

Ф. М. Котлярский

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

БАРБОТАЖНАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЕВЫХ РАСПЛАВОВ ВОДЯНЫМ ПАРОМ. ЗАГРЯЗНЯЕМ ИЛИ РАФИНИРУЕМ?

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния повторных барботажных наводороживаний расплава АК9М водяным паром на содержание твердых неметаллических включений (ТНМВ). Выполнен анализ воздействующих на этот процесс факторов с позиции разделения ТНМВ на активные и пассивные по отношению к водороду. Сделан вывод о загрязнении пассивными включениями и рафинировании от активных.

Ключевые слова: *алюминиевые расплавы, барботажное наводороживание, пассивные и активные неметаллические включения, переход пассивных включений в активные, методы определения содержания включений.*

Подано результати експериментальних досліджень впливу повторних барботажних наводнювань розплаву АК9М водяним паром на вміст твердих неметалевих включень (ТНМВ). Виконано аналіз діючих на цей процес чинників з позиції поділу ТНМВ на активні та пасивні стосовно водню. Зроблено висновок про забруднення пасивними включеннями та рафінування від активних.

Ключові слова: *алюмінієві розплави, барботажне наводнювання, пасивні і активні неметалеві включення, перехід пасивних включень в активні, методи визначення вмісту включень.*

In this paper are presented results of experimental research of influence repetitive bubbling hydrogen saturations of melt by water vapor on solid nonmetallic inclusions test (SNMI). Was performed an analysis of factors effects on this process from the position of separating active and passive SNMI in regard to hydrogen. Was drew conclusions about passive inclusions contamination and refining from active.

Keywords: *aluminium melts, bubbling hydrogen saturation, passive and active nonmetallic inclusions, transition passive inclusions in active, methods of inclusions test.*

В статье рассмотрены твердые неметаллические включения (ТНМВ). На поставленный вопрос обращалось внимание в работе [1] со ссылками, с одной стороны, на труды ВИЛСа [2-4] и МАТИ [5, 6], в которых этот вид обработки широко использовался для загрязнения расплава алюминия и его сплавов ТНМВ, а с другой, – на работы ФТИМС НАНУ [1, 7], направленные на избирательное удаление из расплава наиболее крупной фракции ТНМВ, выполнявших роль центров образования газовых пузырьков в условиях барботажного наводороживания и унесенных этими пузырьками на поверхность ванны.

Ответить на этот вопрос может помочь предложенный в работе [8] метод оценки содержания ТНМВ в жидких алюминиевых сплавах, построенный на использовании известного эффекта влияния взвеси окиси алюминия на процесс диффузионного удаления водорода из насыщенного расплава (назовем его диффузионным). Выбранный вариант реализации этого метода включает насыщение расплава водородом при заданной температуре путем погружения влажного асбестового тампона, выдержку при той же температуре в интервале 7-20 мин, заливку технологической пробы ФТИМС НАНУ, исключающей неконтролируемые потери водорода в процессе затвердевания. После охлаждения из пробы вырезают пластинки толщиной 10-12 мм из верхнего, среднего и нижнего участков; гидроста-

Получение и обработка расплавов

тическим взвешиванием определяют плотность и пористость целой пробы, а также вырезанных пластин относительно специально отлитого беспористого образца; по полученной пористости делается оценка содержания ТНМВ.

В данной работе экспериментальная часть выполнена на вторичном сплаве АК9М, состоящем (в %) из 8,0-8,5 Si; 0,9-1,17 Cu; 1,23-1,4 Fe; 0,1-0,2 Mg; Al – остальное, в соответствии с перечисленными операциями при температуре расплава 750 ± 15 °С, продолжительности наводороживания 1,5 мин, выдержке 13,5 мин, исходной массе расплава 9; 13; 14 кг.

Полученные результаты представлены на рис. 1-3. На нерафинированном расплаве, приготовленном из возврата предыдущих наводороженных плавков и отливок, эксперимент повторялся дважды (соответственно рис. 1, а-в, г-е). Как видно, повторяемость удовлетворительная и, судя по наиболее показательной пористости целой пробы и ее средней части, по мере увеличения количества наводороживаний пористость растет, что свидетельствует о замедлении процесса диффузионного удаления водорода, а следовательно, и увеличении содержания ТНМВ. Если учесть, что за диффузию водорода ответственна тонкодисперсная взвесь, а газовые поры образуются, в первую очередь, на наиболее крупных частицах Al_2O_3 , полученные данные, по-видимому, говорят о содержании различных ТНМВ.

