди после переплава на воздухе наблюдали достаточно крупные округлые зерна со слегка извилистыми краями (рис. 2.11, *в*).

Вакуумный переплав привел к еще большему укрупнению зерна. Зерна часто выходили на поверхность образца и сходились в сердцевине опытных литых заготовок. Границы выявились ровные, после переплава в высоком вакууме более тонкие, чем в низком (рис. 2.11, *з*, 2.11, *д*).

На приставке «*тпр 100*» к структурному анализатору «*EPIQUANT*» определили микротвердость опытных образцов меди (см. табл. 2.11). Катодная медь и металл после вакуумного переплава отличались более высокой микротвердостью, и, соответственно, расчетным пределом прочности.

Медь после открытого индукционного переплава отличалась достаточно низким уровнем физической плотности и, соответственно, высокой пористостью. Плотность и пористость вакуумной меди были на уровне деформированной или выше. Повысить уровень данных показателей можно за счет направленной кристаллизации вакуумных литых заготовок.

Наибольшей прочностью и наименьшей пластичностью обладала деформированная медь (табл. 2.12). После открытого индукционного переплава материал показал наихудший уровень прочностных свойств. После вакуумного переплава показатели прочности и пластичности резко возросли, причем уровень остаточного давления не оказал на них существенного влияния.

Таблица 2.12 – Механические свойства опытных образцов меди

Опытный вариант	Предел прочности σ_b , МПа	Предел пластичности $\sigma_{0.2}$, МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %
Деформированная медь	221	199	22	43
После открытого индукционного переплава	141	119	44	58
После переплава при низком вакууме	167	143	56	72
После переплава при высоком вакууме	170	152	59	76

Не смотря на высокий уровень пластических свойств, полученный на опытных образцах литой меди, и в особенности после переплава, как при низком, так и при высоком вакууме, в местах разрыва наблюдалась типичная картина хрупкого разрушения по границам литых кристаллитов. При этом если на образцах деформированной меди наблюдалось образование шейки в виде конуса, то на литых образцах после вакуумного переплава образовывалась плоская шейка в виде наклоненного под углом к оси образца «лезвия», что, как известно [14, с. 34], является характерным для образцов бескислородной меди (рис. 2.12; 2.13).

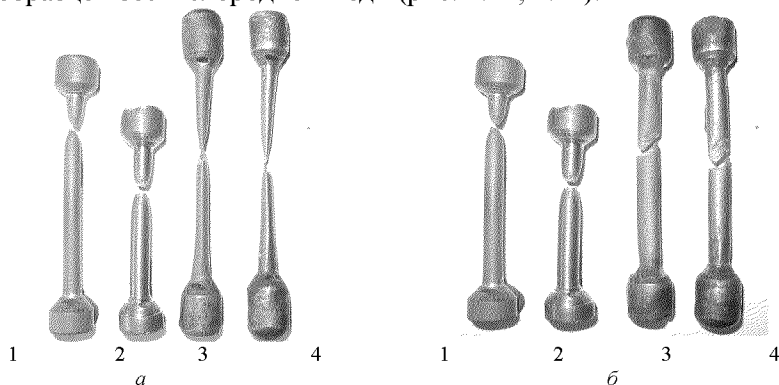
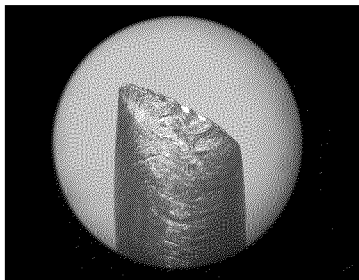
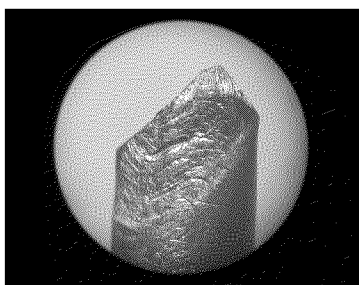
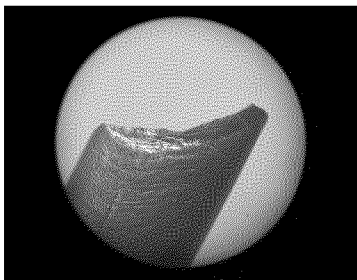


Рисунок 2.12 – Образцы меди после испытаний на разрыв:

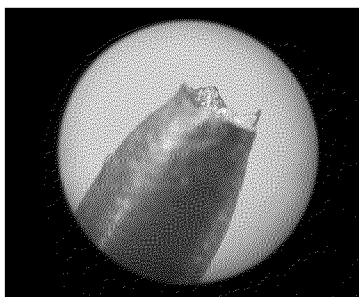
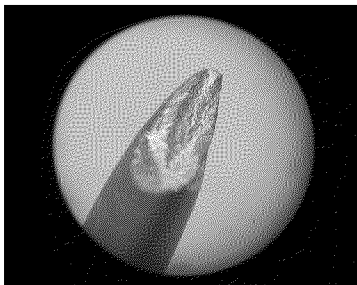
a и *б* – вид образцов, повернутых на 90° ; 1 – образец после открытого индукционного переплава; 2 – образец деформированной меди; 3 – образец меди после переплава при низком вакууме; 4 – образец меди после переплава при высоком вакууме



a



б



в

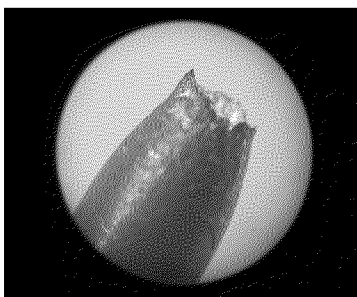


Рисунок 2.13 – Шейки образцов меди после испытаний на разрыв, $\times 5$:
a, б – литая вакуумная медь; *в* – деформированная медь

2.5 Технология и оборудование для получения из отходов меди высококачественных литых заготовок путем управляемой кристаллизации [189, 200–202]

На основании проведенных исследований в ЗНТУ разработана технология одностадийного получения высококачественных литых заготовок из отходов меди, исключая дорогостоящие процессы огневого рафинирования и электролиза.

При разработке опытной установки, предназначенной для получения из отходов меди высококачественных заготовок различной формы, применяемых в электротехнической и электронной промышленности, были использованы результаты термодинамических и термокинетических исследований процесса рафинирования меди при последовательной направленной кристаллизации.

В случае плавки меди в тигельных электропечах, футерованных керамическими огнеупорными материалами, возможно загрязнение металла экзогенными неметаллическими включениями. Производственными технологическими процессами предусматривается расплавление отходов меди и заливка расплавленного металла в литейную форму или изложницу. При выплавке в открытой печи по указанной технологии имеют место существенные безвозвратные потери на угар и разбрызгивание металла. Медь обладает значительным (0,041 %) коэффициентом объемной усадки, что приводит к появлению усадочной пористости и усадочных дефектов в отливках.

Существенно снизить потери на разбрызгивание металла можно при объединении печного тигля, разливочного ковша и литейной формы в единый узел: тигель-форму. Плавка металла в вакууме позволяет свести угар меди к минимуму.

Специфические усадочные дефекты отливки минимизируются при контролируемом воздействии на процессы кристаллизации.

Указанные технологические приемы были реализованы в вакуумной индукционной печи ОКБ-860 после модернизации некоторых ее узлов (рис. 2.14). Внутри индуктора 1 вместо керамического огнеупорного тигля была неподвижно установлена алундовая труба 2 внутренним диаметром 180 мм. Графитовая тигель-форма 3 расположена внутри алундовой трубы и может перемещаться относительно индуктора в вертикальном направлении. В нижней части электропечи может устанавливаться медный водоохлаждаемый поддон 4.

Тигель-форма изготовлена из графита и состоит из двух частей. Верхняя часть предназначена для плавки шихты и непосредственно соединяется с расположенными в нижней части литейными формами.

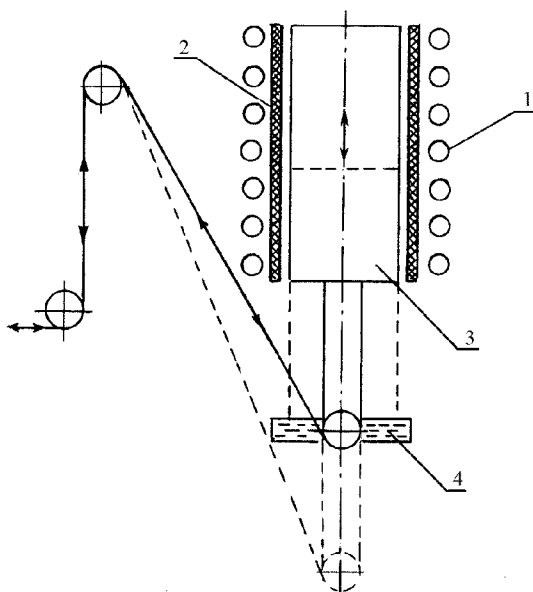


Рисунок 2.14 – Схема модернизированной вакуумной индукционной печи на базе установки ОКБ-860, предназначенной для получения высококачественных литых заготовок из отходов меди:

- 1 – индуктор; 2 – алундовая труба; 3 – графитовая тигель-форма;
- 4 – водоохлаждаемый медный поддон

Тигель-форма (рис. 2.15) выполнена из графита и представляет собой тигель 1, в нижнюю часть которого вставлена разъемная цилиндрическая форма с отверстиями для получения отливок 2.

Диаметр получаемых литых заготовок может варьироваться в пределах от 10 до 100 мм (в последнем случае применялась тигель-форма моноблочной конструкции).

В донной части разработанной конструкции тигель-формы предусмотрено глухое отверстие диаметром 6 мм для закрепления вольфрам-рениевой термопары.

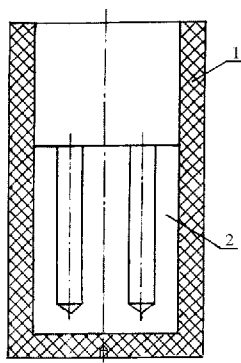


Рисунок 2.15 – Тигель-форма для получения литых заготовок в модернизированной печи на базе установки ОКБ-860:

1 – графитовый блок тигля; 2 – разъемная графитовая форма

Технологический процесс получения литых заготовок схематически представлен на рис. 2.16.

Тигель-форму выводили в крайнее верхнее положение относительно индуктора и загружали в нее шихту, состоящую из отходов меди, в количестве по массе равном массе получаемой заготовки (рис. 3.16, а). Закрывали вакуумную камеру установки ОКБ-860. После достижения остаточного давления в рабочей камере печи $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., производили нагрев находящейся в индукторе нижней части тигель-формы до температуры 1200°C . При этом находящаяся вне индуктора верхняя часть тигель-формы за счет теплопроводности нагревалась до температуры $700 \dots 750^{\circ}\text{C}$. Затем тигель-форму опускали до тех пор, пока ее верхняя часть не оказывалась в зоне нагрева индуктора. Разогревали верхнюю часть до 1100°C , в результате чего отходы меди расплавлялись и стекали в нижнюю часть тигель-формы (рис. 2.16, б).

После заполнения нижней формообразующей части поднимали тигель-форму таким образом, чтобы ее верхняя часть вышла за пределы индуктора (рис. 2.16, в). Нижнюю часть нагревали до температуры $1200 \dots 1250^{\circ}\text{C}$, при этом происходил процесс рафинирования меди от кислорода и некоторых металлических примесей, давление пара которых при указанных температурах выше давления пара меди.

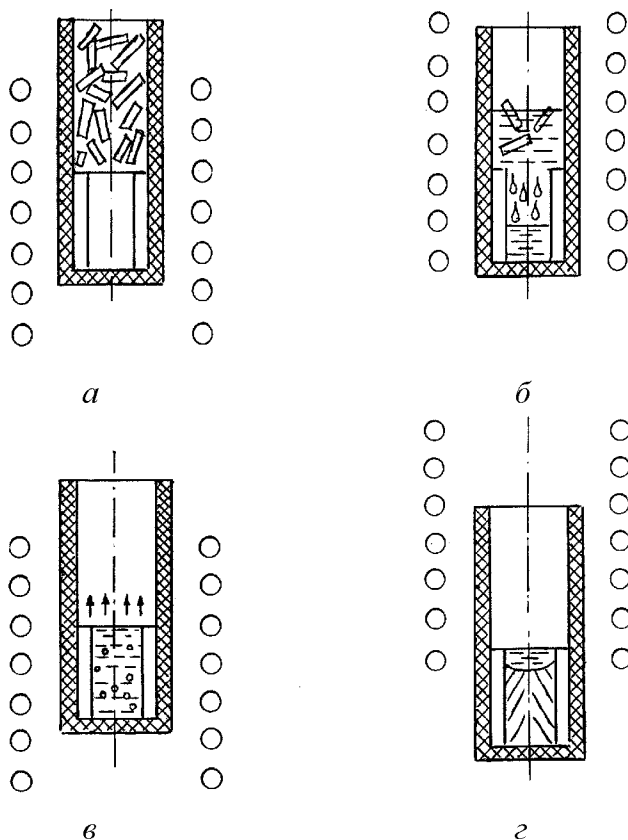


Рисунок 2.16 – Схема технологического процесса получения литых заготовок меди из отходов в модернизированной вакуумной индукционной электропечи на базе установки ОКБ-860:

а – загрузка шихты; *б* – расплавление; *в* – вакуумное рафинирование расплава; *г* – управляемая кристаллизация

Затем тигель-форму опускали вниз таким образом, чтобы ее формообразующая часть выходила за пределы зоны нагрева индуктора, в результате чего создавались условия для направленной кристаллизации получаемых литых заготовок меди (рис. 2.16, *г*).

При выплавке меди в графитовой тигель-форме на разработанной установке возможно осуществление нескольких вариантов управляемой кристаллизации.

1. Для достижения в процессе кристаллизации отливки переохлаждения расплава на значительной глубине, тигель-форму с отверстиями в формообразующей части диаметром до 20 мм следует относительно быстро вывести из зоны действия индуктора. Масса тигель-формы в этом случае превышает массу литых заготовок. Скорость охлаждения подбирается таким образом, чтобы происходило массовое зарождение кристаллов меди при переохлаждении. Температура по сечению металла в тигель-форме распределяется равномерно, что способствует практически одновременному зарождению кристаллов и получению мелкозернистой структуры на значительной глубине заготовки.

2. Переохлаждение расплава на небольшую глубину достигается при постепенном выведении тигель-формы из индуктора и приведении ее донной части в контакт с водоохлаждаемым поддоном. В этом случае формируется относительно небольшая зона мелкозернистых кристаллов. Отдельные из указанных кристаллов играют роль зародышей в процессе формирования зоны столбчатых кристаллов при последующем медленном выведении графитовой тигель-формы из индуктора.

3. Выведение нижней части тигель-формы с формообразующей частью для получения заготовки большого диаметра из зоны действия индуктора и последующий подогрев верхней ее части. В данном случае, вследствие неравномерного распределения температуры по сечению формы, длительность периода, в течение которого происходит формирование зародышей кристаллов в литой заготовке, существенно увеличивается. В результате в процессе ее кристаллизации происходят преимущественный рост ранее образовавшихся кристаллов и растворение зародышей, образовавшихся позже. В структуре литой заготовки формируются крупные равноосные кристаллы, имеющие дендритное строение.

При первом варианте управляемой кристаллизации возможно образование в отливке дефектов усадочного характера. Поэтому при получении литых заготовок малого диаметра рационально объединить процессы управляемой кристаллизации по первому и второму вариантам. При этом примерно половина полученной отливки будет иметь равноосную мелкозернистую структуру, а вторая (верхняя) половина – столбчатую структуру.

Опытные плавки по указанному объединенному варианту проводились при следующих параметрах тигель-формы: диаметр тигельной

части 100 мм, высота тигельной части 100 мм, формообразующая часть представляла собой графитовый многоместный кокиль для получения 8 литых заготовок диаметром 16 мм и длиной 200 мм.

После прогрева нижней (формообразующей) части формы последняя выводилась из индуктора вниз и производился разогрев тигельной части тигель-формы до температуры 1200°C. После полного расплавления шихты формообразующая часть вновь вводилась в индуктор и ее температура доводилась до 1150°C. После пятиминутной выдержки формообразующая часть тигель-формы быстро выводилась из индуктора на расстояние 100 мм, что составляло половину высоты заготовки, и приводилась в контакт с водоохлаждаемым поддоном. В указанной позиции тигель-форма фиксировалась до снижения температуры нижней части до 1000°C. Затем формообразующая часть полностью медленно выводилась из индуктора, после чего электропитание индуктора отключалось и тигель-форма охлаждалась в вакууме до комнатной температуры.

Полученные отливки имели плотную макроструктуру без усадочных дефектов на поверхности (рис. 2.17, *а*). На продольном темплете макроструктура нижней части отливки состояла из мелких равноосных кристаллов, средний размер которых не превышал 2 мм (рис. 2.17, *б*). Верхняя часть заготовки в продольном сечении представляла собой зону столбчатых кристаллов (рис. 2.17, *в*), в поперечном сечении напоминающих октаэдры (рис. 2.17, *г*).

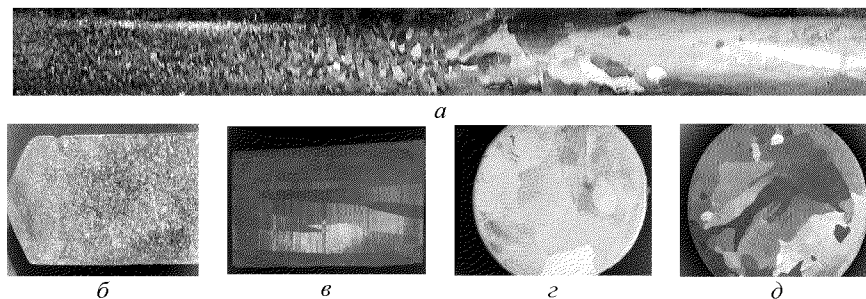


Рисунок 2.17 – Макроструктура опытных литых заготовок меди полученных в модернизированной печи ОКБ-860:

- а* – *г* – литая заготовка диаметром 16 мм: *а* – поверхность заготовки;
- б* – темплет зоны мелкозернистых равноосных кристаллов; *в* – темплет зоны столбчатых кристаллов; *г* – поперечное сечение зоны столбчатых кристаллов;
- д* – поперечный макротемплет литой заготовки диаметром 100 мм

Опытные плавки по третьему варианту проводились в одноместной моноблочной тигель-форме. Наружный диаметр формы был равен 150 мм, диаметр формообразующей части 105 мм, высота тигель-формы 280 мм. Полученные литые заготовки диаметром 100 мм и высотой 140 мм имели плотную крупнозернистую макроструктуру (рис. 2.17, д).

Средний размер макрозерна опытных отливок, определенный методом секущих, приведен в табл. 2.13.

Таблица 2.13 – Основные параметры опытных литых заготовок меди, полученных в результате управляемой кристаллизации

Диаметр отливки, мм	Высота отливки, мм	Средний диаметр макрозерна по зонам, мм		Высота зоны, мм	
		Равноосная	Столбчатая	Равноосная	Столбчатая
16	200	0,5	1,8	85	115
100	140	10,4	–	140	–

Таким образом, разработанная технология позволяет получать из отходов меди высококачественные литые заготовки, макроструктуру которых с помощью управляемой кристаллизации можно варьировать в широких пределах.

Химический анализ показал, что в результате управляемой кристаллизации в условиях вакуумного переплава медных отходов, достигается уровень чистоты до 99,99 % Cu.

2.6 Технология и опытная установка для получения высококачественных непрерывнолитых заготовок из отходов меди и сплавов на ее основе

2.6.1 Переработка отходов меди [199–201]

Одним из прогрессивных технологических процессов получения высококачественных литых заготовок из различных металлов и сплавов является их непрерывная разливка. Процесс характеризуется высокой интенсивностью охлаждения расплава и его направленной кристаллизацией, что позволяет получать плотные заготовки с ориентированной структурой различного поперечного сечения и длины.

На кафедре «Машины и технология литейного производства» Запорожского национального технического университета разработана принципиальная схема и изготовлена опытная установка для получения малоразмерных прецизионных заготовок из отходов меди, предусматривающая их вакуумный переплав и последующую непрерывную разливку.

Установка спроектирована на базе вакуумной индукционной электропечи типа ОКБ-860. Общий вид модернизированного узла установки представлен на рис. 2.18, схема установки – на рис. 2.19.

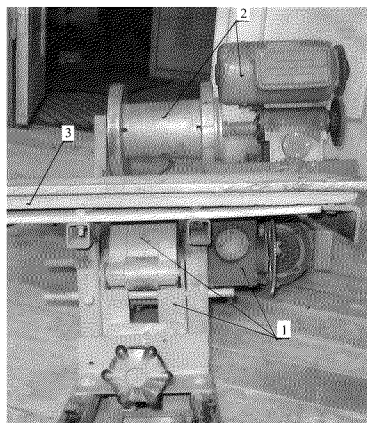


Рисунок 2.18 – Общий вид модернизированного узла опытной установки для получения непрерывнолитых профилей в вакууме:

1 – механизм вытягивания; 2 – механизм наматывания; 3 – основа

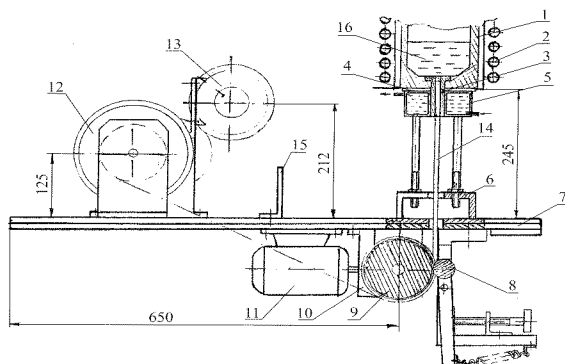


Рисунок 2.19 – Принципиальная схема опытной установки для получения непрерывнолитых профилей в вакууме:

1 – графитовый тигель; 2 – индуктор; 3 – графитовая вставка;
 4 – асбестовая прокладка; 5 – водоохлаждаемый кристаллизатор;
 6 – регулируемая подставка; 7 – станина; 8 – ролик прижимной; 9 – ролик ведущий; 10 – механизм вытягивания; 11 – электродвигатель;
 12 – наматывающий барабан; 13 – механизм наматывания; 14 – заготовка;
 15 – предохранительная заслонка; 16 – расплав меди

Станина 7 опытной установки размещается внутри вакуумной камеры печи ОКБ-860 таким образом, чтобы оси индуктора, тигля и тянущего устройства совпадали.

Тигель для плавки меди, другие узлы и детали, контактирующие с расплавленным металлом, выполнены из графита, что обеспечивает рафинирование расплава от кислорода.

Графитовый тигель 1 и водоохлаждаемый кристаллизатор 5, при помощи регулируемой подставки 6, выставляется таким образом, чтобы тигель полностью находился в зоне действия индуктора 2, а кристаллизатор – вне зоны нагрева. Между тиглем и кристаллизатором предусмотрена теплоизолирующая асбестовая прокладка 4.

В донную часть тигля для формирования непрерывнолитой заготовки круглого поперечного сечения устанавливается графитовая втулка 3. Для формирования заготовки в виде плоской или ступенчатой полосы – графитовая вставка с отверстием соответствующего профиля. Верхняя часть втулки или вставки находится в тигле, а нижняя – в водоохлаждаемом кристаллизаторе соответствующей формы.

Заготовки круглого сечения диаметром до 8 мм после вытягивания из кристаллизатора наматываются на специальный барабан, размещенный внутри вакуумной камеры. Заготовки большего диаметра наматываются на барабан большого диаметра, расположенный вне вакуумной камеры. Герметичность вакуумной системы обеспечивается за счет специального уплотнительного устройства, через которое заготовка выходит за пределы вакуумной камеры.

Длина получаемой непрерывнолитой заготовки определяется вместимостью тигля.

Перед началом плавки в графитовый тигель через формообразующую вставку, установленную внутри водоохлаждаемого кристаллизатора, заводили конец затравки, которая проходила через прижимной 8 и ведущий, 9, ролики тянущего устройства 10 и другим концом была закреплена на барабане 12 механизма намотки 13 (рис. 2.19).

Проверяли работу тянущего и наматывающего устройств.

В графитовый тигель загружали шихту, состоящую из медных отходов. Закрывали камеру печи, производили откачку воздуха до достижения остаточного давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и включали питание индукционной печи.

В процессе плавки, в результате взаимодействия кислорода, содержащегося в расплаве меди, с углеродом образовывались

пузырьки CO_2 , которые, всплывая, вбирали в себя водород и выводили его из металла. Параллельно происходило рафинирование и от других вредных примесей, давление паров которых при температуре плавки выше давления пара меди. Окончание процесса рафинирования меди фиксировали по успокоению зеркала жидкого металла.

После этого для полного окончания процессов рафинирования металл выдерживали в течение 8...10 мин при температуре 1350...1400°C. Затем температуру медного расплава снижали до 1150...1200°C и начинали процесс получения непрерывнолитой заготовки.

Скорость вытягивания заготовки регулировали за счет изменения питающего напряжения электродвигателей.

Экспериментально была установлена оптимальная скорость вытягивания, позволяющая получать качественные заготовки при обеспечении максимальной производительности установки (смотри далее).

Химический анализ показал, что материал опытных непрерывнолитых заготовок, полученных из отходов меди, соответствовал марке М06 согласно ДСТУ ГОСТ 859:2003 (99,97 % меди). Содержание кислорода в опытных медных образцах не превышало 0,001...0,002 %.

Удельное электросопротивление прутков диаметром 7 мм находилось в пределах $1,692 \cdot 10^{-8}$... $1,704 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что полностью соответствует требованиям, предъявляемым к проводниковым материалам из меди для электротехнической и электронной промышленности.

Изучали макро- и микроструктуру опытных непрерывнолитых образцов меди выявленную травлением в растворе хлорного железа, а также электролитическим травлением в 1 % водном растворе медного купороса с добавлением 2% серной кислоты.

Полученные литые заготовки обладали типичной структурой столбчатых кристаллов, которые заполняли все их поперечное сечение (рис. 2.20).

Угол наклона столбчатых кристаллов зависел от скорости вытягивания медной заготовки. Увеличение скорости кристаллизации приводило к уменьшению угла наклона столбчатых кристаллов. Установлено, что при скорости вытягивания более 7 м/час, угол наклона кристаллов становится меньше 10° , при этом на поверхности ленты в местах изменения толщины и в тонких (менее 0,5 мм) ее сечениях образовались трещины и раковины.

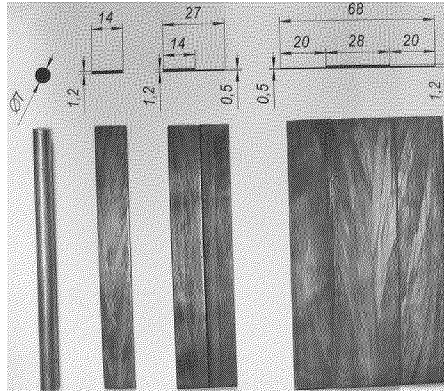


Рисунок 2.20 – Макроструктура образцов непрерывнолитых медных изделий, полученных на сконструированной опытной установке

Качественные заготовки получали при скорости вытягивания 5...6 м/час, угол наклона столбчатых кристаллов составлял при этом 15...30°. При более низких скоростях вытягивания получали качественные изделия, однако при этом существенно снижалась производительность установки.

Исследовали микроструктуру непрерывнолитой заготовки диаметром 7 мм после вакуумного теплового травления (рис. 2.21). Зерна с различной кристаллографической ориентацией при этом окрашивались в различные цвета.

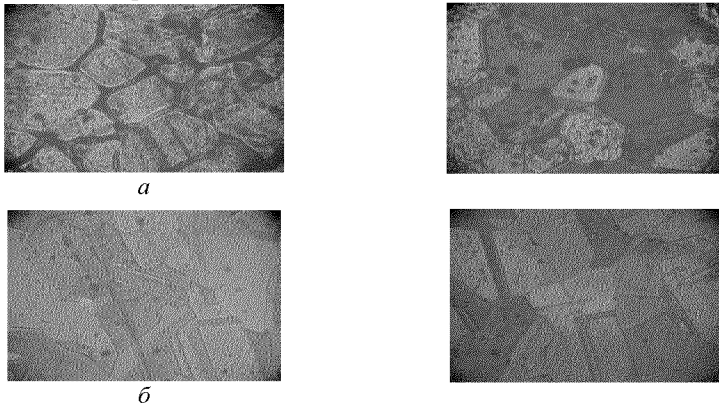


Рисунок 2.21 – Микроструктура опытных образцов после вакуумного теплового травления, $\times 200$:

a – открытый индукционный переплав; *б* – непрерывное литье в вакууме

По сравнению с образцом меди после открытого индукционного переплава, металл после вакуумного переплава отличался более тонкими границами зерен и практически полным отсутствием на них неметаллических включений.

Для оценки уровня механических свойств полученных профилей провели испытания на перегиб. Критерием стойкости меди против «водородной болезни» является количество перегибов, которое выдержит образец до полного разрушения. Достаточным для бескислородной меди является способность образца выдержать 10 перегибов. Опытный образец ленты толщиной 1,2 мм выдержал 17, а ленты толщиной 0,5 мм – 50 перегибов.

На установке ПМТ-3 провели измерения микротвердости и на основании полученных данных определили расчетную прочность опытных непрерывнолитых образцов (табл. 2.14).

Методом гидростатического взвешивания установлено, что опытные образцы обладали высокой плотностью и низкой пористостью (табл. 2.14).

Таблица 2.14 – Физико-механические свойства непрерывнолитых образцов меди

Образец	Микротвердость, МН/м ²	Расчетный предел прочности, МПа	Физическая плотность, кг/м ³	Пористость, %
Прутки Ø7 мм	1442	259	8900	0,37
Полоса 1,2 мм	1123	202	8910	0,26
Полоса 0,5 мм	816	147	8920	0,14

2.6.2 Особенности технологии получения цельнотянутых заготовок из медных сплавов [201, 203, 204]

Провели эксперименты по изготовлению на опытной установке непрерывнолитых заготовок из сплавов на основе меди.

Круглые и ленточные заготовки из латуни были получены без затруднений по аналогии с чистой медью при непрерывном процессе вытягивания.

Поучаемые на разработанной установке непрерывнолитые профили отличаются высокой точностью и чистотой поверхности, и могут без дополнительной механической обработки быть использованы, например, для изготовления вкладышей подшипников скольжения.

В промышленности в качестве антифрикционного материала для таких изделий наиболее часто применяются оловянные бронзы. Представителем этой группы сплавов была выбрана бронза марки Бр05Ц5С5 (ГОСТ 613-79).

Традиционно используются заготовки для подшипников скольжения, получаемые в две стадии передела: получение бронзовых литых заготовок и последующая обработка давлением. В процессе второго этапа происходит неизбежное упрочнение получаемой ленты за счет наклепа, что вызывает необходимость выполнения третьей технологической операции – термической обработки.

Таким образом, перспективными являются одностадийные процессы, позволяющие при промышленном изготовлении данных узлов получить окончательную ленточную заготовку методом непрерывного литья.

Как известно, растворимость свинца в твердой меди не превышает значения 0,09 ат. % (0,29 вес. %) [192], и в сплавах с более высоким содержанием он выделяется в виде включений.

При содержании свинца порядка 5 %, характерном для свинцовистой бронзы имеет место относительно большой (порядка 60 °С) температурный интервал двухфазной зоны. Образующиеся включения свинца вследствие существенного превышения плотности последнего по сравнению с основой, под действием гравитационных сил могут оседать и локализоваться в нижней части отливки. При этом получают развитие процессы перикинетической и ортокинетической коагуляции [205], при которых происходит укрупнение отдельных частиц свинца за счет уменьшения их общего количества. Следствием указанных процессов является неравномерное распределение включений свинца по сечению отливок и нестабильность антифрикционных свойств.

Бронза типа Бр05Ц5С5 одновременно содержит в своем составе олово и свинец. Согласно уравнению (2.8), в процессе непрерывного литья в тонком слое расплава, прилежащем к фронту кристаллизации локальная концентрация этих элементов повышается, поскольку их растворимость в твердой меди существенно ниже, чем в ее расплаве. В результате содержание олова достигает величины, при которой образуется хрупкое интерметаллидное соединение меди и олова [192]. Также образуются и выделяются локальные прослойки чистого свинца.

Одновременное наличие вблизи фронта кристаллизации хрупкой интерметаллидной фазы и прослоек чистого свинца может

приводить к разрыву цельнолитой заготовки в процессе ее формирования и непрерывной вытяжки.

Согласно работам Пфанна [19], повышение концентраций растворенных в основе расплава элементов при перемещении фронта кристаллизации происходит не мгновенно, а в течение нескольких секунд. Таким образом, для получения качественных цельнолитых заготовок из сплавов на основе меди, содержащих элементы склонные к ликвации (равновесный коэффициент которых значительно меньше единицы), необходимо применять циклическое вытягивание. Во время остановок избыточное количество олова, сосредоточенное вблизи фронта кристаллизации, растворяется в основной массе расплава и хрупкая интерметаллидная фаза не образуется.

Для определения оптимального режима циклического вытягивания, позволяющего обеспечить получение высококачественных цельнотянутых заготовок для подшипников скольжения из оловянной бронзы, была поставлена задача: изучить процессы, происходящие во время непрерывного литья вблизи фронта кристаллизации.

Принцип непрерывного литья заключается в последовательном затвердевании жидкого металла в кристаллизаторе с постепенным вытягиванием из него цельной сформированной заготовки необходимого поперечного сечения (рис. 2.22).

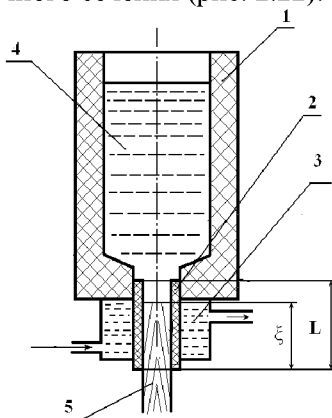


Рисунок 2.22 – Схема непрерывного литья заготовок:

- 1 – графитовый тигель; 2 – формовочная графитовая вставка;
- 3 – медный водоохлаждаемый кристаллизатор; 4 – расплав бронзы;
- 5 – ленточная заготовка

Отрезок заготовки L , ограниченный высотой формообразующей графитовой вставки, можно рассматривать, как отливку в процессе кристаллизации. Тогда долю твердой фазы ξ можно определить по правилу неуравновешенного рычага [206]:

$$\xi = 1 - \left(\frac{T_0 - T}{T_0 - T_L} \right)^{\frac{-1}{1-K_0}}, \quad (2.20)$$

где T_0 – температура расплава;

T_L – температура ликвидусу;

T – температура отливки на выходе из кристаллизатора;

K_0 – равновесный коэффициент распределения легирующего элемента.

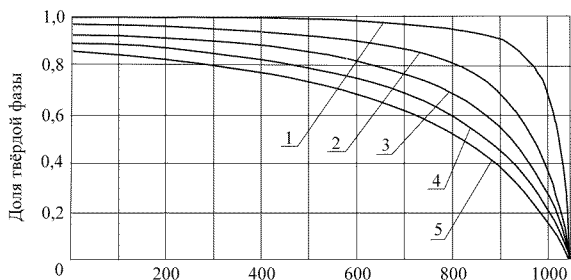
В бронзе Бр05Ц5С5 присутствуют три легирующих элемента: олово, цинк и свинец. Согласно диаграммам состояния [192], цинк, при его содержании в меди в количестве 5 %, не образует хрупких интерметаллидных фаз. Свинец вообще практически не растворяется в твердой меди и образует глобулярные частицы. Олово образует с медью несколько интерметаллидных соединений, среди которых есть и достаточно хрупкие [207]. Поэтому в данной работе, в первую очередь, рассматривали влияние олова на особенности непрерывного литья ленточных заготовок из бронзы.

Проведенными исследованиями было доказано, что температура расплава при получении цельнолитых малоразмерных заготовок из чистой меди должна быть на уровне 1200...1250°C.

При среднем содержании олова 5 % температура ликвидус T_L составляла 1050°C [207].

Температура отливки на выходе из кристаллизатора T может изменяться в весьма широких пределах: от температуры окружающей среды до температуры ликвидус.

Согласно расчетам, выполненным по формуле (2.20), доля твердой фазы в зоне кристаллизации зависит от температуры расплава T_0 и температуры отливки на выходе из кристаллизатора T (рис. 2.23). В случае, когда $T = T_L$, $\xi = 0$ и расплав свободно вытекает из кристаллизатора.



Температура литой заготовки на выходе из кристаллизатора, °С

Рисунок 2.23 – Связь между температурой расплава, литой заготовки на выходе из кристаллизатора и долей твердой фазы:

1 – температура расплава 1100°С; 2 – 1200°С; 3 – 1300°С; 4 – 1400°С; 5 – 1500°С

Экспериментально определили, что температура медной заготовки на выходе из кристаллизатора при ее непрерывном вытягивании с оптимальной скоростью составляет порядка 650°С. Тогда доля твердой фазы внутри графитовой вставки составляет не менее 80 %, что обеспечивает отсутствие протекания при получении качественных цельнолитых заготовок.

Процесс непрерывного литья начинается с расплавления части затравки, которая вводится в формообразующий канал. Верхний край затравки находится в тигле, где образуется расплавленный металл. Под действием расплавленного металла в формообразующей вставке расплавляется часть затравки, длина которой составляет $l-\xi$. После достижения равновесия между долями твердой и жидкой фазы начинается процесс вытягивания ленточной заготовки.

В случае непрерывного литья малоразмерных заготовок в виде лент интегральный фронт кристаллизации приближается к плоскому. При этом вблизи твердой фазы расплав обогащается легирующими элементами – оловом, цинком и свинцом, которые входят в состав бронзы.

При непрерывном литье глубина жидкой ванны намного превышает поперечное пересечение заготовки. Поэтому, для определения локальной концентрации легирующего элемента вблизи фронта кристаллизации, может быть применено уравнение (2.8) [208].

Согласно диаграмме состояния Cu–Sn [192], максимальная растворимость олова при температуре 800°С равняется 13,5 %.

Соответственно, равновесный коэффициент его распределения, K_0 , при этой концентрации составляет 0,27 (см. табл. 2.3).

Для олова, исходя из его предельной растворимости в твердой меди в ат. %, коэффициент диффузии $D_{\text{ж}} = 1,53 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (см. табл. 2.3).

На рис. 2.24 приведено распределение концентрации олова вблизи фронта кристаллизации для различных скоростей кристаллизации, R , рассчитанное согласно уравнению (2.8).

На расстоянии X преобладает диффузионный массообмен. Максимальная концентрация олова на фронте кристаллизации достигает 18,44 %.

При скорости кристаллизации $R=0,1 \text{ см/с}$, соответствующей процессу непрерывного литья медных сплавов, длина зоны диффузионного массообмена X_2 составляет порядка 10^{-2} см .

Согласно работе [208], в структуре бронзы, уже при условии содержания олова в ней более 5...6 %, обнаруживается хрупкая интерметаллидная фаза, в результате чего она плохо поддается ковке и прокатке.

Согласно двухкомпонентной диаграмме состояния Cu–Sn (рис. 2.25), первой в процессе кристаллизации расплава меди с относительно небольшим содержанием олова, наряду с α -твердым раствором, образуется β -фаза – твердый раствор на базе β -электронного соединения Cu_5Sn [209].

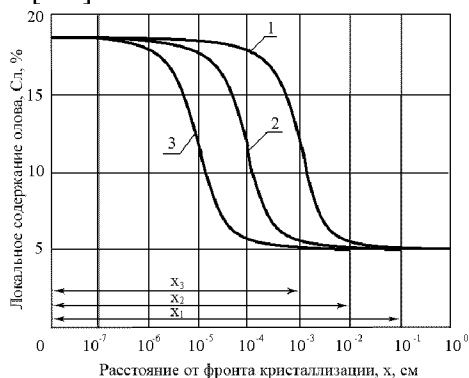


Рисунок 2.24 – Распределение концентрации олова вблизи фронта кристаллизации при различных скоростях кристаллизации, R :

1 – $R = 0,01 \text{ см/с}$; 2 – $R = 0,1 \text{ см/с}$; 3 – $R = 1 \text{ см/с}$; X – зона диффузионного массообмена при соответствующей скорости кристаллизации

Возможность образования хрупкой фазы Cu_5Sn была проверена с помощью классической теории.

При значительных гетерофазных флуктуациях, характерных для метастабильных пересыщенных растворов, которые возникают при охлаждении расплава бронзы, в микрообъемах материнской фазы возникают компактные комплексы с различным содержанием частиц новой фазы, которые отличаются от макроскопических тел значительным отношением поверхности к объему. Для сферического комплекса радиусом r общее изменение свободной энергии имеет экстремальный характер. С увеличением r до некоторого критического значения r^* свободная энергия возрастает до максимума, а дальше, при $r > r^*$, монотонно уменьшается [197].

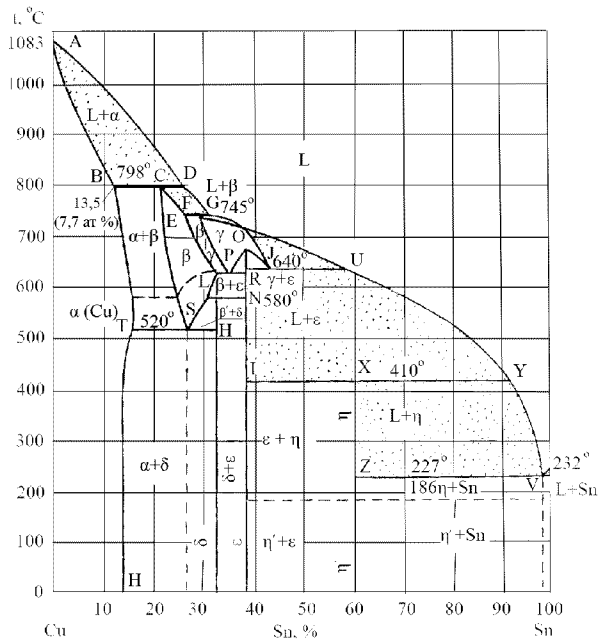


Рисунок 2.25 – Диаграмма состояния Cu–Sn [209–233]

Поскольку процессы формирования в расплаве интерметаллидной фазы весьма близки к процессам формирования неметаллических включений, за основу при расчетах были приняты работы В. А. Мчедишвили [198]. Критический радиус новой фазы r^* можно определить по формуле:

$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V}{R \cdot T \cdot \ln \alpha}, \quad (2.21)$$

где σ – межфазное натяжение;

V – молекулярный объем Cu_5Sn ;

R – универсальная газовая постоянная, $R=8,3143 \cdot 10^7$ Дж/(моль·К);

T – температура, К;

α – перенасыщение.

Молекулярный объем соединения Cu_5Sn равен:

$$V_{\text{Cu}_5\text{Sn}} = \frac{M_{\text{Cu}_5\text{Sn}}}{\rho_{\text{Cu}_5\text{Sn}}}, \quad (2.22)$$

где $M_{\text{Cu}_5\text{Sn}}$ – молекулярная масса соединения;

$\rho_{\text{Cu}_5\text{Sn}}$ – молекулярная плотность.

$M_{\text{Cu}} = 63,546$; $M_{\text{Sn}} = 118,70$.

