**Верховлюк Анатолій Михайлович. Фізико-хімічнізакономірності взаємодії розплавів з твердими матеріалами в процесах одержання високоміцних чавунів і спеціальних сплавів. : Дис... д-ра наук: 05.16.04 - 2006.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Верховлюк А.М. Фізико-хімічні закономірності взаємодії розплавів з твердими матеріалами в процесах одержання високоміцних чавунів і спеціальних сплавів. Рукопис.**  **Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.04 – ливарне виробництво. - Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ, 2006.**  Дисертацію присвячено встановленню закономірностей міжфазної взаємодії в системах вогнетривкий матеріал-металургійний розплав та кінетики розчинення твердих фаз в металічних розплавах. Введено поняття ефективного параметру розчинення та запропоновано модель опису процесів розчинення технічних речовин, що дозволяє розраховувати кінетичні параметри процесу. Показано, що в чистих розплавах залізо-вуглець міжфазний натяг на базисній кристалографічній площині графіту (00l) більше, ніж на призменній (hk0). Добавки деяких третіх елементів змінюють це співвідношення на зворотне, що сприяє росту базисних граней графіту.  Вивчення міжфазної взаємодії при формуванні графітних включень з насиченого залізовуглецевого розплаву показало, що в ізотермічних умовах основними факторами, що визначають форму включень, є значення міжфазної енергії на базисній та призменній гранях полікристалу графіту.  Розроблено склади для захисту вуглеграфітових матеріалів від впливу агресивних металевих розплавів. Обрано та запропоновано спеціальні чавуни для виготовлення ємностей для цинкування й алітування сталевого листа. Розроблено технологічні основи модифікування порошковим дротом і вакуум-компресійний процес модифікування, які є перспективними та забезпечують гарантований рівень залишкового магнію в розплаві.  Отримано дані по міжфазній взаємодії в системах хімічно-активний розплав вогнетривкий матеріал, що лягли в основу розробки технології плавки й одержання аморфних сплавів при низьких швидкостях охолодження ливарними методами. | |
| |  | | --- | | 1. Комплекс фізико-хімічних досліджень процесів плавлення, рафінування та модифікування різних сплавів, в тому числі хімічно активних, дає нову наукову інформацію про властивості залізовуглецевих сплавів у рідкому стані: міжфазні характеристики, коефіцієнти масопереносу та інші величини. Ця база даних доповнює інформацію з теорії металургійних процесів ливарних сплавів.  2. Експериментально визначено поверхневі властивості та створено базу даних щодо взаємодії в системах:  Fe-Cнас, Fe-Si-Cнас – графіт, вуглеграфітові матеріали;  залізовуглецеві розплави – фероматеріали (феросиліцій, ферохром), модифікатори;  розплави на основі алюмінію та цинку – залізо, нікель, сталь, чавуни;  розплави на основі міді – сплави на основі заліза;  хімічно активні розплави (Ni-Cr, Zr-Cu-Ni-Al) – вогнетривкі матеріали (кварц, алунд, муліт, оксид ітрію, нітрид алюмінію, карбонітрид бору та інші).  Отримані результати дозволяють прогнозувати процеси взаємодії різних вогнетривких матеріалів, феросплавів і лігатур у залізовуглецевих і хімічно активних (Ni-Cr, Zr-Cu-Ni-Al) розплавах, обґрунтовано вибирати стійкі матеріали для плавлення та розливання.  3. Виявлено наступні закономірності та ефекти:  ефективний параметр розчинення вуглеграфітових матеріалів істотно більше коефіцієнта дифузії вуглецю, що свідчить про немолекулярний механізм розчинення;  нелінійний характер впливу концентрації кремнію на процес масопереносу вуглецю в чавунах; кремній значно сповільнює розчинення графітів в чавунах, якщо концентрація вуглецю більше 3,0 %;  спостерігається експоненціальна залежність потоку речовини при розчиненні заліза та сталі в чавуні від концентрації вуглецю, таким чином, залізовуглецеві розплави є активним розчинником;  спостерігається кореляційна залежність між поверхневим натягом і активністю кисню в розплавах на основі заліза при розкислені та модифікуванні їх різними елементами;  взаємозв'язок між різницею роботи адгезії та різницею контактних кутів змочування на базисній і призменній гранях графіту виявляє загальну закономірність утворення пластинчатого, кулястого та інших форм графіту в чавуні; ця закономірність має лінійний характер;  добавки модифікуючих елементів (Mg, Y та інш.) у чавун міняють режим росту включень графіту з кінетичного на дифузійний, що призводить до переважного росту базисних граней;  добавка магнію або ітрію в розплав системи Zr-Cu-Ni-Al при збільшенні