На рис. 1, ж-к представлены аналогичные данные, полученные на расплаве, приготовленном также из возврата предыдущих наводороженных плавков и отливок, но перед заливкой дважды обработанным флюсом AL 224 фирмы «SCHÄFER» (по 0,35 %,

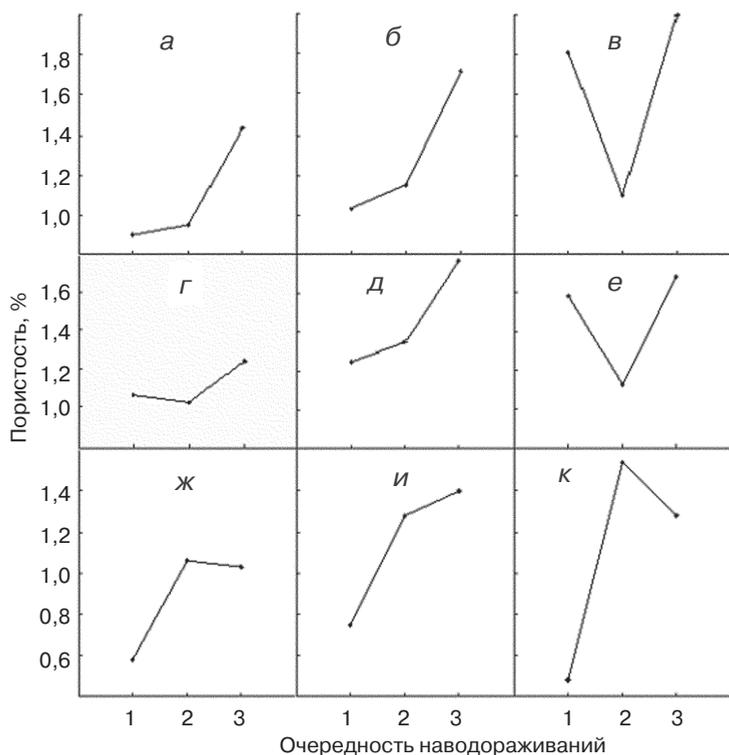


Рис. 1. Влияние почасовой очередности наводороживания влажным асбестовым тампоном 1,5 мин и выдержки 13,5 мин нерафинированного (а-е) и дважды обработанного перед заливкой флюсом AL224 (ж-к) расплава марки АК9М, полученного из возврата предыдущих наводороженных плавков и отливок, на пористость целой пробы (а, г, ж), ее средней (б, д, и) и верхней частей (в, е, к); температура обработки и заливки расплава 750 ± 15 °С, исходная масса расплава, кг: а-в – 8; г-е – 13; ж-к – 14

Получение и обработка расплавов

3 мин, выдержка 17 мин). Как видно, пористость целой пробы и ее средней части с увеличением количества наводороживаний также растет, хотя характер роста несколько изменился.

Труднее объяснить влияние очередности наводороживаний на изменение пористости верхней части пробы, в формировании которой принимали активное участие всплывающие пузырьки водорода (рис. 1, *в, е, к*). В то же время одинаковый характер этого изменения на рис. 1, *в, е* говорит о том, что это не случайно. Складывается впечатление, что есть фактор, регулирующий количество наиболее крупных ТНМВ, выполняющих роль центров зарождения всплывающих пузырьков, относительно какого-то среднего значения – понижает при большом количестве и повышает при малом. Об этом говорит и рис. 1, *к*. Поскольку из-за двойной обработки расплава флюсом начальное содержание ТНМВ было значительно ниже, чем в двух предыдущих плавках, фактор «X» на втором наводороживании поднял это содержание почти до начального уровня предыдущих плавков, после чего при третьем наводороживании началось понижение.