Тогда:

$$M_{\text{Cu}_5\text{Sn}} = 5 \cdot M_{\text{Cu}} + M_{\text{Sn}}. \quad (2.23)$$

Молекулярную плотность соединения Cu_5Sn , с достаточной степенью приближения, можно определить исходя из количественного соотношения входящих в его состав элементов по следующей формуле:

$$\rho_{\text{Cu}_5\text{Sn}} = \frac{5 \cdot M_{\text{Cu}} \cdot \rho_{\text{Cu}}}{5 \cdot M_{\text{Cu}} + M_{\text{Sn}}} + \frac{M_{\text{Sn}} \cdot \rho_{\text{Sn}}}{5 \cdot M_{\text{Cu}} + M_{\text{Sn}}}. \quad (2.24)$$

$\rho_{\text{Cu}}=8,95$ г/см³; $\rho_{\text{Sn}}=7,30$ г/см³.

Подставив все значения в формулу (2.24), имеем:

$$\rho_{\text{Cu}_5\text{Sn}} = \frac{5 \cdot 63,546 \cdot 8,95}{5 \cdot 63,546 + 118,70} + \frac{118,7 \cdot 7,30}{5 \cdot 63,546 + 118,70} = 8,501 \text{ г/см}^3.$$

Тогда,

$$V_{\text{Cu}_5\text{Sn}} = \frac{5 \cdot 63,546 + 118,7}{8,501} = 51,33 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Среднее содержание олова в бронзе Бр05Ц5С5 составляет 5 %. Поскольку включения Cu_5Sn (β -фазы) образуется при условии содержания олова 6 %, то перенасыщение составляет: $\alpha=1,2$.

Согласно диаграмме состояния Cu–Sn, температуру образования Cu₅Sn принимаем, как среднюю между ликвидусом и солидусом, равной 1223 К.

Обозначим в формуле (2.21):

$$\frac{2 \cdot V}{R \cdot T \cdot \ln \alpha} = A. \quad (2.25)$$

Тогда для условий формирования включения Cu₅Sn (β-фазы) в бронзе Бр05Ц5С5 в процессе непрерывного литья:

$$A = \frac{2 \cdot 51,33}{8,3143 \cdot 10^7 \cdot 1223 \cdot \ln 1,2} = 5,5 \cdot 10^{-9}.$$

Подставив полученное значение параметра A в формулу (2.21), имеем:

$$r_{\text{Cu}_5\text{Sn}}^* = A \cdot \sigma = 5,5 \cdot 10^{-9} \cdot \sigma. \quad (2.26)$$

Если считать процесс зарождения β-фазы гомогенным, скорость ее образования, J , можно определить согласно следующему уравнению [198]:

$$J = K_V \cdot e^{\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}}, \quad (2.27)$$

где K_V – частотный фактор;

k – постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$;

T – температура, К;

ΔG^* – изменение свободной энергии системы при образовании критического зародыша.

$$K_V = n^* \cdot \left(\frac{\sigma}{k \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2 \cdot V}{9 \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{n \cdot k \cdot T}{h} \right), \quad (2.28)$$

где n^* – число атомов на поверхности зародыша критического размера;

V – объем атома исходной фазы;

n – количество атомов на единицу объема исходной фазы,
 $n = 6,02 \cdot 10^{23}$;

h – постоянная Планка, $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$.

Рассмотрим множители выражения (2.28) по отдельности.

Число атомов на поверхности зародыша критического размера можно определить как отношение площади поверхности зародыша к площади проекции атома исходной фазы:

$$n^* = \frac{4 \cdot \pi \cdot (r_{\text{Cu}_5\text{Sn}}^*)^2}{\pi \cdot r_1^2}, \quad (2.29)$$

где r_1 – радиус проекции атома исходной фазы на поверхность зародыша.

Интерметаллидная β -фаза формируется в пересыщенном оловом расплаве меди. Потому, с достаточной степенью приближения, в расчетах радиус атома исходной фазы был принят как среднее значение между значениями радиусов атомов меди и олова, пропорциональное их содержанию в соединении Cu_5Sn . Радиус атома меди по данным большинства источников [9, 111, 210] составляет $r_{\text{Cu}} = 1,28 \cdot 10^{-8}$ см, радиус атома олова – $r_{\text{Sn}} = 1,58 \cdot 10^{-8}$ см. Тогда радиус атома исходной фазы:

$$r_{\text{Cu}_5\text{Sn}} = \frac{5 \cdot r_{\text{Cu}} + r_{\text{Sn}}}{6} = 1,33 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

В формуле (2.29) речь идет о площади проекции атома исходной фазы на поверхность зародыша, которая имеет сферическую форму, поэтому она, естественно, будет численно больше площади плоского поперечного сечения атома исходной фазы с радиусом $r_{\text{Cu}_5\text{Sn}}$. Поскольку действительная кривизна поверхности зародыша новой фазы неизвестна, и, кроме того, между проекциями отдельных атомов неизбежно остаются пробелы на сферической поверхности, площадь которых также надо учитывать, в расчетах принимали $r_1 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ см.

Подставив значения, имеем:

$$n^* = \frac{4 \cdot \pi \cdot (5,5 \cdot 10^{-9} \cdot \sigma)^2}{\pi \cdot (1,5 \cdot 10^{-8})^2} = 0,5378 \cdot \sigma^2.$$

Следующий множитель:

$$\left(\frac{\sigma}{k \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sigma^{\frac{1}{2}}}{(1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1223)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\sigma^{\frac{1}{2}}}{4,1 \cdot 10^{-7}}.$$

Объем атома исходной фазы равен:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{Cu}_5\text{Sn}}^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (1,33 \cdot 10^{-8})^3 = 0,985 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Тогда следующий множитель:

$$\left(\frac{2 \cdot V}{9 \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{2 \cdot 0,985 \cdot 10^{-23}}{9 \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 8,9 \cdot 10^{-9}.$$

Далее:

$$\left(\frac{n \cdot k \cdot T}{h} \right) = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1223}{6,62 \cdot 10^{-27}} = 1,534 \cdot 10^{37}.$$

Тогда, подставив все значения в выражение (2.28), имеем:

$$K_V = 0,5377 \cdot \sigma^2 \cdot \frac{1}{4,1 \cdot 10^{-7}} \cdot 8,9 \cdot 10^{-9} \cdot 1,534 \cdot 10^{37} = 1,7905 \cdot 10^{35} \cdot \sigma^{2,5}.$$

Изменение свободной энергии системы при образовании критического зародыша может быть определено по уравнению (2.15). Подставив в данное уравнение значение r^* из выражения (2.26), имеем:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot A^2 \cdot \sigma^2 \cdot \sigma = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (5,5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \sigma^3. \quad (2.30)$$

В уравнениях (3.21) и (3.27) неизвестными являются J , σ , и r^* . Для определения значения параметров σ и r^* в уравнении (2.27) принимаем скорость образования новой фазы $J=1 \text{ см}^3/\text{с}$, что оправданно небольшой чувствительностью пресыщения α к изменению интенсивности J [198]. В этом случае получаем зависимость:

$$1 = 1,7905 \cdot 10^{35} \cdot \sigma^{2,5} \cdot e^{-\frac{4 \cdot \pi \cdot (5,5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \sigma^3}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1223}}.$$

Преобразуем полученное уравнение.

$$1 = 1,7905 \cdot 10^{35} \cdot \sigma^{2,5} \cdot e^{-0,000751 \cdot \sigma^3};$$

$$\ln 1 = \ln 1,7905 \cdot 10^{35} + 2,5 \cdot \ln \sigma - 0,000751 \cdot \sigma^3;$$

$$81,173 + 2,5 \cdot \ln \sigma - 0,000751 \cdot \sigma^3 = 0.$$

Данное уравнение решалось численным методом. Полученное значение межфазного натяжения между расплавом бронзы и растущей β -фазой (Cu_5Sn) составляет $\sigma = 47,27 \text{ МДж/м}^2$, и критический радиус $r^* = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$.

Полученные значения межфазного натяжения и критического радиуса зародыша вполне соответствуют классической теории зарождения частиц интерметаллидной фазы. Таким образом, термокинетическими расчетами доказана принципиальная возможность образования β -фазы при кристаллизации бронзы в процессе непрерывного литья. Это может привести к возникновению дефектов и, даже, обрыву литой заготовки.

Рост концентрации олова на фронте кристаллизации происходит не мгновенно, для этого нужно некоторое время. В формообразующей графитовой вставке массоперенос осуществляется, преимущественно, за счет диффузии. Время, за которое атомы легирующего элемента перемещаются на расстояние X , можно определить по формуле:

$$\tau = \frac{X^2}{2 \cdot D_{\text{ж}}}, \quad (2.31)$$

где X – расстояние от фронта кристаллизации;

$D_{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии легирующего элемента в жидкой основе.

Для диффузии олова в жидкой меди $D_{\text{ж}} = 1,53 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (см. табл. 2.3).

Длина зоны диффузионного массообмена X зависит от скорости кристаллизации R (см. рис. 2.24). В табл. 2.15 приведено время формирования повышенной концентрации олова на фронте кристаллизации при скорости кристаллизации $0,1 \text{ см/с}$.

Время формирования повышенной концентрации олова на фронте кристаллизации равняется максимальному допустимому времени непрерывного вытягивания заготовки, после чего нужно остановить вытягивание на некоторое время для снижения концентрации олова до средней в бронзе (5 %), чтобы предотвратить образование на фронте кристаллизации значительного количества хрупкой фазы и разрушения литой заготовки.

После остановки вытягивания начинается процесс выравнивания концентрации олова, когда в каждой точке жидкой фазы она стремится к постоянному значению (5 %), при котором расплав становится

гомогенным. В любом неоднородном материале концентрация изменяется на расстоянии l от максимального локального значения на фронте кристаллизации $C_{л}$ до C_0 . Переход от концентрации $C_{л}$ до концентрации C_0 можно определить по формуле [197]:

$$C_{л} - C_0 = e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2.32)$$

где τ – константа, которую называют временем релаксации:

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D_{ж}}. \quad (2.33)$$

Если $C_{л} - C_0$ обозначить, как ΔC , то время гомогенизации расплава можно определить по следующей формуле:

$$t = \left| \frac{\ln \Delta C \cdot l^2}{\pi^2 \cdot D_{ж}} \right|. \quad (2.34)$$

Таблица 2.15 – Время формирования повышенной концентрации олова на фронте кристаллизации и ее выравнивания

Длина зоны диффузионного массообмена X , см	Время формирования повышенной концентрации олова, с	Время гомогенизации концентрации олова в зоне диффузионного массообмена, с
$1 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,02
$2 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,06
$3 \cdot 10^{-3}$	0,28	0,19
$4 \cdot 10^{-3}$	0,50	0,26
$5 \cdot 10^{-3}$	0,77	0,40
$6 \cdot 10^{-3}$	1,11	0,57
$7 \cdot 10^{-3}$	1,52	0,78
$8 \cdot 10^{-3}$	1,98	1,02
$9 \cdot 10^{-3}$	2,51	1,29
$1 \cdot 10^{-2}$	3,10	1,59
$2 \cdot 10^{-2}$	12,38	6,38
$3 \cdot 10^{-2}$	27,86	14,36
$4 \cdot 10^{-2}$	49,54	25,53
$5 \cdot 10^{-2}$	77,40	39,90
$6 \cdot 10^{-2}$	111,46	57,45
$7 \cdot 10^{-2}$	151,70	78,20
$8 \cdot 10^{-2}$	198,14	102,14
$9 \cdot 10^{-2}$	250,77	129,27
$1 \cdot 10^{-1}$	309,60	159,59

Рассчитанное по формуле (2.34) время гомогенизации в зоне диффузионного массообмена приведено в табл. 2.15.

Из табл. 2.15 можно выбрать оптимальный диапазон допустимой продолжительности вытягивания и необходимой остановки литой заготовки в процессе непрерывного литья.

Выполненные теоретические исследования были использованы при отработке технологического процесса получения качественной цельнотянутой бронзовой заготовки на разработанной для этого установке, упрощенная схема которой приведена на рис. 2.26.

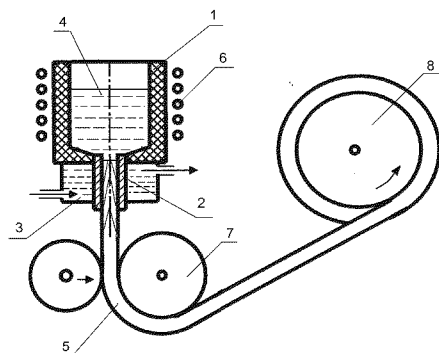


Рисунок 2.26 – Схема установки для получения непрерывнолитой бронзовой заготовки для подшипников скольжения:

- 1 – графитовый тигель; 2 – формообразующая графитовая вставка;
- 3 – охлаждающая жидкость; 4 – расплав бронзы; 5 – непрерывнолитая заготовка;
- 6 – индуктор; 7 – вытягивающие ролики; 8 – наматывающий барабан

Установка состоит из графитового тигля 1, расположенного внутри индуктора индукционной печи 6, в которой происходит расплавление металла 4. В графитовой формообразующей вставке 2 с помощью водоохлаждаемого кристаллизатора 3 формируется непрерывнолитая заготовка 5, которая вытягивается устройством 7 и наматывается на барабан 8. Устройство для вытягивания имеет привод с двигателем постоянного тока, что позволяет в широких пределах варьировать скорость вытягивания. В состав установки входит электромеханический коммутатор, что позволяет осуществлять вытягивание заготовки как непрерывно, так и с периодическими остановками. Температуру жидкой бронзы в тигле измеряли с помощью радиационного пирометра ТЕРА-50, в качестве вторичного прибора использовали цифровой милливольтметр.

На выходе из кристаллизатора температуру заготовки измеряли с помощью хромель-алюмелевой контактной термпары.

Были проведены опытные плавки бронзы Бр05Ц5С5 по двум вариантам: с непрерывным вытягиванием и с периодическими остановками.

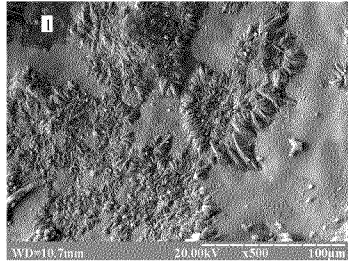
При непрерывном режиме вытягивания, на первом этапе наблюдалось формирование качественной заготовки. Однако через 20 секунд после начала процесса непрерывного литья на одной из сторон ленты стали образовываться явные дефекты в виде рванин, которые быстро распространялись (рис. 2.27). Еще через 30 секунд лента оборвалась.



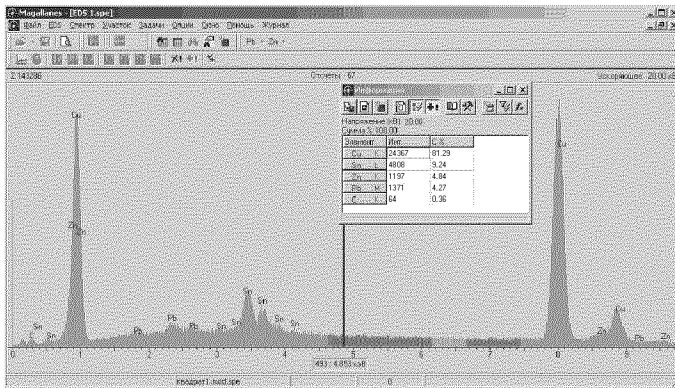
Рисунок 2.27 – Ленточная бронзовая заготовка, полученная при непрерывном режиме вытягивания

Таким образом, исходя из данных, приведенных в табл. 2.15, для получения качественной заготовки, которую можно было бы использовать для изготовления подшипников скольжения без применения дополнительной механической обработки, необходимо обеспечить длину зоны диффузионного массообмена менее чем $2 \cdot 10^{-2}$ см, то есть длительность непрерывного вытягивания не должна превышать 2...3 секунд, после чего должна следовать остановка не менее чем на 1...2 секунды для диффузионного выравнивания состава жидкой фазы вблизи фронта кристаллизации.

В результате исследований поверхности дефектных зон с помощью растрового электронного микроскопа были обнаружены малорельефные темные зоны, которые можно рассматривать, как центры хрупкого разрушения (рис. 2.28, а).



a



б

Рисунок 2.28 – Микроструктура поверхности разрушения бронзовой заготовки (*a*) и распределение элементов марочного состава бронзы БрО5Ц5С5 в участке хрупкого разрушения – точка 1 (*б*)

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, в этой зоне содержание свинца и цинка находилось в пределах марочного состава, а содержание олова превышало норму почти вдвое (рис. 2.28, *б*). Полученные данные подтверждают наличие на поверхности разрушения хрупкой интерметаллидной фазы.

По второму варианту заготовка вытягивалась на протяжении двух секунд с последующей остановкой на протяжении одной секунды. В результате была полученная качественная цельнолитая заготовка из бронзы БрО5Ц5С5 сечением 1,5 × 30 мм для изготовления вкладышей подшипников скольжения.

Таким образом, для промышленного изготовления непрерывнолитых заготовок из оловянных бронз установка должна

быть дополнительно оборудована специальным коммутационным устройством, позволяющим через определенные заданные интервалы времени выключать привод вытягивающего устройства для гомогенизации жидкой фазы вблизи фронта кристаллизации.

Повысить технологичность оловянных бронз можно также за счет снижения содержания в них свинца, который, как отмечалось ранее, практически не растворяется в меди и выделяется в виде обособленных участков глобулярной формы, но при этом возможно ухудшение антифрикционных свойств бронзы типа БрО5Ц5С5.

2.6.3 Ускоренный метод испытания антифрикционных материалов на износ [211]

Антифрикционные материалы широко применяются в современных машинах, механизмах и приборах для изготовления подшипников скольжения и в значительной степени определяют их долговечность. Основным критерием оценки качественных показателей указанных материалов является сопротивление износу.

Испытания на износ можно проводить как в условиях эксплуатации конкретных технических устройств, так и в лабораторных условиях.

Наиболее надежной проверкой эффективности выбора антифрикционного материала или способа его обработки применительно к определенной детали машины являются натурные испытания в условиях эксплуатации. Такой способ связан с большими практическими трудностями, в частности, длительностью испытаний, необходимостью периодической разборки машины для определения износа детали, сложностью точного определения величины износа.

Результатом натуральных испытаний на износ является изменение эксплуатационных свойств машины, а также изменение размеров или массы детали. Для определения износа деталей машин применяется ряд методов [212].

Метод искусственных баз состоит в том, что на поверхности трения детали алмазным резцом вырезается углубление определенной геометрической формы, обычно в виде сегмента радиусом r и длиной l . Перед началом испытаний определяют расстояние h от трущейся поверхности детали до дна углубления по формуле:

$$h = \frac{l^2}{8 \cdot r} \quad (2.35)$$

По мере износа это расстояние будет уменьшаться и его изменение будет равно линейному износу поверхности трения детали.

Метод определения железа в масле состоит в том, что в некоторых случаях износ определяется по количеству железа, попадающего в смазочное масло в виде продуктов износа. Количество железа определяется химическим анализом золы после сжигания пробы масла. Единственным преимуществом этого метода является возможность оценки износа без периодической разборки машин. Недостатком метода является его пригодность только для ферромагнитных антифрикционных сплавов, а также определение суммарного износа всех поверхностей трения в данной машине.

Радиоактивный метод основан на том, что в материал конкретной детали при выплавке или облучении в ядерном реакторе вводится радиоактивный изотоп. Продукты износа детали, попадающие в масло, также будут радиоактивными. По интенсивности ионизирующего излучения в пробах масла можно определить скорость изнашивания детали. Чувствительность этого метода очень высока, наблюдение за ходом изнашивания можно вести непрерывно. Основной недостаток этого метода заключается в необходимости защиты персонала от ионизирующего излучения на всех этапах эксперимента от выплавки металла, механической обработки деталей и до непосредственного определения интенсивности износа.

В лабораторных условиях для проведения испытаний антифрикционных материалов на износ необходимо специальное оборудование. Лабораторные машины для испытания на износ подразделяются на следующие основные группы [212]:

- машины, воспроизводящие определенный заданный вид износа;
- машины, воспроизводящие определенное заданное сочетание условий трения;
- машины универсального назначения типов МИ, УМТ-1;
- машины типа СМЦ-2, предназначенные для испытаний в частных условиях трения.

Следует отметить, что все указанные машины представляют собой сложные дорогостоящие установки, которыми оснащаются лаборатории в специализированных научно-исследовательских институтах. В то же время антифрикционные материалы часто разрабатываются в научно-исследовательских или учебных институтах другого профиля, непосредственно связанных с

металлургией, литейным производством и металловедением. В этом случае возникает необходимость в недорогих, простых по конструкции устройствах, с помощью которых можно было бы предварительно оперативно оценить сопротивление износу разработанных антифрикционных материалов и выбрать наиболее перспективные для дальнейших исследований.

В Запорожском национальном техническом университете разработано и изготовлено устройство для определения износа антифрикционных материалов в условиях трения скольжения по схеме «диск-палец».

Общий вид устройства показан на рис. 2.29, *а*. Устройство изготовлено на базе настольного сверлильного станка SPD-13. Электродвигатель 1 мощностью 0,35 кВт через клиноременную передачу вращает шпиндель, на конце которого находится трехкулачковый самоцентрирующий сверлильный патрон. В патроне закреплен вал 2 с плоским шлифованным диском 3, изготовленным из твердого сплава ВК-100. Нижний конец вала опирается на радиально-упорный шарикоподшипник 4, установленный в отверстии рабочего стола станка. На рабочем столе закреплена стойка 5 с кронштейном 6 с нагружающим приспособлением.

Нагружающее приспособление (рис. 2.29, *б*) состоит из направляющей втулки 1, в которой перемещается шток 2. На верхнем конце штока закреплен держатель груза 3 с грузом, 4. Масса груза через шток 2 передается непосредственно на держатель образца 5. Образец 6 (в данном случае в виде плоской пластинки размером $8 \times 10 \times 1,5$ мм), закреплен пайкой на шестигранной головке. Последняя входит в шестигранное отверстие держателя образца. Наличие зазора порядка 0,2...0,3 мм между ними обеспечивает самоустановку образца относительно плоскости диска.

С помощью ступенчатых шкивов и клиноременной передачи станка частота вращения твердосплавного диска может изменяться в пределах от 520 до 2620 мин⁻¹.

Степень износа образца определяли методом отпечатков [213]. На поверхность образца алмазной пирамидой на приборах ТП или ПМТ-3 наносили отпечатки. До начала испытаний диагонали отпечатков измеряли на металлографическом микроскопе при увеличении $\times 430$ с помощью окулярного микрометра. Затем образец устанавливали в держатель и на определенное время включали

электродвигатель. Время испытаний фиксировали с помощью таймера. После остановки электродвигателя образец извлекали из держателя и вновь измеряли диагонали отпечатков алмазной пирамиды. Указанный цикл операций повторяли необходимое количество раз в зависимости от заданной программы испытаний.

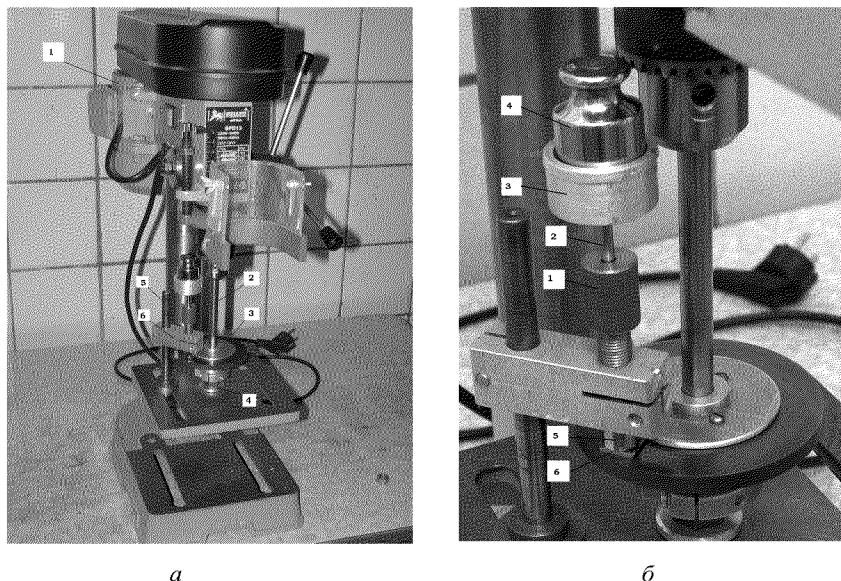


Рисунок 2.29 – Устройство для определения износа антифрикционных материалов:

a – общий вид; *б* – нагружающее приспособление

Зная отношение изменения диагонали отпечатка к изменению его глубины $\frac{\Delta d}{\Delta h} = n$, можно определить величину линейного износа

$$\Delta h = \frac{\Delta d}{n} \text{ за определенный период работы.}$$

Для пластических материалов величина n равна 7 и соответствует этому отношению у пирамиды с углом между противоположными гранями при вершине 136° . Для материалов с более высоким пределом упругости величина n повышается вследствие «упругого восстановления»

отпечатка. Для материалов с относительно высоким пределом упругости, например, стали ШХ15 эта величина равна 9 [213].

Метод опробовали при определении степени износа распространенного антифрикционного материала, применяемого для изготовления подшипников скольжения – деформированной бронзы БрО5Ц5С5. Поверхность закрепленных на шестигранных установочных головках образцов бронзы была отполирована, затем на микротвердомере ПМТ-3 под нагрузкой 200 г равномерно по всей поверхности наносили 20 отпечатков алмазной пирамидой. С помощью металлографического микроскопа измеряли и фотографировали диагонали отпечатков в исходном состоянии, а также после 5, 10, 110, 1910, 2510, 3110, 3710 секунд испытаний. Испытания проводили со смазкой поверхностей трения.

Микрофотографии отпечатков алмазной пирамиды, полученных на поверхности опытного образца бронзы, приведены на рис. 2.30.

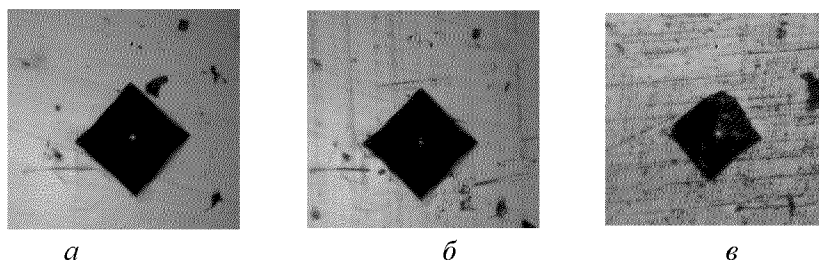


Рисунок 2.30 – Отпечатки алмазной пирамиды на поверхности образца бронзы $\times 100$:

а – исходное состояние; *б* – после 10 секунд испытаний;
в – после 3110 секунд испытаний

Известно, что по краям отпечатка пирамиды наблюдается вспучивание поверхности. На рис. 2.30, *б* зафиксирована приработка образца и диска, в процессе которой происходит удаление вспучивания.

На рис. 2.31 графически представлена зависимость полученной величины износа опытного образца бронзы от времени испытаний.

Анализом полученных результатов были выявлены три периода в процессе износа исследуемого материала: приработки 1, установившегося износа 2 и усиленного износа 3.

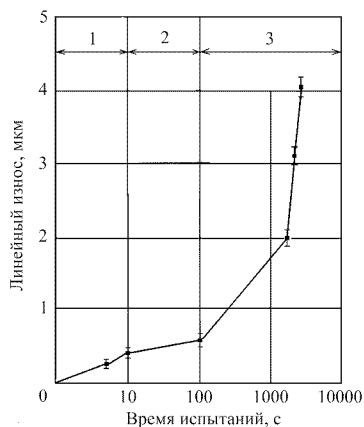


Рисунок 2.31 – Зависимость величины износа образца бронзы от времени испытаний

Результаты исследований показывают, что разработанные и опробованные установка и метод испытаний позволяют оперативно при минимальных затратах оценить износостойкость материала.

Предложенные установка и метод могут быть использованы для экспресс-анализа как при изучении свойств традиционно применяемых материалов после различных режимов их обработки, так и при разработке новых антифрикционных материалов, что позволит существенно удешевить и ускорить этот процесс.

2.6.4 Исследование износостойкости опытных образцов медных сплавов [214]

Была поставлена цель: сравнить антифрикционные свойства традиционно применяемой деформированной оловянной бронзы типа Бр05Ц5С5 и цельнолитой заготовки с направленно ориентированной структурой, полученной на созданной опытной установке согласно разработанной оптимальной технологии вытягивания, а также, изучить изменение антифрикционных свойств свинцовой бронзы при уменьшении содержания в ней свинца, снижающего литейную технологичность сплава.

Согласно разработанной методике ускоренного испытания антифрикционных материалов на износ провели сравнительные исследования износостойкости поверхности образцов бронзы Бр05Ц5С5 в деформированном виде и опытной непрерывнолитой заготовки, с ориентацией структуры вдоль направления износа. Испытания проводили

с применением смазки индустриальным маслом в условиях плоского трения при частоте вращения диска 500 мин^{-1} под нагрузкой 1 Н.

Изготовили плоские образцы толщиной 1,5 мм. Отпечатки наносили под нагрузкой 2 Н. Линейный износ определяли после 5, 10, 110, 1910, 2510, 3110 и 3710 секунд вращения диска.

Анализ графически представленных результатов исследования (рис. 2.32) показал, что на литом образце, как более мягком, гораздо быстрее происходил износ в течение начального этапа притирки контактирующих поверхностей. Затем в полной мере проявлялись антифрикционные свойства материала, и износ поверхности резко снижался.

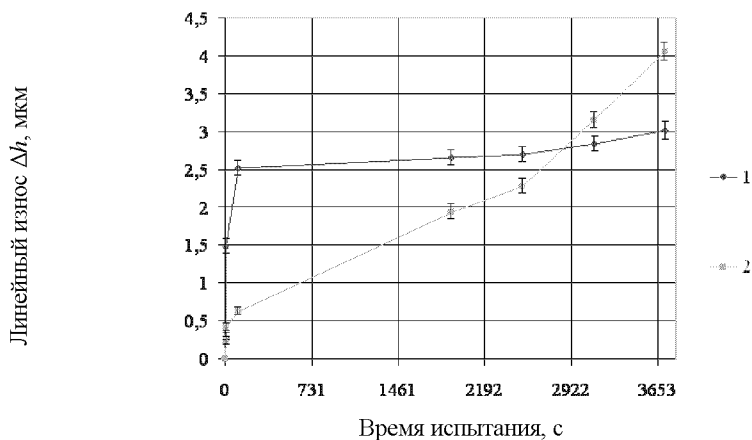


Рисунок 2.32 – Сравнительный анализ износостойкости деформированной и непрерывнолитой бронзы БрО5Ц5С5:

1 – непрерывнолитой образец, ориентированный структурой вдоль направления износа; 2 – деформированный образец

На более твердом образце деформированной бронзы этап притирки с быстрым износом четко не проявлялся, однако затем истирание поверхности шло более интенсивно и после примерно 3000 секунд испытания еще более усиливалось в процессе чего, как показали исследования под микроскопом, на поверхности наблюдались вырывы частиц материала.

Для изучения влияния содержания свинца на износ бронзы типа БрО5Ц5С5 были изготовлены пробы с различным его содержанием. Опытный металл выплавляли в открытой индукционной печи в

графитовой тигель-форме. В качестве шихты использовали медь марки М1, химически чистые цинк, олово и свинец. После расплавления шихты тигель-форму извлекали из печи и нижнюю ее часть охлаждали в воде для создания эффекта направленной кристаллизации. Таким образом, были получены отливки с плотной структурой, без усадочных дефектов с содержанием свинца на уровне следов, а также 3,0 и 5,5 %. Содержание остальных элементов соответствовало требованиям ГОСТ 613-79.

Из полученного металла для проведения испытаний на износ были изготовлены плоские образцы толщиной 3 мм.

Отпечатки на образцы наносили под нагрузкой 10 Н, что позволило увеличить длительность эксперимента. Испытания проводили с применением смазки (индустриального масла) под нагрузкой 1 Н при частоте вращения диска 500 мин^{-1} .

Полученные результаты явно показали (табл. 2.16), что при снижении содержания свинца антифрикционные свойства бронзы резко снижались.

Таблица 2.16 – Влияние содержания свинца на износостойкость бронзы БрО5Ц5С5

Время испытания, с	Износ Δh , мкм, при содержании свинца, %		
	следы	3,0	5,5
5	0,890	0,395	0,087
10	1,064	0,427	0,136
110	1,247	0,459	0,173
1910	1,460	0,491	0,216
3710	1,570	0,551	0,227
5510	1,990	0,665	0,253

Таким образом, непрерывнолитые заготовки для подшипников скольжения из бронзы типа БрО5Ц5С5, характеризующиеся структурой, ориентированной вдоль направления износа, не уступают, и даже превосходят по износостойкости образцы из традиционно применяемой деформированной бронзы.

Следует также отметить, что деформированная бронза отличается повышенной твердостью и поэтому изготовленные из нее вкладыши подшипников скольжения подвергаются дополнительной термической обработке – отжигу. Непрерывнолитая бронзовая заготовка характеризуется пониженным уровнем твердости и не требует дополнительной термической обработки.

Снижение содержания свинца для повышения литейной технологичности сплава является неприемлемым, поскольку приводит к ухудшению эксплуатационных свойств материала.

Заготовки из бронзы типа Бр05Ц5С5, полученные с применением прерывистого вытягивания, отличаются высоким качеством поверхности и могут без дополнительной механической обработки быть использованы при изготовлении подшипников скольжения.

Промышленное применение разработанной экологически безопасной технологии переработки отходов меди и сплавов на ее основе является реальной альтернативной использованию дорогостоящей первичной меди для ответственных изделий в различных отраслях современного машиностроения.

2.6.5 Металлографический метод определения содержания свинца в свинцовистых бронзах [215]

Свинцовистые бронзы широко применяются в машиностроении в качестве антифрикционных материалов. Качественные показатели этих сплавов в первую очередь определяются соответствием содержания регламентируемых элементов, в частности, свинца, заданному химическому составу. Содержание свинца в бронзах может быть определено методами химического и спектрального анализов. Химический анализ занимает относительно длительное время (не менее 5...6 часов) и требует для своего проведения некоторых дефицитных химических реактивов [216]. Спектральный анализ является экспрессным методом, но он основан на применении дорогостоящих специализированных приборов и соответствующего квалифицированного их обслуживания. Последнее обстоятельство делает этот метод неприменимым для малых предприятий, которые в настоящее время в основном занимаются производством сплавов на медной основе из вторичного сырья.

Известно, что растворимость свинца в твердой меди не превышает 0,09 % [217]. В сплавах на медной основе свинец обособляется в виде специфических включений темного цвета и может быть легко идентифицирован металлографическим методом [192]. Содержание включений свинца должно быть пропорционально содержанию последнего в сплавах на основе меди. На основании указанных предпосылок был разработан металлографический метод определения содержания свинца в бронзах.

Для определения содержания включений свинца на образцах бронзы необходимо приготовить качественные металлографические шлифы. Проведенные исследования показали, что при общепринятой методике финишной полировки с помощью водной суспензии окиси хрома на поверхности шлифа наблюдаются включения внедренного абразива, которые создают определенные затруднения при количественных методах подсчета включений свинца. Поэтому в данной работе порошок окиси хрома наносился на металлическую поверхность полировального диска, который затем обтягивался сукном. В процессе полировки вода, проникая под сукно, образовывала с окисью хрома суспензию, которая затем равномерно распределялась по поверхности полированного диска, что препятствовало локальному внедрению абразивных частиц и обеспечивало высокое качество финишной полировки шлифов.

В качестве представительной была выбрана оловянная бронза марки Бр05Ц5С5 (ГОСТ 613-79). На основе этого сплава были приготовлены образцы с различным содержанием свинца.

Опытный металл выплавляли в индукционной электропечи в графитовом тигле, имеющем пять вертикальных каналов диаметром 20 мм и глубиной 150 мм (по числу вариантов). В качестве компонентов шихты использовалась медь марки М1, химически чистые цинк и олово. Расчетное содержание свинца варьировалось от 0 до 5,5 %. После расплавления шихты графитовый тигель извлекался из печи, и нижняя часть его охлаждалась в воде для создания эффекта направленной кристаллизации и предотвращения дефектов усадочного происхождения. Полученные цилиндрические образцы имели плотную макроструктуру. Содержание свинца в металле опытных плавок приведено в табл. 2.17.

Таблица 2.17 – Данные по подсчету включений свинца методом «Л»

№ варианта	Содержание свинца (химический анализ)	Индекс загрязненности включениями свинца
2	2,25	0,01728
3	3,00	0,02268
4	4,00	0,03096
5	5,50	0,04240

Из образцов были изготовлены металлографические шлифы, которые затем изучались с помощью металлографических микроскопов двух типов: исследовательских (МИМ-8, Neophot) и упрощенного (МЕТАМ-2Р).

Качественный анализ подтвердил наличие включений свинца в вариантах 2...5 (рис. 2.33). В варианте 1 включений свинца обнаружено не было.

Подсчет включений свинца выполняли методом «Л» (ГОСТ 1778-70) при увеличении $\times 400$ и $\times 630$.

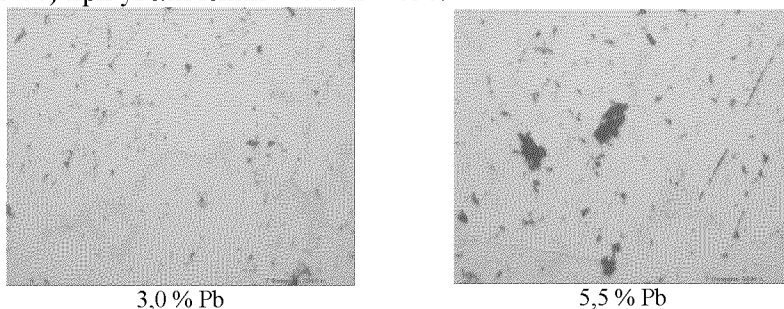


Рисунок 2.33 – Микроструктура бронзы с включениями свинца $\times 400$

Относительная ошибка в количественных металлографических методах подсчета неметаллических включений, в частности, в методе «Л», определяется длиной линии подсчета. Так как содержание свинца прямо пропорционально индексу загрязненности свинцовыми включениями, относительная ошибка анализа равна относительной ошибке подсчета. Для количественной металлографии приемлемой считается относительная ошибка $\pm 10\%$. В аналитической химии при содержании элемента порядка 1 % корректной является точность его определения $\pm 0,05\%$, что соответствует относительной ошибке 5 %. Эта величина и была принята в качестве относительной ошибки для метода «Л».

Результаты подсчета включений свинца методом «Л» представлены в табл. 2.17.

Сопоставление результатов химического анализа и индекса загрязненности включениями свинца опытных образцов (см. табл. 2.17) выявило существование тесной корреляционной связи между указанными параметрами (коэффициент корреляции $r=0,999$). Зависимость содержания свинца от индекса загрязненности свинцовыми включениями является линейной и описывается следующим уравнением:

$$\text{Pb}(\%) = 0,04923 + 128,425 \cdot I, \quad (2.36)$$

где I – индекс загрязненности.

Относительную ошибку при подсчете методом «Л» определяли по следующей формуле:

$$\delta = \frac{\sigma_{\text{ок}}}{I} \cdot 100\%, \quad (2.37)$$

где $\sigma_{\text{ок}}$ – предельная ошибка, которая вычисляется по формуле:

$$\sigma_{\text{ок}} = \pm \frac{\sigma \cdot 1,65}{\sqrt{l}}, \quad (2.38)$$

где σ – среднее квадратичное отклонение распределения на 30 см длины подсчета;

1,65 – постоянный множитель для вероятности 0,9;

l – длина секущей на поверхности шлифа в см.

По результатам подсчета количества включений в бронзе БрО5Ц5С5 методом «Л» полученным при увеличении длины подсчета до 30 см, взаимосвязь между относительной ошибкой δ и длиной подсчета l можно выразить с помощью следующего уравнения регрессии:

$$\delta = 20,255 \cdot l^{-0,5453}. \quad (2.39)$$

При заданной относительной ошибке δ необходимую длину подсчета l можно также определить по графику, соответствующему уравнению (2.36) и приведенному на рис. 2.34.

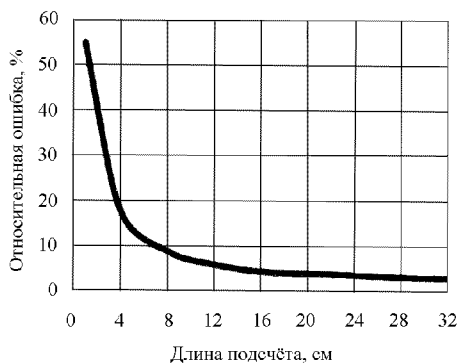


Рисунок 2.34 – График для определения необходимой длины подсчета включений свинца

Так, 5 % относительной ошибке соответствует длина подсчета l , равная 13 см, которая и была выбрана в качестве базовой.

Время, затрачиваемое на определение свинца в бронзе металлографическим методом, складывается из времени необходимого на приготовления шлифа (10...15 мин) и времени проведения металлографического анализа (при длине подсчета $l=13$ см оно составит 30...40 мин). Таким образом, общее время анализа составляет 40...55 мин, что значительно меньше продолжительности химического анализа.

Следует отметить, что в отличие от традиционных методов, продолжительность металлографического метода определения содержания свинца в бронзе зависит от относительной ошибки. При оценочном анализе, например металлолома, относительная ошибка может составлять ± 10 %, что позволяет сократить время анализа до 15...20 мин.

Ввиду явной корреляции между содержанием свинца и антифрикционными свойствами, данный метод может быть также предложен для экспресс-контроля износостойкости сплава при производстве бронз.

2.7 Выводы

1. Разработан метод рафинирования расплава меди от кислорода при помощи шайбы из плотного графита, пригодный для применения в процессе как вакуумной, так и открытой индукционной плавки.

2. Обобщены и развиты теоретические основы рафинирования отходов меди и ее сплавов, в том числе и малоразмерных, от различных примесей в процессе вакуумного переплава и направленной кристаллизации расплава.

Систематизированы и обобщены данные об упругости пара основных примесных элементов в меди. Аппроксимацией получены зависимости упругости пара элементов от температуры. Согласно полученным зависимостям определена упругость пара основных примесей в меди при температуре ведения вакуумной плавки и определено их соотношение с упругостью пара основы, определяющее интенсивность и степень рафинирования от них.

По двойным диаграммам состояния систематизированы и обобщены данные о растворимости в твердой меди основных примесных элементов.

Получена взаимосвязь коэффициента диффузии элементов в жидкой фазе с их предельной растворимостью в твердой основе.

Согласно полученной взаимосвязи определены коэффициенты диффузии основных примесных элементов в расплаве меди.

