

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Тольяттинский государственный университет  
Институт машиностроения  
Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»

**А.И. Ковтунов, Т.В. Семистенова**

# **МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Лабораторный практикум

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский  
государственный университет», 2016

ISBN 978-5-8259-0954-7

УДК 669.2/.8

ББК 34.33

Рецензент:

д-р техн. наук, профессор

Тольяттинского государственного университета *Б.Н. Перевезенцев.*

Научный редактор д-р техн. наук, профессор *В.П. Сидоров.*

Ковтунов, А.И. *Металлургия цветных металлов : лаб. практикум / А.И. Ковтунов, Т.В. Семистенова. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2016. – 1 оптический диск.*

Лабораторный практикум направлен на изучение и освоение методик исследования по повышению механических и технологических свойств цветных металлов.

Предназначен для студентов специальностей 150702 «Физика металлов» и 120500 «Оборудование и технология сварочного производства».

Деривативное текстовое электронное издание; в основе использовано печатное издание: Ковтунов А.И., Чермашенцева Т.В. *Металлургия цветных металлов : лабораторный практикум. Тольятти, ТГУ, 2008. 32 с.*

Рекомендовано к изданию методической комиссией автомеханического института Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; PIII 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский  
государственный университет», 2016

Редактор *Т.Д. Савенкова*  
Техническое редактирование  
и компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*  
Художественное оформление,  
компьютерное проектирование: *Г.В. Карасева, С.И. Новикова*

Дата подписания к использованию 27.09.2016.  
Объем издания 3 Мб.  
Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.  
Заказ № 1-87-15.

Издательство Тольяттинского государственного университета  
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,  
тел. 8 (8482) 53-91-47, [www.tltsu.ru](http://www.tltsu.ru)

## Содержание

Введение .....	5
Лабораторная работа 1. Термический анализ бинарных сплавов .....	6
Лабораторная работа 2. Исследование жидкотекучести алюминиевых сплавов .....	11
Лабораторная работа 3. Исследование процессов рафинирования цинковых сплавов .....	20
Лабораторная работа 4. Исследование процессов модифицирования алюминиевых сплавов .....	29
Библиографический список .....	34

## **Введение**

Возрастающее применение цветных металлов и сплавов требует улучшения их эксплуатационных и технологических свойств.

Представленный лабораторный практикум ориентирован на изучение и освоение методик исследования по данному направлению.

Порядок выполнения лабораторной работы следующий:

- ознакомиться с основными правилами техники безопасности при работе в лаборатории;
- изучить методику проведения лабораторной работы;
- выполнить практическую часть работы;
- обработать результаты;
- оформить отчет;
- подготовить ответы на контрольные вопросы;
- привести в порядок рабочее место; инструмент, приборы и оборудование в исправном состоянии сдать учебному мастеру.

## **Лабораторная работа 1**

### **Термический анализ бинарных сплавов**

**Цель работы** — освоение принципа построения диаграмм состояния и приобретение навыков изучения сплавов методами термического анализа.

#### **Указания к самостоятельной работе**

Диаграммы состояния в условиях равновесия показывают фазовый состав сплава в зависимости от температуры и концентрации, позволяют качественно характеризовать многие физико-химические, механические и технологические свойства, дают сведения о характере фазовых превращений и их последовательности при нагревании и охлаждении сплава.

Диаграмма состояния строится в координатах «температура – концентрация» (при постоянном давлении). По вертикальной оси (ось температур) откладывается температура в градусах Цельсия, а по горизонтальной оси – концентрация элементов (ось концентрации).

Существует много методов построения диаграмм состояния. Сущность любого из них сводится к определению критических точек при нагревании и охлаждении металлов и сплавов.

Критическими называют точки на кривой охлаждения (нагрева), в которых происходят превращения в металлах и сплавах при конкретных температурах и с четким тепловым эффектом.

Для выявления критических точек при переходе сплава из жидкого состояния в твердое применяется термический метод анализа. Превращения сплавов в твердом состоянии исследуются разными методами: dilatометрическим (позволяет проследить за изменением объема образца при его охлаждении и нагревании), электрическим (фиксирующим изменение электросопротивления или электропроводности при охлаждении или нагревании сплавов), магнитометрическим (по изменению магнитных свойств), методом закалок (по изменению твердости и структуры после закалки в зависимости от температуры нагрева), методами изучения структуры металлов и сплавов.

Термический способ анализа использует изменение теплосодержания сплавов при переходе из одного состояния в другое. Кристаллизация из жидкого состояния сопровождается выделением тепла, переход из твердого в жидкое — поглощением тепла. Поэтому при термическом анализе устанавливают изменение температуры металлов и сплавов в процессе нагрева или охлаждения и фиксируют ее изменения. С этой целью для серии сплавов изучаемой системы строятся кривые охлаждения в координатах «температура — время» (рис. 1).

Вследствие выделения тепла в процессе фазовых переходов нарушается плавность изменения температуры при охлаждении и на соответствующих кривых охлаждения отмечаются перегибы или горизонтальные участки (рис. 1).

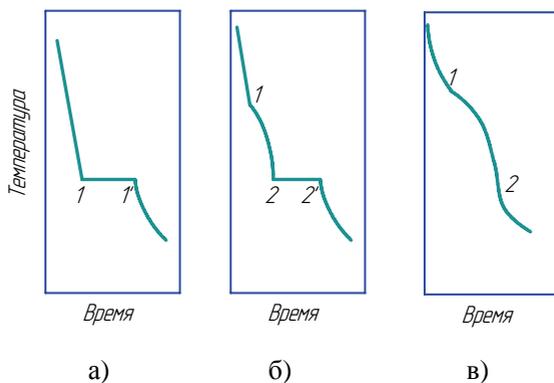


Рис. 1. Кривые охлаждения сплавов

Горизонтальные участки на кривой — показатели того, что превращение происходит при постоянной температуре: кристаллизация или полиморфное в чистых металлах (рис. 1, а), эвтектическое (рис. 1, б) или эвтектоидное, а также перитектическое или перитектоидное — в двойных сплавах.

Перегиб на кривой охлаждения наблюдается, если превращение совершается в интервале температур, когда можно фиксировать температуры начала (точка 1) и завершения (точка 2) превращения (рис. 1, в).

