

гуляции в комплексы размерами 10–20 мкм. Вместе с мелкими сферическими частицами отчетливо наблюдаются ограненные частицы явно кристаллического происхождения. Если указанные результаты сопоставить с данными рентгеноструктурного анализа, то можно предположить, что ограненные частицы являются кристаллами хлоридов натрия и калия. Остальные химические соединения, присутствующие в составе пыли, очевидно, конденсируются в аморфном состоянии, и поэтому на рентгенограмме не наблюдаются пики, соответствующие этим соединениям.

Проведенные исследования процесса выплавки сплава АК9 в индукционной печи ИАТ-2,5 повышенной частоты показали, что объемы и состав образующейся пыли во многом определяют культурой производства, составом возврата и качеством его подготовки, технологией рафинирования и модифицирования. Образующаяся пыль имеет сложный минералогический состав, является полидисперсной, что создает определенные трудности для ее улавливания.

Литература

1. Бондарев, Б. И. Экологические аспекты литейного производства // Цветные металлы. – 1991. – № 12. – С. 26–28.
2. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов [и др.]. – М.: МИСиС, 1996. – 504 с.

УДК 621.74:669.14

В.Ю. СТЕЦЕНКО, канд. техн. наук (ИТМ НАН Беларуси)

МЕХАНИЗМЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Механические и эксплуатационные свойства отливок из металлов и сплавов в основном зависят от их структуры, которая, в свою очередь, во многом определяется процессами, происходящими при

плавлении и кристаллизации. Исследование их механизмов имеет большое значение для теории модифицирования металлов и сплавов.

Рассмотрим термодинамику процесса плавления металла. Для жидкой и твердой фаз изменение молярных свободных энергий dG_L и dG_S будут определяться следующими уравнениями [1]:

$$\begin{aligned} dG_L &= V_L dP_L - S_L dT, \\ dG_S &= V_S dP_L - S_S dT, \end{aligned} \quad (1)$$

где V_L и V_S – молярные объемы жидкой и твердой фаз; S_L и S_S – молярные энтропии жидкой и твердой фаз; P_L и P_S – давление в жидкой и твердой фазах; T – температура.

При равновесии выполняется условие $dG_L = dG_S$. Тогда уравнение (1) преобразуется в следующее условие термодинамического равновесия между твердой и жидкой фазами:

$$(S_S - S_L)dT = V_S dP_S - V_L dP_L. \quad (2)$$

В уравнении (2) значение P_S определяется следующим значением [1]:

$$P_S = -\frac{dF_S}{dV_S}, \quad (3)$$

где dF_S – изменение свободной энергии твердой фазы при постоянном объеме; dV_S – изменение объема твердой фазы при давлении P_S .

Для сферического кристалла радиусом r значения dF_S и dV_S выражаются следующими уравнениями:

$$dF_s = d(4\pi r^2 \sigma),$$

$$dV_s = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right), \quad (4)$$

где σ – удельная межфазная поверхностная энергия между кристаллом и расплавом.

Рассмотрим процесс термодинамического равновесия при плавлении между кристаллом радиусом r и жидкой фазой. Поскольку $P_L = \text{const}$, то (2) преобразуется в следующее уравнение:

$$(S_S - S_L)dT = V_S dP_S. \quad (5)$$

Известно, что процесс плавления металла всегда происходит при постоянной температуре. Тогда $dT = 0$, а из уравнения (5) следует, что $P_S = \text{const}$. Это означает, что при плавлении металла, с учетом (4), справедливо следующее уравнение:

$$\sigma = kr, \quad (6)$$

где k – константа.

Уравнение (6) справедливо только для нанокристаллов [2]. Отсюда можно предположить, что при плавлении металла твердая фаза распадается на нанокристаллы, имеющие межфазную поверхностную энергию. Определим насколько стабильны эти нанокристаллы при температуре плавления. Пусть сферический нанокристалл радиусом r_1 после расплавления твердой фазы распадается на n сферических нанокристаллов с радиусом r_2 . Изменение свободной энергии этого процесса ΔG будет определяться уравнением:

$$\Delta G = \Delta G_1 + 4\pi r_1^2 \sigma_1 - 4\pi r_2^2 n \sigma_2, \quad (7)$$

где ΔG_1 – изменение объемной свободной энергии процесса; σ_1 и σ_2 – удельные межфазные поверхностные энергии между нанокристаллами с радиусами r_1 и r_2 и жидкой фазой, равные kr_1 и kr_2 . Поскольку объем нанокристаллов с радиусом r_1 равен объему нанок-