Показано, что направленная кристаллизация расплава, полученного из отходов меди после переплава и раскисления углеродом в вакууме, позволяет не только снизить содержание кислорода, но и очистить металл от примесей, обладающих в условиях вакуума давлением пара, более высоким, чем медь (Sb, Zn, Bi, Pb, Mn, Al, Sn), а также элементов, равновесный коэффициент распределения которых в твердой и жидкой фазах меньше 1,0 (Bi, Pb, Cr, Fe, Co, Mg, Sn, Sb, Si, Al, Zn). Элементы приведены в порядке снижения их упругости пара и увеличения равновесных коэффициентов распределения, а, следовательно, снижения степени эффективности рафинирования от их примесей, которая также зависит от скорости перемещения фронта кристаллизации при направленном затвердевании. Такие элементы как Fe, Cr и Co не могут быть удалены из меди за счет испарения в вакууме, но удаляются в процессе направленной кристаллизации литой заготовки. Примесь Ni не может быть удалена из расплава меди ни одним из указанных способов.

3. Расчетами показано, что зарождение кристаллов в расплаве чистой меди при ее кристаллизации в графитовом тигле происходит по гомогенному механизму. При этом впервые показано, что результаты расчетов, основанных на классической теории зарождения и роста кристаллов, практически полностью совпадают с полученными на основе кластерной теории проф. В. И. Гаврилина и говорят о том, что интенсивная гомогенная кристаллизация чистой меди происходит уже при незначительном (3,4...3,6 К) переохлаждении расплава.

4. Разработана технология одностадийной переработки отходов меди и ее сплавов, предусматривающая вакуумно-индукционный переплав и управляемую кристаллизацию расплава в специальной графитовой тигель-форме. На базе вакуумной индукционной печи ОКБ-860 собрана установка для осуществления указанного технологического процесса.

Уровень чистоты образцов, полученных управляемой кристаллизацией после вакуумного переплава отходов меди достигает 99,99 %.

5. Разработана технология и, на базе модернизированной печи ОКБ-860, собрана установка для получения непрерывнолитых заготовок из меди и сплавов на ее основе. Полученные из малоразмерных отходов меди непрерывнолитые изделия соответствуют марке М06 ДСТУ ГОСТ 859:2003.

Определена оптимальная скорость вытягивания при получении медной заготовки, которая составляет около 0,1 см/с.

6. Установлены причины возникновения дефектов при непрерывном литье заготовок из бронзы.

Показано, что непрерывное вытягивание является неприемлемым при получении цельнотянутых заготовок из оловянной бронзы типа BrO5Ц5C5 , поскольку приводит к одновременному повышению вблизи фронта кристаллизации локального содержания практически нерастворимого в меди свинца и олова, а в результате – к обрыву заготовки.

7. Развита теоретическая основа процессов формирования структуры оловянных бронз, протекающих вблизи фронта кристаллизации в процессе непрерывного литья. С точки зрения термокинетики показана возможность, а микроанализом доказано формирование хрупкой β -фазы (Cu_5Sn) в процессе непрерывного вытягивания заготовки из оловянной бронзы BrO5Ц5C5 .

Показана и обоснована необходимость периодических остановок в процессе непрерывного литья. На основе проведенных исследований разработана оптимальная технология получения высококачественных цельнотянутых заготовок для подшипников скольжения, характеризующихся направленной макроструктурой, пониженным уровнем твердости, отличающихся высокой точностью и чистотой поверхности и не требующих применения дальнейшей механической и термической обработки. Оптимальная технология предусматривает циклическое вытягивание заготовки в течение 2 секунд с остановками на 1 секунду для диффузионного выравнивания состава жидкой фазы вблизи фронта кристаллизации.

8. С помощью разработанной методики ускоренного испытания антифрикционных материалов на износ и сконструированной установки для ее осуществления, впервые показано, что непрерывнолитые заготовки для подшипников скольжения из бронзы типа BrO5Ц5C5 , характеризующиеся структурой, ориентированной вдоль направления износа и пониженным уровнем твердости, не уступают и даже превосходят по износостойкости традиционно применяемые деформированные.

Показано, что снижение содержания свинца для повышения литейной технологичности сплава является неприемлемым, поскольку приводит к снижению эксплуатационных свойств материала.

Оперативный контроль уровня антифрикционных свойств готового изделия из свинцовистой бронзы может осуществляться металлографическим способом по содержанию свинца в образце материала.

РАЗДЕЛ 3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗВРАТА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАЧЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК В РЕЗУЛЬТАТЕ УПРАВЛЯЕМОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Процессы управляемой кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов широко распространены при изготовлении деталей горячего тракта авиационных двигателей. В данных силовых агрегатах применяются отливки – лопатки, как с равноосной, так и с направленной макроструктурой. Технологическим процессом, разработанным Всероссийским институтом авиационного машиностроения (ВИАМ), строгое соблюдение которого, в том числе и на Украине, является обязательным при получении деталей, подлежащих использованию в авиационном машиностроении, предусмотрено применение для таких изделий исключительно свежих рабочих сплавов российского производства (г. Ступино). Однако, в силу сложившихся политических и экономических обстоятельств, в нашей стране скапливается все большее количество технологического возврата подобных сплавов, вывоз которых для переработки в Россию экономически не целесообразен. Таким образом, все более остро встает вопрос возможности повторного производственного использования отходов дорогостоящих жаропрочных никелевых сплавов.

3.1 Анализ исходных материалов и качественных показателей лопаток, полученных по действующей технологии высокоскоростной направленной кристаллизации [218]

На период проведения исследований в производстве находилось шесть партий завода – поставщика рабочего сплава ЖС-26ВИ и четыре партии сплава ЖС-32ВИ. Химический состав металла данных партий по результатам входного контроля отвечал требованиям соответствующей технической документации (табл. 3.1, 3.2).

При этом следует отметить, что входным контролем не проверялось содержание некоторых элементов, существенно влияющих на свойства жаропрочных сплавов. Это: цирконий, бор, иттрий и лантан, а для сплава ЖС-32ВИ, еще тантал и рений, содержание которых, согласно ТУ 1-92.177-91, должно составлять от 3,5 до 4,5 %.

Таблица 3.1 – Химический состав жаропрочного никелевого сплава ЖС-26ВИ различных партий поставок

№ партии	Массовая доля элементов, %										
	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	V	Nb	Si	Fe
1	0,17	5,12	9,44	1,12	12,50	6,19	0,97	0,92	1,62	<0,25	<1,0
2	0,17	4,73	9,12	0,91	11,09	5,50	0,89	0,95	1,48		
3	0,17	4,32	9,33	1,07	11,75	5,70	0,95	0,93	1,51		
4	0,13	5,25	9,55	1,10	12,48	5,98	0,97	1,10	1,58		
5	0,17	5,12	9,44	1,04	11,75	6,16	0,95	0,97	1,62		
6	0,14	5,07	8,91	0,97	11,89	6,02	0,95	0,91	1,58		
ОСТ	0,12–0,18	4,3–5,6	8,0–10,0	0,8–1,4	10,9–12,5	5,5–6,2	0,8–1,2	0,8–1,2	1,4–1,8	<0,3	<1,0

Примечание: Согласно ОСТ 1.90.126-85 предусмотрена массовая доля других элементов: циркония 0,06 %; бора 0,015 %; серы 0,01 %; фосфора 0,015 %; иттрия 0,005 %; свинца 0,001 %; висмута 0,0005 %; церия 0,025 %; и лантана 0,005 %

Таблица 3.2 – Химический состав жаропрочного никелевого сплава ЖС-32ВИ различных партий поставок

№ партии	Массовая доля элементов, %									
	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Nb	Si	Fe	
1	0,12	4,42	8,49	1,10	8,40	5,83	1,51	0,14	0,35	
2	0,14	4,48	8,80	0,93	8,20	5,72	1,53	0,17	0,48	
3	0,14	4,48	8,90	0,96	8,43	5,80	1,52	0,18	0,74	
4	0,13	4,70	8,80	0,96	8,40	5,90	1,52	0,23	0,26	
ТУ	0,12–0,18	4,3–5,6	8,0–10,0	0,8–1,4	7,7–9,3	5,6–6,3	1,4–1,8	< 0,3	< 1,0	

Примечание. Согласно ТУ 1-92.177-91 предусмотрена массовая доля других элементов: циркония 0,06 %; бора 0,015 %; серы 0,01 %; фосфора 0,015 %; иттрия 0,005 %; свинца 0,0001 %; висмута 0,0005 %; церия 0,025 %; тантала 3,5...4,5 %; рения 3,5...4,5 % и лантана 0,025 %

По механическим свойствам жаропрочные сплавы ЖС-26ВИ и ЖС-32ВИ всех партий поставок соответствовал требованиям, предъявляемым, соответственно, ТУ 1-92-177-91 и ТУ 1-92-99-85 (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Механические свойства при комнатной температуре жаропрочных никелевых сплавов для производства отливок с направленной макроструктурой

Марка сплава	№ партии	Количество цеховых плавков	Предел прочности σ_B , МПа	Относительное удлинение δ , %
ЖС-26ВИ	1	45	905	16,8
	2	47	884	12,8
	3	23	947	14,8
	4	60	856	8,4
	5	40	952	9,6
	6	14	856	7,2
	ТУ		> 830	> 3,0
ЖС-32ВИ	1	39	904	13,8
	2	50	950	13,2
	3	13	1047	8,0
	4	2	964	21,6
	ТУ		> 850	> 5,0

Поставляемые сплавы всех отслеженных партий соответствовали требованиям соответствующей нормативно-технической документации по длительной прочности.

Образцы из сплава ЖС-26ВИ, согласно ТУ1-92-177-91 должны простоять не менее 40 часов при температуре 975°C под нагрузкой не менее 260 МПа, а из сплава ЖС-32ВИ, согласно ТУ1-92-99-85 – не менее 40 часов при температуре 1000°C под нагрузкой не менее 280 МПа.

В табл. 3.3. приведено также количество отслеженных плавков, проведенных на сплаве каждой партии поставленного жаропрочного сплава.

За контролируемый период на предприятии на установках типа УВНК-8П согласно серийной технологии высокоскоростной направленной кристаллизации было изготовлено 2035 лопаток из сплава ЖС-26ВИ и 374 лопатки из сплава ЖС-32ВИ.

Лопатки подвергались контролю по геометрии, на наличие дефектов поверхности, несплошностей и сора, а также по макроструктуре.

Согласно требованиям, макроструктура лопатки должна быть направленной. Границы кристаллов должны быть преимущественно ориентированы вдоль оси Z лопатки, за исключением ряда специально оговоренных случаев.

Допустимое количество кристаллов на пере лопатки не менее двух и не более восьми. На пере лопатки допускается монокристаллическая структура.

Монокристаллической считается макроструктура, имеющая на пере один кристалл и, возможно, допустимое количество «паразитных» кристаллов внутри основного. «Паразитными» считаются кристаллы, выросшие на пере внутри монокристалла, или внутри направленных кристаллов, и не имеющие с другими кристаллами общих границ. В макроструктуре лопатки допускается наличие не более трех «паразитных» кристаллов.

Монокристаллическая макроструктура должна иметь кристаллографическую ориентацию [001] в направлении оси Z с отклонением не более чем на 20° .

Преобладающее количество (более 80 %) лопаток сплава ЖС-26ВИ было получено с направленной кристаллической структурой, состоящей из нескольких макрокристаллов. Менее 20 % лопаток характеризовалось монокристаллической макроструктурой.

Среди проконтролированных лопаток из сплава ЖС-26ВИ 64,2 % соответствовали требованиям технических условий и 35,8 % были забракованы. Причем более половины забракованных отливок (табл. 3.4) не соответствовали требованиям по макроструктуре, 8,3 % от всех проконтролированных лопаток имели рыхлоты, раковины, сор и в 7,3 % отливок обнаружен брак по стержням.

Наиболее высокий выход годных отливок наблюдался при производстве отливок, при изготовлении которых не требовалось применение стержней.

Среди лопаток из сплава ЖС-32ВИ признано годными было 70,3 % и забраковано 29,7 %. При этом брак по макроструктуре более чем в два раза превышал суммарный брак по рыхлотам, раковинам и засорам (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Статистические данные по браку лопаток из жаропрочных никелевых сплавов с направленной и монокристаллической макроструктурой, штук

Марка сплава	№ лопатки	Количество проконтролирован ных лопаток	Годные при структуре				Брак отливок					Всего
			Направленной поликристаллич еской	Монокристалли ческой	Макроструктура	Вылезшие стержни	Трещины	Рыхлоты, сор	Отбитые углы	Недолив		
ЖС-26ВИ	1	505 (100)	224 (44,4)	50 (9,9)	142 (28,1)	34 (6,7)	0	45 (8,9)	5 (1,0)	5 (1,0)	231 (45,7)	
	2	356 (100)	235 (66,0)	1 (0,3)	58 (16,3)	8 (2,2)	5 (1,4)	22 (6,2)	27 (7,6)	0	120 (33,7)	
	3	344 (100)	182 (52,9)	2 (0,6)	29 (8,4)	106 (30,8)	3 (0,9)	22 (6,2)	0	0	160 (46,5)	
	4	830 (100)	492 (59,3)	119 (14,3)	134 (16,2)	нет стерж.	0	80 (9,6)	5 (0,6)	0	219 (26,4)	
	Всего	2035 (100)	1133 (55,7)	172 (8,5)	363 (17,8)	148 (7,3)	8 (0,4)	169 (8,3)	37 (1,8)	5 (0,2)	730 (35,8)	
ЖС-32ВИ	1	137 (100)	96 (70,1)	0	25 (18,2)	0	4 (2,9)	12 (8,8)	0	0	41 (29,9)	
	2	237 (100)	167 (70,5)	0	47 (19,8)	0	0	23 (9,7)	0	0	70 (29,5)	
	Всего	374 (100)	263 (70,3)	0	72 (19,2)	0	4 (1,1)	35 (9,4)	0	0	111 (29,7)	
Итого		2409 (100)	1396 (58,0)	172 (7,1)	434 (18,1)	148 (6,1)	12 (0,5)	204 (8,5)	37 (1,8)	5 (0,2)	841 (34,9)	

Примечание. В скобках приведен процент от общего количество лопаток

Суммарный выход годного литья по лопаткам, изготовленным из обоих жаропрочных сплавов, составлял около 65 %, а брак – 35 %. Причем более половины всех забракованных лопаток не прошли контроль по макроструктуре, и примерно по четверти суммарного брака составляли рыхлоты, раковины, сор и вылезшие стержни (табл. 3.4).

Количество лопаток, не соответствующих требованиям, предъявляемым по макроструктуре, существенно снижалось в плавках, которые проводились после освежения материала жидкометаллического кристаллизатора или полной его замены на свежий чистый алюминий.

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее актуальным, с точки зрения повышения выхода годных отливок при литье методом высокоскоростной направленной кристаллизации является обеспечение температурных градиентов в ходе осуществления технологического процесса. И, соответственно, необходимым является постоянный оперативный контроль теплофизических свойств материала жидкометаллического кристаллизатора, обеспечивающего соблюдение корректного теплового режима в ходе проведения плавки.

3.2 Получение качественных отливок с направленной макроструктурой с применением термовременной обработки расплава при использовании возврата [219–225]

Провели анализ производственных данных о качественных показателях отливок из жаропрочных никелевых сплавов ЖС26-ВИ и ЖС32-ВИ, полученных методом высокоскоростной направленной кристаллизации с использованием шихты, состоящей на 50 % из свежего рабочего сплава и на 50 % из технологического возврата.

После расплавления шихты в магнетитовом тигле установки УВНК-8П металл нагревали до температуры 1600...1620°C, выдерживали его в течение 8...10 мин и заливали в керамические формы, полученные по выплавляемым моделям, предварительно нагретые до 1580...1600°C. Залитые формы для получения литых пальчиковых образцов диаметром 15 мм со скоростью 10 мм/мин из печи подогрева форм опускали в ванну жидкометаллического алюминиевого кристаллизатора первоначально разогретого до температуры 800...850°C.

Средние показатели механических свойств и жаропрочности, полученные в результате испытаний опытных образцов с направленной

кристаллизацией, отвечали требованиям, предъявляемым соответствующими техническими условиями (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Механические свойства и длительная прочность опытных образцов диаметром 15 мм из сплавов ЖС26-ВИ и ЖС32-ВИ с направленной макроструктурой, выплавленных с использованием 50 % возврата

Сплав	Образец	Механические свойства		Длительная прочность		
		σ_B , МПа	δ , %	Нагрузка, МПа	t , °С	τ , час
ЖС26-ВИ	1	1169	12,0	260	975	78,6
	2	783	9,6			86,3
	3	1086	8,6			40,0
	Среднее	1013	10,1			68,3
	Согласно ТУ	> 830	> 3,0			> 40
ЖС32-ВИ	1	1056	6,0	280	1000	63,2
	2	975	6,0			69,2
	3	1149	6,6			61,0
	4	1189	8,8			75,4
	Среднее	1092	6,9			67,2
	Согласно ТУ	> 850	> 5,0			> 40

Известен способ термовременной обработки (ТВО) расплава [66 с. 96, 145], который предусматривает после полного расплавления металла, перегрев его на значительную величину (порядка сотен градусов), что приводит к измельчению компонентов структуры и повышению свойств металла после его кристаллизации. Механизм происходящих при этом процессов изучен еще недостаточно.

Изучили влияние такой обработки на химический состав, структуру и свойства жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК-ВИ.

Указанный сплав содержит (массовая доля, %): 11,0...12,5 хрома; 8,0...10,0 кобальта; 4,0...4,8 алюминия; 2,5...3,2 титана; 3,8...4,5 молибдена; 3,8...4,5 вольфрама; 0,10...0,12 углерода; < 0,4 марганца; < 0,4 кремния; < 0,5 железа.

Плавки проводили в промышленных вакуумных индукционных печах типа ОКБ-860 с тиглем емкостью 8 кг при остаточном давлении 0,66...1,33 Па ($5 \cdot 10^{-3}$... 10^{-2} мм рт. ст.). После расплавления шихты при температуре 1600°С в камеру печи напускали аргон марки А до достижения остаточного давления $1 \cdot 10^4$ Па, перегревали расплав до температуры 1850...1900°С, выдерживали в течении от 1 до 20 мин, после чего охлаждали до температуры 1600 ± 20 °С и заливали в предварительно разогретые до 950 ± 50 °С электрокорундовые формы

по выплавляемым моделям для получения пальчиковых образцов в процессе равноосной кристаллизации.

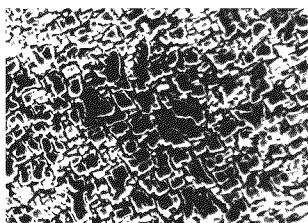
Исследованиями установлено, что в процессе выдержки металла при температурах порядка 1850...1900°C происходил угар практически всех легирующих элементов (табл. 3.6). Наиболее существенно угару подвержены алюминий, вольфрам, молибден, кремний и углерод. Величина угара возрастает с увеличением длительности выдержки расплава при термовременной обработке.

Таблица 3.6 – Величина угара легирующих элементов в сплаве ЖСЗ ДК-ВИ в результате термовременной обработки

Режим ТВО	Относительное снижение содержания легирующих элементов, %							
	Al	Ti	W	Mo	Cr	Co	Si	C
10 мин при 1850 °С	2,8	1,0	0,6	3,3	0	2,6	0	16,7
20 мин при 1850 °С	10,9	8,6	9,4	17,8	6,7	5,6	2,0	33,3
5 мин при 1900 °С	2,4	5,6	1,2	3,7	1,5	2,6	33,3	8,3

При помощи газоанализатора LECO TN-114 установлено также, что в результате выдержки расплава при температуре 1850 °С в течение 20 мин массовая доля азота в сплаве снижается с 0,0159 % до 0,0001 %.

Исследованиями на электронном растровом микроскопе JSMT-300 установлено, что неоднородная по размерам и форме γ' -фаза в микроструктуре исходного сплава (рис. 3.1, *а*) в результате термовременной обработки приобрела правильную равномерную кубическую форму (рис. 3.1, *б*).



а



б

Рисунок 3.1 – Микроструктура сплава ЖСЗ ДК-ВИ, выплавленного по серийной технологии (*а*) и после термовременной обработки (*б*) $\times 10000$

Металлографическими исследованиями на оптическом микроскопе Neophot в структуре образцов, выплавленных по серийной технологии, выявлены крупные скопления карбидов типа «китайских иероглифов» (рис. 3.2, *а*). В результате термовременной обработки расплава карбиды существенно измельчились и приняли глобулярную форму (рис. 3.2, *б*).

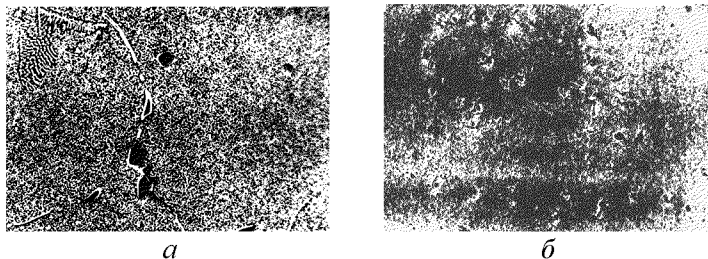


Рисунок 3.2 – Карбиды в сплаве ЖСЗДК-ВИ, выплавленном по серийной технологии (*а*) и после термовременной обработки (*б*) $\times 500$

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что выдержка металлического расплава при температуре выше критической приводит к растворению имеющихся в нем центров кристаллизации, устранению так называемой наследственности и значительному повышению степени его однородности. В результате, при последующем снижении температуры, существенно увеличивается степень переохлаждения металла относительно ликвидуса в процессе кристаллизации, что приводит к формированию в отливке мелкой и однородной благоприятной структуры.

Механические испытания показали, что в результате термовременной обработки несколько повысился предел прочности материала при комнатной температуре и практически вдвое увеличились относительное удлинение и длительная прочность (табл. 3.7).

Повышение температуры нагрева расплава и увеличение времени выдержки при ней в процессе осуществления термовременной обработки являются нецелесообразными, поскольку приводят к существенному угару практически всех легирующих элементов и соответствующему снижению стабильности как по показателям прочности при комнатной температуре, так и длительной прочности при 850°C .

Таблица 3.7 – Механические свойства и длительная прочность сплава ЖСЗДК-ВИ, выплавленного по различным технологиям

Технология выплавки	Образец	Механические свойства		Длительная прочность при 850 °С под нагрузкой 340 МПа, час
		σ_B , МПа	δ , %	
Серийная (1600°С)	1	902	5,0	100
	2	940	6,1	140
	3	980	7,3	180
	Среднее	940,7	6,1	140
Выдержка 20 мин при 1850...1900°С	1	809	12,3	50
	2	940	10,0	420
	3	1001	14,8	240
	Среднее	916,7	12,4	236,7
Выдержка 10 мин при 1850°С	1	1013	10,0	229
	2	1048	12,8	230
	3	1059	12,0	235
	4	1015	10,8	225
Среднее	1033,8	11,4	229,8	
Согласно ОСТ 1.90.126-85		> 950	> 7,0	> 50

Термовременная обработка расплава по оптимальному режиму (выдержка в течение 10 мин при температуре 1850°С) заметно улучшила механические свойства исследуемых сплавов при комнатной температуре и длительную прочность при 850°С.

Изучили качественные показатели образцов, изготовленных методом высокоскоростной направленной кристаллизации из паспортной заготовки диаметром 90 мм, полученной предварительным переплавом шихты, состоящей из 100 % отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ, с применением термовременной обработки.

Шихту, состоящую из 100 % собственного технологического возврата сплава ЖС32-ВИ, загружали в вакуумную индукционную печь УППФ-3М с основным тиглем, расплавляли и нагревали до температуры 1600°С. Затем в вакуумную камеру напускали аргон, содержащий 0,0007 % кислорода, 0,005 % азота и 0,005 % паров воды, нагревали расплав до температуры 1850 ± 20°С, выдерживали в течение 20 мин, охлаждали до температуры 1600 ± 20°С и заливали в металлическую форму для получения паспортной заготовки диаметром 90 мм. Далее из этой заготовки на установке УВНК-8П

получали опытные пальчиковые образцы диаметром 15 мм с направленной макроструктурой согласно методике, описанной выше.

Таким образом, материал полученных образцов в итоге прошел три переplava: первый – получение лопаток из свежего рабочего сплава на установке УВНК-8П; второй – термовременная обработка на установке УППФ-3М; третий – получение образцов на установке УВНК-8П.

По полученным образцам изучили химический состав, макро- и микроструктуру, механические свойства при комнатной температуре и длительную прочность при температуре 1000°C и напряжении 280 МПа. Для сравнительных металлографических исследований были отобраны пробы от замковой и перьевой частей пустотелой лопатки с направленной макроструктурой из сплава ЖС32-ВИ, полученной на свежей шихте.

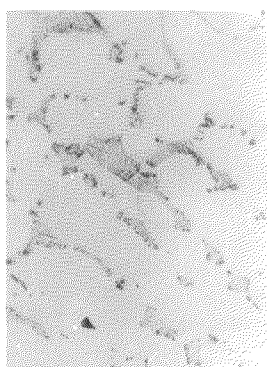
Химический анализ показал, что в результате угара некоторых элементов их содержание в отдельных образцах после трех переplавов снижалось ниже допустимого по ТУ 1-92.177-91 уровня. Наиболее подвержены угару были углерод, алюминий, хром и рений. На уровне требований ТУ осталось содержание молибдена, кобальта, тантала, ниобия и вольфрама (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Химический состав образцов диаметром 15 мм, выплавленных на шихте, состоящей из 100 % возврата сплава ЖС-32ВИ после предварительной термовременной обработки расплава

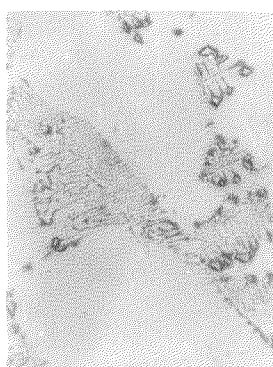
Образец	Массовая доля элементов, %										
	C	Mo	Al	Fe	Nb	W	Cr	Co	Si	Re	Ta
1	0,12	1,02	5,44	0,16	1,61	8,96	3,47	8,83	0,16	3,56	3,53
2	0,12	1,07	5,80	0,16	1,78	9,15	3,65	8,60	0,18	3,30	4,05
3	0,09	1,06	6,20	0,16	1,79	9,43	4,6	8,90	0,18	3,27	4,35
ТУ	0,12–0,18	0,8–1,4	5,6–6,5	<1,0	1,4–1,8	7,7–9,5	4,3–5,6	8,0–10,0	<0,3	3,5–4,5	3,5–4,5

Макроструктура поверхности опытных образцов состояла из 4...6 столбчатых кристаллов. Усадочных дефектов в поперечном сечении образцов выявлено не было.

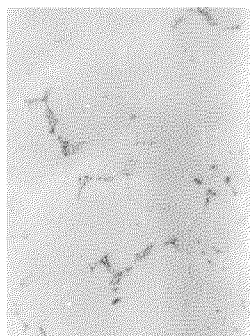
Металлографический анализ проводили на нетравленных и травленных реактивом Марбле шлифах. В структуре сплава ЖС32-ВИ, после одного вакуумного переплава выявлены карбиды эвтектического типа, образующие своеобразный каркас. В образцах опытного металла после трех переплавов, очевидно, в результате угара углерода, количество и размеры эвтектических карбидов заметно уменьшились, но тип и морфология их при этом практически не изменились (рис. 3.3). Одновременно увеличилось количество и размер эвтектической $\gamma+\gamma'$ -фазы (рис. 3.4). По-видимому, в нее перешла часть высвободившихся карбидообразующих элементов.



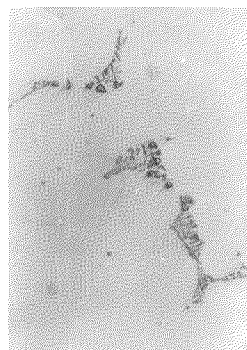
a × 200



б × 500



в × 200



з × 500

Рисунок 3.3 – Карбиды в опытных образцах сплава ЖС32-ВИ:

a, б – свежая шихта; *в, з* – 100 % возврат + ТВО

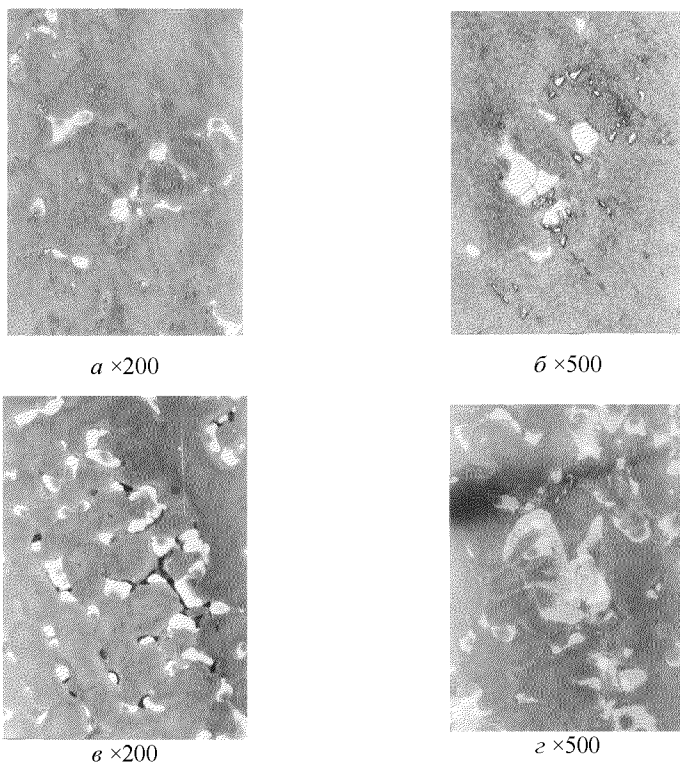


Рисунок 3.4 – Эвтектическая $\gamma+\gamma'$ -фаза в опытных образцах сплава ЖС32-ВИ:

а, б – свежая шихта; *в, з* – 100 % возврат + ТВО

В пробах металла шести плавок, выплавленных из 100 % технологического возврата с использованием термовременной обработки, по сравнению с материалом лопаток, полученных по серийной технологии, заметно уменьшился размер дендритной ячейки (табл. 3.9). Это, по-видимому, связано с повышением однородности структуры жидкого металла во время выдержки его при высокой температуре и, соответственно, с кристаллизацией его в более узком интервале температур.

Исследовали микротвердость структурных составляющих (оси, межосья, эвтектическая $\gamma+\gamma'$ -фаза) образцов сплава ЖС32-ВИ. Установлено, что во всех случаях наименьшую микротвердость имели оси дендритов, а наибольшую – эвтектическая $\gamma+\gamma'$ -фаза (табл. 3.9).

Микротвердость всех структурных составляющих металла, выплавленного из 100 % технологического возврата после трех переплавов, была ниже аналогичных показателей материала образцов, вырезанных из лопаток, полученных по серийной технологии, что явно связано с угаром легирующих элементов (табл. 3.9).

Таблица 3.9 –Размер дендритной ячейки и микротвердость структурных составляющих исследованных образцов сплава ЖС32-ВИ

Шихта	Проба	№ плавки	Средний размер дендритной ячейки, мкм	Микротвердость, МПа $\times 10^2$		
				Дендритная структура		Эвтектическая $\gamma+\gamma'$ -фаза
				Оси	Межосья	
Свежая	Замок лопатки	–	76,3	77,2	79,9	89,0
	Перо лопатки	–	84,6	75,8	81,4	89,0
100% возврат + ТВО	Образец $\varnothing 15$ мм с направленной макроструктурой	1	59,5	77,2	77,2	92,4
		2	60,5	57,8	63,4	63,4
		3	59,5	74,6	77,2	77,2
		4	44,6	63,4	69,8	67,5
		5	56,5	50,1	53,0	54,5
		6	50,2	59,6	57,8	63,4
		Среднее	55,1	63,8	66,4	69,7

Уровень прочностных свойств опытного металла отдельных плавов, как при комнатной температуре, так и при 1000°C был несколько ниже требований, предъявляемых ТУ1-92-99-85 (табл. 3.10). При этом пластичность металла всех опытных плавов (табл. 3.10) превышала указанные требования примерно в три раза, и более чем в два раза была выше, чем у образцов, полученных методом высокоскоростной направленной кристаллизации с использованием шихты, состоящей на 50 % из свежего рабочего сплава и на 50 % из технологического возврата сплава ЖС32-ВИ (см. табл. 3.5).

Как известно, именно пластические свойства определяют основную литейного сплава и являются показателем его чистоты и принципиально достижимого уровня комплекса механических свойств. Для повышения уровня прочностных свойств необходимо в процессе последующей плавки по получению готовых отливок дополнительно вводить соответствующее количество выгоревших легирующих элементов.

Таблица 3.10 – Механические свойства и длительная прочность при температуре 1000°С под нагрузкой 280 МПа образцов диаметром 15 мм, выплавленных на шихте, состоящей из 100 % возврата сплава ЖС-32ВИ после предварительной термовременной обработки расплава

Образец	Механические свойства			Длительная прочность, час
	σ_B , МПа	δ_2 , %	КСУ, кДж/м ²	
1	812	9,2	331,6	69,8
2	951	14,0	380,6	46,2
3	753	23,6	282,5	55,6
4	810	16,4	367,9	51,0
5	903	10,0	307,1	53,0
6	805	6,8	416,9	73,8
7	765	30,4	209,0	70,7
8	960	11,2	416,9	21
9	818	21,6	331,6	60,8
Среднее	841,9	15,8	338,5	55,8
Согласно ТУ	> 850	> 5,0	–	> 40

Ранее проведенными исследованиями [240] также установлено положительное влияние на уровень прочностных свойств сплавов ЖСЗДК-ВИ и ЖС6У-ВИ модифицирования гафнием в количестве 0,04 %.

Учитывая специфику эксплуатации отливок из жаропрочных никелевых сплавов, конечно, вряд ли стоит говорить о возможности рекомендаций по использованию технологического возврата при изготовлении ответственных деталей силовых авиационных агрегатов. Однако они вполне могут быть использованы при производстве деталей, эксплуатируемых в наземных условиях, например, в газоперекачивающих установках.

3.3 Оценка трещиностойкости отливок, полученных управляемой кристаллизацией [221–224]

Часто из жаропрочных никелевых сплавов изготавливают полые отливки, как, например, охлаждаемые лопатки силовых агрегатов, поэтому отдельный интерес представляет собой их поведение в условиях затрудненной усадки и, соответственно, получение качественных отливок с внутренним стержнем.

Для изучения трещиностойкости из жаропрочных никелевых сплавов ЖС26-ВИ и ЖС32-ВИ управляемой равноосной и высокоскоростной направленной кристаллизацией изготовили пустотелые тонкостенные литые образцы длиной 150 мм с толщиной

стенки 2 мм с внутренним стержнем из высокоглиноземистого практически неподатливого материала (алунда) диаметром 12 мм с толщиной стенки 2 мм.

Для получения образцов с равноосной макроструктурой плавки проводили следующим образом.

После загрузки шихты в тигель и установки двух блоков керамических литейных форм для получения описанных образцов, установку УВНК-8П герметизировали и производили откачку воздуха из рабочей камеры до остаточного давления, соответственно действующей технологической инструкции на изготовление лопаток с направленной кристаллизацией ($5 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-2}$ мм рт. ст.). В один из блоков, дальний по отношению к камере шлюзования, была установлена термопара.

Далее включали систему предварительного подогрева форм (ППФ) и прибор, регистрирующий температуру.

В начале нагрева температура блоков была примерно на 200°C ниже температуры нагревателей устройства ППФ. В процессе нагрева эта разница постепенно уменьшалась. Через 80 мин после включения на нагревателях была достигнута температура 1580°C , и, после еще 10 минутной выдержки при этой температуре на нагревателях ППФ, температура блоков практически с ней сравнялась.

После расплавления металла в тигле, его разогревали до температуры 1610°C и заливали в литейные формы. Сразу после заливки наблюдалась некоторая нестабильность показаний прибора, регистрирующего температуру литейной формы.

Через 5 мин после заливки выключали нагреватели ППФ (метка б, рис. 3.5). С этого момента показания прибора стабилизировались, при этом на одной из плавок скачек показаний составил более чем 150°C , что свидетельствует о наличии наводок в электрической цепи термопары от устройства ППФ при высоком уровне мощности.

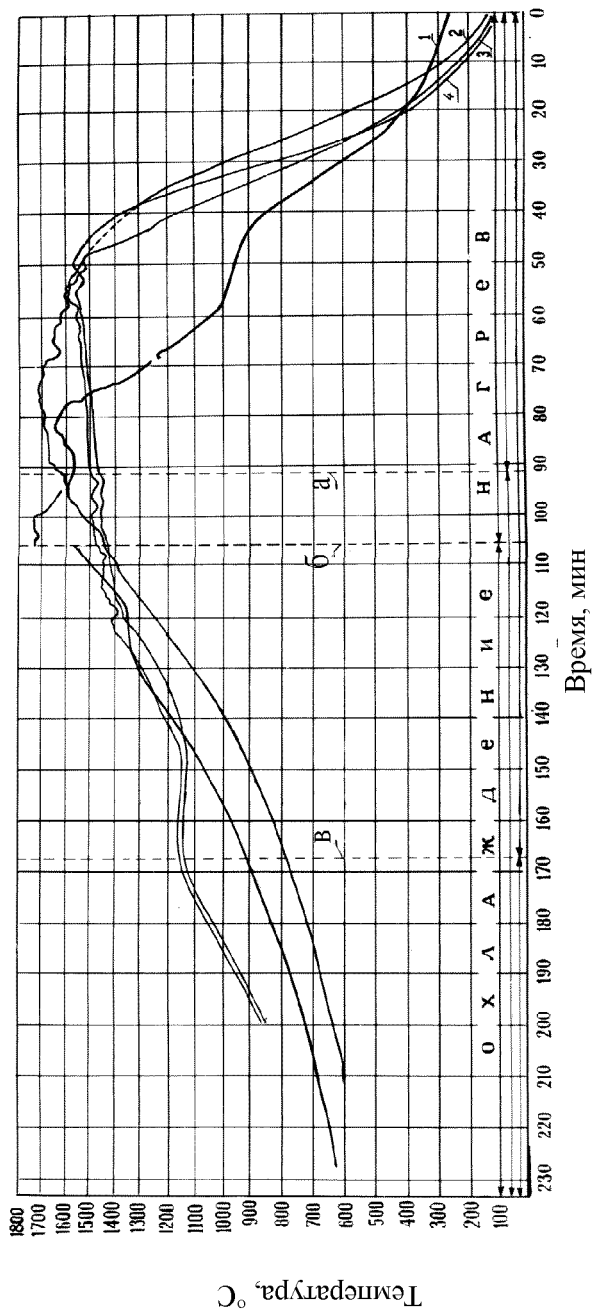


Рисунок 3.5 – Изменение температуры форм в процессе опытных плавков:

- a* – заливка металла в формы, *б, в* – выключение устройства ПШФ соответственно при равноосной и направленной кристаллизации,
- 1 – сплав ЖС26-ВИ, равноосная кристаллизация, 2 – сплав ЖС32-ВИ, равноосная кристаллизация,
- 3 – сплав ЖС26-ВИ, направленная кристаллизация, 4 – сплав ЖС32-ВИ, направленная кристаллизация

Далее прибор регистрировал постепенное снижение температуры литейной формы. На термограммах (рис. 3.5) была зарегистрирована площадка, соответствующая процессу равноосной кристаллизации сплава. Анализ термограмм показал, что скорость охлаждения в интервале температур кристаллизации не превышала 10 градусов в минуту, а после затвердевания металла составляла не более 12,5 градусов в минуту.

Разгерметизацию установки и извлечение форм производили после полного их охлаждения.

Визуальным осмотром после удаления огнеупорного покрытия на поверхности всех образцов были обнаружены продольные поперечные и косые трещины, имеющие темно-желтый цвет побежалости, что явно говорит об их горячем происхождении. Травление на макроструктуру показало, что трещины проходят по границам отдельных макрокристаллов (рис. 3.6).

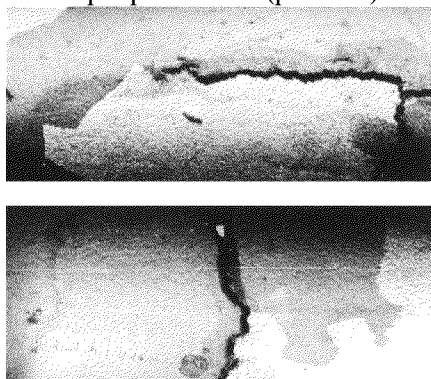


Рисунок 3.6 – Горячие трещины по границам макрозерен в образцах, полученных в результате равноосной кристаллизации $\times 2$

Опытные плавки для получения образцов с направленной макроструктурой производили следующим образом.

После загрузки шихты в тигель печи и установки керамических форм с термопарой в рабочую камеру, производили ее герметизацию и откачку воздуха. Включали систему ППФ и разогревали формы до 1580°C. Металл после расплавления разогревали до 1620°C и заливали в литейные формы. Блоки залитых форм со скоростью 10 мм/мин опускали в ванну жидкометаллического кристаллизатора.

В интервале температур 1400...1300°С была зарегистрирована площадка, соответствующая температурному интервалу кристаллизации сплавов. Анализ термограмм (см. рис. 3.5) показал, что скорость охлаждения в интервале температур кристаллизации не превышала 7,5 градусов в минуту, а после затвердевания металла – не более 12 градусов в минуту.

После полного опускания форм температуру на нагревателях снижали до 1460°С и начинали подъем форм.

В процессе подъема форм температуру на нагревателях постепенно снижали до 1270°С. Показания термомпары, установленной на литейной форме, при этом держались примерно на уровне 1150°С.

Через 5 мин после окончания подъема форм нагреватели устройства ППФ отключали (метка в, см. рис. 3.5), и далее шел процесс равномерного охлаждения отливок.

После полного охлаждения формы извлекали и удаляли с них керамическую оболочку.

Визуальным осмотром продольные трещины были выявлены только на отдельных полученных образцах (рис. 3.7, а). Примерно 75 % образцов были получены без видимых дефектов (рис. 3.7, б).

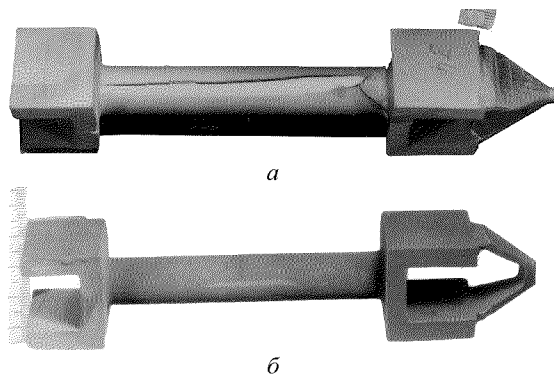


Рисунок 3.7 – Образцы, полученные в результате направленной кристаллизации сплава ЖС32-ВИ:

а – образец с продольной трещиной; б – бездефектный образец

Изучение образцов после травления на макроструктуру показало, что горячие продольные трещины образовывались только по границам «паразитных» кристаллов, зарождавшихся уже в процессе кристаллизации цилиндрической части образцов (рис. 3.8).

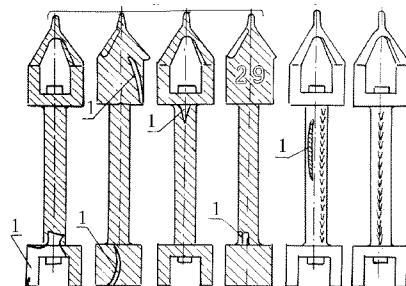


Рисунок 3.8 – Схема макроструктуры образцов, полученных управляемой направленной кристаллизацией сплава ЖС32-ВИ:

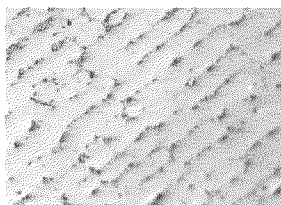
1 – «паразитные» кристаллы

На образцах с монокристаллической макроструктурой горячих трещин выявлено не было.