Точность термического анализа зависит от величины удельного теплового эффекта на единицу массы вещества или единицу массы превращающейся фазы, а также скорости охлаждения. Превращения в твердом состоянии, даже если они протекают при постоянной температуре (эвтектоидное, перитектоидное), сопровождаются меньшим удельным тепловым эффектом, поэтому определение критических точек превращения в твердом состоянии требует применения кроме термического анализа других вышеуказанных методов, основанных на определении теплового расширения, на изменении электросопротивления, магнитных и других свойств.

Правильность построения кривых охлаждения можно проверить правилом фаз:

$$C = K + 1 - \Phi,$$

где  $C$  – число степени свободы, или число факторов равновесия (концентрация + температура), которые могут изменяться независимо от числа фаз;  $K$  – число компонентов системы;  $\Phi$  – число фаз (фазами называют однородные части гетерогенной системы, ограниченные поверхностями раздела).

Определив экспериментально критические точки серии сплавов, строят полную диаграмму состояния в координатах «температура – концентрация».

### **Оборудование и материалы**

Применяется термическая печь сопротивления ТК-27.1250.Н.1Ф с силовым блоком и регулятором температуры. Для измерения температуры расплава используются хромель-алюмелевые термопары, соединенные с восьмиканальным микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ138. Измеритель-регулятор через преобразователь интерфейсов АС4 соединен с персональным компьютером. Это позволяет записывать информацию непосредственно в компьютер, обрабатывать ее и представлять сразу в виде кривых охлаждения.

Плавку проводят в графитовых тиглях. В качестве исходных шихтовых материалов выступает чушковый силумин СИЛ-1 (табл. 1), алюминий А5 (табл. 2) и кремний Кр (табл. 3).

## Программа работы

1. Ознакомьтесь с лабораторным оборудованием.
2. Рассчитайте шихту для получения сплавов алюминия с кремнием (содержание кремния – 0; 3; 6; 11,6; 18%).
3. Приготовьте навески сплавов, учитывая, что объем тиглей не более 100 мл.
4. Поместите тигли с навесками сплавов в печь сопротивления. Засыпьте сверху компонентов шихты покровный флюс.
5. Расплавьте шихту и перегрейте расплав (температура печи 720–740°C).
6. Извлеките тигли из печи, установите термопары в расплав, предварительно подсоединив их к измерителю-регулятору с интерфейсом и компьютером.
7. Снимите показания термопар, охлаждая расплав до температуры 500–540°C.
8. Постройте кривые охлаждения указанных сплавов. Определите критические точки сплавов.
9. По кривым охлаждения постройте диаграмму состояния сплавов системы алюминий-кремний.
10. Подготовьте микрошлифы указанных сплавов.
11. Изучите микроструктуру сплавов с различным содержанием кремния.

Таблица 1

Химический состав (% , массовая доля) силумина СИЛ-1 в чушках (по ГОСТ 1521-76)

Марка силумина	Fe	Ca	Mn	Ti
СИЛ-1	0,30	0,1	0,5	0,15

Таблица 2

Химический состав (% , массовая доля) первичного алюминия А5 (по ГОСТ 11069-74)

Марка алюминия	Al, не менее	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Сумма определяемых примесей
А5	99,50	0,30	0,30	0,02	0,06	0,03	0,50

Таблица 3

Химический состав (% , массовая доля) кристаллического кремния  
(по ГОСТ 2169-69)

Марка кремния	Si, не менее	Fe	Al	Ca	Сумма определяемых примесей
Кр1	98,00	0,7	0,7	0,6	2,0

### Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Программа работы.
3. Описание лабораторного оборудования.
4. Методика исследования.
5. Кривые охлаждения для сплавов алюминия, содержащих 0; 3; 6; 11,6; 18%.
6. Значения критических точек для рассмотренных сплавов.
7. Диаграмма состояния сплавов системы Al-Si.

### Контрольные вопросы

1. Что называется сплавом?
2. Что показывает диаграмма состояния?
3. В каких координатах строится диаграмма состояния?
4. Что называют критическими точками сплавов?
5. В чем сущность термического анализа?
6. Что устанавливает правило фаз?

## **Лабораторная работа 2**

### **Исследование жидкотекучести алюминиевых сплавов**

**Цель работы** — освоение методики и приобретение опыта экспериментального определения жидкотекучести цветных сплавов.

#### **Указания к самостоятельной работе**

Приступая к выполнению лабораторной работы, необходимо изучить [4, гл. II], [5, гл. XL].

Анализ основных технологических свойств цветных литейных сплавов приведен в табл. 4.

Жидкотекучесть — это способность металлов и сплавов в расплавленном состоянии заполнять полость формы и точно воспроизводить очертания отливки. Хорошая жидкотекучесть сплава обеспечивает получение плотных высококачественных отливок, уменьшение газовых и усадочных раковин, недоливов и др.

Способность металлов или сплавов заполнять полость формы зависит от их физических свойств: вязкости и поверхностного натяжения. Кроме того, на жидкотекучесть оказывают влияние содержание примесей в металле или сплаве, склонность к окисляемости и теплоотводящая способность литейной формы. Почти у всех металлов и сплавов чем выше вязкость, тем меньше жидкотекучесть.

Вязкость сплавов — это динамическое свойство, характеризующее взаимное трение частей сплава при движении. Вязкость сплава зависит от его состава, температуры и наличия включений. Твердые включения и продукты раскисления увеличивают вязкость сплава, жидкие неметаллические включения, имеющие температуру плавления ниже температуры плавления основного металла, уменьшают ее.

Вязкость одного и того же сплава может быть различной при разных способах металлургической обработки. Высокая вязкость расплава часто является причиной брака отливок по недоливам.

С повышением температуры расплава снижается вязкость и, соответственно, повышается его жидкотекучесть. При понижении температуры вязкость расплава повышается, причем особенно сильное повышение ее наблюдается при температуре ниже линии ликвидуса.