ристаллов с радиусом r_2 , а процесс происходит без изменения теплоты плавления, то $\Delta G_1 = 0$. При этом справедливо условие:

$$r_1^3 = nr_2^3. \quad (8)$$

Подставляя значения σ_1 , σ_2 , ΔG_1 в уравнение (7), учитывая (8), получим: $\Delta G = 0$. Это означает, что после расплавления твердой фазы нанокристаллы сохраняют термодинамическую стабильность в жидком металле при температуре плавления. Это происходит благодаря тому, что $k = \text{const}$. Поскольку величина k зависит от температуры, то процесс распада нанокристаллов будет определяться перегревом расплава. Термодинамическое условие распада нанокристалла радиуса r_1 на m нанокристаллов с радиусом r_3 при перегреве жидкого металла относительно температуры плавления определяется следующим уравнением:

$$\Delta G_2 + 4\pi r_1^2 \sigma_1 - 4\pi m r_3^2 \sigma_3 > 0, \quad (9)$$

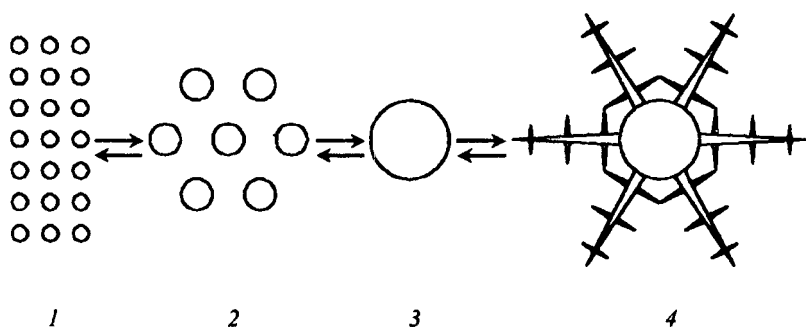
где ΔG_2 – изменение объемной свободной энергии процесса; σ_1 и σ_3 – удельные межфазные поверхностные энергии между нанокристаллами с радиусами r_1 и r_3 и жидкой фазой, равные kr_1 и kr_3 . Поскольку объем нанокристалла с радиусом r_1 равен объему нанокристаллов с радиусом r_3 , а процесс происходит без изменения теплоты плавления, то $\Delta G_2 = 0$. При этом также будет справедливо условие:

$$r_1^3 = m r_3^3. \quad (10)$$

Подставляя значения σ_1 , σ_3 , ΔG_2 в уравнение (9), учитывая (8), получим: $k > k_1$. Это означает, что с повышением температуры k уменьшается, а процесс распада нанокристаллов усиливается. Чем больше перегрев жидкого металла, тем мельче становятся нанокристаллы. Их максимальный размер достигается при температуре плавления.

Поскольку равновесная кристаллизация металлов происходит при постоянной температуре, то для этого процесса справедливы термодинамические уравнения, аналогичные для плавления. Отли-

чие заключается в том, что вместо диспергирования происходит процесс агрегации нанокристаллов. До температуры равновесной кристаллизации происходит коагуляция более мелких нанокристаллов (дозародышей) в более крупные (зародыши). Последние являются основным строительным материалом для образования и роста микрокристаллов. Этот процесс идет с выделением теплоты кристаллизации, что подтверждают термодинамические обратимости процессов «плавление кристаллизация» и механизмов «диспергирование коагуляция». Известно, что микрокристаллы в отливках металлов и сплавов в основном представляют собой дендриты, состоящие из ядра (центра кристаллизации), стволов и ветвей. Центр кристаллизации (ЦК) состоит из скоагулированных сфероидальных нанокристаллов [3, 4]. Исходя из этого и разработанных механизмов плавления и кристаллизации металлов, можно предположить следующую схему этих процессов (рис.)



1 – дозародыши; 2 – зародыши; 3 – центр кристаллизации; 4 – дендритный микрокристалл

Рисунок – Схема процессов плавления и кристаллизации металлов и сплавов

Данная схема применима для сплавов с неограниченной растворимостью компонентов. При совместной кристаллизации дендритов двух различных составов затвердевает эвтектический сплав. К нему также применимы механизмы плавления и кристаллизации, аналогичные для металла, поскольку эвтектики также затвердевают при постоянной температуре.