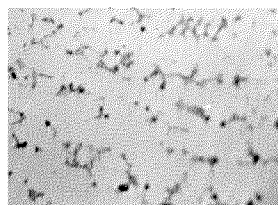
Таким образом, можно сделать вывод, что при высокоскоростной направленной кристаллизации образцов из жаропрочных никелевых сплавов горячие трещины, вызванные затрудненной усадкой, возникают лишь в отдельных случаях и обусловлены нарушением тепловых условий кристаллизации.

3.4 Структура и физико-механические свойства отливок, полученных в процессе управляемой кристаллизации [220–224, 226]

Качественная оценка нетравленных шлифов показала, что в образцах, полученных в процессе равноосной кристаллизации, карбиды размещались в междендритных пространствах и образовывали своеобразный каркас (рис. 3.9, *а*), что неизбежно приводило к снижению пластичности жаропрочного сплава. В образцах, полученных в результате высокоскоростной направленной кристаллизации, карбиды располагались равномерно и не смыкались вокруг осей дендритов (рис. 3.9, *б*).



а



б

Рисунок. 3.9 – Карбиды в жаропрочных никелевых сплавах после равноосной (*а*) и высокоскоростной направленной (*б*) кристаллизации $\times 100$

Металлографическим анализом материала опытных образцов после травления установлено, что в результате направленной кристаллизации, в сравнении с объемной, произошло существенное измельчение дендритной структуры жаропрочных никелевых сплавов (рис. 3.10), что подтверждается и результатами количественного подсчета (табл. 3.11).

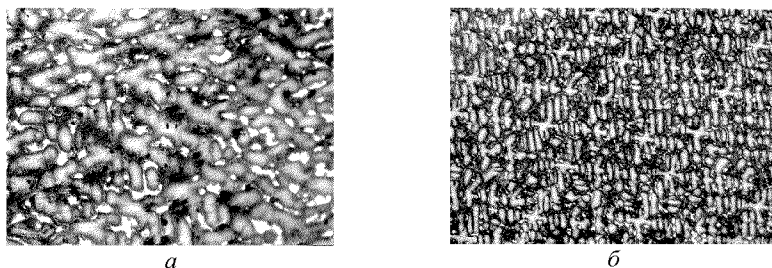


Рисунок 3.10.– Дендритная структура жаропрочных никелевых сплавов после равноосной (а) и высокоскоростной направленной (б) кристаллизации $\times 100$

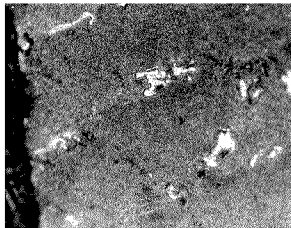
Одновременно наблюдали измельчение эвтектической $\gamma+\gamma'$ -фазы (рис. 3.11). Количество последней в результате изменения условий кристаллизации заметно не изменилось (табл. 3.11).

Таблица 3.11 – Размеры и микротвердость структурных составляющих опытных образцов после различных режимов управляемой кристаллизации

Сплав	Структура	Средний размер дендритной ячейки, мкм	Эвтектическая $\gamma+\gamma'$ -фаза		Микротвердость, МПа		
			Индекс, $\times 10^{-3}$	Средний размер, мкм	Дендритная структура		Эвтектическая $\gamma+\gamma'$ -фаза
					Оси	Межосья	
ЖС26-ВИ	Равноосная	81,3	22,83	20,0	5150	5060	5168
	Направленная	57,8	18,38	11,3	5868	5796	6576
ЖС32-ВИ	Равноосная	70,4	41,21	20,1	5606	5350	6236
	Направленная	51,8	43,57	15,5	5702	5544	7768



a

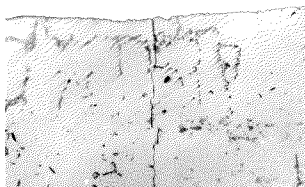


б

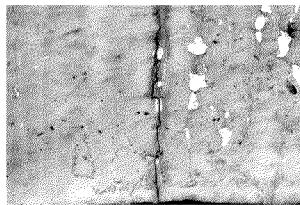
Рисунок 3.11 – Эвтектическая $\gamma+\gamma'$ -фаза в жаропрочных никелевых сплавах после равноосной (*a*) и высокоскоростной направленной (*б*) кристаллизации $\times 500$

Установлено, что горячие трещины в образцах с равноосной структурой зарождались по карбидному каркасу перпендикулярно поверхности образца (рис. 3.12, *a*).

После травления в реактиве Марбле, в зоне образования трещины также были обнаружены частички эвтектической $\gamma+\gamma'$ -фазы (рис. 3.12, *б*), но, в сравнении с карбидами, ее влияние на устойчивость сплава к образованию трещин, явно, несоизмеримо меньше.



a



б

Рисунок 3.12 – Зарождающаяся трещина на цилиндрической поверхности образца из сплава ЖС26-ВИ после объемной кристаллизации $\times 200$:

a – нетравленный шлиф; *б* – после травления в реактиве Марбле

В результате направленной кристаллизации опытных образцов, в сравнении с объемной, заметно повысилась микротвердость всех структурных составляющих жаропрочных сплавов (см. табл. 3.11). Это свидетельствует о том, что химический состав осей дендритов, межосий и эвтектической $\gamma+\gamma'$ -фазы, после направленной кристаллизации существенно отличается от состава тех же структурных составляющих в металле после объемной кристаллизации. Анализ полученных результатов указывает на большую однородность химического состава материала образцов, полученных в результате высокоскоростной направленной кристаллизации.

Механические испытания показали, что образцы сплава ЖС26-ВИ с направленной макроструктурой, в сравнении с равноосной, обладали несколько меньшей прочностью (σ_B , соответственно, 900 и 915 МПа), большей пластичностью при комнатной температуре (δ , соответственно, 11,7 и 6,9 %) и значительно большей длительной прочностью при высоких температурах (соответственно, 111 часов до разрушения при 975°C и $\sigma = 260$ МПа, и 64,5 часа при 975°C и $\sigma = 230$ МПа). Это можно объяснить отсутствием в сплаве после высокоскоростной направленной кристаллизации хрупкого карбидного каркаса, его гораздо более мелкой и однородной дендритной структурой и измельчением эвтектической $\gamma+\gamma'$ -фазы.

3.5 Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Основным видом брака при производстве лопаток из жаропрочных никелевых сплавов методом высокоскоростной направленной кристаллизации является несоответствие требованиям, предъявляемым к макроструктуре отливок (количество, направление границ макрокристаллов, кристаллографическая ориентация, наличие и количество «паразитных» кристаллов). Таким образом, контроль теплопроводности материала жидкометаллического кристаллизатора, обеспечивающего соблюдение режима отвода тепла от отливки в процессе формирования ее структуры, и его своевременная чистка или замена являются наиболее перспективным направлением повышения выхода годных отливок.

2. В процессе термовременной обработки расплава, в том числе и из отходов жаропрочных сплавов, происходит существенное повышение его однородности. Разбиваются крупные колонии карбидов неблагоприятной формы, карбиды глобуляризуются и равномерно распределяются по структуре, принимает равномерную правильную кубовидную форму дендритная структура сплава, измельчается эвтектическая $\gamma+\gamma'$ -фаза. Практически вдвое повышаются показатели пластичности и длительной прочности. Однако, при этом (а в случае использования возврата особенно) неизбежно происходит угар большинства легирующих элементов, который, для стабильного обеспечения требуемого химического

состава сплава и уровня прочностных свойств, необходимо компенсировать введением их в шихту при последующем переплаве.

3. Высокоскоростная направленная кристаллизация жаропрочных никелевых сплавов, в сравнении с объемной, приводит к разрушению карбидного каркаса вокруг дендритных осей и равномерному распределению карбидов по структуре сплава, к измельчению дендритной структуры и уменьшению размеров эвтектической $\gamma+\gamma'$ -фазы, выравниванию неоднородностей химического состава структурных составляющих. В результате существенно возрастают пластичность и длительная прочность сплавов, устойчивость к образованию трещин в условиях затрудненной усадки и, следовательно, повышаются эксплуатационные свойства изготавливаемых отливок.

4. Применение предварительной термовременной обработки расплава с последующим дополнительным введением выгорающих легирующих элементов, а, в случае необходимости и высокоскоростной направленной кристаллизации, позволяют получать из жаропрочных никелевых сплавов с использованием в шихте 100 % технологического возврата отливки, по качеству не уступающие полученным из свежего импортного рабочего сплава. Для повышения выхода годного необходимо осуществлять постоянный контроль и оперативную корректировку теплопроводности жидкометаллического кристаллизатора, обеспечивающего соблюдение корректного теплового режима в ходе технологического процесса высокоскоростной направленной кристаллизации.

РАЗДЕЛ 4

АЛЮМИНИЙ КАК ОСНОВНОЙ ЭЛЕМЕНТ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В процессе получения отливок из жаропрочных никелевых сплавов методом высокоскоростной направленной кристаллизации на установках типа УВНК-8П металл в вакууме расплавляют и заливают в керамические литейные формы, которые затем погружают в ванну жидкометаллического кристаллизатора, для обеспечения необходимых градиентов температур, определяющих формирование направленной макроструктуры (рис. 4.1).

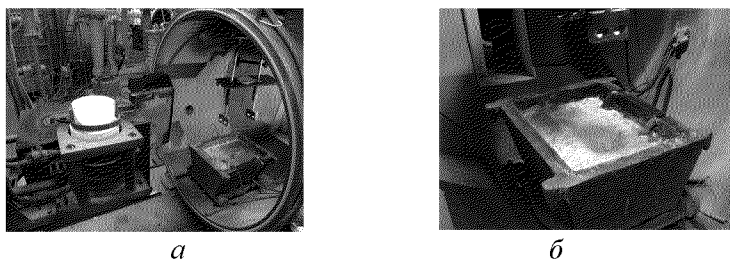


Рисунок 4.1 – Общий вид установки высокоскоростной направленной кристаллизации типа УВНК-8П (*а*), и ванны жидкометаллического кристаллизатора (*б*)

4.1 Требования к материалу жидкометаллического кристаллизатора

В качестве жидкометаллического кристаллизатора применяются расплавы металлов, которые должны соответствовать ряду требований.

Прежде всего, они должны иметь низкую температуру плавления, высокую теплопроводность и теплоемкость. Расплав должен иметь низкую упругость пара при температуре эксплуатации и высокую температуру кипения. Жидкометаллический кристаллизатор должен быть инертным по отношению к материалу керамической формы, к материалу обмазки ванны и самой ванны, в которой он находится, быть безвредным для жаропрочного сплава, при случайном попадании в него, и обладать малой токсичностью [169].

Указанным требованиям в наибольшей степени соответствуют олово, алюминий, галлий и индий (табл. 4.1).

Галлий и индий – дорогостоящие металлы.

Реально в качестве жидкометаллических кристаллизаторов применяются олово и алюминий.

Таблица 4.1 – Теплофизические свойства металлов, рекомендуемых для использования в качестве жидкометаллического кристаллизатора при высокоскоростной направленной кристаллизации [9]

Элемент	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплоемкость C_p , Дж/(моль·°С)	Упругость пара P , Па, при температуре 1650 °С	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)
Sn	232,0	2623	69,10	445	59,8
In	156,8	2024	73,13	1150	87,0
Ga	29,9	2205	26,09	142	29,3
Al	660,5	2520	40,13	528	221,5

Достоинствами олова являются низкая температура плавления, высокий коэффициент теплопроводности, несмачиваемость оловом керамической формы и невысокая агрессивность по отношению к сплавам на основе железа. Основной недостаток олова состоит в том, что случайное попадание его в жаропрочный сплав в количествах, превышающих 0,1 %, приводит к существенному снижению длительной прочности.

По сравнению с оловом алюминий имеет следующие преимущества: он дешевле и не оказывает негативного влияния на жаропрочный сплав, так как является для последнего легирующим элементом. Однако расплавленный алюминий обладает высокой химической активностью и может реагировать с материалом литейной формы и ванны. На установках типа УВНК-8П ванна для расплавленного алюминия изготовлена из чугуна [169].

Жидкометаллический кристаллизатор, как правило, используется многократно. В процессе эксплуатации возможно загрязнение алюминия железом, кремнием и марганцем от чугунного тигля, углеродом от графитовых нагревателей, а также элементами, входящими в состав жаропрочного сплава, при случайном попадании в него последнего.

Загрязнение жидкометаллического кристаллизатора может неконтролируемым образом изменить такой важный теплофизический показатель, как теплопроводность и тем самым нарушить стабильность процесса направленной кристаллизации, и получения отливки с заданной макроструктурой. Как было установлено (см. подраздел 3.1) несоответствие отливок требованиям, предъявляемым к макроструктуре, является основной (более 50 % случаев) причиной их отбраковки в производственных

условиях. Поэтому изучение изменения и контроль теплопроводности жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации является актуальной задачей, решение которой будет способствовать улучшению качественных показателей ответственных литых изделий и повышению выхода годных отливок из жаропрочных сплавов, полученных в результате высокоскоростной направленной кристаллизации.

4.2 Методика и устройство для прямого измерения теплопроводности металлов и сплавов [227–231]

Далеко не во всех случаях известные стандартные методики оказывались достаточными или приемлемыми в данных условиях для осуществления комплекса исследований, необходимого для получения полной картины исследуемого вопроса. В таких случаях разрабатывались оригинальные методики проведения испытаний, и создавалось соответствующее оборудование для их осуществления.

Теплопроводность – одна из важнейших теплофизических характеристик металлов и сплавов. Теплопроводность оказывает существенное, а в ряде случаев определяющее влияние на процессы кристаллизации отливок.

С физической точки зрения явление теплопроводности представляет собой перенос кинетической энергии. В общем случае в металлах перенос тепловой энергии осуществляется двумя типами носителей: электронами проводимости и колебаниями кристаллической решетки (фононами) [232]. Соответственно различается электронная и решеточная проводимость.

Основным механизмом теплопроводности металлов и сплавов является перенос тепла электронами проводимости, решеточная теплопроводность чистых металлов обычно приблизительно в 30 раз меньше по сравнению с электронной [233].

Электронная теплопроводность металлов может быть рассчитана по следующей формуле [234]:

$$\lambda_{\text{эл}} = \frac{N \cdot k \cdot l \cdot v}{2} \quad (4.1)$$

где k – постоянная Больцмана;

v – полная скорость электрона;

N – полное число электронов в единице объема;

l – длина свободного пробега электронов.

Микромеханизмы электронной теплопроводности и электропроводности во многом сходны. Согласно правилу Видеманна и Франца, при комнатной температуре для металлов соблюдается соотношение:

$$\lambda / \chi = const, \quad (4.2)$$

где λ – теплопроводность;

χ – электропроводность.

Теплопроводность и электропроводность металлов зависят от температуры. Число Лоренца L учитывает влияние температуры на вышеуказанные свойства:

$$\frac{\lambda}{\chi \cdot T} = L, \quad (4.3)$$

где T – температура, К.

Теоретически величина L определяется следующим соотношением:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2}{e^2} = 2,4 \cdot 10^{-8}, \quad (4.4)$$

где k – постоянная Больцмана;

e – элементарный заряд.

Соотношения Видеманна – Франца и Лоренца позволяют перенести общие закономерности, найденные для электропроводности, на явление теплопроводности, что делает возможным составить представление о теплопроводности металла или сплава по его электропроводности.

В первом приближении применительно к конкретным металлам этот закон можно представить в виде следующего линейного уравнения:

$$\lambda = L' \cdot \chi + C. \quad (4.5)$$

Коэффициенты L' и C могут быть определены статистическими расчетами.

В табл. 4.2 приведены данные по теплопроводности и электропроводности 33-х металлов, которые наиболее часто применяются в качестве основ и легирующих добавок современных сплавов. Соотношение между указанными свойствами может быть выражено следующей корреляционной зависимостью:

$$\lambda = 6,725 \cdot \chi + 9,166 \quad r = 0,96, \quad (2.16)$$

Таблица 4.2 – Теплопроводность и электропроводность некоторых металлов
(при $T = 293 \text{ K}$)

№ п/п	Элемент	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Электропроводность χ , (Ом/м)·10 ⁶
1	Li	71,15	10,7
2	Be	179,0	15,2
3	Na	150,0	21,0
4	Mg	172,5	25,0
5	Al	221,5	16,1
6	Ca	98,0	25,0
7	Sc	15,5	1,57
8	Ti	21,9	1,73
9	V	31,0	4,55
10	Cr	88,6	6,67
11	Mn	157,0	22,7
12	Fe	74,0	10,0
13	Co	69,5	15,4
14	Ni	67,0	13,3
15	Cu	401,2	58,8
16	Zn	112,7	16,4
17	Ga	29,3	3,84
18	Y	15,8	1,54
19	Zr	29,5	2,18
20	Nb	53,2	6,67
21	Mo	138,0	20,0
22	Ag	432,0	62,0
23	Cd	92,9	13,3
24	In	86,0	11,9
25	Sn	59,8	8,85
26	La	20,95	1,77
27	Ce	11,2	1,33
28	Hf	22,2	2,44
29	Ta	46,0	6,67
30	W	160,0	17,9
31	Pt	74,0	9,1
32	Au	310,0	43,5
33	Pb	35,0	5,27

Графически данная зависимость представлена на рис. 4.2.

Заметная относительная ошибка при определении теплопроводности металлов по их электропроводности объясняется тем, что при этом методе не учитывается решеточная теплопроводность.

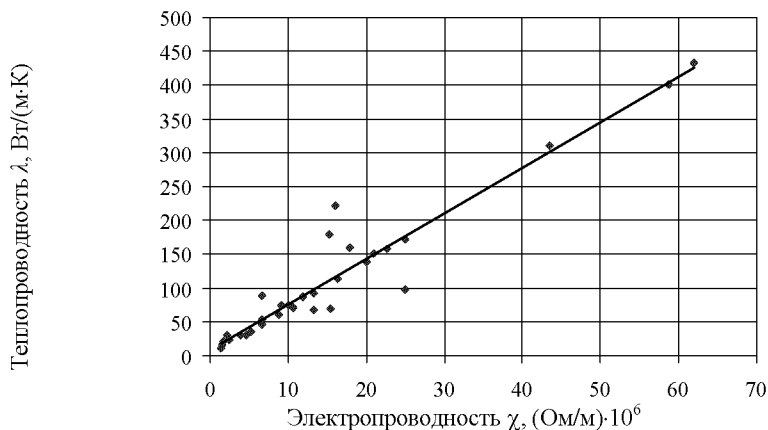


Рисунок 4.2 – Взаимосвязь между теплопроводностью и электропроводностью металлов

В общем случае теплопроводность металла является интегральной характеристикой и является суммой решеточной и электронной теплопроводности [233]:

$$\lambda = a\lambda_{\text{реш}} + b\lambda_{\text{эл}} \quad (2.17)$$

Решеточная теплопроводность зависит от рассеяния фононов на границах зерен, на нее влияют дислокации и точечные дефекты (вакансии, примесные атомы) [235].

Надежное определение электронной и решеточной теплопроводности металлов возможно только экспериментальным путем [233].

В некоторых случаях измерение теплопроводности позволяет получить информацию, которую невозможно получить другими методами [233].

Экспериментально полную теплопроводность можно определить стационарным и нестационарными методами [236]. Наибольшее распространение получили стационарные методы определения теплопроводности. Принципиальная сущность стационарных методов определения теплопроводности заключается в том, что температура в отдельных точках измеряемого образца не изменяется в процессе эксперимента.

Если образец исследуемого металла выполнен в виде бруска или стержня сечением S и через него передается некоторое количество теплоты Q , то коэффициент теплопроводности можно определить, измерив установившуюся разность температур между двумя сечениями, находящимися на расстоянии l , при помощи следующего уравнения:

$$\lambda = \frac{Ql}{S \cdot (T_1 - T_2)}, \quad (4.8)$$

где $T_1 - T_2$ – разность температур на расстоянии l .

Теплопроводность относится к средней температуре $T_{\text{ср}} = \frac{T_1 + T_2}{2}$.

Погрешность при определении теплопроводности стационарными методами возникает за счет тепловых потерь, которые можно уменьшить, расположив нагреватель внутри образца [233].

Получил определенное распространение метод определения теплопроводности по Кольраушу [236], который во всех своих разновидностях базируется на теплоте, выделяемой в испытуемом образце при прохождении через последний электрического тока. Концы образца поддерживаются при постоянной температуре T_1 , которая повышается до максимального значения T_2 в середине. Коэффициент теплопроводности вычисляется по формуле:

$$\lambda = \frac{U^2}{8 \cdot \rho \cdot (T_2 - T_1)}, \quad (4.9)$$

где U – разность потенциалов на концах образца;

ρ – удельное электросопротивление.

Использование метода Кольрауша требует введения поправок на тепловые потери и температурную зависимость λ и ρ [233].

Для литейных сплавов особое значение имеет определение коэффициента теплопроводности λ при средних (до 200 °С) и высоких (до 900 °С) температурах. Наиболее пригодным для указанных целей является прибор, приведенный в работах [233, 236]. Промышленностью в настоящее время приборы подобного типа не выпускаются.

Схема указанного прибора была принята за основу при разработке установки для определения теплопроводности литейных сплавов при температурах до 600 °С.

В отличие от прототипа, где образец располагается вертикально, в разработанной установке образец расположен горизонтально, что позволило уменьшить погрешность, возникающую за счет конвективных тепловых потоков.

Схема разработанной установки для определения теплопроводности металлов и сплавов при температурах до 600 °С приведена на рис. 4.3, общий вид – на рис. 4.4.

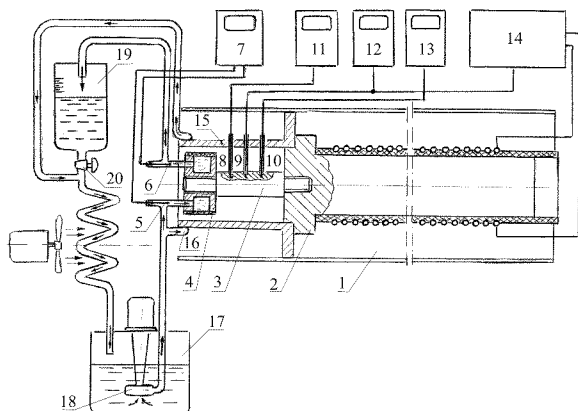


Рисунок 4.3 – Схема установки для определения теплопроводности литых металлов и сплавов:

- 1 – электропечь сопротивления; 2 – алюминиевый нагревательный блок;
- 3 – образец; 4 – охлаждающий блок; 5, 6, 8, 9, 10 – термопары; 7, 11, 12, 13 – вторичные приборы; 14 – терморегулятор; 15 – экран; 16 – охладитель;
- 17 – резервуар охладителя; 18 – центробежный насос; 19 – мерный цилиндр; 20 – перекрывающий вентиль

Источником нагрева служит электропечь сопротивления 1, в муфель которой вставлен блок 2, изготовленный из алюминия.

Обычно для нагревательного блока в качестве материала используют медь [236]. Следует отметить, что при температурах выше 180 °С медь интенсивно окисляется на воздухе, что приводит к нарушению теплового контакта нагревающего блока с образцом. Алюминий интенсивно не окисляется вплоть до температуры плавления, а его более низкая, по сравнению с медью, теплопроводность, компенсировалась увеличением поперечного сечения и массы нагревающего блока.

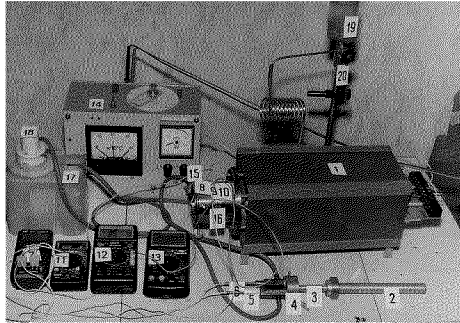


Рисунок 4.4 – Общий вид установки для определения теплопроводности литых металлов и сплавов

С нагревающим блоком с помощью резьбы соединяется образец 3, изготовленный из используемого металла или сплава.

Второй конец образца с помощью резьбы соединяется с медным водо-охлаждаемым блоком 4. Температура воды на входе в блок измеряется хромель-алюмелевой термопарой 5, на выходе – термопарой 6, разность температур фиксируется цифровым электронным вторичным прибором 7 типа *Tes 1303* с точностью до 0,1 °С.

Температура образца измеряется в трех точках хромель-алюмелевыми термопарами 8, 9, 10, установленными на определенных фиксированных расстояниях и регистрируется цифровыми электронными вторичными приборами 11, 12, 13 типа *UNI-T*.

Сигнал с термопары 9, измеряющей среднюю температуру образца, подается на электронный терморегулятор 14, собранный на базе пирометрического милливольтметра ЭВ 3000К и тиристорного регулятора. Датчиком терморегулятора устанавливается средняя температура образца, которая автоматически поддерживается в течение всего времени эксперимента.

Образец закрыт экраном 15, по длине которого поддерживается такое же распределение температуры, как и по длине образца 3, за счет нагрева одного конца экрана нагревающим блоком 2 и охлаждения второго конца охладителем 16 до температуры охлаждающего блока 4.

Система охлаждения блока 4 состоит из резервуара 17 с центробежным насосом 18 и мерного цилиндра 19, по времени наполнения которого, перекрыв вентиль 20, можно определить расход охлаждающей воды.

Количество теплоты, проходящее через образец в единицу времени, определялось по формуле:

$$Q = \frac{C \cdot V \cdot \Delta T}{\tau}, \quad (4.10)$$

где C – теплоемкость воды;

$\frac{V}{\tau}$ – расход охлаждающей воды;

ΔT – разность температур воды, входящей в охлаждающий блок и выходящей из последнего.

Значения теплоемкости воды C определялись при средней температуре между значениями на входе в охладительный блок и на выходе из него по таблицам [111].

Стационарный метод определения теплопроводности с помощью разработанной установки является абсолютным, поэтому для ее градуировки были использованы образцы, изготовленные из следующих чистых металлов, которые часто применяются как основы литейных сплавов и имеют различную теплопроводность: меди, алюминия, железа и титана.

В процессе определения теплопроводности опытных образцов было установлено, что стационарный режим устанавливается в течение 10 мин после достижения заданной температуры образца. Результаты тестирования установки приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Коэффициенты теплопроводности некоторых металлов определенныестационарным методом на разработанной установке

Металл	Температура определения теплопроводности, К	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	
		экспериментальная	по справочным данным [9]
Cu	300	399,2	401,2
Al	295	226,7	221,5
Fe	298	71,3	74,0
Ti	293	22,4	21,9
Ni-сплав	333	61,7	–

Результаты определения теплопроводности на разработанной установке удовлетворительно согласуются со справочными данными, приведенными в работе [9] (коэффициент корреляции $r = 0,99$).

Также определили коэффициент теплопроводности жаропрочного никелевого сплава – материала литых газотурбинных лопаток, получаемых методом высокоскоростной направленной кристаллизации на установках типа УВНК-8П (см. табл. 4.3).

4.3 Определение теплопроводности материала жидкометаллического кристаллизатора в твердом состоянии [199, 237]

Согласно разработанной методике прямого определения теплопроводности металлических материалов стационарным методом с использованием созданной специальной установки изучили изменение теплопроводности материала жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации.

От жидкометаллического кристаллизатора отобрали опытные образцы в виде слитков через каждые три плавки жаропрочных сплавов на никелевой основе. Всего было отобрано тринадцать образцов.

Из слитков были изготовлены образцы для определения теплопроводности и металлографические шлифы.

Металлографическими исследованиями с помощью оптического микроскопа выявлено, что жидкометаллический кристаллизатор насыщается продуктами восстановления SiO_2 из обмазки тигля и материала формы, а также углеродом, осыпавшимся с нагревателей печи предварительного подогрева форм. В результате образуются карбиды алюминия (рис 4.5, *а*), а также кремнистые включения (рис 4.5, *б*), что явно приводит к существенному изменению теплофизических свойств алюминия.

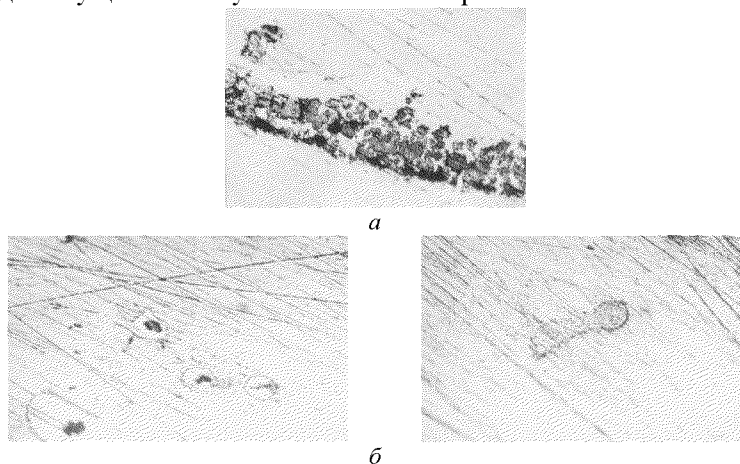


Рисунок 4.5 – Загрязнение алюминия жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации:

а – карбиды алюминия; *б* – кремнистые включения $\times 100$

Перед экспериментальным определением теплопроводности на образцах, отобранных от жидкометаллического кристаллизатора, устройство тарировалось с помощью эталонных образцов, изготовленных из чистых металлов: меди, алюминия, железа и титана.

Провели по пять экспериментов по определению теплопроводности каждого опытного образца при температурах 100, 200, 300 и 400°С. Для проведения дальнейших исследований использовали среднее значение полученных данных. Результаты экспериментального определения теплопроводности приведены в табл. 4.4–4.7.

Таблица 4.4 – Теплопроводность алюминия после различного количества циклов плавки n , при температуре 100 °С

Количество циклов плавки n	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)					
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_{cp}
3	180,8	176,2	185,5	177,6	194,2	182,9
6	146,9	154,8	162,9	157,5	145,5	153,5
9	151,2	142,8	134,8	145,2	155,1	145,8
12	128,8	130,2	126,5	129,3	135,9	130,1
15	114,7	135,2	128,2	134,5	139,3	130,4
18	132,1	131,7	135,8	115,3	133,2	129,6
21	125,2	118,3	123,3	123,6	110,4	120,2
24	122,3	112,0	105,8	109,8	112,8	112,5
27	116,2	110,1	108,9	115,8	107,9	111,8
30	101,9	100,6	121,4	124,3	105,8	110,8
33	122,3	127,9	128,7	117,6	109,8	121,3
36	115,8	112,8	100,14	101,6	95,8	105,2
39	99,3	104,7	95,37	105,3	111,5	103,2

Математическая обработка полученных результатов показала, что теплопроводность твердого алюминия – материала жидкометаллического кристаллизатора уменьшается с увеличением количества циклов проведенных плавки по получению отливок методом высокоскоростной направленной кристаллизации согласно степенной зависимости. Указанная зависимость может быть описана с помощью следующих уравнений регрессии, соответственно:

$$\lambda_{100} = 226,57 \cdot n^{-0,208}, r = -0,97; \quad (4.11)$$

$$\lambda_{200} = 223,58 \cdot n^{-0,236}, r = -0,98; \quad (4.12)$$

$$\lambda_{300} = 219,06 \cdot n^{-0,252}, r = -0,98; \quad (4.13)$$

$$\lambda_{400} = 214,87 \cdot n^{-0,265}, r = -0,98. \quad (4.14)$$

Таблица 4.5 – Теплопроводность алюминия после различного количества циклов плавки n , при температуре 200 °С

Количество циклов плавки n	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)					
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_{cp}
3	178,7	165,9	181,2	171,8	171,7	173,9
6	140,6	134,5	160,5	152,4	138,1	145,2
9	145,9	141,9	134,4	125,8	138,5	137,3
12	136,3	118,4	117,5	120,1	131,6	124,7
15	122,1	118,3	108,9	108,6	108,3	113,2
18	110,1	105,7	103,2	119,2	116,6	110,9
21	107,3	103,2	102,9	96,6	98,3	101,7
24	100,0	110,8	112,3	114,3	96,5	106,7
27	98,9	113,1	115,9	103,8	111,6	108,6
30	98,6	105,8	96,8	103,1	104,2	101,7
33	97,2	109,2	102,4	100,6	100,7	102,0
36	88,9	98,2	101,1	96,7	101,6	97,3
39	86,4	85,8	84,8	97,9	93,2	89,6

Таблица 4.6 – Теплопроводность алюминия после различного количества циклов плавки n , при температуре 300 °С

Количество циклов плавки n	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)					
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_{cp}
3	172,4	159,9	175,4	166,1	170,1	168,8
6	134,7	128,5	154,7	146,7	126,4	138,2
9	139,9	135,9	128,6	120,1	115,7	128,1
12	130,4	112,4	116,5	114,4	109,2	115,6
15	116,2	112,3	103,1	102,9	105,9	108,1
18	104,2	99,7	97,4	113,5	96,4	102,2
21	101,4	97,2	97,1	90,9	93,4	96,0
24	94,1	104,8	106,5	108,6	93,5	101,5
27	93,0	107,1	110,1	98,1	105,7	102,8
30	92,7	99,8	91,0	97,4	82,8	92,7
33	91,3	103,2	96,6	94,9	84,2	94,0
36	83,0	92,2	95,3	91,0	95,2	91,3
39	80,5	79,8	79,0	92,2	77,3	81,7

Таблица 4.7 – Теплопроводность алюминия после различного количества циклов плавок n , при температуре 400 °С

Количество циклов плавок n	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)					
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	$\lambda_{ср}$
3	166,6	154,1	169,6	160,4	164,4	163,0
6	128,9	122,7	148,9	141,0	120,7	132,4
9	134,1	130,1	122,8	114,4	110,0	122,3
12	124,4	106,6	105,9	108,7	103,5	109,9
15	110,4	106,5	97,3	97,2	100,2	102,3
18	98,4	93,9	91,6	107,8	90,7	96,5
21	95,6	91,4	91,3	85,2	87,6	90,2
24	88,3	99,0	100,7	102,9	87,8	95,7
27	87,2	101,3	104,3	92,4	100,0	97,0
30	86,9	94,0	85,2	91,7	77,0	87,0
33	85,5	97,4	90,8	89,2	78,5	88,3
36	77,2	86,4	89,5	85,3	89,5	85,6
39	74,7	74,0	73,2	86,4	71,5	76,0

Наибольшее снижение теплопроводности наблюдается в процессе первых 15 циклов плавок, после чего она стабилизируется на определенном уровне, приблизительно в два раза меньшем относительно первоначального (рис. 4.6).

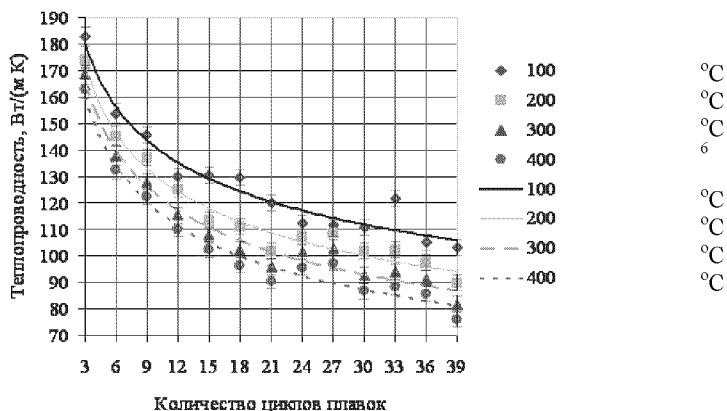


Рисунок 4.6 – Зависимость теплопроводности алюминия – материала жидкометаллического кристаллизатора от количества циклов плавок при различных температурах в твердом состоянии

Статистической обработкой полученных результатов установлены зависимости теплопроводности образцов твердого алюминия – материала жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов плавки от температуры.

Путем аппроксимации указанных зависимостей определены значения коэффициента теплопроводности соответствующие температуре плавления алюминия – 660 °С. Результаты расчетов приведены в табл. 4.8.

Зависимость коэффициента теплопроводности твердого алюминия при температуре 660°С λ_{660} от количества проведенных плавки n , согласно приведенным данным может быть описана с помощью следующего уравнением регрессии:

$$\lambda_{660} = 212,12 \cdot n^{-0,284}, r = -0,96. \quad (4.15)$$

Уточненные согласно уравнению (4.15) значения теплопроводности твердого алюминия λ_{660} приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.8 – Результаты статистической обработки зависимости теплопроводности образцов твердого алюминия жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов плавки от температуры

Количество циклов плавки n	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции r	Теплопроводность λ_{660} , Вт/(м·К)
3	$\lambda = 265,54 \cdot t^{-0,080}$	-0,99	157,5
6	$\lambda = 250,64 \cdot t^{-0,105}$	-0,99	126,7
9	$\lambda = 261,77 \cdot t^{-0,125}$	-0,98	116,2
12	$\lambda = 231,14 \cdot t^{-0,121}$	-0,97	105,3
15	$\lambda = 283,60 \cdot t^{-0,170}$	-0,99	94,0
18	$\lambda = 344,84 \cdot t^{-0,213}$	-0,99	86,5
21	$\lambda = 304,86 \cdot t^{-0,204}$	-0,99	81,0
24	$\lambda = 190,59 \cdot t^{-0,112}$	-0,98	92,1
27	$\lambda = 178,12 \cdot t^{-0,098}$	-0,94	94,2
30	$\lambda = 250,12 \cdot t^{-0,174}$	-0,99	80,8
33	$\lambda = 349,86 \cdot t^{-0,23}$	-0,99	78,5
36	$\lambda = 207,26 \cdot t^{-0,145}$	-0,98	80,8
39	$\lambda = 285,18 \cdot t^{-0,219}$	-0,99	68,8

4.4 Определение теплопроводности алюминия в жидком состоянии [199, 230, 237]

Наибольшее практическое значение для процесса высокоскоростной направленной кристаллизации имеет теплопроводность алюминия в жидком состоянии при температурах соответствующих кристаллизации отливок из жаропрочных никелевых сплавов.

Таблица 4.9 – Уточненные расчетные значения теплопроводности твердого алюминия при температуре 660°С и соответствующей ей электропроводности после различного количества циклов плавки

Количество циклов плавки n	Теплопроводность λ_{660} , Вт/(м·К)	Электропроводность χ_{660} , м/(Ом·мм ²)
3	150,1	21,1
6	128,9	18,0
9	116,6	16,3
12	107,8	15,0
15	101,0	14,0
18	95,4	13,2
21	90,7	12,5
24	86,6	11,9
27	83,0	11,4
30	79,8	10,9
33	76,9	10,5
36	74,3	10,1
39	71,8	9,8

Экспериментально определить теплопроводность жидкого металла весьма сложно. Потому был применен косвенный метод ее оценки по электропроводности алюминия при соответствующей температуре.

На основании закона Видеманна-Франца и Лоренца (см. уравнение (4.5)), с использованием литературных данных по электропроводности, χ и теплопроводности, λ , алюминиевых сплавов, близких к исследуемым по показателям теплопроводности, [2] была получена формула, отображающая количественную связь между этими свойствами:

$$\chi_t = \frac{\lambda_t - 4,54}{6,89}. \quad (4.16)$$

Полученные согласно уравнению (4.16) значения электропроводности твердого алюминия при температуре 660°С χ_{660} приведены в табл. 4.9.

Величина теплопроводности металлических материалов в первую очередь определяется ее электронной составляющей [233–191].

При переходе металла из твердого состояния в жидкое [37, 38] разрушается его кристаллическая структура, исчезает дальний порядок и нарастает позиционный беспорядок, возрастает амплитуда тепловых колебаний атомов и резко увеличивается рассеяние электронов, в результате снижаются его электропроводность и теплопроводность. Известно, что электропроводность алюминия при этом снижается в 2,2 раза [9].

В. И. Гаврилыным [65] разработана оригинальная теория плавления и кристаллизации металлов и сплавов, основанная на взаимодействии элементарных частиц вещества и пространства. В данном случае плавление рассматривается как процесс образования из кристаллической решетки твердого металла кластеров – микрогруппировок атомов с ближним порядком и общим тепловым колебанием, каждая из которых содержит внутри одну точечную дислокацию.

Снижение электропроводности при плавлении объясняется уменьшением площади контактов между фрагментами, имеющими структуру, близкую к структуре твердого металла.

В момент плавления межкластерные разрывы окружают половину «поверхности» каждого кластера [65]. Эти разрывы обладают свойствами вакуума и непроницаемы для электронов. Следовательно, эффективное проводящее сечение жидкого образца снижается вдвое, что обеспечивает увеличение электросопротивления при плавлении в два раза. Этот фактор обозначается величиной $f_s = 2$.

Кроме того, при плавлении увеличивается относительный объем элементов пространства в агрегатном состоянии вещества, что также уменьшает эффективное проводящее сечение вещества. Фактор уплотнения вследствие переупаковки кластеров обозначается величиной f_v , которая равна изменению объема зоны межкластерных разрывов и численно рассчитана для различных металлов (табл. 4.10) [65].

При плавлении, согласно теории Гаврилина, за счет подвижности кластеров, происходит их переупаковка – некоторое уплотнение жидкости в случаях «рыхлой» исходной упаковки атомов в твердом состоянии и внутри кластеров с координационным числом менее 12. Фактор уплотнения обозначается f_p и зависит от типа кристаллической решетки металла в твердом состоянии (табл. 4.10). Этот фактор уменьшает электрическое сопротивление жидкостей.

Таблица 4.10 – Изменение электрического сопротивления металлов при плавлении

Элемент	f_s	f_V	f_P	f_K	$\frac{\rho_L}{\rho_S}$, расчетно (4.17)	$\frac{\rho_L}{\rho_S}$, эксперимент [9, 231]
Cu	2	0,045	0,000	1,00	2,045	2,040
Ag	2	0,047	0,000	1,00	2,047	2,090
Au	2	0,050	0,000	1,00	2,050	2,080
Al	2	0,053	0,000	1,00	2,053	2,200
Zn	2	0,055	0,000	1,00	2,055	2,240
Cd	2	0,056	0,000	1,00	2,056	1,970
Ti	2	0,060	0,000	1,00	2,060	2,060
Co	2	0,051	0,000	1,00	2,051	1,300
Ni	2	0,045	0,000	1,00	2,045	1,050
Fe	2	0,050	-0,005	0,66	1,330	1,090
Li	2	0,043	-0,019	0,83	1,680	1,640
Na	2	0,038	-0,030	0,83	1,660	1,451
K	2	0,040	-0,015	0,83	1,670	1,560
Rb	2	0,041	-0,015	0,83	1,680	1,600
Cs	2	0,056	-0,017	0,83	1,690	2,600
Mg	2	0,048	-0,010	0,83	1,690	1,780
Ba	2	0,050	-0,010	0,83	1,690	1,620
Ga	2	0,010	-0,030	0,30	0,590	0,45...1,46
Bi	2	0,037	-0,080	0,50	0,980	0,35...0,47
Sb	2	0,060	-0,120	0,50	0,970	0,610
Si	2	0,076	-0,080	0,30	0,570	0,034

Кроме того, такая переупаковка приводит к изменению числа проводящих контактов между кластерами в жидкости. При более плотной упаковке объем жидкости уменьшается, увеличивается ее плотность и уменьшается электросопротивление за счет увеличения эффективного проводящего сечения.