## Технологические свойства цветных литейных сплавов

Свойство	Характеристика	Методы контроля
Жидкотекучесть	Способность металлов и сплавов в расплавленном состоянии заполнять полость формы и точно воспроизводить очертания отливки. Зависит от вязкости и поверхностного натяжения металла, содержания примесей в металле или сплаве, склонности к окисляемости и теплоотводящей способности литейной формы	Оценивается по способности металла заполнять какие-либо формы определенной конфигурации. – Спиральная проба Керри; – U-образная проба Нехендзи и Самарина; – проба Руффа; – проба «арфа»
Усадка	Процесс уменьшения линейных размеров и объема металлов и сплавов при их охлаждении и затвердевании. Может быть выражена в виде концентрированных раковин или в виде рассеянной усадочной пористости. Различают линейную и объемную усадку	– Метод гидростатического взвешивания; – метод жидкостного dilatометра; – пикнометрический метод
Герметичность	Степень плотности отливок при действии на них газов или жидкостей зависит главным образом от природы сплавов	– Метод изменения толщины образца; – метод изменения давления
Склонность к образованию горячих трещин	Развитие в отливках при их охлаждении после затвердевания термических напряжений и, как следствие этого, возможное образование трещин и искажений геометрических размеров. Зависит как от природы литейного сплава, так и от особенности технологического процесса изготовления отливки	– Оценка по критическому размеру образца; – оценка по размеру трещины; – оценка по критической нагрузке

При заливке формы ее стенки отводят от расплава теплоту. Способность формы отводить от расплава теплоту определяется ее тепло-

аккумулирующим состоянием. Теплоаккумуляция форм и стержней характеризуется коэффициентом тепловой аккумуляции смеси

$$b = \sqrt{\lambda_{\text{ср}}}, \text{ Дж}/(\text{м}^2 \times \text{К} \times \text{с}^{0,5}), \quad (1)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность смеси, Вт/(м×К);  $c$  — теплоемкость, Дж/(кг×К);  $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>.

Песчаная форма медленно отводит теплоту, и расплав заполняет ее лучше, чем форму из металла, так как металлическая форма имеет более высокий коэффициент тепловой аккумуляции.

Между текущим расплавом и формой при заливке возникает внешнее трение. Коэффициент трения расплава о форму уменьшается с уменьшением шероховатости рабочей поверхности формы, особенно в случаях, когда на поверхности формы образуется тонкая газовая пленка из нанесенной на поверхность формы краски или припыла.

Величина жидкотекучести металла и шлака оценивается по их свойству заполнять какие-либо формы определенной конфигурации и обычно рассчитывается по длине пути, проходимого металлом или шлаком в канале вплоть до полного затвердения.

Ввиду того что трудно соблюсти постоянство условий заполнения формы, свойств и состава материала, получаемые результаты носят условный, сравнительный характер. Они действительны лишь для данных конкретных производственных условий.

*Практическая* жидкотекучесть определяется при одинаковой температуре заливки сплавов данной системы. По мере увеличения концентрации добавки температура ликвидус чаще всего будет понижаться, а перегрев и, следовательно, жидкотекучесть возрастать.

Условная жидкотекучесть находится при одинаковом перегреве над ликвидусом сплавов данной системы. Этот способ оценки должен лучше выражать физико-химическую сущность явления. Кроме того, применяется понятие об истинной жидкотекучести, которая выявляется при постоянном перегреве над линией нулевой жидкотекучести на диаграмме состояния. Однако установление истинной жидкотекучести довольно затруднительно, и она мало отличается от условной.

Жидкотекучесть  $\Lambda$  можно представить как произведение скорости вытекания сплава из литниковой системы в измерительный ка-

нал  $v$  (постоянной для данной пробы) на время  $\tau$ , в течение которого сплав сохраняет способность к движению:

$$\Lambda = v\tau. \quad (2)$$

Скорость истечения для данной пробы равна:

$$v = \sqrt{\frac{2gH}{1 + \sum \xi}}, \quad (3)$$

где  $H$  – гидростатический напор, действующий во время заполнения канала;  $\sum \xi$  – суммарные потери напора расплава при движении по каналу пробы.

Для ориентировочных расчетов времени течения может быть использована следующая полуэмпирическая формула:

$$\tau = AR^2 \times \sqrt{t + B \frac{H}{R}}, \quad (4)$$

где  $R$  – радиус канала;  $t$  – перегрев над точкой ликвидус;  $H$  – гидростатический напор;  $A$  и  $B$  – постоянные для данного сплава и материала формы.

Для спиральной пробы ориентировочно  $A = 0,25$ ;  $B = 0,10$ .

Окончательно из уравнений (3) и (4) получаем:

$$\Lambda = AR^2 \sqrt{\frac{2gH \left( t + B \frac{H}{R} \right)}{1 + \sum \xi}}. \quad (5)$$

Комплекс технологических факторов, характеризующих условия заполнения формы, называют заполняемостью. Жидкотекучесть понимается как составляющая этого комплекса, определяющая качество сплава как литейного материала. Кроме того, жидкотекучесть можно рассматривать как характеристику заполняемости данным сплавом формы технологической пробы. Преобразуем формулу (5) следующим образом:

$$\frac{\Lambda}{R^2} \leq A \sqrt{t + B \frac{H}{R}} \sqrt{\frac{2gH}{1 + \sum \xi}}. \quad (6)$$

Жидкотекучесть  $\Lambda$  в этой формуле трактуется как максимальная длина стенки отливки  $2R$ , которая заполняется при условиях, выражаемых в правой части неравенства как произведение члена,

зависящего от условий охлаждения (первый), на член, зависящий от условий течения (второй).

Из выражения (6) видно, что трудности заполнения будут возрастать обратно пропорционально квадрату толщины стенки отливки. Чем тоньше стенка, тем выше должен быть перегрев для обеспечения заполняемости.

Методы определения жидкотекучести и их сравнительный анализ представлены в табл. 5.