температури в початковий момент призводить до зменшення контактного кута змочування, а при досягненні температури 1443 К починає збільшуватися, що пов'язано зі здатністю цих елементів рафінувати розплав і утворювати нові підложки на міжфазній границі;  4. Досліджено міжфазну взаємодію графітів (МГ-1, МПГ-7, ЭГ, пірографіт, сіліцірований графіт) і композицій на їхній основі (шамотографіт, корундографіт, графітокаолінові композиції, матеріали: М1, М2, М3) із залізовуглецевими розплавами. Встановлено, що МГ-1, МПГ-7, ЭГ, М1 можна використовувати як матеріали кристалізаторів при безперервному литті чавуну до температури 1673 К, а шамотографіт, корундографіт, графітокаолінові композиції для розливання сталі при температурах 1823-1923 К.  5. Установлено немолекулярний механізм розчинення графіту та карбюризаторів у розплавах на основі заліза. При розчиненні протікає одночасно декілька процесів:  атоми заліза проникають у матеріал по мікропорах і нещільностях міжзереної будови внаслідок високотемпературної дифузії;  реалізується немолекулярний механізм розчинення вуглецевих матеріалів, вони диспергують на окремі кристаліти внаслідок інтенсивної взаємодії з розплавом і наявністю дефектів у міжкристалітних зонах;  відбувається дифузійне розчинення кристалітів графіту.  6. Визначено швидкості та ефективні параметри розчинення заліза, сталі, ферохрому та модифікаторів (ФС75, ФС65Ва4, ФС60Ва22, ФС30РЗМ30, мідьсілікомішметал) у залізовуглецевих розплавах. Для більшості матеріалів механізм розчинення можна представити моделлю з декількома різними граничними шарами:  твердий шар, де концентрація вуглецю міняється від концентрації у твердому тілі до концентрації солідус відносно рівноважної діаграми стану системи Fe-C;  твердо-рідкий шар, де концентрація міняється від концентрації солідус до концентрації ліквідус відносно рівноважної діаграми стану системи Fe-C;  дифузійний шар.  7. Вивчено кінетику розчинення заліза, нікелю, хромистих, алюмінієвих чавунів і високоміцних феритних чавунів з підвищеним вмістом кремнію в розплавах на основі цинку та алюмінію. Виявлено, що насичення розплавів залізом істотно зменшує питому швидкість розчинення. На підставі досліджень вибрано матеріали, які можна рекомендувати при виготовленні ємностей для алітування та цинкування прокату. При цьому для рідкого алюмінію придатні алюмінієві чавуни, для цинку – високоміцні феритні чавуни з підвищеним вмістом кремнію, а для силумінів – хромисті чавуни.  8. Вивчено вплив температури на поверхневий натяг і контактні кути змочування підложок з монокристалу ніобію або заліза рідкими металами: срібло, свинець, індій і евтектичними сплавами: свинець-срібло, срібло-мідь, а також вивчено змочування підложок з монокристалу заліза свинцем. Установлено, що для всіх досліджених систем перегрів на 150 К відносно температури плавлення майже не впливає на поверхневий натяг, однак при цьому спостерігається монотонне зменшення контактних кутів змочування. Показано, що поверхня монокристалів покрита плівкою, яка складається з атомів вуглецю та кисню і має товщину приблизно 15-16 нм. Вказані результати виявляють оптимальні параметри взаємодії монокристалів ніобію та при паянні різними припоями.  9. Вивчено поверхневі властивості жароміцного розплаву системи Ni-Cr і одержано параметри змочування ним корундової кераміки з добавками алюмінію та кремнію. Виявлено, що добавки кремнію в оксидну кераміку є більш ефективними (знижується взаємодія) у порівнянні з добавками алюмінію. Це пов'язано з тим, що кремній взаємодіє з киснем і утворює мулітні фази, які сприяють одержанню більш щільної кераміки. Використання при плавленні нікель-хромистих сплавів футерівки на основі оксиду алюмінію з добавкою кремнію від 3 до 5 % дозволяє уникнути активної взаємодії розплавів з вогнетривкими матеріалами при температурах до 1873 К.  10. Досліджено міжфазну взаємодію евтектичних розплавів на основі заліза, кобальту та нікелю з алундом і кварцом. Показано, що при змочуванні кварцу цими розплавами спостерігається різке зменшення контактного кута змочування в інтервалі температур 1673-1773 К, що пов'язано зі структурним фазовим переходом кварц кристобаліт, температура якого складає 1686 К. Рекомендується використання виробів із кварцу для плавлення й одержання сплавів на основі Fe, Co, Ni, які аморфізуються, до температури 1673 К.  11. Проведено термодинамічні розрахунки та досліджено взаємодію розплавів на основі цирконію з оксидами, карбідами і нітридами. Отримано дані по впливу магнію, ітрію, температури і часу