Фактор влияния переупаковки на электросопротивление обозначается f_K . Его величину оценивают из соотношения координационных чисел металла в твердом состоянии и координационного числа плотной упаковки атомов в кластерах жидкости, равного 12.

С учетом экстенсивного, а не аддитивного влияния фактора f_K , в отличие от трех предыдущих, соотношение электросопротивления металлов в жидком и твердом агрегатных состояниях предлагается аналитически определять с помощью следующего выражения [65]:

$$\frac{\rho_L}{\rho_S} = (f_S + f_V + f_P) \cdot f_K. \quad (4.17)$$

Результаты расчетов по предложенному выражению в сравнении с известными экспериментальными данными приведены в табл. 4.10 [65].

Следует отметить совпадение с точностью до ошибки эксперимента расчетных и экспериментальных значений соотношения электрического сопротивления в твердом и жидком состоянии для типичных металлов с плотной упаковкой, а также щелочных и щелочноземельных металлов с о. ц. к. решеткой в твердом состоянии. Наибольшее расхождение наблюдается для полупроводников и явно связано с изменением при плавлении их электронной структуры.

Электронная составляющая играет решающую роль в полной теплопроводности металлических материалов, и в основе всей теории В. И. Гаврилина лежат тепловые колебания структурных элементов данного агрегатного состояния, потому все изложенное можно отнести к изменению теплопроводности металлов при плавлении.

На основании данных, приведенных в работе [208], с учетом экспериментально определенного увеличения электросопротивления алюминия при плавлении [9], была получена зависимость, позволяющая определить электропроводность жидкого алюминия при различной величине перегрева над температурой плавления:

$$\chi_t = \frac{\chi_{660}}{[1 + 5,9 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 660)] \cdot 2,2}. \quad (4.18)$$

Расчетные значения теплопроводности жидкого алюминия при различных температурах определяли по формуле:

$$\lambda_t = \frac{\chi_{660} \cdot 6,89}{[1 + 5,9 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 660)] \cdot 2,2} + 4,54. \quad (4.19)$$

Результаты проведенных расчетов приведены в табл. 4.11.

Согласно производственным статистическим данным, брак по макроструктуре отливок существенно возрастает после 12...15 плавок, таким образом можно сделать вывод, что для обеспечения нормального протекания процесса высокоскоростной направленной кристаллизации теплопроводность жидкометаллического кристаллизатора должна быть не менее 40 Вт/(м·К).

Таблица 4.11 – Теплопроводность жидкого алюминия λ , при различной температуре после определенного количества плавок n

n	Теплопроводность λ , Вт/(м·К), при температуре, °С					
	700	800	900	1000	1100	1200
3	69,2	65,7	62,5	59,6	57,1	54,7
6	59,8	56,8	54,1	51,6	49,4	47,4
9	54,3	51,6	49,2	47,0	45,0	43,2
12	50,4	47,9	45,7	43,6	41,8	40,1
15	47,4	45,0	42,9	41,1	39,3	37,8
18	44,9	42,7	40,7	38,9	37,3	35,9
21	42,8	40,7	38,8	37,1	35,6	34,2
24	41,0	39,0	37,2	35,6	34,2	32,8
27	39,4	37,5	35,8	34,2	32,9	31,6
30	38,0	36,1	34,5	33,0	31,7	30,5
33	36,7	34,9	33,3	31,9	30,6	29,5
36	35,5	33,8	32,3	31,0	29,7	28,6
39	34,4	32,8	31,3	30,0	28,2	27,7

4.5 Причины и закономерности загрязнения материала жидкометаллического кристаллизатора [238]

Как уже было показано ранее, несмотря на достаточно хорошее соответствие алюминия как материала жидкометаллического кристаллизатора предъявляемым к нему требованиям, в процессе эксплуатации он неизбежно загрязняется, что приводит к снижению его основного эксплуатационного свойства – теплопроводности.

Среди возможных источников такого загрязнения – осыпание пыли и частиц с углеродно-композитных нагревателей устройства предварительного подогрева форм; возможное попадание в жидкометаллический кристаллизатор брызг при заливке расплава в форму; взаимодействие алюминиевого расплава с материалами керамической формы, обмазки изложницы и самой изложницы, в которой он находится; адсорбция жидким алюминием компонентов расплава, испаряющихся в вакууме; и, наконец, попадание в него жаропрочного расплава в случае разрушения керамической литейной формы.

Была поставлена цель: установить, чем именно, в основном, загрязняется алюминий жидкометаллического кристаллизатора в процессе эксплуатации на установках типа УВНК-8П, изучить возможные причины и закономерности такого загрязнения.

Из отобранного после различного количества циклов проведенных плавок материала жидкометаллического кристаллизатора были

изготовлены образцы для изучения с помощью сканирующего электронного микроскопа и проведения химического микроанализа.

Образцы изготавливали переплавом исследуемого материала в открытой миниэлектropечи сопротивления, после чего его заливали в специально изготовленный металлический кокиль с формообразующей полостью заданного размера (60 × 60 × 20 мм). При этом для исключения возможности попадания в материал опытного образца микропримесей из материала другой пробы, каждый раз для последующей плавки использовали новый алундовый тигель.

Исследования проводили на растровом электронном микроскопе Surfa при увеличениях от 2000 до 7000 раз. Поэлементный состав локальных областей определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализатора (энергодисперсионного и волнового спектрометров).

В опытных образцах были обнаружены включения частиц практически чистого углерода (рис. 4.7), а также интерметаллидной фазы, содержащих в основном алюминий, никель, железо, реже кобальт и кремний в различных соотношениях (рис. 4.7–4.11).

Можно отметить, что после первых девяти циклов плавки в алюминии жидкометаллического кристаллизатора, кроме углеродистых включений, присутствовали фазы, содержащие кроме основного элемента только железо и кремний. Затем в составе интерметаллидной фазы появились также никель и кобальт. В дальнейшем общее количество интерметаллидной фазы постепенно возрастало по мере увеличения количества циклов проведенных плавки.

По-видимому, кремнистые соединения возникали в результате восстановления Si из SiO₂, входящего в состав обмазки изложницы и материала керамической формы при их взаимодействии с жидким алюминием при температурах до 1000...1200°С в вакууме. Железо также может попадать в жидкий алюминий в результате нарушения сплошности обмазки внутренней поверхности изложницы и, соответственно, взаимодействия расплава с чугуном.

Углерод- и кремнийсодержащие включения, как более легкие, всплывают на поверхность алюминиевой ванны и образуют корку, которую на практике, после раскрытия вакуумной камеры, легко удаляют скребком, пока алюминий еще находится в жидком состоянии.

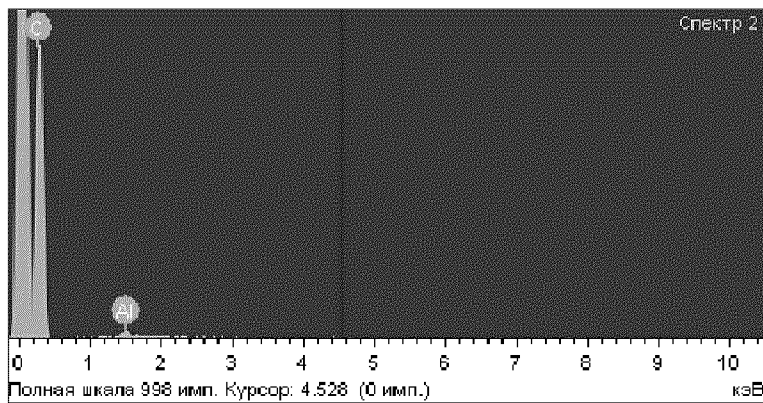
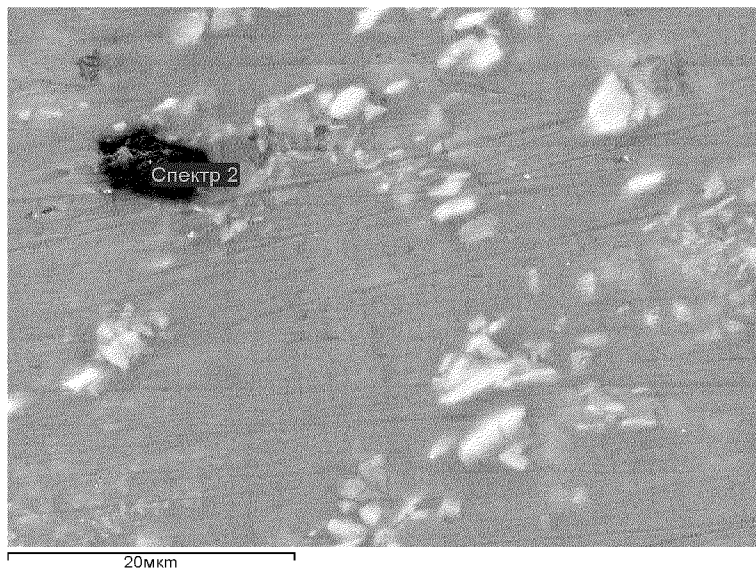


Рисунок 4.7 – Включение углерода в алюминии жидкометаллического кристаллизатора:

Состав включения в весовых %: С – 99,16; Al – 0,84

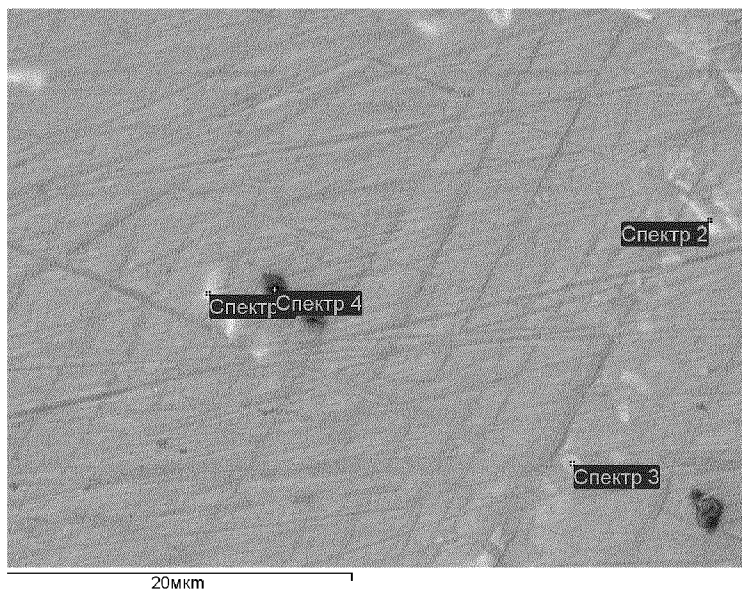


Рисунок 4.8 – Фазы в алюминии жидкометаллического кристаллизатора после 9 циклов проведенных плавов:

Состав фаз, весовых %:

Спектр	C	Al	Fe	Si
Спектр 1	–	87,14	9,71	3,15
Спектр 2	–	90,49	6,87	2,64
Спектр 3	–	97,14	2,86	–
Спектр 4	71,77	28,23	–	–

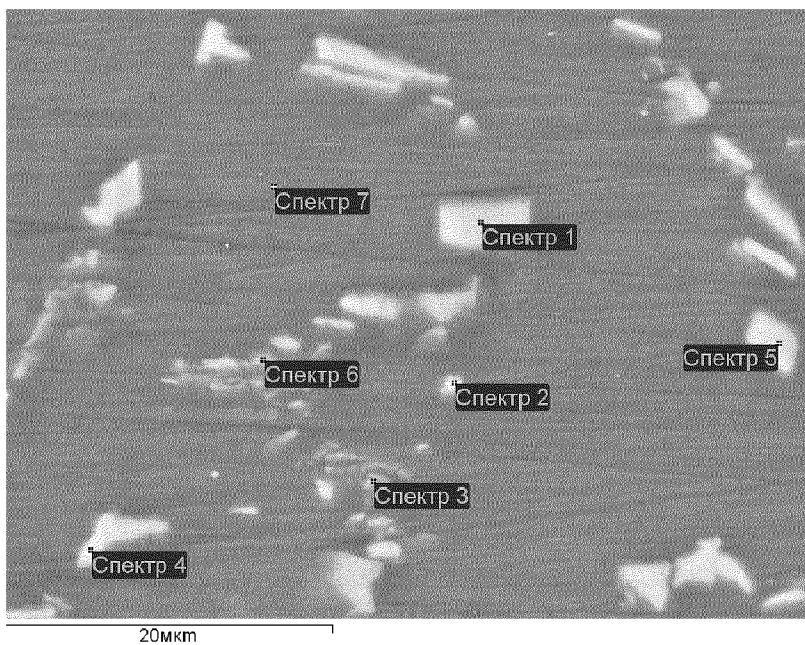


Рисунок 4.9 – Фазы в алюминии жидкометаллического кристаллизатора после 27 циклов проведенных плавов:

Состав фаз, весовых %:

Спектр	Al	Ni	Fe	Co
Спектр 1	73,67	23,38	2,95	–
Спектр 2	84,99	8,78	4,29	1,94
Спектр 3	91,24	4,70	2,82	1,25
Спектр 4	80,87	18,05	1,08	–
Спектр 5	75,88	13,59	6,94	3,60
Спектр 6	89,32	5,79	3,20	1,69
Спектр 7	100,00	–	–	–

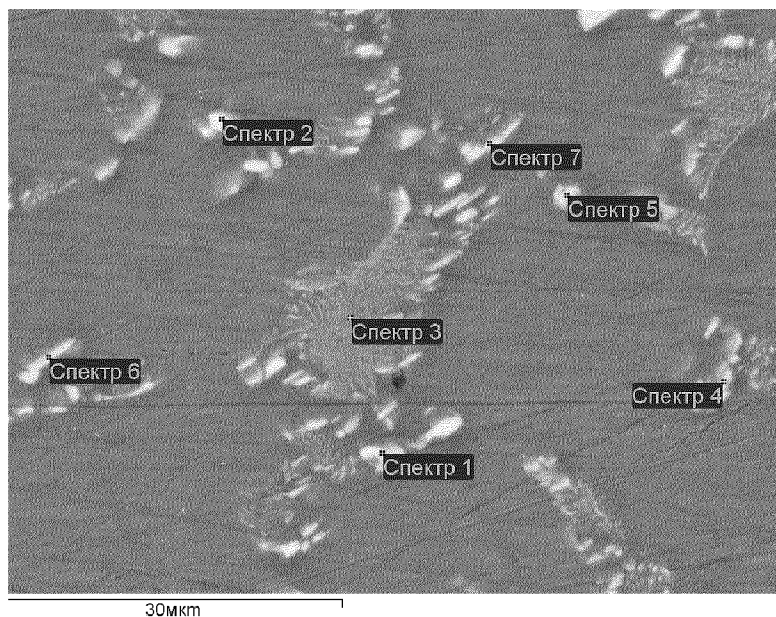


Рисунок 4.10 – Фазы в алюминии жидкометаллического кристаллизатора после 36 циклов проведенных плавов:

Состав фаз, весовых %:

Спектр	Al	Ni	Fe	Co	Si
Спектр 1	77,43	20,56	2,01	–	–
Спектр 2	75,93	11,89	9,23	1,51	1,43
Спектр 3	94,66	2,31	3,03	–	–
Спектр 4	85,00	7,91	5,66	1,43	–
Спектр 5	89,27	6,48	4,25	–	–
Спектр 6	88,07	5,79	4,40	–	1,74
Спектр 7	88,10	7,06	4,84	–	–

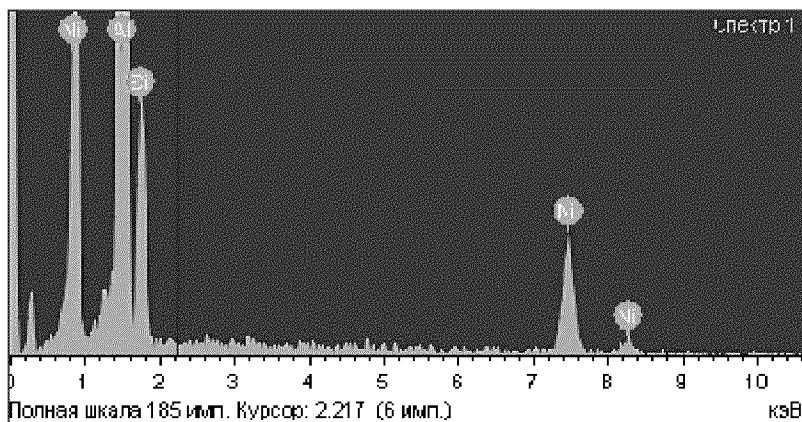


Рисунок 4.11 – Кремнийсодержащее включение в алюминии жидкометаллического кристаллизатора:

Состав включения в весовых %: Al – 69,3; Ni – 18,2; Si – 12,5

Железо, никель и кобальт могли попадать в ванну жидкометаллического кристаллизатора в результате адсорбции расплавом алюминия их паров. Давление паров этих элементов при температурах ведения плавки (порядка 1600°C) приблизительно одинаково [9], поэтому интенсивность испарения, а, следовательно, и адсорбции ванной жидкого алюминия должны быть пропорциональны их содержанию в жаропрочном сплаве, что и подтверждается составом образовавшихся интерметаллидных фаз. Однако, согласно диаграммам состояния Al–Ni, Al–Fe и Al–Co [192], образование интерметаллидных соединений невозможно при столь малых концентрациях примесных элементов, которые могут возникнуть при адсорбции их испарений. К тому же, как показал микроанализ, металлическая матрица алюминия оставалась чистой, твердые растворы также не образовывались.

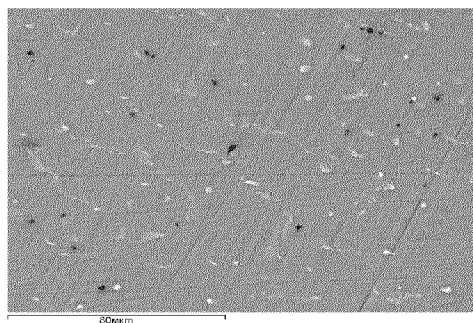
Эти металлы могли попадать в жидкий алюминий в результате протекания жаропрочного расплава в случае непредвиденного разрушения формы, или его разбрызгивания при заливке в литейную форму из печи в вакууме. Жаропрочный расплав, при попадании в жидкометаллический кристаллизатор, застывает, и, как более тяжелый, оседает на дно ванны. При этом происходит взаимодействие его поверхности с жидким алюминием при температурах порядка 1000...1200°C, вблизи него возникают области расплава, пересыщенные примесными элементами, в результате чего и могут возникать интерметаллидные фазы, по составу, также, пропорциональные содержанию этих элементов в жаропрочном сплаве.

Очевидно, в промежутке между девятым и двенадцатым циклами плавки произошло непредвиденное попадание жаропрочного сплава в алюминий жидкометаллического кристаллизатора. При этом следует отметить, что, несмотря на скачкообразное изменение качественного состава выделяющихся интерметаллидных фаз, соответствующего изменения уровня теплофизических свойств не наблюдалось. Здесь решающую роль играло их общее количество, а не качественный состав.

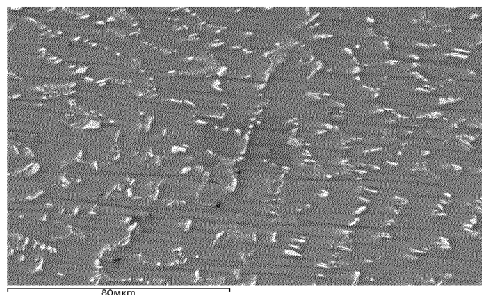
В ходе дальнейших плавок продолжалось взаимодействие жидкого алюминия с поверхностью находящегося в нем жаропрочного сплава, в результате чего количество интерметаллидной фазы, выделяющейся при затвердевании алюминия жидкометаллического кристаллизатора по границам зерен, неизменно возрастало (рис. 4.12).

Таким образом, причиной загрязнения жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации на установках типа УВНК-8П, в основном, является взаимодействие расплава алюминия с материалами

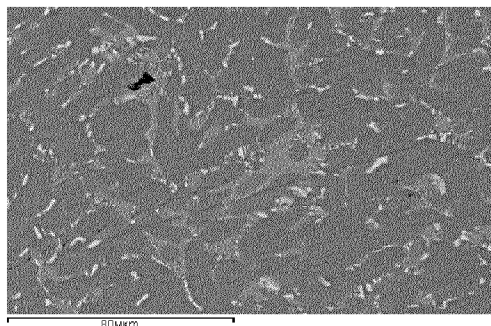
формы, обмазки внутренней поверхности изложницы и самой изложницы. Также жидкий алюминий загрязняется в результате взаимодействия с поверхностью попадающего в него жаропрочного сплава.



9 плавок



24 плавки



39 плавков

Рисунок 4.12 – Интерметаллидная фаза в алюминии жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов проведенных плавков

Следует отметить, что, полностью избежать загрязнения жидкометаллического кристаллизатора в ходе осуществления технологического процесса высокоскоростной направленной кристаллизации невозможно. Следовательно, замена, или освежение алюминия – материала жидкометаллического кристаллизатора, после некоторого количества циклов проведенных плавов, неизбежны. В этой ситуации важно контролировать степень загрязнения, а, следовательно, и снижения эксплуатационных свойств алюминиевого расплава с тем, чтобы вовремя произвести его обновление и не допустить нарушения теплового режима формирования направленной или монокристаллической структуры отливки.

4.6 Методика и установка для контроля степени загрязненности жидкометаллического кристаллизатора по коэффициенту отражения [240]

Как явно следует из результатов проведенных исследований, для получения стабильных качественных показателей отливок, получаемых методом высокоскоростной направленной кристаллизации необходимо периодически контролировать теплопроводность жидкометаллического кристаллизатора.

Прямое измерение теплопроводности – процесс весьма сложный и трудоемкий. Измерение теплопроводности металлов в жидком состоянии еще более сложно, и даже предложенный расчетно-экспериментальный метод вряд ли может широко применяться в производственных условиях.

Для оперативного контроля степени загрязнения материала жидкометаллического кристаллизатора и, соответственно, уровня его основного эксплуатационного свойства – теплопроводности, была разработана методика и собрана специальная установка, основанные на изменении коэффициента отражения алюминия.

Алюминий покрыт тонким оксидным слоем окиси алюминия, прозрачным для излучения в диапазоне электромагнитных волн видимого спектра. Блестящая полированная поверхность алюминия обладает высокой способностью к отражению всех видов электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн.

Из всей энергии падающих на поверхность электромагнитных волн основная часть (R) отражается, остаток (A) поглощается ($R+A=1$). Отражательная способность алюминия зависит от длины волны. Максимальная отражательная способность алюминия

проявляется при ультрафиолетовом излучении, минимальная – при красном и инфракрасном.

Примеси, присутствующие в оксидном слое алюминия в виде окислов кремния, железа, титана образуют дополнительные рассеивающие центры, снижающие величину направленного отражения. Содержание этих окислов определяется степенью чистоты алюминия по указанным элементам. На рис. 4.13 представлено влияние степени чистоты на отражательную способность алюминия (поверхность отглянцована по методу «Brytal» и подвергнута анодному оксидированию на толщину 5 мкм в серноокислом электролите) [2].

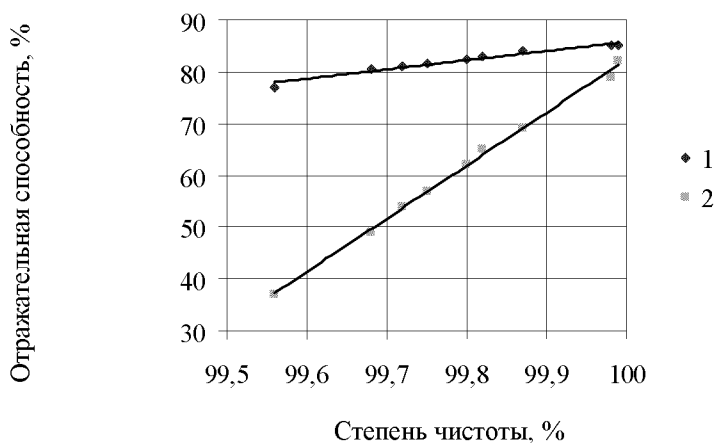


Рисунок 4.13 – Влияние степени чистоты на отражательную способность алюминия [2]:

1 – общее отражение; 2 – направленное отражение

Таким образом, по отражательной способности можно оперативно оценить степень чистоты алюминия при его многократном использовании в качестве жидкометаллического кристаллизатора и выявить то граничное количество циклов плавок, после которого уже нельзя использовать данный жидкометаллический кристаллизатор, без освежения добавлением чистого алюминия, или полной его замены.

Разработано устройство для определения отражательной способности образцов алюминия, отобранных из ванны жидкометаллического кристаллизатора (рис. 4.14).

4.7 Контроль степени загрязненности жидкометаллического кристаллизатора по коэффициенту отражения [239]

На опытных образцах алюминия были изготовлены шлифы, после чего с помощью разработанной установки определили их коэффициент отражения монохроматического излучения (табл. 4.12). При прямом попадании пучка излучения на фотодиод возникала ЭДС равная 139,9 мВ.

Таблица 4.12 – Коэффициент отражения монохроматического излучения опытных образцов алюминия жидкометаллического кристаллизатора

Количество плавков <i>n</i>	Нетравленный шлиф		Травленный шлиф	
	ЭДС, мВ	Отражательная способность, %	ЭДС, мВ	Отражательная способность, %
3	134,7	96,28	122,9	87,85
6	133,1	95,14	119,5	85,42
9	132,5	94,71	117,6	84,06
12	132,1	94,42	99,0	70,76
15	131,5	94,00	97,8	69,91
18	130,8	93,50	95,6	68,33
21	130,7	93,42	91,4	65,33
24	130,2	93,07	91,6	65,48
27	130,1	92,99	91,3	65,26
30	130,1	92,99	91,2	65,19
33	129,7	92,71	90,9	64,97
36	129,4	92,49	90,6	64,76
39	128,8	92,07	90,2	64,47

Анализ полученных результатов показал, что коэффициент отражения R с увеличением количества циклов проведенных плавков сначала заметно снижался, а затем стремился к стабилизации на уровне 92...93 % (рис. 4.15).

Математически это изменение может быть описано с помощью следующей степенной зависимости:

$$R = 98,119 \cdot n^{-0,0164}, r = -0,99. \quad (4.20)$$

Изучали микроструктуру опытных образцов алюминия, выявленную травлением в насыщенном водном растворе КОН при температуре 20°C в течение 45 сек.

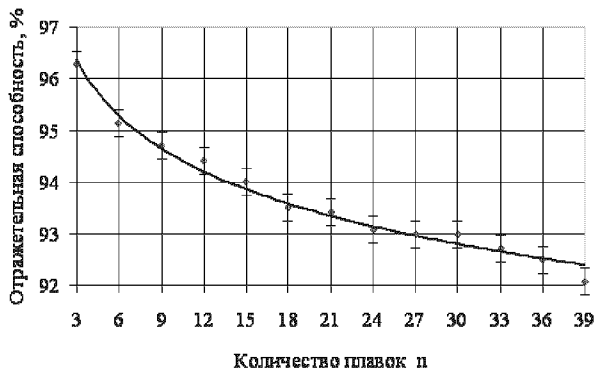


Рисунок 4.15 – Зависимость отражательной способности нетравленных шлифов алюминия жидкометаллического кристаллизатора от количества циклов проведенных плавок

На шлифе первого образца, соответствующего чистому алюминию (99,999 % Al) после трех циклов плавок, границы зерен травлением выявить не удалось. На втором образце выявились только отдельные фрагменты границ, загрязненные образовавшимися включениями. После девяти циклов плавок, по мере увеличения загрязненности жидкометаллического кристаллизатора, эффект травления еще усилился, и только на четвертом образце, после двенадцати циклов плавок на шлифе выявилась достаточно четкая картина границ зерен алюминия – материала жидкометаллического кристаллизатора.

Далее, по мере повышения количества плавок, степень загрязненности алюминия увеличивалась, и границы зерен вытравливались все более четкими и широкими (рис. 4.16).

Определили коэффициенты отражения опытных образцов алюминия после травления [17].

Отражательная способность алюминия изменялась соответственно степени проявления эффекта травления (табл. 4.12). После девяти циклов проведенных плавок наблюдалось скачкообразное снижение данного показателя (рис. 4.17).

Математически это изменение может быть описано с помощью следующей степенной зависимости:

$$R = 105,81 \cdot n^{-0,1436}, r = -0,94. \quad (4.21)$$

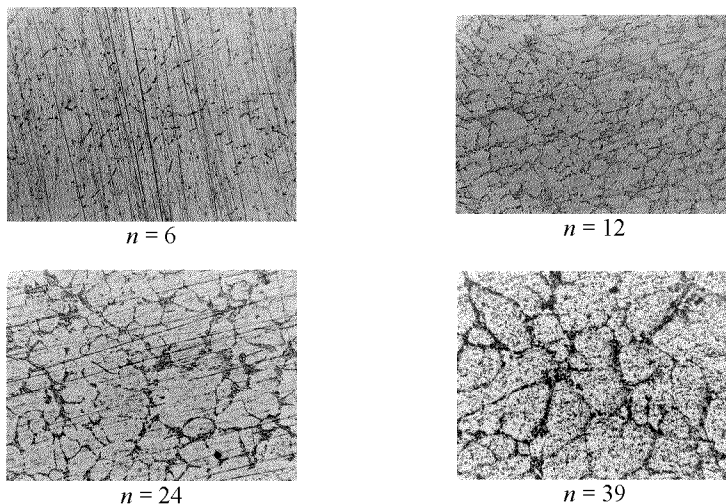


Рисунок 4.16 – Микроструктура образцов алюминия жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов плавок на установках типа УВНК-8П $n \times 140$

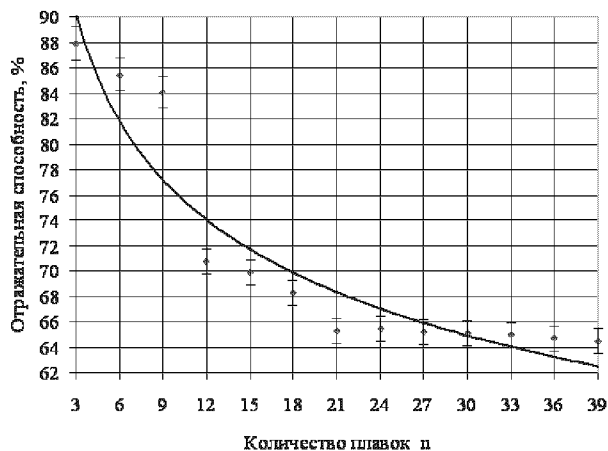


Рисунок 4.17 – Зависимость отражательной способности травленных шлифов алюминия жидкометаллического кристаллизатора от количества циклов проведенных плавок

Выявлена четкая корреляция между теплопроводностью жидкого алюминия при температуре 900 °С λ_{900} и отражательной способностью R нетравленных шлифов алюминия жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов проведенных плавов (рис. 4.18):

$$\lambda_{900} = 7,7778 \cdot R - 687,19, r = 0,99. \quad (4.22)$$

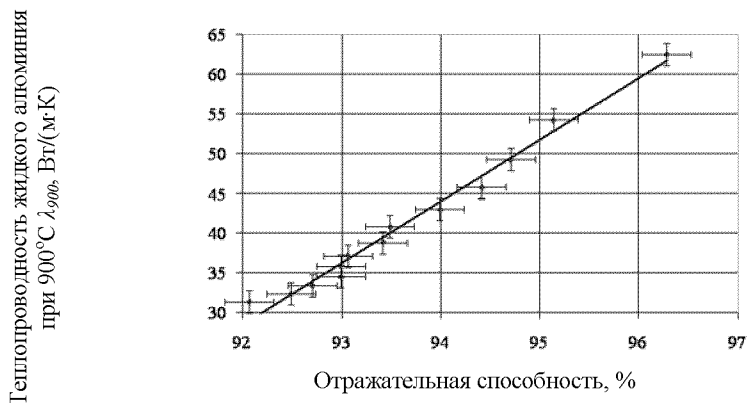


Рисунок 4.18 – Взаимосвязь между теплопроводностью жидкого алюминия при температуре 900°С λ_{900} и отражательной способностью R нетравленных шлифов алюминия жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов проведенных плавов

Таким образом, зафиксировано снижение отражательной способности опытных образцов алюминия, отобранных от ванны жидкометаллического кристаллизатора после определенного количества циклов плавов, проведенных по методу высокоскоростной направленной кристаллизации. Причем достаточной чувствительностью к степени загрязненности алюминия обладает измерение коэффициента отражения уже на нетравленных шлифах. Выявленная четкая взаимосвязь между этим параметром и теплопроводностью жидкого алюминия при температуре 900°С позволяет рекомендовать данный метод для осуществления оперативного контроля эксплуатационных свойств жидкометаллического кристаллизатора в производственных условиях. Снижение отражательной способности нетравленного шлифа образца алюминия ниже 94,5 % свидетельствует о необходимости освежения или замены материала жидкометаллического кристаллизатора.

4.8 Контроль степени загрязненности жидкометаллического кристаллизатора по температурному интервалу затвердевания [241]

Как известно, чистый алюминий кристаллизуется при температуре 661°C [2]. Появление в нем каких-либо примесей неизбежно приводит к выделению в процессе кристаллизации новых фаз, а, следовательно, к возникновению двухфазной зоны и разделению температур ликвидуса и солидуса. Изучение этих процессов и было поставлено целью донного исследования.

Для регистрации кривых охлаждения материалов в процессе их затвердевания и кристаллизации была собрана специальная установка (рис. 4.19). Она состоит из муфельной печи сопротивления 1, хромель-алюмелевой дифференциальной термопары 2, термостата для охлаждения холодного спая термопары 3, тиристорного блока питания электропечи 4, электронного цифрового термометра 5, электронных часов 6, цифрового фотоаппарата 7, электромеханического устройства управления затвором цифрового фотоаппарата 8.

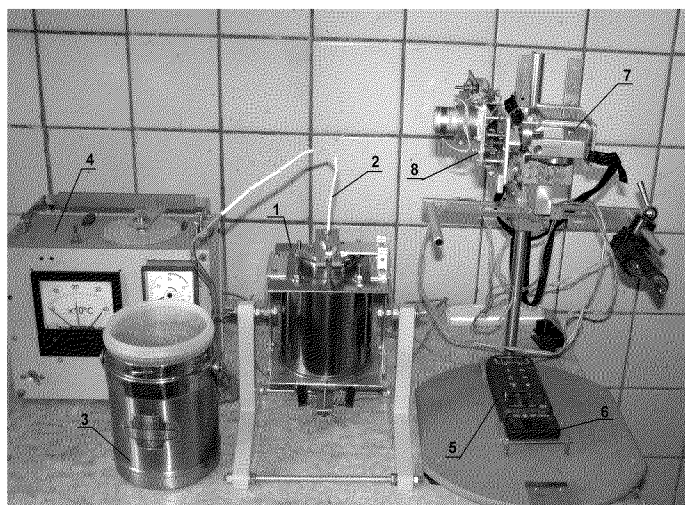


Рисунок 4.19 – Внешний вид установки для регистрации кривых охлаждения

Образец алюминия массой 1 г после взвешивания с точностью до $0,01\text{ г}$ на электронных весах помещали в кварцевый тигель диаметром 8 мм , который закреплялся в цанговом зажиме (рис. 4.20).

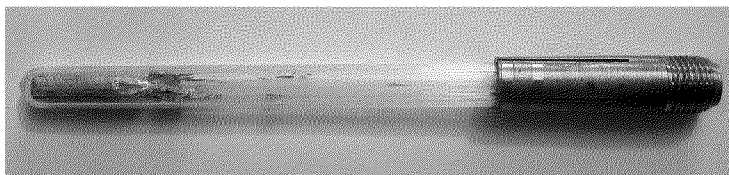


Рисунок 4.20 – Кварцевый тигель с цанговым зажимом

Тигель с помощью специального держателя тщательно центрировали относительно муфеля электропечи. Дифференциальная термопара была собрана из двух хромель-алюмелевых термопар по схеме, представленной на рис. 4.21. Рабочий спай первой термопары размещали в кварцевом тигле в расплаве алюминия, рабочий спай второй термопары охлаждали в термостате 3 до температуры 0°C с помощью тающего льда, полученного из дистиллированной воды.

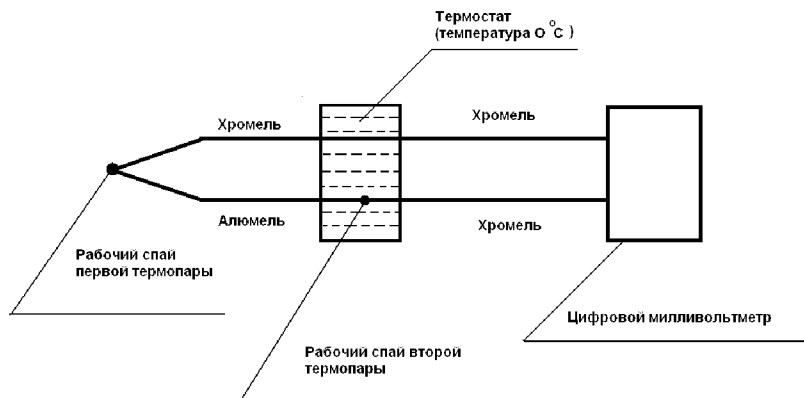


Рисунок 4.21 – Схема дифференциальной термопары

Дистиллированная вода применялась для предотвращения шунтирования дифференциальной термопары обычной водой, обладающей неконтролируемой электропроводностью.

Перед началом эксперимента проводили проверку установки, для чего в термостат вводили рабочий спай первой термопары. При этом показания электронного термометра должны быть равны 0°C .

Образец алюминия нагревали до температуры 700°C , после чего в расплав вводили рабочий спай первой термопары. Затем выключали электропитание печи сопротивления и включали электромеханическое

устройство управления затвором цифрового фотоаппарата. Цифровой фотоаппарат с интервалом в 5 секунд фиксировал показания электронных часов и электронного термометра. Регистрация показаний указанных приборов продолжалась в температурном интервале от 700 до 630...620°C.

По полученным данным строили термограммы, при помощи которых определяли температурный интервал затвердевания материала опытного образца. Степень отличия температуры затвердевания от известного справочного значения для чистого алюминия, а также наличие и величина температурного интервала затвердевания, позволяют судить о степени загрязнения испытуемого материала и соответственного снижения уровня его эксплуатационных свойств.

Дальнейшими исследованиями (подраздел 4.9) установлена четкая корреляция между указанными параметрами, что позволяет рекомендовать описанное оборудование и методику для оперативного контроля степени загрязнения алюминия жидкометаллического кристаллизатора в производственных условиях.

4.9 Контроль теплопроводности жидкометаллического кристаллизатора по температурному интервалу затвердевания [241]

Исследовали изменение температурного интервала затвердевания алюминия в процессе его эксплуатации в качестве материала жидкометаллического кристаллизатора.

Изучали термограммы, полученные при охлаждении образцов алюминия, отобранных от ванны жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов проведенных плавок по вакуумному получению отливок с направленной кристаллизацией. Образцы для исследования отбирали через каждые три плавки на установке типа УВНК-8П вплоть до 39 циклов.

Вид кривых охлаждения образцов существенно изменялся (рис. 4.22).

Для первого образца, отобранного после трех циклов плавки по получению отливок с направленной кристаллизацией, была получена практически идеальная кривая, характерная для затвердевания однофазного металла. Было четко зафиксировано предкристаллизационное переохлаждение расплава. Температура затвердевания образца алюминия соответствовала справочным данным, что свидетельствует о высокой степени его чистоты.

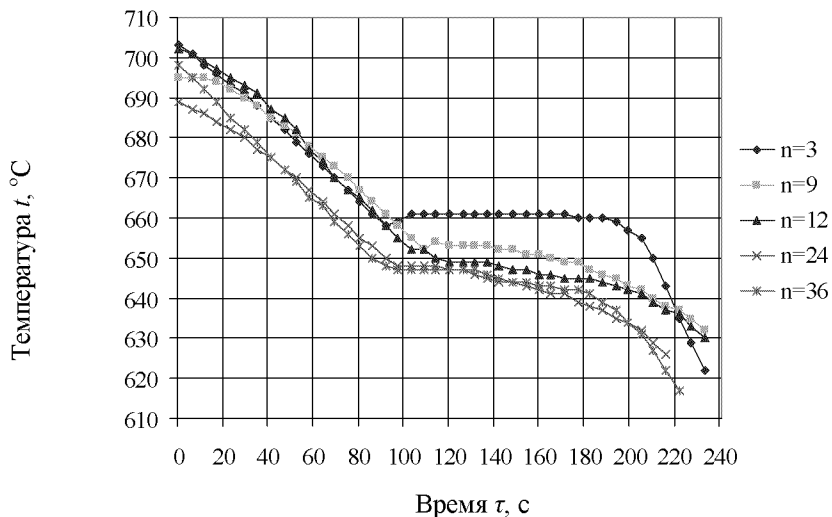


Рисунок 4.22 – Термограммы затвердевания образцов алюминия жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов проведенных плавов n

Далее, с увеличением количества проведенных плавов, температура начала затвердевания алюминия неуклонно снижалась до 650°C и ниже, при этом все больше различались температуры, соответствующие началу и окончанию процесса кристаллизации. Данный факт свидетельствует об усилении загрязненности образцов жидкометаллического кристаллизатора в процессе эксплуатации и выделении в процессе его кристаллизации новых фаз, помимо алюминиевой основы, что подтверждается ранее проведенными металлографическими исследованиями.

Анализ полученных данных по температурам ликвидус и солидус образцов алюминия жидкометаллического кристаллизатора после различного количества проведенных плавов показал, что основное их снижение и увеличение разницы между ними происходит в течение первых двенадцати циклов плавов (рис. 4.23), причем наиболее существенное изменение наблюдается после девяти циклов. Далее интервал температур затвердевания и кристаллизации исследованных образцов алюминия стабилизировался на определенном уровне.

Математически эти изменения могут быть описаны с помощью следующих зависимостей:

$$t_{\text{ликв}} = -0,0001 \cdot n^3 + 0,0228 \cdot n^2 - 0,9952 \cdot n + 662,30, r = -0,94; \quad (4.23)$$

$$t_{\text{сол}} = -0,0009 \cdot n^3 + 0,0786 \cdot n^2 - 2,4043 \cdot n + 661,39, r = -0,98. \quad (4.24)$$



Рисунок 4.23 – Изменение температур ликвидус и солидус алюминия жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации

Значения температур ликвидус и солидус, уточненные согласно зависимостям (4.23) и (4.34), приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.11 – Аналитически уточненные значения температур ликвидус и солидус образцов алюминия после различного количества плавок

Количество циклов плавок n	Температура ликвидус $t_{\text{ликв}}, ^\circ\text{C}$	Температура солидус $t_{\text{сол}}, ^\circ\text{C}$
3	659,5	654,9
6	657,1	649,6
9	655,1	645,5
12	653,5	642,3
15	652,2	640,0
18	651,2	638,3
21	650,5	637,2
24	650,2	636,5
27	650,1	636,1
30	650,3	635,7
33	650,7	635,3
36	651,4	634,7
39	652,2	633,8

Полученные результаты исследований изменения температур затвердевания и кристаллизации образцов алюминия жидкометаллического кристаллизатора полностью соответствуют ранее полученным данным об изменении в процессе эксплуатации их теплопроводности, как в твердом, так и в жидком состоянии (см. подразделы 4.3, 4.4).