Таблица 5

Анализ методов контроля жидкотекучести

Метод	Достоинства	Недостатки
Спиральная проба Керри	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Хорошая чувствительность пробы;</li> <li>– сравнительно небольшие габариты формы;</li> <li>– удобство в применении;</li> <li>– пригодность для определения жидкотекучести как черных, так и цветных металлов</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Сравнительно невысокая степень воспроизводимости получаемых результатов;</li> <li>– необходимость большого количества формовочных материалов с постоянным составом и свойствами;</li> <li>– необходимость значительных количеств расплавленного металла</li> </ul>
Проба Рурфа (прямого бруска)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Незначительное количество расплавленного металла;</li> <li>– простота в изготовлении</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Невысокая чувствительность пробы;</li> <li>– нет контроля металлостатического давления;</li> <li>– необходима точная горизонтальная установка по уровню;</li> <li>– низкая воспроизводимость получаемых результатов</li> </ul>
Шариковая проба	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Постоянство объема жидкого металла;</li> <li>– возможность подогрева формы;</li> <li>– наглядное представление о толщине сечения отливок</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Трудоемкость изготовления</li> </ul>

Метод	Достоинства	Недостатки
Проба «арфа»	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Высокая чувствительность пробы;</li> <li>– пригодность для определения жидкотекучести как черных, так и цветных металлов</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Трудоемкость изготовления;</li> <li>– неудобство в применении</li> </ul>
Винтовая проба	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Хорошее воспроизведение результатов;</li> <li>– высокая чувствительность, позволяющая определить жидкотекучесть ниже температуры ликвидуса вплоть до нулевой жидкотекучести</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Необходимость в большом количестве формовочных материалов с постоянным составом и свойствами;</li> <li>– трудоемкость изготовления</li> </ul>
U-образная проба Самарина и Нехендзи	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Проба портативная;</li> <li>– хорошая чувствительность пробы;</li> <li>– удобство в применении;</li> <li>– возможность одновременного определения жидкотекучести, свободной и затрудненной линейной усадки, склонности к трещинообразованию, остаточных литейных напряжений, объема усадочных раковин и газоусадочной пористости</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Трудоемкость изготовления;</li> <li>– невысокая воспроизводимость получаемых результатов</li> </ul>

### **Описание лабораторной установки**

#### *Перечень необходимых материалов:*

1. Печь СШОЛ, муфельная, с чугунным тиглем и объемом до 1 кг, позволяющая расплавить необходимое количество заданного сплава для последующей заливки.
2. U-образная проба на жидкотекучесть (рис. 2), представляющая собой металлическую форму с вертикальной линией разъема. Форма состоит из двух половин, в которых изготовлен U-образный канал.
3. Сплавы системы Al-Si с различным содержанием Si; ковш для расплавления и заливки сплавов; рулетка.

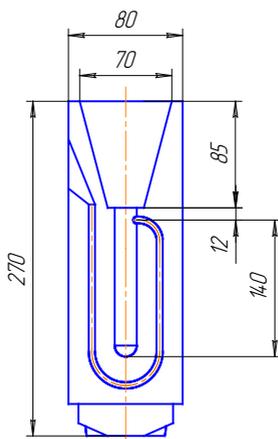


Рис. 2. U-образная проба на жидкотекучесть

### Программа работы

1. После инструктажа по технике безопасности получить у преподавателя исходные данные: количество исследуемых сплавов (системы Al–Si) и их состав (содержание Si).
2. Пользуясь диаграммой фазового равновесия системы Al–Si (рис. 3), определить для каждого сплава три температуры заливки:  $t_1 = t_{\text{лик}} + (70-100^\circ \text{C})$ ,  $t_2 = t_{\text{лик}} + (30-50^\circ \text{C})$ ;  $t_3 < t_{\text{лик}}$ .
3. Получив необходимое количество исследуемого сплава, поместить его в ковш.
4. Расплавить исследуемый сплав, используя муфельную печь СШОЛ.
5. Произвести заливку расплава при температуре  $t_1$  (см. п. 2) в U-образную пробу на жидкотекучесть.
6. После остывания расплава разобрать лабораторную установку, измерить длину образца; результаты измерений занести в табл. 6.
7. Освободив лабораторную установку от застывшего сплава, собрать ее, после чего повторить п. 3–6 (для  $t_2$  и  $t_3$  соответственно).
8. Для каждого из оставшихся исследуемых сплавов повторить п. 3–7.
9. Используя данные табл. 6, построить графики зависимости жидкотекучести  $\Lambda$  от температуры заливки  $t \Lambda = f(t)$  для каждого сплава.
10. Проанализировав полученные зависимости, сделать вывод о влиянии химического состава сплава на его жидкотекучесть.

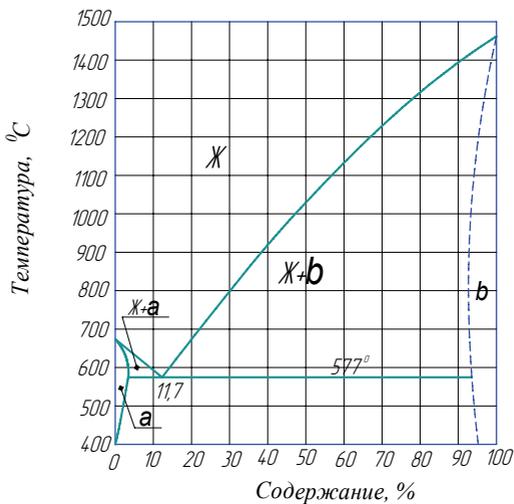


Рис. 3. Диаграмма фазового равновесия системы Al–Si

### Указания и пояснения к выполнению работы

1. При определении температуры заливки использовать диаграмму состояния Al–Si сплавов (см. рис. 3).
2. После заливки расплава дать ему остыть вместе с металлической формой на воздухе.
3. При определении жидкотекучести измерить длину спирали с помощью рулетки. Результаты занести в табл. 6.

Таблица 6

### Форма представления результатов исследований

Содержание Si в сплаве, %	Температура заливки, °C		Жидкотекучесть по U-образной пробе, мм
	$t_1$		
	$t_2$		
	$t_3$		

## **Содержание отчета**

1. Цель работы.
2. Исходные данные и программа работы.
3. Краткое описание опытной установки.
4. Результаты исследований в виде таблицы опытных данных и графиков.
5. Выводы по работе с их логическим обоснованием.

## **Контрольные вопросы**

1. Что такое жидкотекучесть?
2. От чего зависит жидкотекучесть?
3. Что такое вязкость?
4. Что такое поверхностное натяжение?
5. Как определяется коэффициент тепловой аккумуляции смеси?
6. Как оценивается жидкотекучесть?
7. Что такое практическая, условная, истинная жидкотекучесть?