Определенную информацию дает и более детальный анализ распределения пористости по высоте пробы (рис. 2). Во-первых, рис. 2, *а, б* качественно идентичны. Во-вторых, расположение кривых 2 и 3 на рис. 2, *в* идентично соответствующему

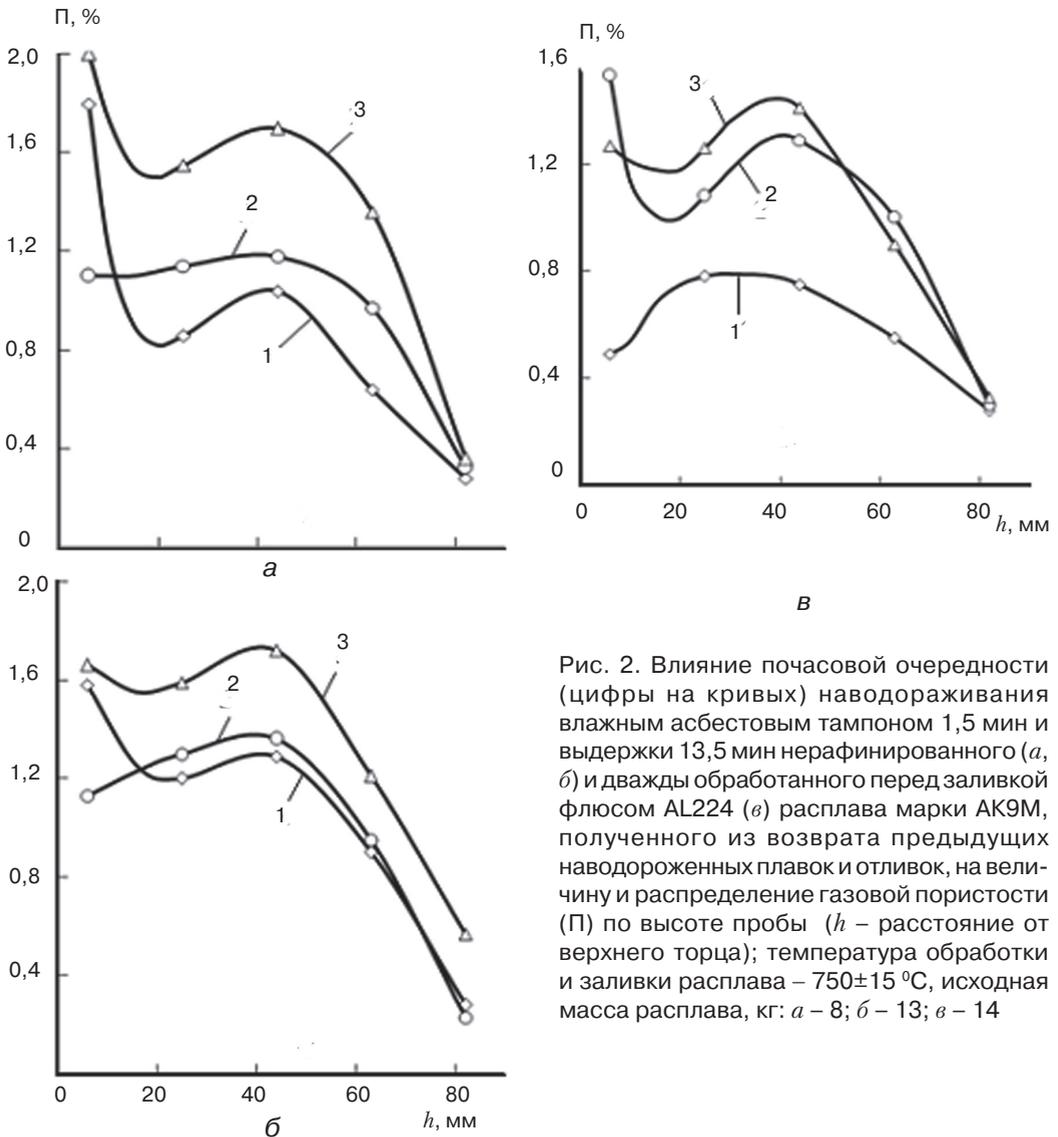


Рис. 2. Влияние почасовой очередности (цифры на кривых) наводороживания влажным асбестовым тампоном 1,5 мин и выдержки 13,5 мин нерафинированного (*а, б*) и дважды обработанного перед заливкой флюсом AL224 (*в*) расплава марки АК9М, полученного из возврата предыдущих наводороженных плавков и отливок, на величину и распределение газовой пористости (П) по высоте пробы (*h* – расстояние от верхнего торца); температура обработки и заливки расплава – 750 ± 15 °С, исходная масса расплава, кг: *а* – 8; *б* – 13; *в* – 14

расположению кривых 1 и 2 рис. 2, а и б. В третьих, пористость нижних частей всех экспериментально исследованных проб практически не зависит от очередности наводороживания и примерно равна 0,4 %.