Следует отметить, что, в связи со снижением температур затвердевания, а, следовательно, и плавления алюминия жидкометаллического кристаллизатора в результате загрязнения в процессе эксплуатации, расчетно-экспериментальные значения его теплопроводности в жидком состоянии несколько изменятся. Но это изменение незначительно и находится в пределах ошибки проведенных измерений и расчетов.

Согласно технологическому процессу получения отливок с направленной кристаллизацией на установках типа УВНК-8П температура ванны алюминиевого жидкометаллического кристаллизатора перед началом процесса опускания в него оболочковых литейных форм должна составлять 800...850°C.

Взаимосвязь между теплопроводностью жидкого алюминия при температуре 900°C и практически определенными температурами ликвидус и солидус образцов алюминия жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов проведенных плавов n графически представлена на рис. 4.16 и 4.17.

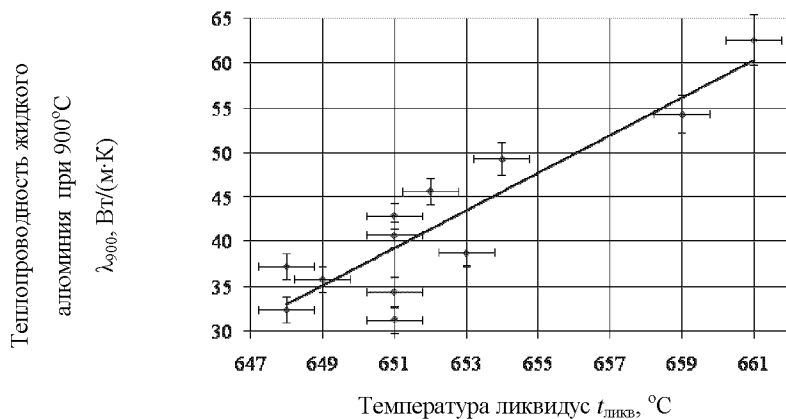


Рисунок 4.16 – Взаимосвязь между теплопроводностью при температуре 900°C λ_{900} и температурой ликвидус $t_{ликв.}$ образцов алюминия жидкометаллического кристаллизатора после различного количества плавов

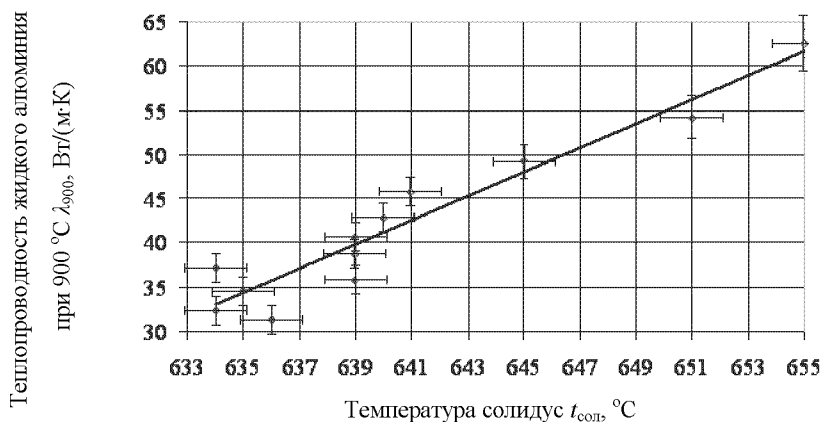


Рисунок 4.17 – Взаимосвязь между теплопроводностью при температуре 900°С λ_{900} и температурой солидус $t_{\text{солидус}}$ образцов алюминия жидкометаллического кристаллизатора после различного количества плавок

Математически эта взаимосвязь может быть представлена с помощью следующих линейных зависимостей:

$$\lambda_{900} = 2,1004 \cdot t_{\text{ликв}} - 1328,1, \quad r = 0,90; \quad (4.15)$$

$$\lambda_{900} = 1,3884 \cdot t_{\text{солидус}} - 847,82, \quad r = 0,95. \quad (4.16)$$

Проведенные исследования показали наличие четкой корреляции между теплопроводностью и температурным интервалом затвердевания материала жидкометаллического кристаллизатора.

Таким образом, снижение температуры ликвидуса ниже 655°С, и солидуса, соответственно – ниже 645°С свидетельствует о критической степени загрязнения материала жидкометаллического кристаллизатора и необходимости проведения его чистки, освежения за счет частичного разбавления, или полной замены материала на чистый алюминий.

Наличие стабильной связи между указанными параметрами и простота необходимого оборудования для определения температур ликвидус и солидус, позволяют рекомендовать этот метод для оперативного контроля соблюдения корректного теплового режима процесса высокоскоростной направленной кристаллизации в производственных условиях.

Описанная методика внедрена на АО «Мотор-Сич» для контроля степени загрязненности жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации при вакуумном литье лопаток из жаропрочных никелевых сплавов на установках типа УВНК-8П.

Перспективность указанных разработок и методик подтверждена актом опробования на ГП «Ивченко-Прогресс». Они рекомендованы для широкого использования на предприятиях авиационного и энергетического машиностроения, как на Украине, так и за ее пределами.

4.10 Изменение свойств основы алюминиевых литейных сплавов в результате многократных переплавов [242, 243]

Алюминиевые сплавы являются одним из самых распространенных материалов, применяемых в современном машиностроении.

Отливки из сплавов на основе алюминия изготавливаются с использованием имеющихся отходов, подвергающихся многократным переплавам. В различных условиях переплава в алюминиевые литейные сплавы могут попадать самые различные примеси, но, в общем, все они неизбежно приводят к загрязнению основы сплава и ухудшению комплекса его свойств. В итоге важно не то, чем конкретно загрязняется основа литейного сплава, а суммарная степень ее загрязненности.

Закономерности, полученные по образцам алюминия, отобраным от ванны жидкометаллического кристаллизатора после различного количества циклов плавок по изготовлению отливок из жаропрочных никелевых сплавов с направленной структурой, также будут полезны при изучении изменения свойств основы алюминиевых литейных сплавов в процессе многократных переплавов.

Наиболее выгодной для большинства деталей машин, эксплуатирующихся при температурах, близких к комнатным, является мелкозернистая дезориентированная структура, формирование которой происходит при условии наличия высоких температурных градиентов.

Очень важной составляющей в системе «материал отливки – литейная форма – охлаждающая среда», которой невозможно управлять в процессе осуществления принятого техпроцесса изготовления отливок, является теплопроводность материала, из которого они изготавливаются, как в твердом, так и в жидком состоянии. Как известно, алюминий обладает одной из самых высоких

теплопроводностей среди металлов – основ литейных сплавов, применяемых в машиностроении, и любое загрязнение материала приводит к ее снижению.

Кроме того, хотя окончательный уровень прочностных свойств сплава определяется системой его легирования, однако степень пластичности металлической матрицы задается основой – алюминием и также во многом зависит от его чистоты.

Таким образом, теплопроводность металла во многом определяет его структуру и свойства. С другой стороны, тепло- и электропроводность существенно зависят от структурного состояния металла. И весь комплекс качественных показателей зависит от чистоты основы литейного сплава.

Имеющиеся образцы алюминия – материала жидкометаллического кристаллизатора будем рассматривать как образцы исходно чистой (99,999 % Al) основы алюминиевых литейных сплавов, прошедших многократный переплав в определенных условиях. В процессе каждого цикла плавки алюминий – основа литейных сплавов приводился в контакт с керамической литейной формой. Алюминий находился в чугунной изложнице с огнеупорной обмазкой на основе SiO_2 . Нагрев осуществлялся радиационным способом композитными углеродными нагревателями, конструктивно расположенными над ванной алюминия.

Особую роль в процессе отвода тепла от металла, залитого в форму, а, следовательно, и в формировании первичной структуры отливки, играет теплопроводность основы литейного сплава в жидком виде. Данные об изменении данного показателя при температурах, близких к началу процессов затвердевания и кристаллизации, в зависимости от количества переплавов, полученные согласно ранее описанной методике, приведены в табл. 4.12.

Анализ полученных результатов показывает, что при увеличении количества проведенных переплавов от 3 до 39 теплопроводность алюминия – основы литейных сплавов при различных температурах снижается в 1,5...2 раза.

Аналогичное снижение теплопроводности наблюдается при нагреве алюминия от комнатной температуры до температуры плавления. При этом наблюдается тенденция к стабилизации величины теплопроводности на определенном уровне, как при увеличении количества переплавов, так и при повышении

температуры, в пределах одного агрегатного состояния металла. При переходе алюминия из твердого состояния в жидкое, по литературным данным, происходит скачкообразное снижение его теплопроводности и электропроводности.

Очень важными для изучения процессов формирования отливки являются полученные данные по изменению температурного интервала кристаллизации сплава в процессе его многократных переплавов (см. подраздел 4.6). Математически эти изменения описываются зависимостями (4.12) и (4.13).

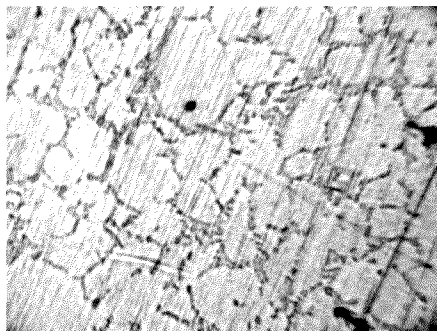
Микроструктуру опытных образцов алюминия исследовали после травления в насыщенном водном растворе КОН при температуре 20°C в течение 45 секунд.

На шлифе первого образца, соответствующего чистому алюминию (99,999 % Al) после трех переплавов, границы зерен травлением выявить не удалось. На втором образце выявились только отдельные фрагменты границ, загрязненные образовавшимися включениями. После девяти проведенных переплавов, по мере увеличения загрязненности металла, эффект травления еще усилился, и только на четвертом образце, после двенадцати переплавов на шлифе выявилась достаточно четкая картина границ зерен алюминия – основы литейных сплавов.

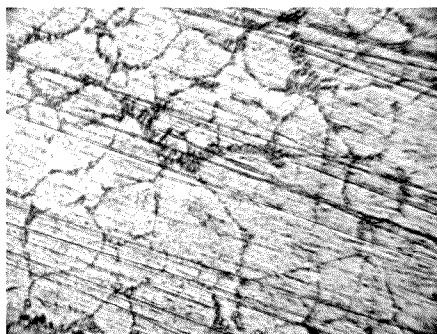
Далее, по мере повышения количества переплавов, загрязнение алюминия – основы широко распространенных литейных сплавов увеличивалось, соответственно усиливался и более четко проявлялся на шлифах эффект ликвации примесей на границах зерен (рис. 4.18).

Таблица 4.12 – Теплопроводности жидкого алюминия λ , при различных температурах вблизи интервала кристаллизации после различного количества плавов n

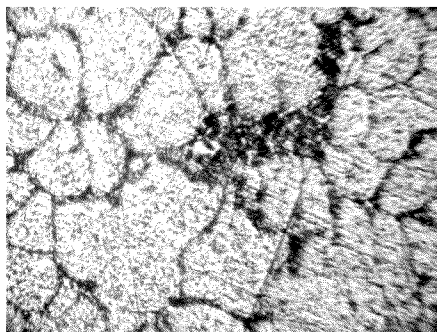
n	Теплопроводность λ , Вт/(м·К), при температуре, °С																		
	660	670	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780	790	800	810	820		
3	70,7	70,3	69,9	69,6	69,2	68,8	68,4	68,1	67,7	67,4	67,0	66,7	66,3	66,0	65,7	65,3	65,0		
6	61,1	60,7	60,4	60,1	59,8	59,4	59,1	58,5	58,5	58,2	57,9	57,6	57,3	57,0	56,8	56,5	56,2		
9	55,5	55,2	54,9	54,6	54,3	54,0	53,7	53,5	53,2	52,9	52,6	52,4	52,1	51,8	51,6	51,3	51,1		
12	51,5	51,2	50,9	50,7	50,4	50,1	49,9	49,6	49,4	49,1	48,9	48,6	48,4	48,1	47,9	47,7	47,4		
15	48,4	48,1	47,9	47,6	47,4	47,1	46,9	46,6	46,4	46,2	45,9	45,7	45,5	45,3	45,0	44,8	44,6		
18	45,8	45,6	45,4	45,1	44,9	44,7	44,4	44,2	44,0	43,8	43,5	43,3	43,1	42,9	42,7	42,5	42,3		
21	43,7	43,5	43,2	43,0	42,8	42,6	42,3	42,1	41,9	41,7	41,5	41,5	41,1	40,9	40,7	40,5	40,3		
24	41,8	41,6	41,4	41,2	41,0	40,8	40,6	40,4	40,2	40,0	39,8	39,6	39,4	39,2	39,0	38,8	38,6		
27	40,2	40,0	39,8	39,6	39,4	39,2	39,0	38,8	38,6	38,4	38,2	38,0	37,8	37,7	37,5	37,3	37,1		
30	38,7	38,5	38,3	38,1	38,0	37,8	37,6	37,4	37,2	37,0	36,8	36,7	36,5	36,3	36,1	36,0	35,8		
33	37,4	37,2	37,0	36,9	36,7	36,5	36,3	36,1	35,9	35,8	35,6	35,4	35,2	35,1	34,9	34,8	34,6		
36	36,2	36,1	35,9	35,7	35,5	35,3	35,2	35,0	34,8	34,7	34,5	34,3	34,2	34,0	33,8	33,7	33,5		
39	35,1	34,9	34,8	34,6	34,4	34,2	34,1	33,9	33,7	33,6	33,4	33,2	33,1	32,9	32,8	32,6	32,5		



12 плавок



24 плавки



39 плавок

Рисунок 4.18 – Микроструктура образцов алюминия после различного количества плавков $\times 140$

Проведена количественная оценка размера зерен алюминия, сформировавшихся в опытных образцах. Методом секущих по фотографиям при увеличении $\times 140$ на длине 180 мм определен средний диаметр зерна алюминия (табл. 4.13).

Статистический анализ полученных данных показал, что при увеличении количества проведенных плавок средний диаметр зерна увеличивается согласно логарифмической зависимости (рис. 4.19). Математически данная зависимость может быть описана с помощью следующего уравнения:

$$d_{\text{cp}} = 0,0389 \cdot \ln(n) - 0,0608 \quad r = 0,98 \quad (4.17)$$

Таблица 4.13 – Средний диаметр зерна в образцах алюминия после различного количества плавок

Количество плавок n	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39
Средний диаметр зерна $d_{\text{cp}}, \text{мм} \cdot 10^3$	39	46	49	56	61	64	76	71	80	86

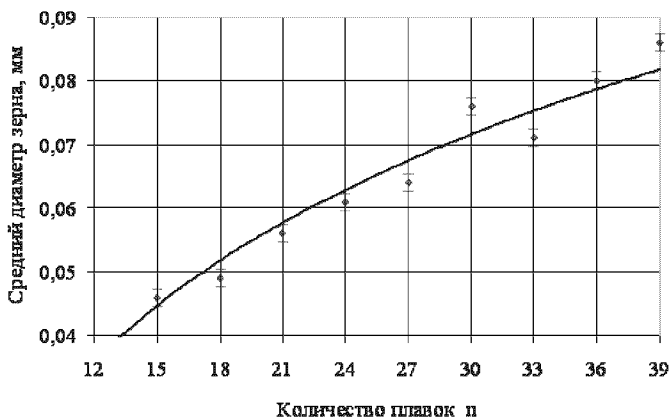


Рисунок 4.19 – Зависимость среднего диаметра зерна алюминия от количества проведенных плавок

Полученные результаты подтверждают, что, при прочих равных условиях, в процессе кристаллизации образцов алюминия после большого количества переплавов, более загрязненных и обладающих меньшей теплопроводностью, формируется более крупнозернистая структура.

Для оценки степени пластичности чистого алюминия (99,999 % Al) и опытных образцов после различного количества переплавов определили среднюю микротвердость H_V , при нагрузке 100 г. Для определения микротвердости использовали среднее значение диагоналей отпечатков, полученных при трехкратном измерении (табл. 4.14).

Таблица 4.14 – Средняя микротвердость металлической матрицы чистого алюминия (99,999 % Al) и опытных образцов после различного количества плавов при нагрузке 100 г

Количество плавов n	Средняя длина диагонали отпечатка d_{cp} , мм	Средняя микротвердость H_V , МПа
0 (99,999 % Al)	0,0774	303,21
3	0,0711	359,37
6	0,0657	420,91
9	0,0672	402,29
12	0,0600	504,70
15	0,0570	564,48
18	0,0534	637,10
21	0,0537	630,04
24	0,0531	646,80
27	0,0525	659,15
30	0,0522	666,79
33	0,0525	659,15
36	0,0516	681,39
39	0,0507	706,87

При увеличении количества переплавов микротвердость также сначала существенно повышается, а затем стабилизируется на определенном уровне (рис. 4.20). Математически данная зависимость описывается уравнением:

$$H_V = -0,305 \cdot n^2 + 22,004 \cdot n + 291,68; r = 0,98. \quad (4.18)$$

Провели испытания на разрыв стандартных образцов диаметром 5 мм алюминия после 3 и 39 циклов плавов. Получены следующие результаты:

для образца с $n = 3$

$$\sigma_B = 58,74 \text{ МПа}; \delta = 41,6 \%; \quad \psi = 84,6 \%;$$

для образца с $n = 39$

$$\sigma_B = 45,41 \text{ МПа}; \delta = 2,4 \%; \quad \psi = 7,3 \%.$$

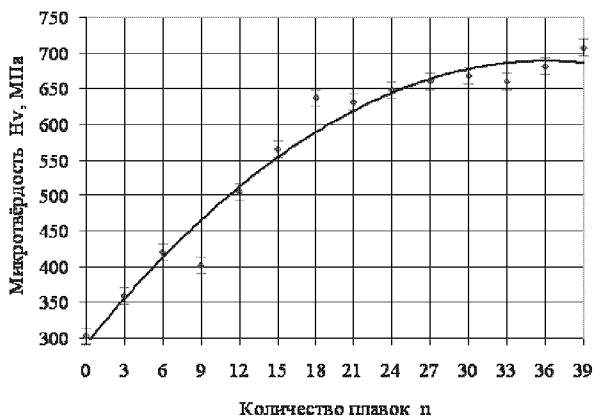


Рисунок 4.20 – Зависимость микротвердости металлической матрицы алюминия от количества проведенных плавок

При этом после разрушения на образце после 3 переплавов получен чисто вязкий, а на образце, прошедшем 39 переплавов – чисто хрупкий излом.

Таким образом, загрязнение основы в результате многократных переплавов приводит к существенному снижению прочности, катастрофическому падению принципиально достижимого уровня пластичности и охрупчиванию алюминиевых литейных сплавов.

Для изучения влияния теплопроводности алюминия в жидком и твердом состоянии на формирование его макроструктуры в процессе кристаллизации, произвели расчет ее значений, соответствующих полученным температурам ликвидуса и солидуса, образцов алюминия прошедшего определенное количество переплавов (табл. 4.15).

Поскольку температуры ликвидус и солидус сплавов ниже температуры плавления чистого алюминия, в формулу (4.19) подставляли абсолютное значение разности температур $|660 - t|$.

Следует отметить, что монотонное снижение расчетных значений теплопроводности в жидком состоянии при температуре, соответствующей ликвидусу, объясняется тем, что при их вычислении были использованы расчетные значения электропроводности при температуре 660°C дополнительно математически сглаженные. Автор

считает, что проводить аналогичное сглаживание значений теплопроводности алюминия при температуре, соответствующей солидусу, полученные аппроксимацией экспериментальных значений теплопроводности твердого алюминия при различных температурах (см. табл. 4.8) не имеет смысла.

Таблица 4.15 – Расчетные значения коэффициента теплопроводности алюминия после определенного количества плавок в твердом и жидком состоянии, соответствующие температурам начала и конца процесса кристаллизации

Количество плавок n	Температура, °С		Расчетная теплопроводность алюминия λ , Вт/(м·К)	
	солидус	ликвидус	твердого, при $t_{\text{сол}}$ (табл. 4.6)	жидкого, при $t_{\text{ликв}}$ (формула (4.9))
3	654,9	659,5	157,7	70,7
6	649,6	657,1	127,0	61,0
9	645,5	655,1	116,6	55,3
12	642,3	653,5	105,7	51,3
15	640,0	652,2	94,5	48,2
18	638,3	651,2	87,1	45,6
21	637,2	650,5	81,7	43,5
24	636,5	650,2	92,5	41,6
27	636,1	650,1	94,6	40,0
30	635,7	650,3	81,4	38,5
33	635,3	650,7	79,3	37,2
36	634,7	651,4	81,3	36,1
39	633,8	652,2	69,4	35,0

Изучили зависимость среднего диаметра зерна, полученного в образцах алюминия после различного количества плавок (см. табл. 4.13) от теплопроводности материала при температурах кристаллизации (рис. 4.21, 4.22).

С учетом того, что при вычислении теплопроводности твердого алюминия, соответствующей солидусу не проводилось дополнительного сглаживания результатов математическим инструментом, данные зависимости могут быть описаны с помощью следующих линейных уравнений:

$$d_{\text{ср}} = -0,0012 \cdot \lambda_{\text{сол}} + 0,1701, \quad r = -0,82; \quad (4.19)$$

$$d_{\text{ср}} = -0,0028 \cdot \lambda_{\text{ликв}} + 0,1798, \quad r = -0,98. \quad (4.20)$$

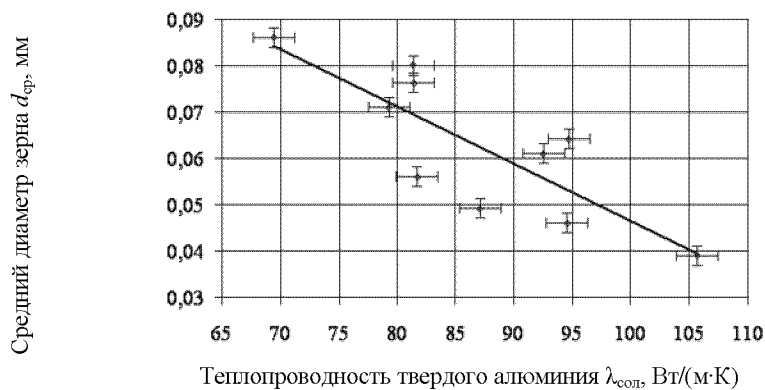


Рисунок 4.21 – Влияние теплопроводности твердого алюминия при температуре солидуса на размер макрозерна



Рисунок 4.22 – Влияние теплопроводности жидкого алюминия при температуре ликвидуса на размер макрозерна

Исследовали взаимосвязь между теплопроводностью алюминия в твердом и жидком состоянии в интервале температур кристаллизации и микротвердостью металлической матрицы сформировавшейся в образцах алюминия после различного количества плавок (см. табл. 4.14). Графически данные зависимости представлены на рис. 4.23, 4.24.

Средняя микротвердость H_V , МПа

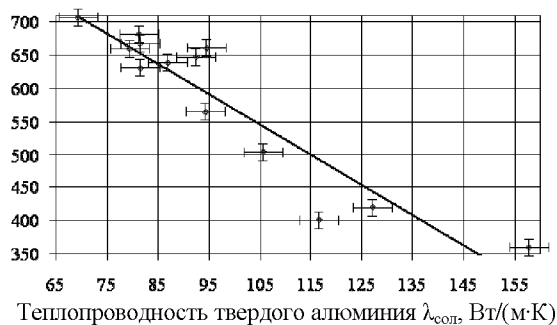


Рисунок 4.23 – Связь между теплопроводностью твердого алюминия при температуре солидуса и средней микротвердостью металлической матрицы

Средняя микротвердость H_V , МПа

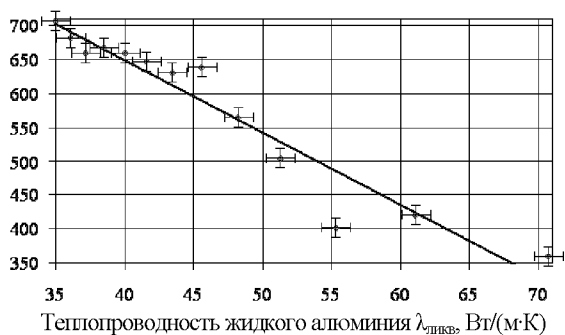


Рисунок 4.24 – Связь между теплопроводностью жидкого алюминия при температуре ликвидуса и средней микротвердостью металлической матрицы

Математически данные зависимости могут быть описаны с помощью следующих линейных уравнений:

$$H_V = -4,582 \cdot \lambda_{\text{сол}} + 1027,2, \quad r = -0,93; \quad (4.21)$$

$$H_V = -10,675 \cdot \lambda_{\text{ликв}} + 1075,9, \quad r = -0,96. \quad (4.22)$$

Таким образом, выявлена явная корреляционная связь между такими качественными показателями как теплопроводность основы алюминиевых литейных сплавов в твердом и жидком состоянии при температурах солидуса и ликвидуса, размер зерна формирующейся структуры и микротвердость металлической матрицы.

При этом следует отметить, что снижение теплопроводности основы сплава в обоих агрегатных состояниях явно является одной из основных причин формирования более крупнозернистой макроструктуры в процессе кристаллизации образцов. С микротвердостью матрицы такая причинно-следственная связь отсутствует. В данном случае эти два явления имеют одну общую причину – загрязнение металла в результате многократных переплавов, что и объясняет наличие явной линейной зависимости между ними.

4.11 Выводы

1. Проведенными исследованиями установлено, что в процессе эксплуатации алюминиевого жидкометаллического кристаллизатора при вакуумном получении отливок с направленной кристаллизацией происходит его существенное загрязнение. В результате зафиксировано снижение теплопроводности материала опытных образцов алюминия, особенно в течение первых 12 циклов плавов.

2. Впервые расчетно-экспериментальным путем получены сведения об изменении коэффициента теплопроводности жидкометаллического алюминиевого кристаллизатора в расплавленном состоянии при температурах, соответствующих процессу формирования направленной структуры отливок из жаропрочных никелевых сплавов, в процессе его эксплуатации.

3. Установлено, что причиной загрязнения жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации, в основном, является взаимодействие расплава алюминия с материалами формы, обмазки внутренней поверхности изложницы и самой изложницы. Также жидкий алюминий загрязняется в результате взаимодействия с поверхностью попадающего в него жаропрочного сплава.

Загрязнение жидкометаллического кристаллизатора неизбежно и обусловлено особенностями технологического процесса высокоскоростной направленной кристаллизации. Поэтому после определенного количества циклов плавов необходимо производить замену, или освежение алюминия – материала жидкометаллического кристаллизатора. Очень важно постоянно осуществлять оперативный контроль степени загрязнения, а, следовательно, и снижения эксплуатационных свойств алюминиевого расплава с тем, чтобы вовремя произвести его обновление и не допустить нарушения теплового режима формирования направленной или монокристаллической структуры отливки.

4. Разработаны методы контроля степени загрязненности, а, следовательно, и снижения теплопроводности алюминия жидкометаллического кристаллизатора по изменению отражательной способности и изменению

диапазона температур затвердевания материала образцов, отобранных после определенного количества циклов проведенных плавов.

Оптимальный срок эксплуатации алюминия жидкометаллического кристаллизатора при вакуумном получении отливок с направленной кристаллизацией на установках типа УВНК-8П по результатам проведенных исследований составляет не более 12 плавов, что обеспечивает сохранение его теплопроводности при температурах до 1000°C на уровне не менее 40 Вт/(м·К). Снижение отражательной способности ниже 94,5 %, температуры ликвидуса ниже 655°C, и солидуса, соответственно – ниже 645°C свидетельствует о критической степени загрязнения материала жидкометаллического кристаллизатора и необходимости проведения его чистки, освежения или полной замены.

5. Метод контроля изменения теплопроводности алюминия жидкометаллического кристаллизатора, как основной эксплуатационной характеристики, определяющей формирование направленной структуры отливок, по его температурному интервалу затвердевания внедрен в производственных условиях на АО «Мотор-Сич».

Перспективность указанных разработок и методик подтверждена актом опробования на ГП «Ивченко-Прогресс». Они рекомендованы для широкого использования на предприятиях авиационного и энергетического машиностроения, как на Украине, так и за ее пределами.

6. Данные и закономерности изменения структуры и физико-механических свойств исходно чистого алюминия, полученные на образцах материала жидкометаллического кристаллизатора, расширены для прогнозирования поведения основы алюминиевых литейных сплавов в результате многократного использования в шихте вторичных материалов.

Показано, что при увеличении количества переплавов происходит существенное загрязнение основы неметаллическими включениями и развитие ликвационных процессов. Это приводит к снижению теплопроводности материала и в результате, при прочих равных условиях, к формированию более крупнозернистой структуры, что, как правило, не желательно. В результате образования включений в металлической матрице возникают микронапряжения, повышается средняя микротвердость, снижается прочность и катастрофически падает пластичность алюминия. Описанные изменения структуры и физико-механических свойств основы литейных алюминиевых сплавов, по мере увеличения количества переплавов, сначала весьма существенны, а затем, примерно после 15 переплавов, стабилизируются на определенном уровне.

РАЗДЕЛ 5

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОТЛИВОК

Проведение большого количества натуральных плавков, необходимых для отладки новых технологических процессов по получению качественных отливок в условиях управляемой кристаллизации, требует очень больших материальных энергетических и финансовых затрат. Потому актуальной проблемой является разработка объективных методов физического моделирования процессов управляемой кристаллизации отливок, как инструмента ускорения и удешевления стадии отработки и отладки новых и усовершенствования существующих современных литейных технологий.

5.1 Устройство и способ физического моделирования кристаллизации отливок [244–247]

Существующие методы физического моделирования кристаллизации характеризуются рядом недостатков, связанных с иными условиям теплопередач в процессе формирования тела модели, что обусловлено теплофизическими свойствами модельных материалов, и с необходимостью дальнейшей обработки полученных трехмерных моделей.

В данном исследовании разработан метод физического моделирования процессов кристаллизации в заданных плоских сечениях отливок или литых заготовок в условиях теплопередачи близких к реальным, не требующий применения объемных моделей, а, следовательно, и последующего изготовления темплетов и шлифов.

Метод основан на образовании в определенных условиях двумерных кристаллов олова, длина и ширина которых на 2...3 порядка больше толщины. Такие кристаллы образуются при известном способе получения защитно-декоративного покрытия «кристаллит» [248].

Получение данного покрытия заключается в нанесении на металлическую поверхность образца тонкого (порядка 3...6 мкм) слоя олова, расплавлении этого слоя олова, последующей кристаллизации его при охлаждении и выявлении сформировавшихся кристаллов методом травления или повторного гальванопокрытия. После нанесения оловянного покрытия на поверхность образца кристаллы

олова располагаются дезориентировано, их размеры и форма определяются особенностями охлаждения [248].

Для управления процессом образования двухмерных кристаллов олова был разработан способ и изготовлена специальная установка для его осуществления, в которой имеется (рис. 5.1) плоский нагреватель 1, находящийся в верхней части печи сопротивления 2. Температура нагревания фиксируется с помощью хромель-алюмелевой термопары 3 и цифрового милливольтметра 4. Температура нагрева автоматически поддерживается на заданном уровне при помощи электронного блока терморегулирования 5. Толкатель 6 обеспечивает перемещение образца 7 относительно нагревателя и медного кристаллизатора 8. Кристаллизатор может работать как в режиме естественного воздушного, так и принудительного водяного охлаждения. Скорость перемещения образца относительно нагревателя и кристаллизатора может изменяться в широких пределах за счет изменения напряжения блока питания 9 электродвигателя, который через понижающий редуктор и ременную передачу приводит в движение толкатель.

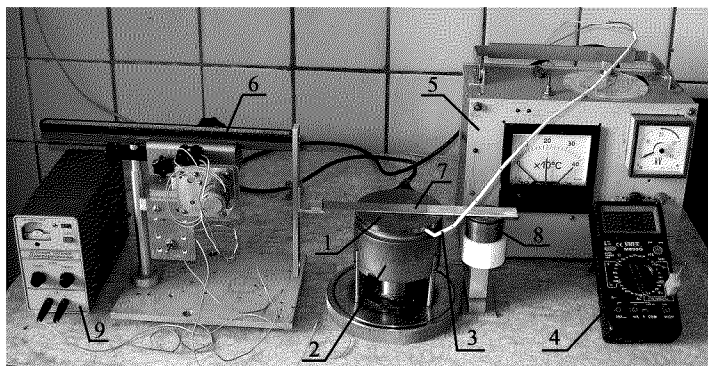


Рисунок 5.1 – Общий вид установки для физического моделирования процессов кристаллизации отливок:

1 – нагреватель; 2 – печь сопротивления; 3 – хромель-алюмелевая термопара; 4 – цифровой милливольтметр; 5 – блок терморегулирования; 6 – толкатель; 7 – образец; 8 – медный водоохлаждаемый кристаллизатор; 9 – блок питания привода толкателя

Принципиальная схема разработанной установки приведена на рис. 5.2.

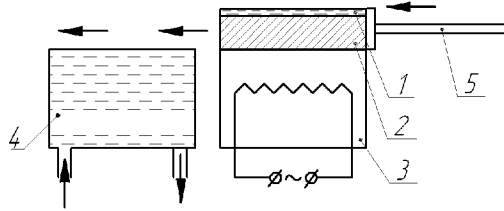


Рисунок 5.2 – Схема установки для физического моделирования процессов кристаллизации отливок:

1 – слой олова; 2 – образец; 3 – нагреватель; 4 – кристаллизатор; 5 – толкатель

Для обеспечения в образце условий теплопередачи, близких к реальным отливкам использовали подложки образцов 2, изготовленные из материала, близкого по составу к тому, кристаллизация которого моделируется. При этом слой олова 1, в котором происходил рост двумерных кристаллов под воздействием создаваемых градиентов температур, выступал в роли индикатора, отображающего макроструктуру, формирующуюся в определенном сечении реальной трехмерной отливки в соответствующих условиях охлаждения в процессе кристаллизации.

В начале осуществления процесса физического моделирования образец 2, покрытый слоем олова 1 полностью располагается на плоской поверхности нагревателя 3 (рис. 5.3, а). При помощи терморегулятора образец разогревается до температуры несколько выше температуры плавления олова и выдерживается до полного расплавления его слоя (рис. 5.3, б). Затем образец с определенной скоростью перемещается относительно нагревателя на водоохлаждаемый кристаллизатор 4 (рис. 5.3, в). Образец охлаждается, и расплавленное олово кристаллизуется, образуя двумерные кристаллы, форма и размеры которых обусловлены условиями теплоотвода.

Образец должен быть выполнен из металла или сплава, близкого по составу к тому, кристаллизация которого моделируется. Интенсивность теплоотвода может варьироваться в широких пределах за счет изменения скорости перемещения образца относительно нагревателя и водоохлаждаемого кристаллизатора.

Возможно осуществление процесса физического моделирования, как с применением водоохлаждаемого кристаллизатора, так и без него. В последнем случае образец охлаждается гораздо медленнее и формируется более крупнозернистая макроструктура.

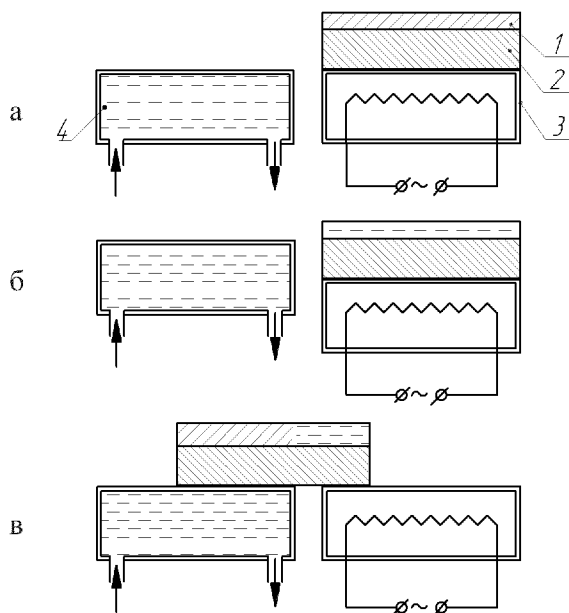


Рисунок 5.3 – Способ физического моделирования процессов кристаллизации отливок:

1 – слой олова; 2 – образец; 3 – нагреватель; 4 – кристаллизатор.
 а – нагрев образца со слоем олова; б – полное расплавление олова;
 в – управляемая кристаллизация олова

Полученные в определенных условиях охлаждения и кристаллизации тонкого слоя олова, плоские двумерные модели, соответствуют определенным сечениям и поверхностям реальных трехмерных отливок и литых заготовок, полученных в результате процессов управляемой кристаллизации.

Макроструктура, полученная на образцах, может быть выявлена известными методами, например, травлением в растворе соляной кислоты или повторным нанесением слоя олова гальваническим методом.

Разработанное устройство и способ были опробованы для физического моделирования процессов кристаллизации отливок с различной скоростью.

В качестве подложек для образцов использовали металлические полосы длиной 200 мм, шириной 20 мм и толщиной 2 мм.

Образцы подвергали тщательной шлифовке абразивной шкуркой, затем промывали в ацетоне, обезжирили в четыреххлористом углероде и в гальванической ванне покрывали слоем олова толщиной 3...6 мкм. После нанесения гальванического покрытия образцы промывали в дистиллированной воде и высушивали под струей нагретого воздуха.

Образец устанавливали на плоский нагреватель и выдерживали до полного расплавления олова. Затем при помощи толкателя его с различной скоростью перемещали на плоский водоохлаждаемый кристаллизатор.

Результаты физического моделирования приведены на рис. 5.4.

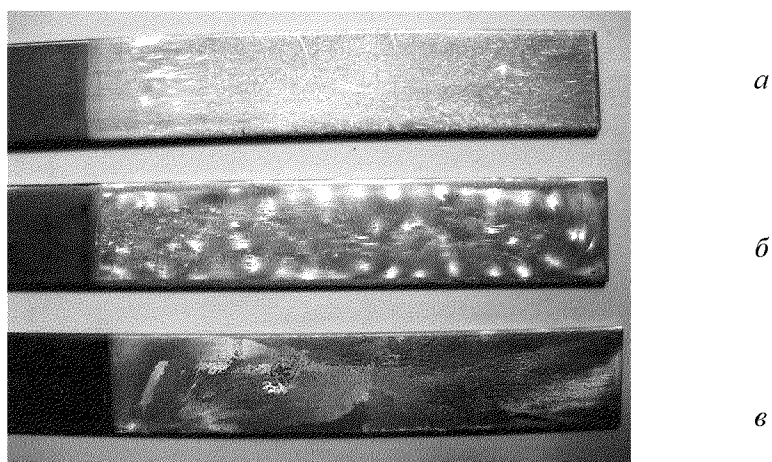


Рисунок 5.4 – Результаты физического моделирования процессов кристаллизации:

a – мелкозернистая равноосная структура; *б* – крупнозернистая равноосная структура; *в* – структура направленной кристаллизации

При большой скорости перемещения образца относительно нагревателя и кристаллизатора на нем формировалась мелкозернистая равноосная структура (рис. 5.4, *a*).

Снижение скорости перемещения, что соответствует условиям менее интенсивного отвода тепла от формирующейся отливки, приводило к увеличению размеров макрозерен (рис. 5.4, *б*).

При очень медленном перемещении образца наблюдался эффект направленной кристаллизации слоя олова (рис. 5.5, *в*).

Таким образом, разработанные метод и установка позволяют смоделировать процессы формирования макроструктуры различных сечений реальных объемных отливок и литых заготовок на плоских образцах, что, в свою очередь, позволит существенно ускорить и удешевить отладку технологических процессов изготовления отливок в результате управляемого воздействия на их затвердевание и кристаллизацию.

5.2 Особенности теплопередачи при физическом моделировании процессов кристаллизации отливок [246]

Изучили особенности теплопередачи при моделировании процессов кристаллизации, осуществляемом на разработанной и собранной установке, согласно разработанной методике.

В процессе моделирования образец перемещается относительно плоского нагревателя и кристаллизатора. При этом теплопередача от нагревателя через образец к кристаллизатору, а также к окружающему образцу воздуху осуществляется, в основном, за счет теплопроводности.

Для изучения процессов теплопередачи использовали образцы на подложках из меди и никрома. Первые из них предназначались для моделирования теплофизических условий процессов кристаллизации меди и ее сплавов, вторые – жаропрочных сплавов на основе никеля.

В образцах на расстоянии 3 мм от торцов были просверлены отверстия диаметром 1,5 мм, в которых размещали рабочие спаи хромель-алюмелевых термопар.

Установленные на плоский нагреватель образцы нагревали до температуры 250°C и циклически перемещали. Длина одного цикла перемещения составляла 10 мм, после чего следовала пауза до стабилизации температуры (обычно 8...10 с). Установившаяся температура фиксировалась цифровым милливольтметром в течение восьми циклов, при этом торец образца с закрепленной в нем термопарой удалялся на расстояние 70 мм от края плоского нагревателя. Изменение температуры торца образцов в зависимости от расстояния до края нагревателя представлено на рис. 5.5.

Приведенные графики являются аналогами термограмм охлаждения отливок, соответственно, из меди и жаропрочного сплава в различных условиях отвода тепла.

После восьми циклов перемещения температура охлаждаемого на спокойном воздухе медного образца была на 80 градусов выше, чем образца из никрома.

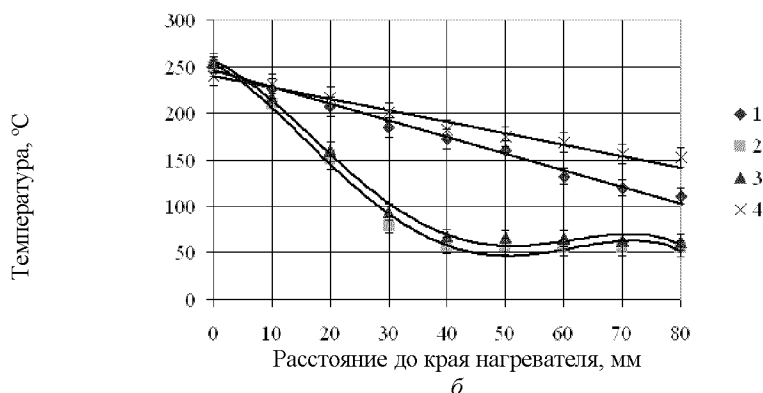
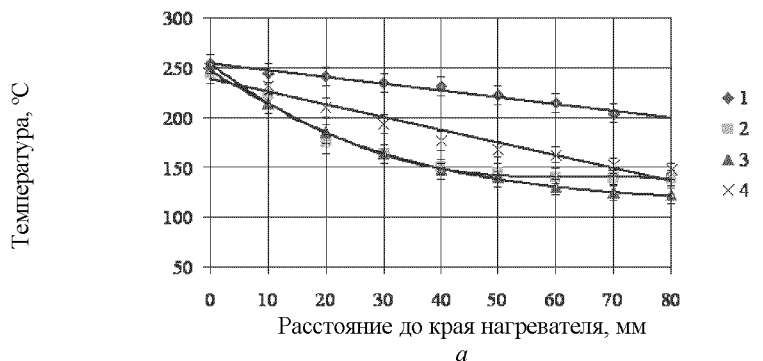


Рисунок 5.5 – Изменение температуры образца в зависимости от расстояния до края нагревателя:

1 – охлаждение на воздухе; 2 – на медном кристаллизаторе; 3 – на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе; 4 – на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе при равномерном перемещении со скоростью $V = 1,15$ мм/с; a – образец на медной подложке; b – образец на нихромовой подложке

Установлено, что материал подложки образца оказал существенное влияние на изменение его температуры в процессе циклического перемещения.