витримки на контактні кути змочування і роботу адгезії в системі кварц – розплави системи Zr-Cu-Ni-Al. Показано кореляцію ізобарного потенціалу хімічних реакцій відновлення з контактними кутами змочування. Контактні кути змочування тим вище, чим нижче ізобарний потенціал утворення сполук. Рекомендується використовувати для короткочасового плавлення та одержання аморфізуємих сплавів на основі цирконію в аморфному стані кераміку з оксиду ітрію до температури 1500 К, а вироби з алунду і кварцу до температури 1400 К.  12. Виявлено роль кисню при розкисленні та модифікуванні чавуну різними елементами. Встановлено залежність між поверхневим натягом, активністю кисню та формою графітних включень в чавуні, одержано максимально допустимі рівні активності кисню, які необхідно забезпечити в чавуні при використанні різних модифікаторів. Показано, що зникнення ефекту модифікування пов'язано зі збільшенням активності кисню за рахунок насичення розплаву ним з навколишнього середовища.  13. Встановлено, що для відносно чистих залізовуглецевих розплавів робота адгезії на базисній грані кристалітів графіту менша, ніж на призменній. На це співвідношення суттєво впливають Mg, Ca, Ba, Y та ін.,які змінюють це співвідношення на зворотне. Виявлено вплив модифікуючих (Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Y), легуючих (Al, Si, Mn, Cr, V, Mo) та домішкових (S, O2, P) елементів на міжфазні властивості Fe-Cнас- і Fe-Si-Cнас-розплавів при різних температурах. При збільшенні температури майже для всіх сплавів спостерігається підвищення поверхневого натягу. Виключення склали розплави, що містять сірку, хром і марганець. Для них отримано негативні значення температурного коефіцієнту поверхневого натягу.  14. Проведено систематичне дослідження впливу елементів: Mg, Ca, Ba, Y, Si, Mn, Cr, P, S, на ріст графіту в гетерогенній системі залізовуглецевий розплав пірографіт. Основною умовою росту включень графіту в кулястій формі є переважний ріст базисних граней полікристалів графіту, що досягається шляхом рафінування розплаву від кисню, сірки та інших поверхнево-активних елементів. Це веде до зміни адсорбованих шарів на гранях зростаючого графітного включення таким чином, щоб запобігти росту призменних граней.  15. Для одержання графітних включень у чавуні в кулястій формі необхідно виконання наступних умов:  15.1. Рафінування:  досягнення рівня активності кисню в розплаві менше 1,010-4;  досягнення рівня поверхневого натягу розплаву більше 1300 мДж/м2;  позитивна різниця енергії адгезії на базисній та призменній гранях включення графіту, який росте (W00l– Whk0> 0).  15.2. Досягнення концентрації модифікуючого елементу (Mg, Y, Ce і ін.) у розплаві не менше 0,020 % для ефекту рафінування і модифікування.  15.3. Переважний ріст базисних граней графіту (V00l>> Vhk0).  15.4. Дифузійне підведення атомів вуглецю до зростаючого полікристалу графіту.  З них 15.1, 15.2 є необхідними, а 15.3, 15.4 достатніми умовами росту кулястих включень графіту.  16. Дисертаційна робота в цілому являє собою комплекс фізико-хімічних досліджень процесів плавлення, модифікування і рафінування різних сплавів, у тому числі хімічно активних, що дозволило розробити наступні практичні рекомендації:  удосконалені методики і виготовлені установки для вивчення кінетики розчинення твердих матеріалів в металічних розплавах та міжфазної взаємодії до температури 1773 К у системах розплав – вогнетривкий матеріал, розплав - сплав;  розроблено технічні вимоги та умови на карбюризатори;  розроблено склади композицій для захисту вуглеграфітових матеріалів від розчинення в металевих розплавах для використання в кристалізаторах установок безперервного лиття;  визначено та запропоновано сплави з підвищеною стійкістю для виготовлення ємностей алітування та цинкування сталевого прокату;  визначено граничні значення активності кисню в чавуні, встановлено їхній зв'язок з формою включень графіту та надано рекомендації по використанню їх для контролю ефекту модифікування за допомогою твердих електролітів;  розроблено технологічні параметри модифікування чавуну порошковим дротом, наповнювачем якого є магній або комплексні модифікатори та фероматеріали;  визначено кількістні параметри вакуум-компресійного процесу модифікування;  визначено вогнетривкі матеріали, які можна використовувати для плавлення та одержання аморфних сплавів на основі цирконію ливарними методами;  запропоновано керамічний матеріал на основі оксиду алюмінію, стабілізований кремнієм, у якості футерівки для плавлення сплавів системи Ni-Cr. | |