## **Лабораторная работа 3**

### **Исследование процессов рафинирования цинковых сплавов**

**Цель работы** – изучение способов рафинирования цинковых сплавов от неметаллических включений и интерметаллидных фаз.

#### **Указания к самостоятельной работе**

##### *Общая характеристика процессов рафинирования*

В металлических расплавах всегда присутствуют примеси металлов и элементов в растворенном состоянии. Значительную долю составляют примеси газов, также находящиеся в растворе. Определенное количество примесей оказывается в расплаве в виде нерастворимых инородных частиц. Подобными частицами могут быть оксиды основного и легирующих компонентов приготавливаемого сплава, их карбиды и нитриды. К подобным примесям относятся также частицы шлаков, флюсов, огнеупорной футеровки.

**Рафинирование (очистка) расплавов от растворенных примесей** обычно является задачей металлургического передела. В некоторых случаях подобную операцию проводят во время приготовления сплава в литейном производстве путем окисления, хлорирования, обработки флюсами или вакуумной дистилляцией.

Рафинирование окислением применимо в тех случаях, когда сплав способен растворять кислород. Этим методом можно очистить расплав от примесей, имеющих большее сродство к кислороду, чем основной компонент рафинируемого сплава, при условии, если оксиды примесей не растворяются в расплаве. Данный метод применяют для очистки меди от свинца, мышьяка, висмута, сурьмы, а также никеля – от кремния, магния и марганца.

Окисление примесей производят продувкой воздуха через расплавленный металл или подачей воздуха на поверхность расплава. Иногда для этой цели в расплав вводят окислители (оксиды и соединения, легко отдающие кислород). При контакте расплава с кислородом происходит окисление основного металла, вследствие чего расплав насыщается кислородом. Затем растворенные примеси, соединяясь с кислородом, образуют соответствующие оксиды, которые, будучи нерастворимыми в расплаве, постепенно переходят

в шлак. Для наиболее полного удаления примесей необходима высокая концентрация кислорода в расплаве. После проведения окислительного рафинирования следует устранить избыток растворенного кислорода. Это достигается путем раскисления.

Хлорирование – продувка расплавов газообразным хлором, предназначенная для удаления примесей, обладающих большим сродством к хлору, чем основной и главные легирующие компоненты сплава. Хлорированием можно удалять примеси натрия и магния из алюминиевых сплавов.

К рафинированию флюсованием прибегают в том случае, если примесь растворяется во флюсе или взаимодействует с ним с образованием летучих или легкошлакующихся соединений, не растворяющихся в основном металле. Примером такого способа рафинирования служит очистка алюминиевых сплавов от магния криолитом при производстве вторичного алюминия.

Вакуумную дистилляцию используют для удаления тех примесей, которые имеют большее давление пара, чем рафинируемый металл. Этот способ характерен для рафинирования вторичных алюминиевых сплавов от магния и цинка.

**Рафинирование расплавов от нерастворимых примесей** очень часто производят в процессе приготовления сплавов. Нерастворимые примеси находятся в расплаве в виде частиц самых разнообразных размеров – от миллиметров до долей микрометра. Подавляющая доля нерастворимых в расплавах примесей представлена различными оксидными соединениями. Встречаются также карбиды, нитриды, оксикарбиды, карбонитриды. По этой причине частицы нерастворимых примесей называют неметаллическими включениями. Проблема неметаллических включений является одной из главнейших в металлургии и литейном производстве. Как правило, неметаллические включения резко снижают пластические свойства металла, особенно при ударных нагрузках и низких температурах. Они также способны существенно понизить коррозионную стойкость металлов.

Принято называть экзогенными те неметаллические включения, которые попали в расплав извне в результате механического захвата. К экзогенным включениям относятся частицы футеровки, частицы материала литейной формы, захваченные струей расплава при залив-

ке, частицы шлака, флюса и других инородных материалов, попавшие в расплав при перемешивании и разливке или занесенные вместе с шихтой. Другую часть неметаллических включений называют эндогенными, подчеркивая, что они появились в результате физико-химических процессов с участием самого расплава. Большую долю эндогенных неметаллических включений составляют продукты раскисления расплавов. Наконец, эндогенные включения могут самостоятельно возникнуть в расплаве, содержащем растворимые примеси, при его охлаждении и кристаллизации.

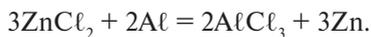
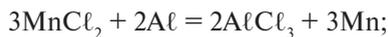
Нерастворимые примеси можно удалять отстаиванием, продувкой газами, вакуумированием, обработкой флюсами и шлаками, фильтрованием.

Отстаивание расплава как способ рафинирования основано на разности плотностей расплава и материала, составляющего нерастворимые частицы. Кинетика этого процесса упрощенно описывается формулой Стокса.

Рафинирование расплавов путем продувки газами опирается на флотирующее действие пузырьков газа по отношению к находящимся в расплаве частицам нерастворимых примесей. Пузырьки вводимого в расплав и нерастворимого в нем газа прилипают к встретившимся инородным включениям и выносят их на поверхность расплава. Для успешного рафинирования этим способом необходимо, чтобы пузырьки газа, вводимого в расплав, были достаточно мелкими и пронизывали весь объем расплава. Желательно, чтобы расплав непрерывно перемешивался с небольшой интенсивностью, так как при этом облегчается вынос пузырьков к поверхности расплава. Продувка газами позволяет удалять как крупные, так и мелкие включения радиусом менее 1...5 мкм. Для продувки обычно используют аргон и азот, а также хлор, который добавляют к аргону или азоту при рафинировании алюминиевых сплавов. Хлор разрушает оксидную пленку, возникающую на внутренней поверхности газового пузырька, за счет чего улучшается прилипание пузырьков к частицам примесей.

Вместо газов используют также летучие твердые соединения: хлориды алюминия и марганца, гексахлорэтан (для рафинирования алюминиевых сплавов), хлористый цинк (для алюминиевых сплавов, содержащих цинк), хлористый аммоний (для цинковых и свинцово-оловянных сплавов).

Гексахлорэтан  $C_2Cl_6$ , хлористый алюминий  $AlCl_3$ , хлористый аммоний  $NH_4Cl$  возгоняются при обработке расплавов без разложения, так как обладают низкой температурой возгонки. Хлориды марганца и цинка вступают во взаимодействие с расплавом:



Поэтому фактически происходит продувка расплава парами хлорида алюминия.