В реальных условиях в металлах и сплавах всегда присутствуют примеси. Среди них наибольшее влияние на процесс кристаллизации оказывают поверхностно-активные элементы (ПАЭ) и элементы с низким коэффициентом распределения (ЭНКР) [5, 6]. Исходя из предложенной схемы кристаллизации, можно раскрыть механизм влияния этих элементов на структуру отливок. Рассмотрим случай реальных (невысоких) скоростей затвердевания отливок. При низкой концентрации ПАЭ они будут слабо влиять на относительно быстрые процессы коагуляции дозародышей в зародыши, а последних – в ЦК. Это приведет к их уменьшению, что будет способствовать получению в отливке крупнокристаллической структуры. Поэтому относительно чистые (рафинированные) по ПАЭ металлы и сплавы обычно при затвердевании являются крупнокристаллическими со сквозной транскристаллизацией. При увеличении концентрации ПАЭ в расплаве коагуляционные процессы будут тормозиться. В результате количество ЦК увеличивается, а структура отливок становится более дисперсной. При относительно высокой концентрации ПАЭ в расплаве, адсорбируясь на поверхности нанокристаллов, они будут существенно затруднять коагуляцию дозародышей в зародыши, а последних – в ЦК. В результате их количество значительно уменьшается. ПАЭ, адсорбируясь на ЦК, стволах и ветвях дендритов, будут снижать степень их разветвления. В итоге получается крупнокристаллическая структура со слабо разветвленными дендритными микрокристаллами. Реально отливки металлов и сплавов имеют именно такую структуру, поскольку в расплаве содержится достаточно большое количество таких ПАЭ, как кислород, азот и сера. Они попадают в жидкий металл из атмосферы, топлива, тиглей, формы и шихты.

Для измельчения структуры отливок применяют примесные модификаторы. В основном они содержат элементы, имеющие высокие химические средства к кислороду, азоту и сере. Связывая эти ПАЭ, примесные модификаторы рафинируют межфазные границы при затвердевании расплава. Это интенсифицирует процессы коагуляции дозародышей в зародыши, а последних – в ЦК. В результате их количество возрастает, и структура отливки становится мелкокристаллической. Рафинируя поверхности ЦК, стволов и ветвей растущего дендритного микрокристалла, примесные модификаторы способствуют его разветвлению. В результате получается модифи-

цированная микроструктура, обеспечивающая отливке повышенные механические свойства. При относительно высокой концентрации примесного модификатора происходит значительное рафинирование расплава от ПАЭ, что приводит к существенному усилению коагуляционных процессов при затвердевании сплава. В итоге количество ЦК уменьшается, а структура отливок становится крупнокристаллической. Поэтому избыток примесного модификатора сверх оптимального приводит к процессу перемодифицирования сплава. Исходя из этого, для получения модифицированной структуры в отливке концентрация примесного модификатора должна быть оптимальной. Химически активные модифицирующие элементы регулируют содержание в расплаве ПАВ, концентрация которого для получения мелкокристаллической структуры также должна быть оптимальной. Это подтверждает достоверность предложенных механизмов плавления и кристаллизации металлов и сплавов. Следовательно, примесный модификатор должен быть рафинирующим по отношению к ПАЭ, в первую очередь к кислороду, азоту и сере. Для этого могут применяться не только химически активные, но и адсорбционно-связующие модификаторы. К ним можно отнести сульфиды и нитриды, которые активно адсорбируют кислород, являясь модификаторами дендритов графита в чугунах [7]. С увеличением дисперсности адсорбционно-связующих модификаторов их эффективность действия возрастает [8].

ЭНКР, выделяясь на границе фаз, замедляют рост ЦК, стволов и ветвей дендрита. Но этот процесс будет лимитироваться отводом примесных элементов от межфазной границы вследствие их диффузии. Если она не успевает проходить за время кристаллизации, то примесные элементы будут тормозить коагуляционные процессы образования ЦК, увеличивая их число. Это приводит к получению отливок с мелкокристаллической структурой. В этом случае ЭНКР действуют аналогично ПАЭ. При больших концентрациях ЭНКР они будут значительно затруднять образование ЦК, замедляя их рост и разветвление дендритного микрокристалла. Это способствует получению отливок с крупнокристаллической немодифицированной структурой. Примером ЭНКР в алюминиевых сплавах является водород. Связывание его в дендриты либо удаление из расплава приводит к получению в отливке модифицированной микроструктуры [9, 10]. Если в расплаве содержится ПАЭ и ЭНКР, то они

усиливают друг друга либо нейтрализуют, что оказывает существенное влияние на процесс модифицирования сплавов. Здесь могут быть различные варианты взаимодействия между ПАЭ и ЭНКР, что является предметом отдельного исследования, позволяющего более детально раскрыть механизмы модифицирования сплавов. Как и в случае с ПАЭ, роль модификаторов будет сводиться к рафинированию расплава и межфазных границ от ЭНКР, регулированию процесса образования ЦК и роста дендритного микрокристалла. Лучшим модификатором является тот, который одновременно связывает ПАЭ и ЭНКР. Если они нейтрализуют друг друга, то это будут самомодифицирующиеся сплавы. В случае взаимодействия между ПАЭ и ЭНКР последние могут выступать в роли модифицирующих элементов.