В первом приближении зависимость температуры торца образца от расстояния x до края нагревателя для указанных вариантов носит линейный характер и может быть представлена в виде следующих уравнений прямолинейной регрессии:

для образца из меди:

$$t^{\circ}\text{C} = 254,90 - 0,69 \cdot x, r = -0,99; \quad (5.1)$$

для образца из нихрома:

$$t^{\circ}\text{C} = 245,27 - 1,77 \cdot x, r = -0,99. \quad (5.2)$$

Охлаждение образцов на медном кристаллизаторе существенно изменило характер кривых охлаждения, особенно для образцов из нихрома. Для указанных образцов на протяжении первых трех циклов перемещения температура торца резко снижалась с 250°C до 100°C, после чего, начиная с четвертого цикла стабилизировалась на уровне 60...55°C, при этом на водоохлаждаемом кристаллизаторе температура образцов была на 8...10°C ниже, чем при применении кристаллизатора без водяного охлаждения.

Кривые охлаждения для указанных образцов были аппроксимированы с помощью следующих уравнений четвертой степени.

Для образца из нихрома, при охлаждении на медном кристаллизаторе без водяного охлаждения:

$$t^{\circ}\text{C} = -3,74 \cdot 10^{-5} \cdot x^4 + 5,80 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 0,22 \cdot x^2 - 2,99 \cdot x + 252,19. \quad (5.3)$$

Для образца из нихрома, при охлаждении на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе:

$$t^{\circ}\text{C} = -3,67 \cdot 10^{-5} \cdot x^4 + 5,75 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 0,23 \cdot x^2 - 2,52 \cdot x + 255,58. \quad (5.4)$$

На медных образцах, охлаждаемых с помощью медного кристаллизатора, самый высокий градиент температур наблюдали в течение первых двух циклов перемещения, после чего температура снижалась более плавно (рис. 5.5, а).

Кривые охлаждения для медных образцов аппроксимированы с помощью следующих уравнений четвертой степени:

при охлаждении на медном кристаллизаторе без водяного охлаждения:

$$t^{\circ}\text{C} = -6,85 \cdot 10^{-6} \cdot x^4 + 8,91 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 3,13 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 3,30 \cdot x + 246,60; \quad (5.5)$$

при охлаждении на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе:

$$t^{\circ}\text{C} = -2,16 \cdot 10^{-6} \cdot x^4 + 6,01 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 0,07 \cdot x^2 - 4,73 \cdot x + 255,0. \quad (5.6)$$

Представляет практический интерес изучение изменения температуры образцов в процессе их непрерывного перемещения через нагреватель и охлаждающую среду, так как по такой схеме осуществляется ряд технологических процессов при непрерывном литье заготовок. Исследование было выполнено на образцах из меди и нихрома, скорость непрерывного

перемещения которых через медный водоохлаждаемый кристаллизатор составляла 1,15 мм/с. Характер кривых охлаждения был практически идентичным для указанных образцов и вполне корректно может быть аппроксимирован следующими уравнениями линейной регрессии:

для образца из меди:

$$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 239,20 - 1,28 \cdot x, r = -0,97; \quad (5.7)$$

для образца из нихрома:

$$t\text{ }^{\circ}\text{C} = 237,44 - 1,16 \cdot x, r = -0,98. \quad (5.8)$$

Используя указанные уравнения регрессии, определили расстояние от края нагревателя, на котором начинается кристаллизация олова.

Для образца из меди кристаллизация слоя олова начинается на расстоянии 13,5 мм от края нагревателя. Для образца из нихрома – соответственно на расстоянии 14 мм (указанные значения соответствуют охлаждению на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе).

Схема теплопередачи от нагревателя к образцу и от последнего к кристаллизатору и окружающей среде представлена на рис. 5.6.

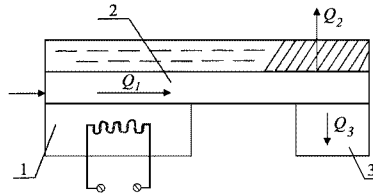


Рисунок 5.6 – Схема теплопередачи при физическом моделировании процессов кристаллизации:

1 – нагреватель; 2 – образец; 3 – кристаллизатор

Тепловой поток Q_1 от нагревателя 1 распространяется по образцу 2 в продольном направлении. Кристаллизатор 3 отбирает от образца количество теплоты Q_3 , количество теплоты Q_2 отбирается воздухом, при этом тепловые потоки Q_2 и Q_3 распространяются в поперечном направлении.

Количество теплоты Q_1 , распространяющееся в продольном направлении за счет теплопроводности, определяли по формуле:

$$Q_1 = \frac{\Delta t \cdot \lambda \cdot S}{\Delta l}, \text{ Дж/с}, \quad (5.9)$$

где Δt – градиент температур на расстоянии Δl от края плоского нагревателя до торца образца, $^{\circ}\text{C}$;

λ – коэффициент теплопроводности, Дж/(м·с·°С);

S – поперечное сечение образца, м².

Для меди коэффициент теплопроводности λ принимали равным 389,6 Дж/(м·с·°С), для нихрома – 61 Дж/(м·с·°С).

Площадь поперечного сечения образца S равна $4 \cdot 10^{-5}$ м², Δl изменялась в пределах от 0,01 до 0,08 м.

Тепловой поток в поперечном направлении Q_2 складывается из двух тепловых потоков: $Q_{2к}$ и $Q_{2н}$. $Q_{2к}$ определяет теплопередачу окружающему воздуху за счет конвекции. При естественной конвекции в газовой среде максимальная удельная теплоотдача равна 21,36 Дж/(м²·с·°С) [111].

$Q_{2н}$ определяет теплопередачу излучением и может быть определен по следующей формуле [111]:

$$Q_{2н} = 5,69 \cdot \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \cdot H, \text{ Дж/с}, \quad (5.10)$$

где T_1 – температура образца;

T_2 – температура окружающей среды;

H – взаимно излучающая поверхность, м².

Рассчитаны продольный и поперечные тепловые потоки, проходящие через образцы с медной и нихромовой подложкой для различных условий охлаждения.

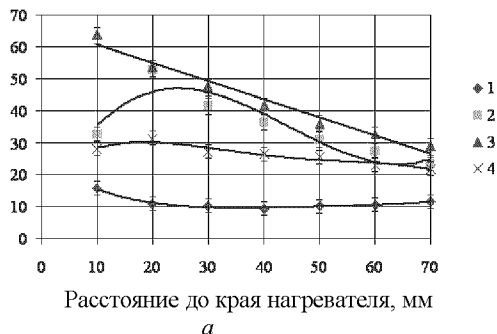
Для образца на медной подложке, в случае охлаждения на воздухе, продольный тепловой поток Q_1 заметно уменьшился после первого цикла перемещения и затем стабилизировался (рис. 5.7, а).

Изменение продольного теплового потока Q_1 , при охлаждении на медном кристаллизаторе без водяного охлаждения носило экстремальный характер с максимумом на втором цикле перемещения (рис. 5.7, а).

При охлаждении на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе продольный тепловой поток Q_1 через образец на медной подложке достигал своего максимума на первом же цикле и далее монотонно снижался (рис. 5.7, а).

При охлаждении этого же образца непрерывным перемещением через медный водоохлаждаемый кристаллизатор с постоянной скоростью продольный тепловой поток Q_1 несколько возрастал на расстоянии 20 мм от края нагревателя, затем снижался и стабилизировался на некотором постоянном уровне (рис. 5.7, а).

Продольный тепловой
поток Q_1 , Дж/с



Продольный тепловой
поток Q_1 , Дж/с



Рисунок 5.7 – Изменение продольного теплового потока Q_1 , в зависимости от расстояния до края нагревателя:

1 – охлаждение на воздухе; 2 – на медном кристаллизаторе; 3 – на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе; 4 – на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе при перемещении со скоростью $V = 1,15$ мм/с;

a – образец на медной подложке; b – образец на нихромовой подложке

Для образца на нихромовой подложке изменение продольного теплового потока Q_1 , как на медном кристаллизаторе без водяного охлаждения, так и на водоохлаждаемом носило экстремальный характер с максимумом на третьем цикле перемещения (рис. 5.7, б). При охлаждении указанного образца на воздухе тепловой поток достигал максимума на втором цикле перемещения, после чего плавно уменьшался и стабилизировался на постоянном уровне после пятого цикла (рис. 5.7, б).

При непрерывном перемещении образца на основе из нихрома, через медный водоохлаждаемый кристаллизатор зависимость теплового потока Q_1 от расстояния до края кристаллизатора была экстремальной с максимумом на расстоянии 40 мм (рис. 5.7, б).

Расчетным методом определили величину тепловых потоков $Q_{2н}$ и $Q_{2к}$. Тепловой поток $Q_{2н}$ для всех исследованных вариантов не превышал 0,2 Дж/с и не оказал существенного влияния на охлаждение образцов.

На тепловой поток $Q_{2к}$ определенное влияние оказал режим охлаждения образцов. Применение медного кристаллизатора заметно уменьшало количество теплоты, отбираемой от образца окружающим воздухом за счет конвекции (рис. 5.8).

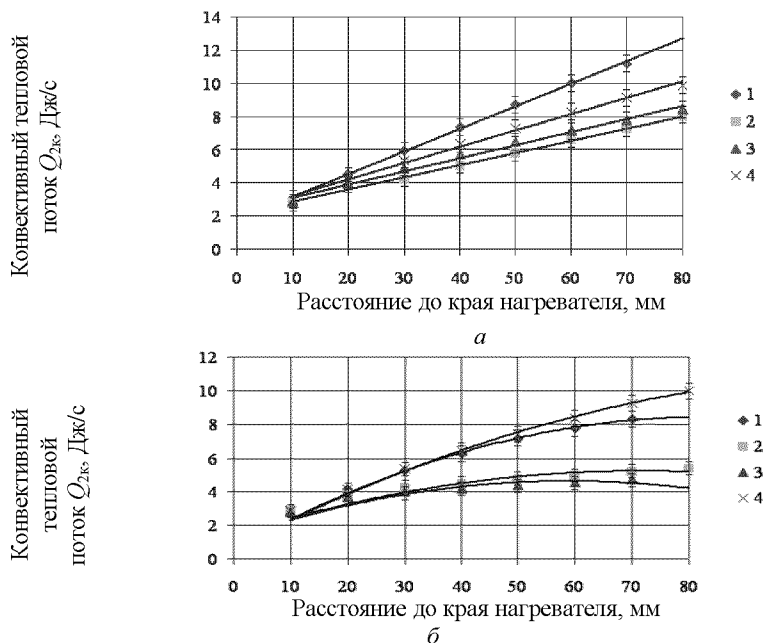


Рисунок 5.8 – Изменение конвективного теплового потока $Q_{2к}$, в зависимости от расстояния до края нагревателя:

1 – охлаждение на воздухе; 2 – на медном кристаллизаторе; 3 – на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе; 4 – на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе при равномерном перемещении со скоростью $V = 1,15$ мм/с;
 а – образец на медной подложке; б – образец на нихромовой подложке

Таким образом, проведенные исследования особенностей теплопередачи при физическом моделировании показали принципиальную возможность управления тепловыми потоками, определяющими условия образования двухмерных кристаллов олова на подложке из определенного материала.

5.3 Апробация разработанного способа физического моделирования процессов кристаллизации отливок [246, 247]

В процессе физического моделирования процессов кристаллизации были опробованы следующие варианты охлаждения образцов:

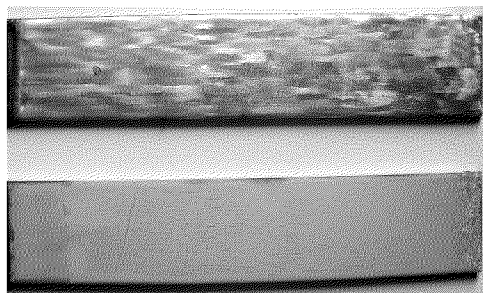
1. Охлаждение неподвижных образцов вместе с нагревателем после отключения электропитания печи сопротивления.

2. Охлаждение образцов при их перемещении относительно нагревателя на воздухе (скорость перемещения 1,15 мм/с и 7,85 мм/с).

3. Охлаждение торцевой части образцов на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе, последующее охлаждение на воздухе.

4. Охлаждение при перемещении образцов через медный водоохлаждаемый кристаллизатор.

Охлажденный в неподвижном состоянии образец на медной подложке имел поликристаллическую структуру, ориентированную вдоль оси образца. В непосредственной близости от торцевой части наблюдали небольшое количество равноосных кристаллов (рис. 5.9, *а*).



а

б

Рисунок 5.9 – Макроструктура образцов, охлажденных неподвижно на воздухе вместе с нагревателем:

а – образец на медной подложке; *б* – образец на нихромовой подложке

При охлаждении неподвижного образца с подложкой из нихрома вместе с нагревателем на торцевой части образца, которая располагалась в непосредственной близости от края нагревателя, наблюдалась мелкокристаллическая структура, переходящая затем в монокристаллическую структуру (рис. 5.9, *б*). Это объясняется относительно быстрым охлаждением нихрома в торцевой части образца, что вполне соответствует кривой охлаждения, представленной на рис. 5.5.

При перемещении образцов относительно нагревателя с охлаждением на воздухе размер двумерных кристаллов олова определялся скоростью перемещения и материалом подложки. При скорости перемещения 1,15 мм/с на образце с медной подложкой в зоне, прилегающей к торцевой части, наблюдали дезориентированную зернистую структуру, которая постепенно переходила в слоистую кристаллическую структуру, причем отдельные слои располагались в направлении, перпендикулярном оси перемещения (рис. 5.6, *a*), что соответствует максимуму продольного теплового потока Q_1 . При увеличении скорости перемещения до 7,85 мм/с размер отдельных кристаллов существенно уменьшился, слоистая структура не наблюдалась (рис. 5.10, *б*).

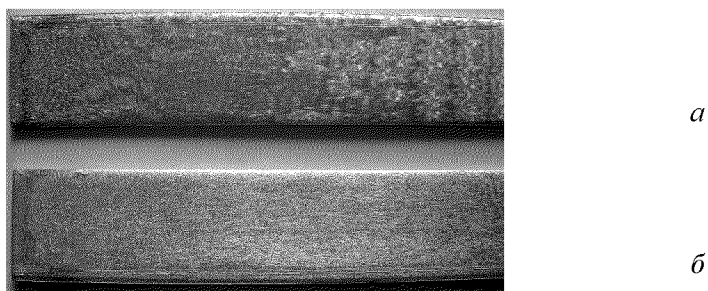


Рисунок 5.10 – Влияние скорости перемещения относительно нагревателя образцов на медной подложке на макроструктуру слоя олова:

a – скорость перемещения 1,15 мм/с; *б* – скорость перемещения 7,85 мм/с

При перемещении образца на нихромовой подложке со скоростью 1,15 мм/с наблюдали дезориентированные кристаллы олова, размеры которых заметно превышали размеры кристаллов на медной подложке (рис. 5.11, *a*). При скорости перемещения 7,85 мм/с вначале формировалась мелкозернистая зона, которая затем переходила в зону столбчатых кристаллов (рис. 5.11, *б*).

Эффект поликристаллической направленной кристаллизации для образцов как на медной, так и на нихромовой подложке был достигнут при кратковременном охлаждении торцевой части образцов на водоохлаждаемом кристаллизаторе с последующим охлаждением на воздухе. При этом размер макрозерен на поверхности образца на медной подложке (рис. 5.12, *a*) был значительно меньше, чем у образца на подложке из нихрома (рис. 5.12, *б*).

При указанном варианте охлаждения макроструктура кристаллов олова на медной подложке напоминала макроструктуру сечения литой заготовки, охлажденной в металлической изложнице. Различались три характерные зоны: зона мелких равноосных кристаллов, I, зона столбчатых кристаллов, II, и зона более крупных дезориентированных кристаллов, III (рис. 5.12, а). Протяженность зоны столбчатых кристаллов можно изменять за счет скорости перемещения.

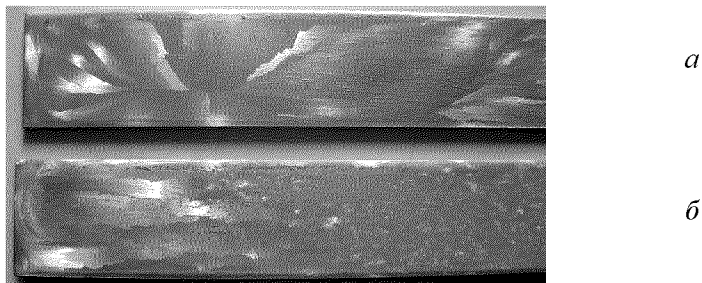


Рисунок 5.11 – Влияние скорости перемещения относительно нагревателя образцов на нихромовой подложке на макроструктуру слоя олова:

a – скорость перемещения 1,15 мм/с; *б* – скорость перемещения 7,85 мм/с

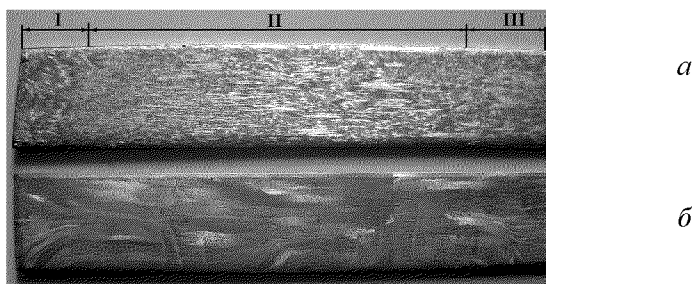


Рисунок 5.12 – Макроструктура образцов на медной (*a*) и нихромовой (*б*) подложках после кратковременного охлаждения торцевой части на водоохлаждаемом кристаллизаторе с последующим охлаждением на воздухе

Проведенные исследования показали принципиальную возможность физического моделирования процессов кристаллизации отливок из различных металлов и сплавов с помощью двумерных кристаллов олова.

5.4 Моделирование реальных процессов управляемой кристаллизации отливок [199, 247]

Согласно разработанной методике на спроектированной и изготовленной установке были проведены эксперименты по моделированию процессов кристаллизации реальных отливок и литых заготовок, полученных в определенных условиях в результате управляемой кристаллизации. Для этого при охлаждении образцов на соответствующей подложке создавали тепловые условия обеспечивающие получение в тонком двумерном слое олова макроструктуры, соответствующей макроструктуре, формирующейся в определенных сечениях и на поверхностях трехмерных отливок.

Был смоделирован процесс формирования макроструктуры литой медной заготовки при ее управляемой кристаллизации в графитовой тигель-форме.

В начале процесса моделирования край образца на медной подложке быстро вывели с нагревателя и привели в контакт с медным водоохлаждаемым кристаллизатором. Затем отключили нагреватель и через несколько секунд медленно вывели с него на кристаллизатор оставшуюся часть образца. В результате в тонком слое олова получили плоскую двумерную модель, аналогичную макроструктуре поверхности и продольного сечения медной заготовки диаметром 16 мм (рис. 5.13).

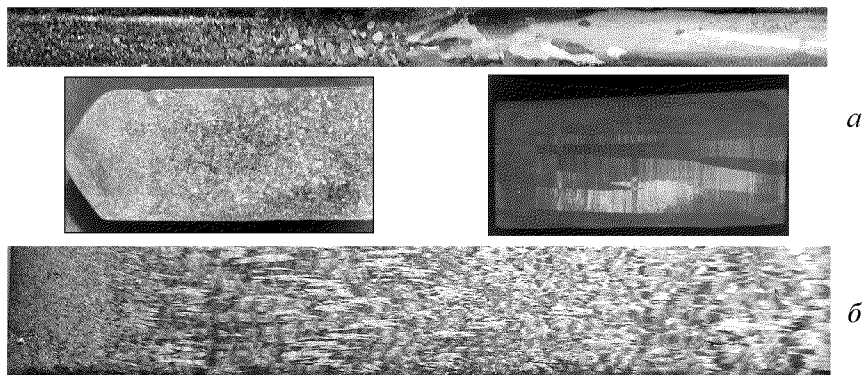
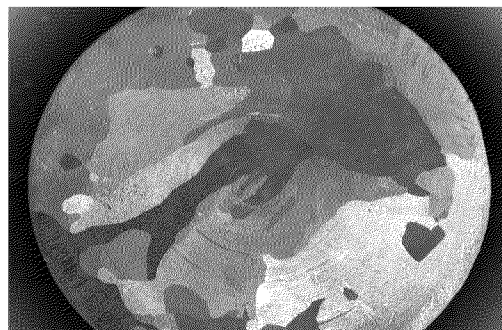


Рисунок 5.13 – Физическое моделирование управляемой кристаллизации медной литой заготовки:

- а* – макроструктура медной заготовки, полученной в результате управляемой кристаллизации в графитовой тигель-форме;
- б* – макроструктура слоя олова, полученная на медном образце

Макроструктура поперечного сечения массивной медной заготовки была получена при перемещении образца на нихромовой подложке с малой скоростью. Нихром, как материал с малой теплопроводностью, создал условия подобные медленной кристаллизации массивной заготовки (рис. 5.14).



a



б

Рисунок 5.14 – Моделирование равноосной кристаллизации массивной медной литой заготовки:

a – массивная литая заготовка из чистой меди; *б* – модель на подложке из нихрома с малой теплопроводностью

Вначале быстрое перемещение образца на нихромовой подложке, а затем отключение нагревателя создало картину направленной макроструктуры (рис. 5.15). Данная структура подобна также структуре медной заготовки диаметром 16 мм, сначала закристаллизованной наполовину длины с большой скоростью, а затем медленно вытянутой из зоны нагрева с эффектом направленной кристаллизации (см. рис. 5.13).

Охлаждение образца на подложке из нихрома после отключения нагревателя на воздухе дало картину макроструктуры лопатки из жаропрочного никелевого сплава с равноосной структурой (рис. 5.16). Замена подложки на медь привела к увеличению скорости кристаллизации слоя олова и дала картину равноосной лопатки с меньшим размером зерна (рис. 5.17).

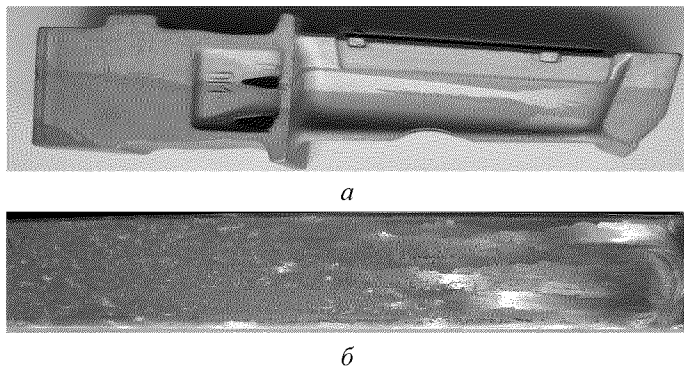


Рисунок 5.15 – Моделирование процесса высокоскоростной направленной кристаллизации:

a – лопатка из жаропрочного никелевого сплава, полученная в процессе высокоскоростной направленной кристаллизации; *б* – модель на нихромовой подложке

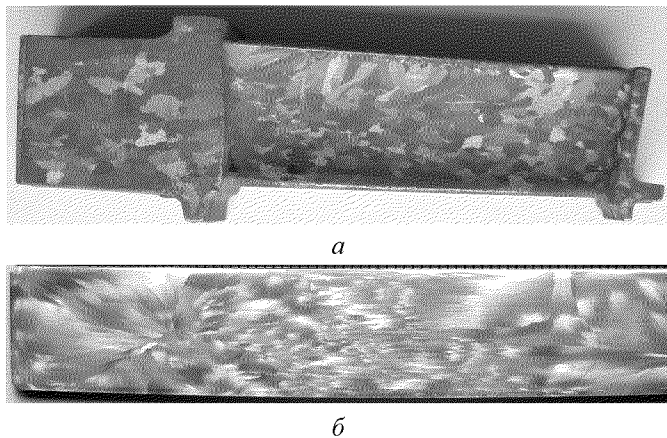


Рисунок 5.16 – Моделирование процесса равноосной кристаллизации:

a – лопатка из жаропрочного никелевого сплава; *б* – модель на нихромовой подложке

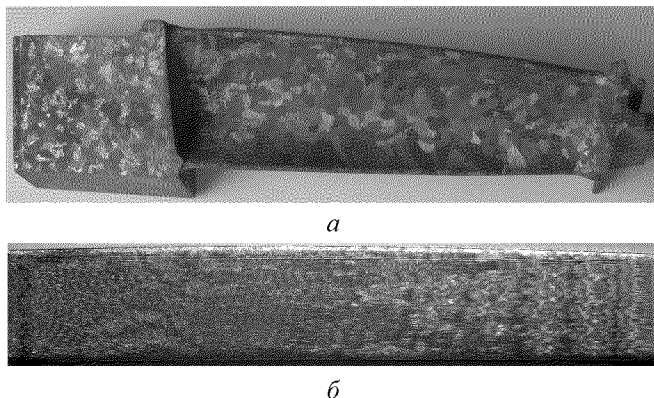


Рисунок 5.17 – Моделирование процесса равноосной кристаллизации с формированием макрозерен меньшего размера:

a – лопатка из жаропрочного никелевого сплава; *б* – модель на медной подложке

При охлаждении с определенной скоростью неподвижного образца на подложке из нихрома, покрытого тонким слоем олова, в последнем формируется характерная картина, макроструктуры поперечного сечения лопаток из жаропрочных никелевых сплавов, полученных методами управляемой кристаллизации (рис. 5.18). Указанная структура формируется в процессе объемной кристаллизации, либо перемещения плоского фронта кристаллизации. Размер макрозерен в поперечном сечении при этом зависит от интенсивности отвода тепла от отливки и скорости осуществления процесса направленной кристаллизации.

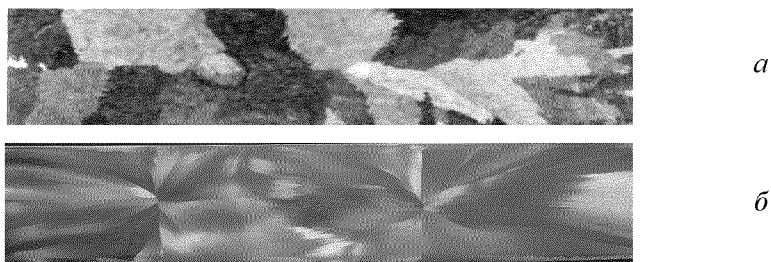


Рисунок 5.18 – Физическое моделирование макроструктуры поперечного сечения отливки из жаропрочного сплава после управляемой кристаллизации:

a – макроструктура поперечного сечения отливки; *б* – макроструктура слоя олова, полученная на нихромовом образце

На моделях макроструктура формируется в тонком слое олова, и полученный размер зерна также зависит от интенсивности теплоотвода от образца, а, следовательно, от скорости кристаллизации.

Разработанный метод физического моделирования процессов управляемой кристаллизации отливок и установка для его осуществления внедрены в учебный процесс подготовки специалистов в рамках дисциплины «Теория литейных сплавов» на кафедре «Машины и технология литейного производства» Запорожского национального технического университета [249].

5.5 Выводы

1. В данном исследовании разработан новый метод физического моделирования кристаллизации отливок. Метод основан на получении двумерных кристаллов олова, растущих в условиях управляемого теплоотвода, и не требует последующего изготовления темплетов и шлифов. Сконструирована и собрана установка для осуществления разработанного метода физического моделирования. Показано, что макроструктура среза трехмерной отливки соответствует картине, полученной на двумерной модели.

Разработанный метод является эффективным инструментом ускорения и удешевления отработки и отладки сложных технологических процессов получения качественных отливок с заданной макроструктурой в результате управления процессами кристаллизации.

2. Изучены тепловые потоки в процессе физического моделирования кристаллизации отливок и их зависимость от материала подложки, применения кристаллизатора, режима и скорости перемещения образца относительно нагревателя и кристаллизатора. Близость состава материала подложки к составу сплава, кристаллизация которого моделируется, создает условия теплоотвода подобные реальным внутри формирующейся отливки. Кристаллизатор и перемещение образца относительно его моделируют режим отвода тепла от литейной формы или изложницы в окружающую среду.

3. Разработанным методом на сконструированной установке получены плоские двумерные модели, соответствующие определенным сечениям и поверхностям реальных трехмерных отливок из медных и никелевых сплавов, сформированных в различных условиях управляемой кристаллизации.

4. Разработанный метод физического моделирования процессов управляемой кристаллизации отливок и установка для его осуществления внедрены в учебный процесс подготовки специалистов в рамках дисциплины «Теория литейных сплавов» на кафедре «Машины и технология литейного производства» Запорожского национального технического университета.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В монографии приведено теоретическое обобщение и новое решение важной научно-практической проблемы, что выражается в развитии теоретических основ и производственных способов осуществления литейных процессов получения отливок из медных и никелевых сплавов, к которым в соответствии с условиями их последующей эксплуатации предъявляются специфические требования, и прогнозирования полученных результатов путем управляемой кристаллизации при неоднократном использовании материалов с обеспечением качества литых изделий.

На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований сделаны следующие основные выводы:

1. Анализ технической литературы и современного состояния специальных методов литья показал, что работы по развитию теоретических основ и практических методов получения качественных отливок и литых заготовок в условиях управляемой кристаллизации при многократном использовании материалов, как в шихте, так и для осуществления технологического процесса направленной кристаллизации, являются актуальными.

2. Обобщены и развиты теоретические основы рафинирования расплава меди в процессе вакуумного переплава и направленной кристаллизации.

Систематизированы и обобщены данные об упругости пара и растворимости основных примесных элементов в меди. Аппроксимацией получены зависимости упругости пара элементов от температуры. Согласно полученным зависимостям определена упругость пара основных примесей в меди при температуре ведения вакуумной плавки и установлено их соотношение с упругостью пара основы.

Получена взаимосвязь коэффициента диффузии элементов в жидкой фазе с их предельной растворимостью в твердой основе. Согласно полученной зависимости определены коэффициенты диффузии основных примесных элементов в расплаве меди.

Показано, что направленная кристаллизация расплава, полученного из отходов меди после переплава и раскисления углеродом в вакууме, позволяет очистить металл не только от кислорода, но и от примесей, обладающих в условиях вакуума упругостью пара, более высокой, чем медь (Sb, Zn, Bi, Pb, Mn, Al, Sn), а также элементов, равновесный коэффициент распределения которых в твердой и жидкой фазах меньше 1,0 (Bi, Pb, Cr, Fe, Co, Mg, Sn, Sb, Si, Al, Zn). Элементы

приведены, соответственно, в порядке снижения их упругости пара и увеличения равновесных коэффициентов распределения, а, следовательно – снижения степени эффективности рафинирования меди от них, которая также зависит от скорости перемещения фронта кристаллизации при направленном затвердевании.

3. На базе классической теории термодинамики показано, что зарождение кристаллов в расплаве чистой меди в графитовой форме происходит по гомогенному механизму, а, следовательно, структура получаемых литых заготовок определяется исключительно условиями и скоростью отвода тепла в процессе первичной кристаллизации. Интенсивное гомогенное образование центров кристаллизации происходит уже при незначительном (3,4 К) переохлаждении расплава.

4. Разработана технология одностадийной переработки отходов меди, предусматривающая вакуумно-индукционный переплав и управляемую кристаллизацию расплава в специальной графитовой тигель-форме. На базе вакуумной индукционной печи ОКБ-860 собрана установка для осуществления указанного технологического процесса. Получены качественные литые заготовки различного сечения с заданной структурой. Уровень чистоты образцов меди достигает 99,99 %.

5. Разработана технология и, на базе модернизированной печи ОКБ-860, спроектирована и собрана установка для получения непрерывнолитых заготовок из меди и сплавов на ее основе. Определено, что оптимальная скорость вытягивания при получении медной заготовки составляет около 0,1 см/с. Полученные из малоразмерных отходов меди непрерывнолитые изделия отличаются высоким качеством и соответствуют марке М06 согласно ДСТУ ГОСТ 859:2003.

6. Термокинетическими расчетами показана возможность, и микроанализом доказано образование хрупкой β -фазы (Cu_5Sn) в процессе непрерывного вытягивания заготовки из оловянной бронзы $BrO5Ц5C5$.

Расчетами обосновано, что длительность допустимого периода непрерывного вытягивания заготовки составляет не более чем 2...3 секунды, а необходимой для диффузионного выравнивания химического состава расплава вблизи фронта кристаллизации в процессе непрерывного литья оловянной бронзы остановки – не менее, чем 1 секунда.

Согласно разработанной на основе проведенных расчетов оптимальной прерывистой технологии вытягивания получены высококачественные непрерывнолитые заготовки для вкладышей

подшипников скольжения из оловянной бронзы BrO5Ц5С5, характеризующиеся направленной макроструктурой, пониженным уровнем твердости и не требующие дополнительной механической и термической обработки.

7. Разработана методика и сконструирована установка для ускоренного определения степени износа антифрикционных материалов.

Впервые показано, что непрерывнолитые заготовки для подшипников скольжения из свинцовистой бронзы, характеризующиеся структурой, ориентированной вдоль направления износа, с мелкодисперсными равномерно распределенными включениями свинца, не уступают и даже превосходят по износостойкости традиционно применяемые деформированные.

Показано, что снижение содержания свинца для повышения литейной технологичности сплава является неприемлемым, поскольку приводит к снижению эксплуатационных свойств материала.

Разработана методика контроля уровня антифрикционных свойств готовых изделий из свинцово-оловянной бронзы металлографическим методом по содержанию свинца в образце материала.

8. Установлено, что основной причиной отбраковки литых лопаток из жаропрочных никелевых сплавов (более половины проанализированных случаев), полученных в результате высокоскоростной направленной кристаллизации на установках типа УВНК-8П, является несоответствие требованиям технических условий по макроструктуре.

Показано, что основным направлением повышения выхода годных отливок являются постоянный контроль и оперативная корректировка свойств жидкометаллического кристаллизатора, обеспечивающего необходимые температурные градиенты во время формирования направленной или монокристаллической макроструктуры.

9. Показана возможность промышленного получения качественных отливок из жаропрочных никелевых сплавов с использованием в шихте до 100 % технологического возврата.

Исследованиями показано, что в ходе термовременной обработки по оптимальному режиму существенно увеличивается однородность расплава, стирается его память, в результате чего кристаллизация

происходит при большей степени переохлаждения относительно ликвидуса и в металле формируется правильная равномерная кубоидная структура с мелкими равномерно распределенными карбидами и γ' -фазой, что обеспечивает высокий уровень пластичности материала.

Для обеспечения необходимого уровня прочностных свойств жаропрочных никелевых сплавов после термовременной обработки необходимо проводить дополнительное легирование элементами, подверженными существенному угару в процессе выдержки при высоких температурах в вакууме, или способными их заменить.

Исследованиями показано, что направленная кристаллизация жаропрочных никелевых сплавов существенно увеличивает однородность материала, обеспечивает формирование структурных составляющих благоприятной формы и в результате, улучшает комплекс его физико-механических свойств, как при комнатных, так и при высоких температурах, а следовательно, повышает эксплуатационные свойства изготавливаемых отливок, получаемых как исключительно из свежих материалов, так и с использованием имеющегося технологического возврата.

10. Установлено, что в процессе эксплуатации алюминиевого жидкометаллического кристаллизатора при вакуумном литье жаропрочных никелевых сплавов на установках типа УВНК-8П происходит его существенное загрязнение в первую очередь железом, кремнием, углеродом, никелем и другими элементами, входящими в состав сплава – материала отливки.

Установлено, что загрязнение происходит в результате взаимодействия расплава алюминия в вакууме при высоких температурах с поверхностью литейной формы, обмазки изложницы, самой изложницы и жаропрочным сплавом, непредвиденно попадающим в него. Такое загрязнение является неизбежным, а потому необходимо проводить оперативный контроль теплофизических свойств материала жидкометаллического кристаллизатора и своевременную его замену или освежение.

11. Разработана методика и сконструирована установка для прямого измерения теплопроводности металлических материалов стационарным методом при различных температурах.

Установлено снижение теплопроводности образцов алюминия – материала жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации, особенно в течение первых 9...12 циклов плавки.

12. Впервые расчетно-экспериментальным путем получены сведения об изменении коэффициента теплопроводности материала жидкометаллического алюминиевого кристаллизатора в расплавленном состоянии в процессе его эксплуатации.

13. Разработаны ускоренные методы оценки степени загрязненности, а, следовательно, и снижения теплопроводности алюминия жидкометаллического кристаллизатора по изменению отражательной способности, и изменению температурного диапазона затвердевания материала образцов, отобранных после определенного количества циклов проведенных плавов.

Оптимальный срок эксплуатации алюминия жидкометаллического кристаллизатора при вакуумном получении отливок на установках типа УВНК-8П по результатам проведенных исследований составляет не более 9...12 плавов, что обеспечивает сохранение его теплопроводности при температурах до 1000°C на уровне не менее 40 Вт/(м·К). Снижение отражательной способности ниже 94,5 %, температуры ликвидуса ниже 655°C, и солидуса, соответственно – ниже 645°C свидетельствует о критической степени загрязнения материала жидкометаллического кристаллизатора и необходимости проведения его чистки, освежения или полной замены.

14. Полученные данные об изменении структуры, теплофизических и механических свойств исходно чистого алюминия в результате его загрязнения позволяют также прогнозировать поведение литейных сплавов на его основе, в процессе формирования отливок, при использовании металла после многократных переплавов.

15. Для ускорения и удешевления процесса отладки новых и оптимизации существующих методов получения отливок в результате управляемой кристаллизации разработан метод физического моделирования, основанный на получении двумерных кристаллов олова, растущих в условиях управляемого теплоотвода, и не требующий последующего изготовления темплетов и шлифов.

Сконструирована и собрана установка для осуществления разработанного метода физического моделирования кристаллизации отливок.

16. Изучены тепловые потоки в процессе физического моделирования кристаллизации отливок и их зависимость от материала подложки, применения кристаллизатора, режима и скорости перемещения образца относительно нагревателя и кристаллизатора,

моделирующие условия теплоотвода подобные реальным внутри формирующейся отливки и режим отвода тепла от литейной формы или изложницы в окружающую среду.

Показано, что макроструктура среза трехмерной отливки соответствует картине, полученной на двумерной модели.

Разработанным методом на сконструированной установке получены плоские двумерные модели, соответствующие определенным сечениям и поверхностям реальных трехмерных отливок и литых заготовок, сформированных в различных условиях управляемой кристаллизации.

Разработанные метод физического моделирования кристаллизации отливок и установка для его осуществления внедрены в учебный процесс кафедры «Машины и технология литейного производства» Запорожского национального технического университета.

Таким образом, достигнута поставленная цель: на базе развития теоретических основ рафинирования металлических расплавов и формирования отливок из медных и никелевых сплавов в условиях управляемой кристаллизации, в соответствии со специфическими требованиями их последующей эксплуатации, усовершенствовать существующие и разработать новые технологии и установки, позволяющие получать качественные литые изделия при неоднократном использовании материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Производство отливок из сплавов цветных металлов: [учебник для вузов] / [Курдюмов А. В., Пикунцов М. В., Чурсин В. М., Бибииков Е. Л.] – М.: Металлургия, 1986. – 416 с.
2. Нильсен Х. Алюминиевые сплавы: [справочник] / Отв. ред. Х. Нильсен и др. ; пер. с нем. – М. : Металлургия, 1979. – 680 с.
3. Виробництво алюмінієвих сплавів з рудної та вторинної сировини: [навч. посіб.] / Т. М. Нестеренко, О. М. Нестеренко, Г. О. Колобов, В. П. Грицай. – К. : Вища школа, 2007. – 207 с.
4. Бобылев А. В. Механические и технологические свойства металлов: [справочник] / Бобылев А. В. – М. : Металлургия, 1980. – 296 с.
5. Воздвиженский В. М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении / Воздвиженский В. М., Грачев В. А., Спасский В. В. – М. : Машиностроение, 1984. – 432 с.
6. Буров А. В. Литье слитков меди и медных сплавов / А. В. Буров – М. : Металлургия, 1972. – 176 с.
7. Пичугин Б. А. Влияние компонентов на растворимость кислорода в литейных бронзах / Пичугин Б. А., Гофеншефер Л. И., Рьжков В. И. // Литейное производство. – 1977. – № 10. – С. 16.
8. Галдин Н. М. Цветное литье: справочник / Н. М. Галдин, Д. Ф. Чернега, Д. Ф. Иванчук и др. ; под общ. ред. Н. М. Галдина. – М. : Машиностроение, 1989. – 528 с.
9. Свойства элементов: [справочник]. В двух частях. Под ред. чл.-корр. АН УССР Самсонова Г. В. – М. : Металлургия, 1976. – Часть 1. Физические свойства – 600 с.
10. Колобов Г. А. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов / Колобов Г. А., Бредихин В. К., Чернобаев В. М. – М. : Металлургия, 1993. – 168 с.
11. Баранов А. А. Технология вторичных цветных металлов и сплавов / Баранов А. А., Микуляк О. П., Резняков А. А. – К. : Вища шк., 1988. – 163 с.
12. Семенов Г. А. Организация заготовки и переработки лома и отходов цветных металлов / Семенов Г. А., Ефремов Н. Л., Баранов М. И. – М. : Металлургия, 1981. – 360 с.
13. Худяков И. Ф. Технология вторичных цветных металлов / Худяков И. Ф., Дорошкевич А. П., Кляйн С. Э. и др. – М. : Металлургия, 1981. – 280 с.
14. Ватрушин Л. С. Бескислородная медь / Ватрушин Л. С., Осинцев В. Г., Козырев А. С. – М. : Металлургия, 1982. – 192 с.