Рафинирование расплава от нерастворимых примесей при вакуумировании происходит в результате флотировющего действия пузырьков газа, выделяющихся из раствора. Вакуумирование осуществляется при остаточном давлении 500...1000 Па.

Рафинирование расплавов обработкой флюсами основано на переходе частиц нерастворимых примесей в шлак или флюс в результате растворения или смачивания. Для повышения химической активности в состав рафинированных шлаков и флюсов вводят повышенное количество фтористых солей и оксида натрия. При применении этого способа необходимо активное перемешивание расплава с рафинированным шлаком или флюсом.

Рафинирование путем фильтрования является одним из наиболее действенных способов удаления из расплава частиц нерастворимых примесей. Фильтрование производится через сетчатые, зернистые и пористые фильтры. Сетчатые фильтры изготавливают из стеклоткани или металлической сетки с размером ячеек 0,2 мм и более. Работа сетчатых фильтров основана на механическом удержании частиц, которые по размерам больше ячейки.

Значительно более эффективны и надежны зернистые фильтры, представляющие слой толщиной 100...150 мм из зерен размером 5...15 мм. Работа зернистого фильтра основана на удержании тонкодисперсных включений за счет поверхностных явлений. Удержание тем полнее, чем больше работа адгезии включения к материалу фильтра. Зернистые фильтры выпускают из шамота, магнезита, фторида магния и кальция, графита. Еще более действенными оказываются пористые фильтры, имеющие спеченный керамический материал на основе  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  с открытыми порами размером

в доли миллиметра. Из этого материала вырабатывают специальные фильтрующие блоки.

**Рафинирование расплавов от растворенных газов** называют также дегазацией расплавов. Дегазация означает удаление из расплавов водорода, азота, оксида углерода. Удаление растворенного в металлических расплавах кислорода осуществляется раскислением.

Дегазация металлических расплавов может быть осуществлена вымораживанием, продувкой нерастворимыми газами, вакуумированием, обработкой флюсами, различными физическими воздействиями на расплав.

Дегазация вымораживанием основана на уменьшении растворимости газов при понижении температуры. При медленном охлаждении расплава в печи вплоть до частичной кристаллизации растворенные газы могут выделяться через открытую поверхность в атмосферу, а также в виде пузырей в объеме расплава. Таким образом, значительная доля растворенных газов будет удалена из металла. После этого металл вновь нагревают с максимально возможной скоростью. Данный способ, хотя и весьма длительный и энергоемкий, надежно позволяет получать металл с малым содержанием газов. Разновидностью этого способа может считаться простая предварительная переплавка металла с разливкой его в чушки для последующего приготовления рабочего сплава.

Дегазация расплавов продувкой нерастворимыми газами основана на том, что в пузырьке газа, находящегося в расплаве, парциальное давление растворенного газа первоначально равно нулю. Поэтому растворенный газ переходит из расплава в пузырек. Для успешной дегазации необходима возможно большая поверхность пузырьков нерастворимого газа, т. е. желателен наименьший размер пузырьков. Поэтому продуваемый газ вводят в расплав через пористые насадки с диаметром пор не более 0,1...0,5 мм.

Для продувки расплавов необходимы аргон (любые сплавы), азот (медные и алюминиевые сплавы), азот с добавкой хлора (алюминиевые сплавы). В последнем случае можно применить чистый хлор. Наряду с газами используют также летучие соединения: хлористый марганец (для медных и алюминиевых сплавов), хлористый цинк и гексахлорэтан (для алюминиевых сплавов). Во всех случаях

нужна достаточно высокая чистота газов и соединений по содержанию влаги и кислорода.

Вакуумирование позволяет наиболее надежно дегазировать металлургические расплавы. Понижение общего давления над расплавом при вакуумировании приводит к выделению растворенных газов не только через зеркало расплава, но и в объеме расплава в виде пузырьков различного размера. Появляющиеся пузырьки образуются, по-видимому, в мельчайших трещинах и порах на поверхности частиц примесей, всегда присутствующих в расплавах.

Обработка расплавов шлаками и флюсами также служит средством их дегазации. Механизм благотворного воздействия такой обработки до конца еще не выяснен.

Возможна дегазация путем введения ультразвуковых колебаний в расплав или обработкой расплавов постоянным электрическим током. Под действием ультразвуковых колебаний в расплаве возникают кавитационные полости с очень малым давлением газа. В эти полости устремляется растворенный газ. По мере перехода его в молекулярное состояние кавитационные полости превращаются в газовые пузырьки, которые могут всплывать.

Пропускание через насыщенный водородом расплав постоянного тока иногда сопровождается перераспределением газа. Обычно содержание водорода возрастает у катода вплоть до его выделения в виде пузырьков.

#### *Рафинирование цинковых сплавов*

Цинк легко окисляется. Особенно интенсивно окисление идет в присутствии паров воды. Образующийся оксид  $ZnO$  нелетуч. Интенсивно окисляются и сплавы ЦАМ4,5-1. Высокая химическая активность компонентов сплава обуславливает образование на поверхности расплава пленки шпинели  $ZnAl_2O_4$ . В процессе загрузки шихты и перемешивания оксидная пленка разрушается, обрывки ее замешиваются в расплав. Обогащению расплавов оксидными пленками в большей мере способствует использование некомпактных шихтовых материалов (литников, стружки, сплесов). Наряду со шпинелью в цинковых сплавах обнаруживают включения кремнезема ( $SiO_2$ ), а иногда и глинозема ( $Al_2O_3$ ), источником которых являются загрязненные шихтовые материалы.

Общее содержание оксидных включений в сплавах ЦАМ4,5-1 может достигать 0,34% (объемных), а в отливках — 0,6% (объемных). При этом на долю шпинели ( $ZnAl_2O_4$ ) приходится около 90% от общего содержания включений. Оксиды имеют меньшую плотность, чем расплав. Поэтому они сравнительно легко всплывают на поверхность расплава и попадают в тело отливки. Для снижения интенсивности окисления плавку цинка и его сплавов ведут под покровом древесного угля. Обогащение оксидными включениями происходит также в результате взаимодействия расплавов с футеровкой печи.