Большое влияние на процесс кристаллизации и его механизмы оказывает скорость затвердевания сплава. Она определяется интенсивностью отвода теплоты кристаллизации (плавления). Увеличение скорости затвердевания рафинированных сплавов увеличивает количество ЦК, что приводит к получению отливок с мелкокристаллической структурой. Повышение скорости затвердевания модифицированных сплавов также увеличивает число ЦК, поскольку уменьшается конкуренция между ними. Аналогичный результат достигается при ускоренном затвердевании расплава, не обработанного модификаторами. В итоге также получают отливки с мелкокристаллической структурой. Поэтому увеличение скорости затвердевания сплава является универсальным и эффективным средством модифицирования структуры отливок.

На основании разработанных механизмов плавления и кристаллизации, их анализа, используя ускоренное затвердевание сплава, была разработана технология получения отливок диаметром 50 мм высотой 200 мм из силумина АК12 с дисперсностью кристаллов глобулярного кремния 0,2–0,3 мкм [11]. Полученные литые заготовки имели высокие пластичность и износостойкость при сухом трении о закаленную сталь. Отливки из сплава АК12М2, полученные методом литья закалочным затвердеванием, можно подвергать горячей штамповке и получать втулки, которые по износостойкости превосходят аналогичные из антифрикционной бронзы БрОСЦЗ-5-7. Например, червячное колесо, полученное из опытного силумина АК18М2, установленное в редуктор шлифовально-полировального

станка 6ШП-100, имело ресурс работы в 6 раз выше, чем аналогичное колесо из антифрикционной бронзы БрАЖ9-4.

Таким образом, очевидно, что процесс распада микрокристаллов на нанокристаллы во многом определяет механизм плавления металлов и сплавов, а обратный процесс – механизм кристаллизации, на которые большое влияние оказывают поверхностно-активные элементы и элементы с низким коэффициентом распределения.

Литература

1. Жуковицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуковицкий, Л. А. Шварцман – М.: Металлургия, 1976. – 544с.
2. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
3. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом / Э.В. Захарченко [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1986. – 248 с.
4. Щебашинов, М. П. Высокопрочный чугун в автомобилестроении / М.П. Щебашинов, Ю.Е. Абраменко, Н.И. Бех. – М.: Машиностроение, 1988. – 216с.
5. Семенченко, В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко. – М.: Гостехиздат, 1957. – 492с.
6. Гуляев, Б. Б. Синтез сплавов / Б.Б. Гуляев. – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.
7. Худокормов, Д. Н. Роль примесей в процессе графитизации чугунов / Д.Н. Худокормов. – Минск: Наука и техника, 1968. – 154с.
8. Крушенко, Г. Г. Повышение качества чугунных отливок с помощью нанопорошков / Г.Г. Крушенко, И.С. Ямских, А.А. Бонченков // Металлургия машиностроения. – 2002. – №2. – С. 20–21.
9. Стеценко, В. Ю. О механизмах модифицирования силуминов / В.Ю. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2008. – №1. – С.20–23.
10. Марукович, Е. И. Модифицирование сплавов. Состояние, проблемы / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2008. – №4. – С.56-61.
11. Стеценко, В. Ю. Марукович Е.И. Литье наноструктурных силуминов / В.Ю. Стеценко, Е.И. Марукович // Наследственность в

литейных процессах: труды VII междунар. научн.-техн. симпозиума.– Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2008. – С. 290–295.

УДК 621.745.56

Б.М. НЕМЕНЬНОК, д-р техн. наук,
Г.А. РУМЯНЦЕВА,
С.П. ЗАДРУЦКИЙ, канд. техн. наук,
А.П. БЕЖОК, канд. техн. наук (БНТУ)

АНАЛИЗ СОСТАВА И ОБЪЕМОВ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАБОТЕ ФЛЮСОПЛАВИЛЬНЫХ УСТАНОВОК И В ПРОЦЕССЕ РАФИНИРУЮЩЕ- МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ СИЛУМИНОВ

Все возрастающие требования к качеству литья уже не обеспечиваются простым переглавлением шихты, и назрела необходимость усложнения технологий с введением дополнительных процессов улучшения качества расплава – глубокого рафинирования и модифицирования. Указанные операции реализуются в основном с помощью специальных дополнительных средств в плавильных агрегатах, ковшах, раздаточных печах и сопровождаются выделениями токсичных газов. В некоторых случаях именно неудовлетворительные санитарно-гигиенические условия служат препятствием внедрения прогрессивных процессов рафинирующе-модифицирующей обработки, повышающей физико-механические свойства отливок.

С целью уточнения количества и химического состава выбросов во время обработки расплавов различными рафинирующими препаратами, были проведены исследования указанного процесса на установке, приведенной на рисунке 1. Тигель с расплавом 1 помещали в емкость 2, которую герметично закрывали. После обработки расплава препаратом, помещенным в колокольчике 3, производили отбор газа. Используя данные химического анализа, зная объем, температуру и давление газа в установке, определяли абсолютное количество газов, образующихся при обработке 1 кг металла. Результаты исследований представлены в таблицах 1, 2.