15. Стрельцов Ф. Н., Фридлянский Р. М., Молдавский О. Д. – Цветные металлы. – 1971. – № 9. – С. 81.
16. Стрельцов Ф. Н., Транковский Е. Т., Молдавский О. Д. – Цветные металлы. – 1973. – № 8. – С. 50–52.
17. Балашов В. А., Гутов Л. А., Постнов Л. М. – Цветная металлургия (Бюллетень института Цветметинформация). – 1969. – № 2. – С. 29.
18. Опыт вакуумной плавки и отливки слитков цветных металлов. Материалы Всесоюзной школы. – М. : Цветметинформация, 1968. – С. 3, 8, 26.
19. Пфанн В. Зонная плавка / Пфанн В. – М. : Издательство «Мир», 1970. – 366 с.
20. Чернега Д. Ф. Газы в цветных металлах и сплавах / Чернега Д. Ф., Бялик О. М., Иванчук Д. Ф., Ремизов Г. А. – М. : Металлургия, 1982. – 176 с.
21. Шаров М. В. Изучение взаимодействия водорода с легкими сплавами в процессе плавления / Шаров М. В., Гудченко А. П. В сб. Металлургические основы литья легких сплавов.– М. : Оборонгиз, 1957. – С. 306–330.
22. Фридлянский Р. М. Вакуумная плавка меди и ее сплавов / Фридлянский Р. М., Стрельцов Ф. Н., Молдавский О. Д. – М. : Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований цветной металлургии, 1974. – 88 с.
23. Лебедев К. П. Газосодержание оловянных бронз / Лебедев К. П., Вьюгин Л. Ф., Шеметев Г. Ф. В сб. Свойства расплавленных металлов. Труды XVI Совещания по теории литейных процессов. – М.: Наука, 1974. – С. 122–124.
24. Шеметев Г. Ф. Неметаллические включения в оловянных бронзах / Шеметев Г. Ф., Лебедев К. П. // Литейное производство. – 1969. – № 4. – С. 29–30.
25. Трофимов Е. А. Физико-химический анализ процессов взаимодействия элементов, растворенных в жидкой меди с кислородом / Трофимов Е. А., Михайлов Г. Г. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2003. – № 3. – С. 9–12.
26. Opil W. R., Grant N. G. – Alloys. Trans. AIME, 1950. – V. 188. – № 10. – P. 1237 – 1243.

27. Уикс К. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / Уикс К. Е., Блок Ф. Е. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.
28. Колосков В. Ф. Рафинирование алюминиевых бронз / Колосков В. Ф., Чурсин В. М., Дегтярев Ю. В. и др. // Литейное производство. – 1970. – № 8. – С. 10–11.
29. Стрельцов Ф. Н., Фридлянский Р. М., Молдавский О. Д. Бюллетень ЦНИИЦМ. Цветные металлы. – 1971. – № 9. – С. 81.
30. Чернышова Ю. П. Свойства меди и медных сплавов / Чернышова Ю. П., Берин И. Ш. — Алма-Ата: Наука. Институт ядерной физики Казахской ССР, 1975. – Т. 16. –С. 67–78, 97–101.
31. Бадинтер Е. Я. Литой микропровод и его свойства / Бадинтер Е. Я. – Кишинев: Штиинца, 1973. – 318 с.
32. Репях С. И. Технологические основы литья по выплавляемым моделям / Репях С. И. – Днепропетровск : Лира, 2006. – 1056 с.
33. Химушин Ф. Ф. Легирование, термическая обработка и свойства жаропрочных сталей и сплавов / Химушин Ф. Ф. – М. : Оборонгиз, 1962. – 336 с.
34. Hort R. T. Wallace W. // Intern. Metals reviews, 1976. – V. 21. – № 1. – P. 1–24.
35. Пржибыл И. Теория литейных процессов / Пржибыл И. – М. : «Мир», 1967. – 328 с.
36. Флемингс М. К. Процессы затвердевания / Флемингс М. К. – М.: «Мир», 1977. – 424 с.
37. Уббеллоде А. Р. Плавление и кристаллическая структура / Уббеллоде А. Р. – М. : «Мир», 1969. – 412 с.
38. Уббеллоде А. Р. Расплавленное состояние вещества / Уббеллоде А. Р. – М. : Металлургия, 1982. – 467 с.
39. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация / Кузнецов В. Д. – М., 1953. – 186 с.
40. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Чалмерс Б. – М. : Металлургия, 1968. – 248 с.
41. Канн Р. Физическое металловедение: В 4-х т. / Канн Р. – М. : «Мир», 1968. – 1972. – Т. 2 – 3. – 312 с.
42. Чалмерс Б. Физическое металловедение / Чалмерс Б. – М. : Металлургия, 1963. – 380 с.
43. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов / Вайнгард У. – М. : «Мир», 1967. – 211 с.

44. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Френкель Я. И. – М. : Издательство АН СССР, 1945. – 414 с.
45. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов / Френкель Я. И. – М. : Физматгиз, 1973. – 321 с.
46. Баландин Г. Ф. Формирование кристаллического строения отливок / Баландин Г. Ф. – М. : Машиностроение, 1973. – 297 с.
47. Рыжиков А. А. Теоретические основы литейного производства / Рыжиков А. А. – М. : Машгиз, 1971. – 322 с.
48. Tamman G. Krystallisieren und Schmelzen. – Leipzig, 1903. – 188 p.
49. Вилсон Д. Р. Структура жидких металлов / Вилсон Д. Р. – М. : Metallurgia, 1973. – 221 с.
50. Марч Н. Г. Жидкие металлы / Марч Н. Г. – М. : Metallurgia, 1972. – 290 с.
51. Brown N., March N. H., Liquid Metals and Alloys // Met. Chem. Proc. Symp., 1972. – p. 255.
52. Физика простых жидкостей / Под ред. Темперли Г. – М. : «Мир», 1971. – 308 с.
53. Архаров В. И. Макрогетерогенное строение жидких металлов / Архаров В. И., Новохацкий И. А. // Доклады АН СССР, 1969. – 188. – № 5. – С. 1069.
54. Филиппов Е. С. Превращения в жидких сплавах / Филиппов Е. С., Крестовников Ф. В. // Известия вузов. Черная металлургия. – 1969. – № 9. – С. 111.
55. Кумар Р. В. Центрифугирование жидких силуминов / Кумар Р. В. // Физико-химические основы металлургических процессов. – М. : Наука, 1973. – 288 с.
56. Вертман А. А. Центрифугирование жидкого чугуна / Вертман А. А., Самарин А. М. // Известия АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. – 1960. – № 3. – С. 17.
57. Вертман А. А. Свойства расплавов железа / Вертман А. А., Самарин А. М. – М. : Наука, 1969. – 255 с.
58. Гаврилин И. В. Некоторые особенности процесса плавления и структуры жидких металлов / Гаврилин И. В., Рыжиков А. А. // Прогрессивная технология литейного производства. – Горький, 1969. – С. 3.
59. Жуков А. А. Термодинамические свойства расплавов / Жуков А. А. – Новокузнецк, 1969. – 149 с.

60. Измайлов В. А. Структура жидкого чугуна / Измайлов В. А., Вертман А. А., Самарин А. М. // Литейное производство. – 1971. – № 1. – С. 30.
61. Романова А. В. Структура расплавов олова / Романова А. В., Мельник Б. А. // Укр. физ. Журнал. – 1970. – № 5. – С. 712.
62. Спектор Е. З. Гистерезис вязкости жидких сплавов на основе железа / Е. З. Спектор, О. М. Снежко, Б. А. Баум и др. // Известия вузов. Физика. – 1971 – № 10. – С. 68.
63. Архаров В. И. Превращения в микронеоднородных чистых сплавах / Архаров В. И., Горох А. В., Новохацкий И. А. // Доклады АН СССР. – 1972. – 206. – № 6. – С. 1377.
64. Горох А. В. Влияние температуры жидких сплавов на их строение / Горох А. В., Архаров В. И. // Доклады АН СССР. – 1970. – 213. – № 6. – С. 1353.
65. Гаврилин И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / Гаврилин И. В. – Владим. гос. ун-т, Владимир, 2000. – 260 с.
66. Гуляев Б. Б. Теория литейных процессов / Гуляев Б. Б. – Л. : Машиностроение, 1976. – 216 с.
67. Гуляев А. П. Металловедение / Гуляев А. П. – М. : Metallurgizdat, 1948. – 556 с.
68. Зарошинский М. Л. Прокатка стали / Зарошинский М. Л. – М. : Metallurgizdat, 1948. – 451 с.
69. Чекмарев А. П., Динник А. А., Гречко В. П. и др. // Сталь. – 1956. – № 3. – С. 235 – 240.
70. Баландин Г. Ф. Основы образования литейных сплавов / Баландин Г. Ф., Заболоцкий А. А. В сб. Труды XIV совещания по теории литейных процессов. – М. : Наука, 1970. – С. 92 – 97.
71. Вейник А. И. Теория затвердевания отливки / Вейник А. И. – М. : Машгиз, 1960. – 436 с.
72. Lamé, Klapeyron Ann. De Chimie et de Physique. – V. 47, 1831. – P. 250.
73. Stefan Monatschrift für Math. und Phys. – V. 1, 1890. – P. 1.
74. Хворинов Н. И. Затвердевание отливок / Хворинов Н. И. : пер. с нем. и чешск. – М. : Издательство иностранной литературы, 1955.
75. Хворинов Н. И. Кристаллизация и неоднородность стали / Хворинов Н. И. – М. : Машгиз, 1958. – 392 с.
76. Chvorinov N. Proc. Inst. Brit. F., 1938. – V. 32. – P. 229.
77. Chvorinov N. Theorie der Erstarrung von Gußstücken. // Die Gießerei. – Nr. 10, 11 und 12, 1940.

78. Гуляев Б. Б. Затвердевание и неоднородность стали / Гуляев Б. Б. – М. : Metallurgizdat, 1950. – 263 с.
79. Пржибыл Й. Затвердевание и питание отливок / Пржибыл Й.: пер. с чешского. – М.: Машгиз, 1957. – 357 с.
80. Вейник А. И. Тепловые основы теории литья / Вейник А. И. – М. : Машгиз, 1953. – 180 с.
81. Вейник А. И. Теория особых видов литья / Вейник А. И. – М. : Машгиз, 1958. – 252 с.
82. Иванцов Г. П. Теплообмен между слитком и изложницей / Иванцов Г. П. – М. : Metallurgizdat, 1951. – 154 с.
83. Иванцов Г. П. Приближенный способ расчета кристаллизации слитка / Иванцов Г. П. В сб. Теплотехника слитка и печей. Труды ЦНИИЧМ, вып. 2 (5). – М. : Metallurgizdat, 1953.
84. Колесников А. Г. К изменению математической формулировки задачи о промерзании грунта / Колесников А. Г. – Доклады АН СССР. – 1952. – т. 72.
85. Борисов В. Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка / Борисов В. Т. – М. : Metallurgiya, 1987. – 224 с.
86. Самойлович Ю. А. Формирование слитка / Самойлович Ю. А. – М. : Metallurgiya, 1977. – 197 с.
87. Schmidt E/ Foepppls Festschrift. – Springer. – Berlin, 1924.
88. Горшков И. Е. Изложницы для отливки слитков цветных металлов и сплавов / Горшков И. Е. – М.: ГТИ, 1936.
89. Jackson R., Sarjant R. J., Wagstoff J. B. Jour. Iron and Steel Inst. – V. 150, 1944. – № 211.
90. Eyres N. R., Hartner D. R., Ingham J. Jour. Iron and Steel Inst. – V. 150, 1944. – № 211.
91. Саульев В. К. Интегрирование уравнений параболического типа методом сеток / Саульев В. К. – М.: Физматгиз, 1960. – 324 с.
92. Рихтмайер Р. Разностные методы решения краевых задач / Рихтмайер Р., Мортон К.: пер. с англ. под ред. Будака Б. М. и Горбунова А. Д. – М.: «Мир», 1972. – 418 с.
93. Broughton J. Q., Bonissent A., Abraham F. F. – J. Chem. Phys, 1981. – V. 74. – № 7. – P. 4029 – 4039.
94. Broughton J. Q., Gilmer G. H., Jakson K. A. –Phys. Rev. Lett, 1982. – V. 49. – № 26. – P. 1496 – 1500.
95. Van-der Eerden J. P., Bennema P., Cherepanova T. A. – Prog. Cryst. Growth and Caract, 1978. – V. 1. – P. 219 – 254.

96. Черепанова Т. А. – Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 238. – № 1. – С. 162 – 165.
97. Черепанова Т. А. В кн. Рост кристаллов. – М.: Наука, 1980. – Т. 13. – С. 143 – 152.
98. Борисов В. Т., Голиков И. Н., Манохин А. И., Уразаев Р. А. Непрерывная разливка стали. Сб. № 2. – М.: Металлургия, 1974 (МЧМ СССР). – С. 5 – 28.
99. Манохин А. И., Уразаев Р. А., Матевосян Е. П. и др. // Металловедение и термическая обработка. – 1972. – № 11. – С. 56 – 58.
100. Борисов В. Т., Кужельный А. С., Духин А. И. и др. Непрерывная разливка стали. Сб. № 2. – М.: Металлургия, 1974 (МЧМ СССР). – С. 75 – 78.
101. Манохин А. И., Соколов Л. А., Глазков А. Я. и др. // Сталь. – 1973. – № 6. – С. 512 – 514.
102. Борисов В. И., Борисов В. Т., Виноградов В. В. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1974. – № 1. – С. 75 – 77.
103. Манохин А. И., Соколов Л. А., Васильев Е. В. и др. // Сталь. – 1972. – № 10. – С. 899 – 901.
104. Самойлович Ю. И., Горяинов В. А., Кабаков З. К. Непрерывная разливка стали. Сб. № 1. – М.: Металлургия, 1973 (МЧМ СССР). – С. 19 – 27.
105. Соколов Л. А., Манохин А. И., Никитенко Н. И. // Сталь. – 1969. – № 12. – С. 1092 – 1094.
106. Краснов Б. И., Евтеев Д. П. // Сталь. – 1974. – № 10. – С. 897 – 900.
107. Евтеев Д. П., Соколов Л. А., Лебедев В. И. // Сталь. – 1975. – № 1. – С. 32 – 34.
108. Марукович Е. И. Расчет затвердевания цилиндрической непрерывной отливки / Марукович Е. И., Бранивицкий А. И., Харьков В. А. // Литье и металлургия. – 2001. – № 2. – С. 25 – 29.
109. Марукович Е. И. Двухмерная математическая модель для расчета затвердевания цилиндрической непрерывной отливки / Марукович Е. И., Бранивицкий А. И., Харьков В. А. // Литье и металлургия. – 2002. – № 1. – С. 27 – 30.
110. Никитенко Н. И. Сопряженные и обратные задачи тепломассопереноса / Никитенко Н. И. – Киев: Наукова думка, 1988. – 240 с.
111. Справочник машиностроителя. В трех томах. Председатель редакционного Совета Чудаков Е. А. – М.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1951. – Том 1. Главный редактор Саверин М. А. – 1951. – 640 с.

112. Кирпичев М. В. Моделирование тепловых устройств / Кирпичев М. В., Михеев М. А. – М. – Л.: Известия АН СССР, 1936.
113. Михеев М. А. Основы теплопередачи / Михеев М. А. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1949.
114. Афанасьев К. И. Моделирование разливки непрерывного слитка / Афанасьев К. И., Иванцов Г. П. // Сталь. – 1958. – № 7. – С. 599 – 604.
115. Сауткин Н. И. Методика исследования гидродинамики процесса непрерывного литья кипящей стали на криволинейных МНЛЗ / Сауткин Н. И., Амелин М. В., Петров В. П. Тем. отр. Сб. Непрерывная разливка стали. – М.: Металлургия, 1974. – № 4. – С. 35 – 41.
116. Гресс А. В. Особенности гидродинамики расплавов при непрерывной разливке стали через прямоточные погружные стаканы в радиальных кристаллизаторах блюмовой МНЛЗ / Гресс А. В., Огурцов А. П., Титова Т. М. Фундаментальные и прикладные задачи черной металлургии, 2002. – С. 155 – 162.
117. Акименко А. Д. Исследование затвердевания стальных слитков на физических моделях / Акименко А. Д., Скворцов А. А., Сидоров С. П. Тем. отр. Сб. Непрерывная разливка стали. – М.: Металлургия, 1974. – № 4. – С. 80 – 85.
118. Стулов В. В. Физическое моделирование процесса непрерывной разлики стали в кристаллизатор / Стулов В. В. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1997. – № 5. – С. 55 – 59.
119. Бойченко М. С. Опыт иностранной литературы / Бойченко М. С., Рутес В. С., Николаев Н. А. // Сталь. – 1955. – № 8. – С. 763 – 765.
120. Кабаков З. К. Расчетное обоснование пути повышения плотности осевой части крупных кузнечных слитков, получаемых полунепрерывной разливкой / Кабаков З. К., Галентовский Г. Г., Чесницкая У. Ф. Труды III Конгресса сталеплавильщиков. – М., 1996. – С. 383 – 384.
121. Деклараційний патент України 62694А МПК В 22 D 11/16. Пристрій для фізичного моделювання процесів, що відбуваються при відливанні і формуванні безперервнолітої заготовки з металів і сплавів / Тітова Т. М., Огурцов А. П., Луньов В. В. та ін. ; заявник та власник патенту Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАНУ – № 2003054064; заявл. 06.05.03; опубл. 15.12.03, Бюл. № 12.
122. Кунин Л. Л. Поверхностные явления в металлах / Кунин Л. Л. – М.: Металлургиздат, 1953. – 481 с.
123. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / Семенченко В. К. – М.: ГИТТЛ, 1957. – 491 с.

124. Физико-химические методы исследования металлургических процессов: Учебник для вузов / Арсентьев П. П., Яковлев В. В., Крашенинников М. Г., и др. – М.: Металлургия, 1988. – 511 с.
125. Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений / Бриджмен П. В. [пер. с англ.] – М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1948.
126. Welter G. Zeitschrift für Metallkunder. – h. 9, 1931.
127. Жидкая сталь / Баум Б. А., Хаст Г. А., Тягунов Г. В. и др. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
128. Белашенко Д. К. О границах применения понятия микрогетерогенности в растворах / Белашенко Д. К. // Физическая химия металлургических процессов и систем. МИСиС. – Сб. № 41. – М.: Металлургия, 1966. – С. 44 – 51.
129. Архаров В. И. О внутренней адсорбции в расплавах / Архаров В. И., Новохатский И. А. // Доклады АН СССР. – 1969. – Т. 185. – № 5. – С. 1069 – 1071.
130. Велюханов В. П. Оценка размеров кластеров для жидких металлов / Велюханов В. П., Архаров В. И., Новохатский И. А. // ФММ. – 1972. – Т. 33. – Вып. 2. – С. 303 – 306.
131. Новохатский И. А. О вязком течении металлических расплавов при большом перегреве / Новохатский И. А., Архаров В. И., Ладьянов В. И. // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 247. – № 4. – С. 849 – 851.
132. Ладьянов В. И. Метод парных координат для определения парциальных свойств структурных составляющих металлических расплавов / Ладьянов В. И., Новохатский И. А., Усатюк И. И. // Металлы. – 1984. – № 1. – С. 46 – 49.
133. Ладьянов В. И. Термодинамический метод оценки степени микронеоднородности жидких металлов / Ладьянов В. И., Новохатский И. А., Кузьминых Е. В. // Металлы. – 1977. – № 1. – С. 17 – 23.
134. Новохатский И. А. Влияние кластерной адсорбции на подвижность атомов в приповерхностных слоях жидких металлов / Новохатский И. А., Ярошенко И. В. // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 2003. – № 1. – С. 3 – 6.
135. Арсентьев П. П. Металлические расплавы и их свойства. / Арсентьев П. П., Коледов Л. А. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.
136. Вагнер К. Н. Дж. Температурная зависимость интерференционной функции (структурного фактора) жидких металлов / Вагнер К. Н. Дж. //

Жидкие металлы. Материалы Третьей международной конференции по жидким металлам [пер. с англ.] – М.: Металлургия, 1980. – С. 92 – 98.

137. Уманский Я. С. Рентгенография металлов / Уманский Я. С. – М.: Металлургия, 1967. – 236 с.

138. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / Скрышевский А. Ф. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.

139. Ватолин К. А. Влияние температуры на структуру жидкого алюминия / Ватолин К. А., Пастухов Э. А., Сермяги В. Н. // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 222. – № 3. – С. 641 – 642.

140. О структуре ближнего порядка в жидком железе, кобальте и никеле / Клименков Е. А., Гельд П. В., Баум Б. А., Базин Ю. А. // Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 230. – № 1. – С. 71 – 73.

141. Слуховский Ю. И. Структурные изменения жидкого железа / Слуховский Ю. И., Ляшко А. С., Романова А. В. // Украинский физический журнал. – 1975. – Т. 20. – № 12. – С. 1961 – 1965.

142. Ляшко А. С. Рентгенографические исследования жидкого галлия в широком интервале температур / Ляшко А. С., Потавцев Ю. Г. // Украинский физический журнал. – 1968. – Т. 13. – № 9. – С. 1579.

143. Скребцов А. М. Поведение кластеров металлического расплава при его нагреве до высоких температур / Скребцов А. М. // Научные проблемы современной металлургии. Сборник научных трудов. – Мариуполь: ПГТУ, 2007. – С. 36 – 55.

144. Никитин В. И. Наследственность и технологии генной инженерии в литых сплавах / Никитин В. И. // Литейное производство. – 2002. – № 10. – С. 8 – 10.

145. Еланский Г. Н. Строение и свойства металлических расплавов / Еланский Г. Н. – М.: Металлургия, 1991. – 160 с.

146. Скребцов А. М. Затвердевание и свойства литейных сплавов / Скребцов А. М. – Мариуполь: ПГТУ, 2004. – 202 с.

147. Термовременная обработка жидкого сложнолегированного сплава на основе алюминия и его структура в твердом состоянии / Черепанов А. А., Третьякова Е. Е., Оборин Л. А. и др. // Цветные металлы. – 1992. – № 9. – С. 66 – 68.

148. Наривский А. М. Повышение качества медных сплавов путем глубинной обработки расплавов плазменной струей / Наривский А. М. // Металл и литье Украины. – 1997. – № 5. – С. 15 – 17.

149. Хосен Ри Об упорядочении структуры ближнего порядка жидких чугунов при охлаждении / Хосен Ри , Тейх В. А. // Изв Вузов. Черная металлургия. – 1980. – № 11. – С. 123 – 127.

150. Скребцов А. М. Кинетика разупорядочения кластеров при нагреве и выдержке металлического расплава / Скребцов А. М. // Процессы литья. – 2002. – № 4. – С. 8 – 14.

151. Скребцов А. М. Новые способы определения характеристик разупорядочения кластеров металлического расплава / Скребцов А. М. // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 2003. – №. 9. – С. 3 – 6.

152. Скребцов А. М. Температура ликвидус сплава как характеристика кинетики распада кластеров в жидком металле / Скребцов А. М. // Процессы литья. – 2004. – №. 2. – С. 22 – 28.

153. Готгильф Г. Л. Исследование влияния гистерезиса вязкости в металлических расплавах / Готгильф Г. Л., Любимов А. П. // Физическая химия металлургических процессов и систем. МИСиС. сб. № 41. – М.: Металлургия, 1966. – С. 160 – 170.

154. Скребцов А. М. О термодинамическом методе вычисления температуры разупорядочения структуры металлических расплавов / Скребцов А. М. // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 2005. – №. 12. – С. 5 – 8.

155. Скребцов А. М. Разные представления авторов о разупорядочении кластеров металлического расплава / Скребцов А. М. // Процессы литья. – 2005. – № 2. – С. 3 – 10.

156. Скребцов А. М. Способы определения температуры разупорядочения кластеров металлического расплава при разработке режимов термовременной обработки / Скребцов А. М. // Вісник Приаз. держ. ун-ту: Маріуполь, 2004. – Вып. 14. – С. 86 – 90.

157. Ершов Г. С. Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов / Ершов Г. С., Позняк Л. А. – Киев: Наукова думка, 1993. – 182 с.

158. Шоршоров М. Х. Расчет кластерной структуры расплава, ее влияние на образование наноморфных твердых фаз и их структурную релаксацию при последующем нагреве / Шоршоров М. Х., Гвоздев А. Е., Афанаскин А. В., Гвоздев Е. А. // МиТОМ. – 2002. – № 6. – С. 12 – 16.

159. Příbyl Y. Теоретические основы литейного производства. – ESVSB, 1961.

160. Paul U. Production and Application of DS/SC Components in High Efficiency Stationary Gas Turbines / U. Paul, W. Esser, D. Goldschmidt // ALD Symposium, November 1995.

161. Э. Герман Непрерывное литье. Справочное издание. [пер. с немецкого под ред. В.И. Добаткина, В.С. Рутеса, Э.Р. Шора] – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 816 с.

162. Кац А. М. Теплофизические основы непрерывного литья слитков цветных металлов и сплавов / Кац А. М., Шадек Е. Г. – М.: Металлургия, 1983. – 208 с.

163. Марукович Е. И. Разработка установки непрерывного литья заготовок для ювелирного производства / Марукович Е. И., Земцов В. А., Харьков В. А. и др. // Литье и металлургия. – 2000. – № 1. – С. 2 – 27.

164. Марукович Е. И. Оборудование для непрерывного литья проволоки / Марукович Е. И., Харьков В. А. // Литье и металлургия. – 2001. – № 2. – С. 79 – 81.

165. Горшков И. Е. Литье слитков цветных металлов и сплавов / Горшков И. Е. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1952. – 416 с.

166. Тэн Э. Б. Непрерывная плавка бескислородной меди / Тэн Э. Б., Нам Ч. У. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2000. – № 6. – С. 18 – 21.

167. Тэн Э. Б. Непрерывное горизонтальное литье бескислородной меди / Тэн Э. Б. // Литейное производство. – 2003. – № 7. – С. 7 – 10.

168. Основные направления развития процесса непрерывного литья / Ф. Н. Тавадзе, М. Я. Бровман, Ш. Д. Рамишвили, В. Х. Римен. – М.: Наука, 1982. – 217 с.

169. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов / Р. Е. Шалин, И. Л. Светлов, Е. Б. Качанов и др. – М.: Машиностроение, 1997. – 336 с.

170. Дружинин Н. С. Направленное затвердевание отливок из алюминиевых сплавов при литье по выплавляемым моделям / Дружинин Н. С., Нефедов Ю. В. // Литейное производство. – 1980. – № 7. – С. 19 – 20.

171. Изготовление постоянных магнитов кольцевой формы с направленной кристаллизацией / Сергеев В. В., Ларичкина Р. Я., Рабинович Ю. Э. и др. – Литейное производство. – 1984. – № 10. – С. 21 – 22.

172. Направленная кристаллизация жаропрочных сплавов / Кишкин С. Т., Строганов Г. Б., Логунов А. В. и др. – Литейное производство. – 1984. – № 4. – С. 17 – 19.

173. Рыжиков А. А. Свойства отливок с волокнистой структурой / Рыжиков А. А., Тимофеев Г. И., Лебедев П. В. В сб. Основы образования

литейных сплавов. Труды XIV Совещания по теории литейных процессов. – М.: Наука, 1970. – С. 97 – 98.

174. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов / Бокштейн С.З. – М.: Metallurgy, 1971. – 496 с.

175. Лодиз Р. Рост монокристаллов / Лодиз Р., Паркер Р. [пер. с англ. Под ред. А.А. Чернова и А.Н. Лобачева] – М.: «Мир», 1974. – 540 с.

176. Высокоскоростная направленная кристаллизация жаропрочных сплавов / Строганов Г.Б., Логунов А.В., Герасимов В.В. и др. // Литейное производство. – 1983. – № 12. – С. 20 – 22.

177. Панкратов В.А. Инкубатор для турбинных лопаток / Панкратов В.А., Каблов Е.Н. // Наука и жизнь. – 1991. – № 8. – С. 62 – 64.

178. Вакуумное литейное оборудование для высокоскоростной направленной кристаллизации / Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Шалимов А.С. и др. – Литейное производство. – 1995. – № 10. – С. 30 – 32.

179. Пат. RU 2226449 С 1 Российская Федерация, МПК В 22 D 27/04 Способ литья деталей направленной кристаллизацией и устройство для его осуществления / Цацулина И.Е., Спиридонов Е.В. – № 20022130729/02; заявл. 18.11.02; опубл. 10.04.04.

180. Куликов И.С. Раскисление металлов / Куликов И.С. – М.: Metallurgy. – 1975. – 504 с.

181. Пат. 11523 Україна, МПК C22B9/10. Спосіб рафінування розплаву брукхту міді / Клюев А.П., Клюев С.П., Шпаковский В. – № 200509121; заявл. 27.09.2005; опубл. 15.12.2005.

182. Пат. 2185455 Россия, МПК C22B15/14, C22B9/10. Способ рафинирования меди и сплавов на медной основе / Шмаров, Л.В., Черемиски В.И., Мочалов Н.А., и др. – № 2000129791/02; заявл. 30.11.2000; опубл. 20.07.2002.

183. Чурсин В.М. Плавка медных сплавов / Чурсин В.М. – М.: Metallurgy, 1982. – 152 с.

184. Патент на корисну модель 24175 Україна, МПК C 22 B 9/04 Спосіб рафінування розплаву брукхту міді / Адамчук С.І., Бялик Г.А., Луньов В.В., Наумик В.В., Омельченко О.В.; заявник та власник патенту Запорізький національний технічний університет – № u200700157; заявл. 05.01.07; видано 25.06.07, Бюл. № 9.

185. Адамчук С.И. Способ рафинирования расплава меди от кислорода / Адамчук С.И., Бялик Г.А., Наумик В.В., Лунев В.В., Омельченко О.С. – Компрессорное и энергетическое машиностроение. – 2011. – № 3 (25). – С. 55 – 56.

186. Лунев В. В. Непрерывное литье в вакууме прецизионных заготовок из меди и сплавов на ее основе / В. В. Лунев, Г. А. Бялик, А. В. Пархоменко, В. В. Наумик, С. И. Адамчук // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра: Материалы Международной научно-технической конференции (8 – 9 октября 2002 г., г. Киев). – К.: ГВЦ Видавництво «Політехніка», 2002. – С. 85 – 88.

187. Лунев В. В. Безперервне лиття в вакуумі прецизійних заготовок з міді та її сплавів / Лунев В. В., Бялік Г. А., Пархоменко А. В., Наумик В. В. // Теорія і практика металургії. – 2003. – № 4. – С. 26 – 29.

188. Бялик Г. А. Технология послыной наплавки меди с управляемой кристаллизацией в вакууме / Бялик Г. А., Наумик В. В., Лунев В. В., Адамчук С. И. // «МАТИ – Сварка XXI века». «Технология, оборудование и подготовка кадров в сварочном производстве». Доклады Всероссийской научно-технической конференции. 20 – 21 ноября 2003 г.: Сб. докл. – М.: «МАТИ». – РГТУ им. К. Э. Циолковского. – 2003. – С. 24 – 27.

189. Бялик Г. А. Рациональная ресурсосберегающая технология получения высококачественных слитков из отходов меди / Г. А. Бялик, В. В. Наумик, С. И. Адамчук, В. В. Лунев // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2005. – № 1. – С. 104 – 111.

190. Наумик В. В. Развитие теоретических основ рафинирования при переработке отходов меди / Наумик В. В. – Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2011. – № 2. – С. 57 – 60.

191. Иванцов Г. П. Диффузионное переохлаждение при кристаллизации бинарного сплава / Иванцов Г. П. – Доклады АН СССР. – 1951. – Т. 81. – № 2. – С. 179 – 182.

192. Хансен М. Структуры двойных сплавов / Хансен М., Андерко К. [пер. с англ. Новика П. К. и др.] – М.: Металлургия, 1962. – 608 с.

193. Ершов Г. С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Ершов Г. С., Черняков В. А. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

194. Баландин Г. Ф. Основы теории формирования отливки. В двух частях / Баландин Г. Ф. – М.: Машиностроение, 1979. – Ч. 2. Формирование макроскопического строения отливки. – 1979. – 382 с.

195. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол. – М.: Металлургия, 1978. – 176 с.

196. Самойлов В. Е. Литые конструкционные стали с барием для деталей повышенной надежности горно-обоганительного оборудования: дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / Самойлов Вадим Ефремович. – Запорожье, 1999. – 179 с.

197. Физическое металловедение. Под редакцией Р. Кана. Выпуск II. Фазовые превращения. – М.: Издательство «Мир», 1968. – 490 с.

198. Мchedlishvili В. А. Термодинамика и кинетика раскисления стали / Мchedlishvili В. А. – М.: Металлургия, 1978. – 288 с.

199. Наумик В. В. Разработка рациональной экологически безопасной технологии переработки отходов меди и сплавов на ее основе / Наумик В. В., Бялик Г. А., Адамчук С. И., Лунев В. В. // Теория и практика металлургии. – 2007. – № 6 – С. 13 – 21.

200. Наумик В. В. Получение качественных отливок и слитков из некоторых цветных металлов и сплавов при кратном использовании материалов в условиях управляемой кристаллизации / Наумик В. В. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2008. – № 2. – С. 50–54.

201. Наумик В. В. Отримання якісних литих заготовок з чистої міді та її сплавів із використанням відходів / Наумик В. В., Лунев В. В., Бялік Г. А., Адамчук С. І. – Теория и практика металлургии. – 2011. – № 3 – 4. – С. 73–77.

202. Наумик В. В. Технологические особенности получения высококачественных слитков из отходов меди / В. В. Наумик, Г. А. Бялик, С. И. Адамчук, В. В. Лунев // Литье – 2009: Материалы V Международной научно-практической конференции. – Киев: Редакция журнала «Процессы литья» при участии МП «Информлитье», 2009. – С. 125–127.

203. Наумик В. В. Одержання заготовок для вкладишів підшипників ковзання із олов'янистої бронзи методом безперервного лиття / Наумик В. В., Бялік Г. А., Адамчук С. І., Самойлов В. Є. // Вісник донбаської державної машинобудівної академії. – 2010. – № 3. – С. 202–207.

204. Наумик В. В. Разработка оптимального режима прерывистой вытяжки при получении качественных цельнолитых заготовок из оловянной бронзы / Наумик В. В. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – № 1. – С. 99–103.

205. Попель С. И. Интенсивность зарождения и укрупнения неметаллических включений в стали / Попель С. И. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – М. : Металлургиздат. – 1962. – № 4. – С. 5–13.

206. Смирнов А. Н. Разработка параметров затвердевания и конструкции кристаллизаторов для круглых непрерывнолитых слитков из меди / Смирнов А. Н., Гридин С. В., Савенков Ю. Д., Спиридонов Д. В. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – № 6. – С. 72 – 75.

207. Лившиц В. Г. Металлография / Лившиц В. Г. – М. : Металлургиздат, 1963. – 422 с.
208. Романов А. А. Некоторые вопросы зарождения неметаллических включений / А. А. Романов // Проблемы стального слитка. – М.: Металлургия, 1969. – С. 146–150.
209. Лахтин Ю. М. Металловедение / Лахтин Ю. М. – М.: Металлургия, 1979. – 320 с.
210. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия // Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
211. Наумик В. В. Ускоренный метод испытания антифрикционных материалов на износ / Наумик В. В., Бялик Г. А. // Вісник двигунобудування. – 2008. – № 2. – С. 125–127.
212. Жуковец И. И. Механические испытания металлов / Жуковец И. И. – М.: Высшая школа. – 1980. – 191 с.
213. Справочник машиностроителя. В трех томах. Под ред. М. А. Саверина. – М.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1952. – Т. 2. – 1952. – 1080 с.
214. Наумик В. В. Выбор оптимальной технологии изготовления антифрикционных материалов // Наумик В. В., Бялик Г. А. // Вісник донбаської державної машинобудівної академії. – 2009. – № 1 – С. 232–235.
215. Бялик Г. А. Металлографический метод определения содержания свинца в свинцовистых бронзах / Бялик Г. А., Наумик В. В., Пархоменко А. В., Адамчук С. И. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2002. – № 2. – С. 60–61.
216. Бронзы оловянистые. Методы анализа: ГОСТ 1953.17-79. – М.: Издательство стандартов, 1980. – 92 с.
217. Химический и спектральный анализ в металлургии. Практическое руководство. – М.: Наука. – 382 с.
218. Наумик В. В. Получение качественных отливок методом высокоскоростной направленной кристаллизации на установках типа УВНК-8П / В. В. Наумик // Вісник двигунобудування. – 2010. – № 1. – С. 104–107.
219. Клочихин В. В. Свойства жаропрочных никелевых сплавов после ВТОР / Клочихин В. В., Жеманюк П. Д., Цивирко Э. И., Наумик В. В. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2000. – № 1. – С. 41–46.
220. Цивирко Э. И. Процессы кристаллизации, структура и свойства отливок из никелевых жаропрочных сплавов / Э. И. Цивирко, П. Д. Жеманюк,

Клочихин В. В., В. В. Наумик, В. В. Лунев // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2001. – № 10. – С. 13 – 17.

221. Наумик В. В. Перспективы использования возврата при получении качественных отливок с управляемой кристаллизацией / Наумик В. В., Цивирко Э. И., Лунев В. В. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* – 2008. – № 1. – С. 37–43.

222. Наумик В. В. Получение качественных отливок и слитков из некоторых цветных металлов и сплавов при кратном использовании материалов в условиях управляемой кристаллизации / Наумик В. В. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* – 2008. – № 2. – С. 50–54.

223. Наумик В. В. Отримання якісних виливків з жароміцних нікелевих сплавів з використанням власного технологічного вороття / Наумик В. В., Гнатенко О. В., Луньов В. В. – *Вісник двигунобудування.* – 2011. – № 1. – С. 74–76.

224. Наумик В. В. Влияние управляемой кристаллизации на структуру и свойства отливок из жаропрочных никелевых сплавов / Наумик В. В., Клочихин В. В., Цивирко Э. И., Лунев В. В. – *Литейное производство.* – 2011. – № 4. – С. 13–16.

225. Кудин В. В. Влияние модификаторов на склонность жаропрочного сплава к образованию ТПУ фаз / Кудин В. В., Цивирко Э. И., Наумик В. В., Лысенко Н. А., Жеманюк П. Д. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* – 2003. – № 2. – С. 20–25.

226. Цивірко Е. І. Об'ємна та спрямована кристалізація нікелевих сплавів / Е. І. Цивірко, В. В. Клочихін, О. Г. Коломойцев, В. В. Наумик // *Металознавство та обробка металів.* – 2000. – № 3. – С. 5–11.

227. Декларацийний патент 4291 Україна, МПК G 01 N 25/18 Пристрій для визначення теплопровідності зразка матеріалу / Наумик В. В., Бялик Г. А., Луньов В. В.; заявник та власник патенту Запорізький національний технічний університет – № 20040402824; заявл. 16.04.04; видано 17.01.05, Бюл. № 1.

228. Наумик В. В. Определение теплопроводности литых металлов и сплавов / Наумик В. В., Бялик Г. А., Лунев В. В. // *Електротехніка та електроенергетика.* – 2003. – № 1. – С. 38–40.

229. Наумик В. В. Методика контролю теплопроводности металлических материалов для энергетических установок / Наумик В. В., Бялик Г. А., Лунев В. В. // *Вісник двигунобудування.* – 2004. – № 4. – С. 111–114.

230. Наумик В. В. Вплив коефіцієнту теплопровідності на формування структури металу при зварюванні і литті / Наумик В. В. // Зносостійкість сплавів, відновлення та зміцнення деталей машин: Наукове видання / [Бережний С. П., Бриков М. М., Бриков М. М. та ін.]; за загальною редакцією Попова В. С. – Запоріжжя: Вид-во ВАТ «Мотор-Січ», 2006. – С. 229–235.

231. Бялік Г. А. Теорія ливарних сплавів Навчальний посібник / Бялік Г. А., Наумик В. В., Луньов В. В., Пархоменко А. В. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2013. – 172 с. – за грифом «Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України» (№1/11-5780 від 26.04.12).

232. Берман Р. Теплопроводность твердых тел / Берман Р. – М. : «Мир», 1979. –286 с.

233. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов / Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Липецкий Я. Л. – М.: Металлургия, 1980. –320 с.

234. Мискар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / Мискар А. – М. : «Мир», 1968. –464 с.

235. Теплопроводность металлов и сплавов при низких температурах / Борзяк А. Н., Лепешкин Ю. Д., Новиков И. И. и др. // Физико-механические и теплофизические свойства металлов. – М. : «Наука», 1976. – С. 59 – 80.

236. Металловедение и термическая обработка: [справочник] / Бокштейн Б. С., Векслер Ю. Г., Виноград М. И. и др. – М. : Металлургия, 1983. – Т. 1. Методы испытаний. – 1983. – 352 с.

237. Наумик В. В. Изменение теплофизических свойств жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации при вакуумном литье жаропрочных сплавов / Наумик В. В. // Проблеми трибології. – 2006. – № 1. – С. 31–35.

238. Наумик В. В. Загрязнение жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации / Наумик В. В. // Вісник двигунобудування. – 2009. – № 2. – С. 73–75.

239. Наумик В. В. Контроль теплофизических свойств жидкометаллического кристаллизатора по коэффициенту отражения / Наумик В. В. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 2. – С. 29–32.

240. Наумик В. В. Упрощенный метод контроля загрязненности жидкометаллического кристаллизатора / Наумик В. В., Бялик Г. А. // Вісник двигунобудування. – 2006. – № 4. – С. 123–125.

241. Наумик В. В. Изменение температур затвердевания жидкометаллического кристаллизатора в процессе его эксплуатации / Наумик В. В. // Вісник двигунобудування. – 2008. – № 1. – С. 91–95.

242. Наумик В. В. Влияние кратности переплава на основные свойства алюминиевых литейных сплавов / Наумик В. В. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2007. – № 5. – С. 48–52.

243. Наумик В. В. Процессы кристаллизации и теплофизические свойства материалов, применяемых при производстве отливок и слитков в вакууме / Наумик В. В. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2006. – № 2. – С. 32–34.

244. Патент на корисну модель 22375 Україна, МПК С 30 В 21/00 С 30 В 35/00 Спосіб фізичного моделювання процесів кристалізації виливків і зливків металів та сплавів / Наумик В. В., Бялік Г. А., Луньов В. В.; заявник та власник патенту Запорізький національний технічний університет – № u200611455; заявл. 31.10.06; видано 25.04.07, Бюл. № 5.

245. Патент на корисну модель 22376 Україна, МПК С 30 В 21/00 С 30 В 35/00 Пристрій для фізичного моделювання процесів кристалізації виливків і зливків металів та сплавів / Наумик В. В., Бялік Г. А., Луньов В. В.; заявник та власник патенту Запорізький національний технічний університет – № u200611456; заявл. 31.10.06; видано 25.04.07, Бюл. № 5.

246. Наумик В. В. Физическое моделирование процессов кристаллизации отливок и слитков / Наумик В. В. // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. – 2006. – № 6. – С. 34–38.

247. Наумик В. В. Физическое моделирование процессов управляемой кристаллизации отливок / Наумик В. В. – Оборудование и инструмент для профессионалов. Металлообработка. – 2011. – № 5. – С. 88–91.

248. Эйчис А. П. Кристаллит. Защитно-декоративное покрытие металлов / Эйчис А. П. – М. – К.: Машгиз, 1961. – 143 с.

249. Бялік Г. А. Практикум з теорії ливарних сплавів та процесів Навчальний посібник / Бялік Г. А., Наумик В. В., Кузовов О. Ф., Цивірко Е. І., Луньов В. В. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2013. – 104 с. – за грифом «Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України» (№1/11-5795 від 26.04.12).

Наукове видання

НАУМИК Валерий Владиленович

**ПОЛУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК
ИЗ МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ
В УСЛОВИЯХ УПРАВЛЯЕМОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**
Монография

Верстання: *Гринь Д. В.*

Оригінал-макет підготовлено
в редакційно-видавничому відділі ЗНТУ

Підписано до друку 08. 04.2013. Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 14,2.
Тираж 300 прим. Зам. № 444.

Запорізький національний технічний університет
Україна, 69063, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 64
Тел.: (061) 769–82–96, 220–12–14

Свідectво про внесення суб'єкта видавничої справи
до державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
від 27.12.2005 р., серія ДК № 2394