Для того чтобы исключить обогащение расплавов железом и повысить стойкость режущего инструмента, плавку цинковых сплавов необходимо вести в индукционных тигельных или канальных печах и использовать для разливки керамические тигли. В тех же случаях, когда применение металлических (чугунных или стальных) тиглей для плавки неизбежно, внутреннюю поверхность их покрывают слоем обмазки из смеси каолина с жидким стеклом.

Цинк и его сплавы весьма чувствительны к перегреву, что может привести к значительным потерям цинка на испарение и к обогащению расплавов оксидами и интерметаллидами. Кроме того, перегрев способствует возникновению столбчатой структуры, которая повышает склонность сплавов к образованию трещин при затрудненной усадке и при обработке давлением. По этой причине цинк не перегревают выше 500°C, а сплавы ЦАМ — выше 550°C. Для повышения свойств отливок цинковые расплавы подвергают очистке от металлических и неметаллических примесей. Для этого используют отстаивание, обработку хлоридами, продув инертными газами, фильтрование. Наиболее распространенной является обработка хлоридами методом очистки цинковых расплавов. Рафинирование осуществляют введением в расплав с помощью колокольчика при 450...470°C 0,1...0,2% хлористого аммония или 0,3...0,4% гексахлорэтана и перемешиванием расплава до прекращения выделения продуктов реакции. Такая обработка позволяет удалить из расплава ЦАМ4,5-1 до 80% оксидов и 70% интерметаллидов. Более глубокая очистка может быть достигнута при фильтровании расплавов через мелкозернистые фильтры из магнезита, сплава фторидов магния и кальция, хлорида натрия и других веществ. Применение фильтров со средним диаметром зерна 2...3 мм и толщиной фильтрующего слоя 100 мм позволяет удалять из расплавов ЦАМ4,5-1

до 90% оксидных и 85% интерметаллидных включений. Фильтрация ведется через нагретый фильтр (500°C), который помещают в специальные стаканы, установленные в раздаточных печах или на участке перелива расплава из плавильной печи в ковш или изложницу. Сопоставление эффективности различных методов очистки цинковых расплавов показывает, что продувка азотом и обработка гексахлорэтаном мало отличаются уровнем очистки, однако они значительно эффективнее отстаивания. По сравнению с обработкой гексахлорэтаном фильтрация позволяет уменьшить содержание оксидных и интерметаллидных включений в два раза. Следует отметить, что независимо от способа очистки отделение оксидных включений идет полнее, чем интерметаллидных. Это объясняется, по-видимому, лучшим смачиванием интерметаллидов расплавом.

### **Оборудование и материалы**

Работа выполняется с использованием термической печи сопротивления ТК-27.1250.Н.1Ф (рис. 4) с силовым блоком и регулятором температуры. Для измерения температуры расплава используются хромель-алюмелевые, хромель-копелевые термопары, цинковый сплав ЦАМ 4-1 (ГОСТ 19424-74).

Плавку проводят в графитовых тиглях.



Рис. 4. Термическая печь сопротивления ТК-27.1250.Н.1Ф

## **Программа работы**

1. Ознакомиться с лабораторным оборудованием.
2. Приготовить четыре тигля с расплавом, перегреть их до  $600^{\circ}\text{C}$ . Замешать в течение 10 с воздух в расплав.
3. Один из тиглей после замешивания залить в форму.
4. Второй тигель рафинировать 0,1...0,2% хлористого аммония. Перемешать расплав до прекращения выделения пузырьков и залить в форму.
5. Третий тигель продуть аргоном и залить в форму.
6. Четвертый тигель профильтровать через зернистый фильтр и залить в форму.
7. Приготовить микрошлифы слитков и определить количество включений и их размер в образцах.
8. Сравнить эффективность рафинирования цинковых сплавов различными способами.

## **Содержание отчета**

1. Цель работы.
2. Программа работы.
3. Описание лабораторного оборудования.
4. Методика и результаты исследований (таблица опытных и расчетных данных).
5. Сравнительный анализ способов рафинирования цинкового сплава.

## **Контрольные вопросы**

1. Что понимают под рафинированием жидких металлов?
2. Способы рафинирования от растворенных примесей.
3. В каких случаях используется рафинирование расплавов окислением?
4. Какие способы применяются для рафинирования расплавов от нерастворимых примесей?
5. Как определяют дегазацию расплавов?
6. Способы дегазации.

## **Лабораторная работа 4**

### **Исследование процессов модифицирования алюминиевых сплавов**

**Цель работы** — изучение влияния модификаторов на структуру и свойства алюминиевых сплавов.

#### **Указания к самостоятельной работе**

Модифицирование — использование специально вводимых в жидкий металл примесей (модификаторов) для получения мелкозерна. Эти примеси, практически не изменяя химический состав сплава, вызывают при кристаллизации измельчение зерна и в итоге улучшение механических свойств. Структурное сходство между поверхностями сопряжения зародыша и частицы посторонней примеси приводит к уменьшению размера критического зародыша, работы его образования, и затвердевание жидкости начинается при меньшем переохлаждении, чем при самопроизвольном зарождении.

Чем больше примесей, тем больше центров кристаллизации, тем мельче получается зерно. Такое образование зародышей называют гетерогенным.

При модифицировании обычно добиваются изменения макро- и микроструктуры, чтобы повысить пластические и прочностные свойства металла. Модифицирование осуществляют введением в расплав малых количеств элементов модификаторов, значительным перегревом расплава и воздействием на металл при затвердевании перемешиванием и колебанием различной частоты.

По характеру изменения структуры различают три вида модифицирования.

1. Измельчение первичного зерна в результате введения специальных присадок, образующих с компонентами сплава тугоплавкие соединения, которые обладают структурным соответствием с кристаллической структурой сплава.
2. Измельчение первично выпадающих фаз без изменения их состава.
3. Модифицирование хрупких и легкоплавких фаз, сопровождающееся изменением их состава, благодаря введению присадок и образованию с этими фазами химических соединений.

**Модифицирование при сварке.** Условия плавления металла оказывают влияние на процесс кристаллизации и, соответственно, на свойства металла сварного шва. Особую роль при этом играют неметаллические включения и карбиды, неизбежно присутствующие в сталях и металле сварочной ванны. И те и другие после расплавления в жидком металле также могут служить затравками для кристаллизации, т. е. центрами несопроизвольной кристаллизации. Этим явлением пользуются на практике для модификации – измельчения кристаллитов при затвердевании.

Модифицирующее действие таких включений, естественно, сохраняется только в том случае, если они не растворяются в ванне расплавленного металла. В связи с этим представляют интерес температуры плавления и растворения тугоплавких и твердых включений. Большое значение поведение этих включений при плавлении должно иметь для сварки, так как продолжительность пребывания металла при высоких температурах в твердом и жидком состояниях очень велика.

**Модифицирование алюминиевых сплавов.** Измельчения макрозерна достигают введением в расплав небольших количеств (0,05–0,15% от массы расплава) модифицирующих добавок (Ti, Zr, B, V и др.). Этот вид модифицирования используют для деформируемых сплавов.

Для измельчения кремния в эвтектике литейные сплавы, содержащие более 6% кремния, модифицируют натрием (рис. 5).

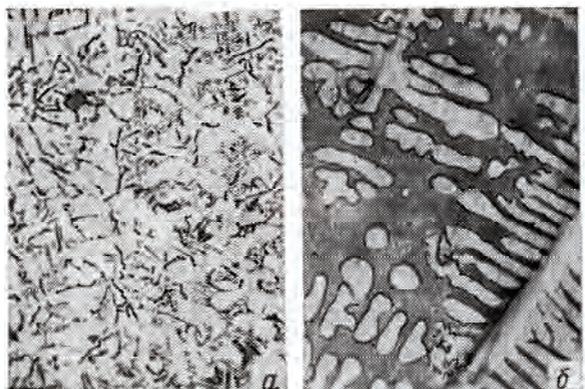


Рис. 5. Микроструктура сплава АЛ4×90: а – немодифицированного; б – модифицированного двойным модификатором (2/3 NaF, 1/3 NaCl)



Рис. 6. Твердомер MET-Y1

Большое влияние на свойства алюминиевых сплавов оказывают тонкодисперсные неметаллические включения, состоящие из интерметаллидов, оксидов, нитридов, примеси щелочных и щелочно-земельных металлов и пр. Все они в той или иной степени оказывают модифицирующее воздействие на металл. Более стабильный эффект модифицирования создают тугоплавкие частицы. Обычно их делят на две группы. К первой относятся тугоплавкие оксиды. Этот путь модифицирования малоперспективен, так как его трудно контролировать и он не приводит к хорошим механическим свойствам металла. Во вторую группу входят тугоплавкие интерметаллиды циркония, титана и бора  $ZrAl_3$ ,  $TiAl_3$  и  $AlB_2$ . Они обладают высокой степенью изоморфности к кристаллизующемуся металлу:  $ZrAl_3$  и  $TiAl_3$  имеют тетрагональную решетку,  $AlB_2$  – гексагональную решетку, другие бориды алюминия – ромбическую и тетрагональную решетки. Механизм модифицирования тугоплавкими интерметаллидами не имеет однозначного толкования. По одной гипотезе развитие кристаллитов тормозится, когда перед фронтом кристаллизации сосредоточиваются или возникают частицы более тугоплавкие, чем исходный сплав. Адсорбируясь на гранях ячеек или дендритов, они задерживают их рост. Наибольшее развитие кристаллиты приобретают в тех местах, где модифицирующие частицы отсутствуют или находятся в меньшем количестве. По другой гипотезе тугоплав-

кие частицы являются дополнительными центрами кристаллизации и этим способствуют одновременному появлению большего числа кристаллитов. В сварочную ванну цирконий, титан и бор могут поступать из основного металла и присадочной проволоки.

### **Исходные данные**

Рекомендуемый состав сплава –  $Al + 2\% Cu$ ; количество вводимого модификатора –  $(0,05–0,5\%) Ti$ .

В качестве флюса использовать  $45\% NaCl$  и  $55\% KCl$ .

### **Оборудование и материалы**

Термическая печь, графитовые тигли; проба для механических испытаний сплавов; алюминий А5; медь М1; покровный флюс; твердомер МЕТ-У1 (рис. 6);  $Al–Ti$  лигатура ( $2,5\%$ ).

### **Программа работы**

1. Ознакомиться с лабораторным оборудованием и материалами.
2. Рассчитать шихту для получения сплава  $Al + 2\% Cu$  и количество модификатора для получения сплавов с  $0,05; 0,3; 0,45\% Ti$ .
3. Приготовить навески шихты и модификатора.
4. Расплавить образцы и ввести модификаторы.
5. Залить образцы для механических испытаний.
6. Замерить твердость (НВ) образцов.
7. Определить временное сопротивление и относительное удлинение образцов.
8. Подготовить микрошлифы.
9. Изучить структуру сплавов  $Al–Cu$  (модифицированный / немодифицированный).

### **Содержание отчета**

1. Цель работы.
2. Программа работы.
3. Описание лабораторного оборудования.
4. Методика и результаты исследований.
5. Зависимость твердости от количества вводимого титана.

6. Зависимость прочности и пластичности от количества титана.
7. Микроструктура немодифицированного и модифицированного сплава Al + 2% Cu.

### **Контрольные вопросы**

1. Что понимают под модифицированием?
2. Механизм действия модификаторов I рода.
3. Механизм действия модификаторов II рода.
4. Какие модификаторы применяются для алюминиевых сплавов?
5. Какие модификаторы используются для сталей?

## Библиографический список

1. Гуляев, А.П. *Металловедение : учебник для вузов* / А.П. Гуляев. – М. : *Металлургия*, 1986. – 544 с.
2. *Цветное литье : справочник* / Н.М. Галдин [и др.] ; под общ. ред. Н.М. Галдина. – М. : *Машиностроение*, 1989. – 528 с.
3. Лахтин, С.Б. *Металловедение : учебник для вузов* / С.Б. Лахтин, Н.Е. Леонтьев. – М. : *Машиностроение*, 1972. – 280 с.
4. *Теория сварочных процессов* / под ред. В.В. Фролова. – М. : *Высш. шк.*, 1988. – 559 с.
5. Лившиц, Л.С. *Металловедение для сварщиков* / Л.С. Лившиц. – М. : *Машиностроение*, 1979. – 253 с.
6. Мальцев, М.В. *Модифицирование структуры металлов и сплавов* / М.В. Мальцев. – М. : *Металлургия*, 1964. – 214 с.