В работе [9] экспериментально доказан интересный и полезный технологический момент, суть которого состоит в том, что если при производстве вторичных алюминиевых сплавов перед разливкой в чушки расплав подвергнуть барботажной обработке водяным паром, то есть наводородить, то последующее использование такой шихты обеспечивает более высокое качество отливок в плане плотности и механических свойств, чем аналогичная шихта без наводороживания. Этот эффект авторы объясняют водородным рафинированием, протекающим в три стадии: первая происходит при газонасыщении продувкой парами воды, во время которой образующиеся на наиболее крупных ТНМВ пузырьки водорода уносят эти ТНМВ на поверхность расплава; вторая – при снижении температуры и затвердевании расплава в чушках, в результате чего создаются новые этапы пересыщения с образованием газовых водородных пузырьков, часть которых всплывает в верхнюю часть, а часть удерживается в междендритных пространствах; третья стадия наступает при переплаве чушки, когда происходит удаление путем всплывания комплексов водородных пузырьков с ТНМВ, образовавшихся во время второй стадии.

Приведенные на рис. 1, 2 данные получены на технологических пробах из наводороженной шихты (возврат из предыдущих наводороженных плавок и отливок). В плане приведенных результатов работы [9] представляется интересным провести аналогичные эксперименты с использованием ненаводороженной шихты. Такую шихту получали переплавом наводороженной шихты, для чего из плавок №1 (рис. 1, а-в) и 2 (рис. 1, г-е) массой соответственно 16 и 26 кг после расплавления и доведения до температуры около 750 °С половину расплава разливали в чушки, которые и использовали для получения данных, приведенных соответственно на рис. 3, а и б. Из сравнения этих рисунков с рис. 2, а и б видна существенная разница, состоящая в существенном повышении пористости целой пробы (в среднем на 45 %) и в резком (в среднем в 2,5 раза) ее увеличении верхнего участка пробы, то есть пористости, образовавшейся, в основном, за время снятия перегрева и всплывшей в верхнюю часть. Если бы технологическая проба была отливкой, то при таком скоплении пористости в верхней части это был бы брак. Таким образом, полученный результат подтверждает выводы работы [9] и говорит об увеличении количества крупных ТНМВ из-за отсутствия водородного рафинирования.

Однако есть и другие непредсказуемые отличия. Во-первых, судя по пористости средней части пробы на рис. 3, а и б, нельзя сказать, что эта пористость растет с увеличением количества наводороживаний. Здесь ее зависимость, а следовательно, и содержание ТНМВ от очередности наводороживаний носит скорее спонтанный характер. Во-вторых, на рис. 3, а пористость в верхней части пробы оказалась практически неизменной после каждого из трех наводороживаний.

Отсутствие нужных объяснений может быть связано с воздействием невыявленных факторов, поиск которых требует анализа существующей информации о поведении ТНМВ в алюминиевых расплавах с учетом условий, близких к обсуждаемым экспериментам. По данному вопросу в работе [1] выполнен обзор, согласно которому все имеющиеся в расплаве ТНМВ делятся на активные и пассивные по отношению к водороду – первые могут быть центрами порообразования, вторые – нет. Главное различие между теми и другими – степень смачиваемости расплавом: хорошо смачиваемые – пассивные, плохо смачиваемые – активные. Дополнительно можно отметить, что в качестве активных предполагается гидроокись, образующаяся в результате адсорбции водяных паров поверхностной оксидной пленкой. К пассивным относят оксиды, введенные в расплав путем восстановления алюминием кварцевого песка или CuO , а также оксиды модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные перегревом расплава до температуры выше 950-1100 °С и сохранившиеся при температуре разливки (около 700 °С) в результате больших скоростей охлаждения. Полагают,

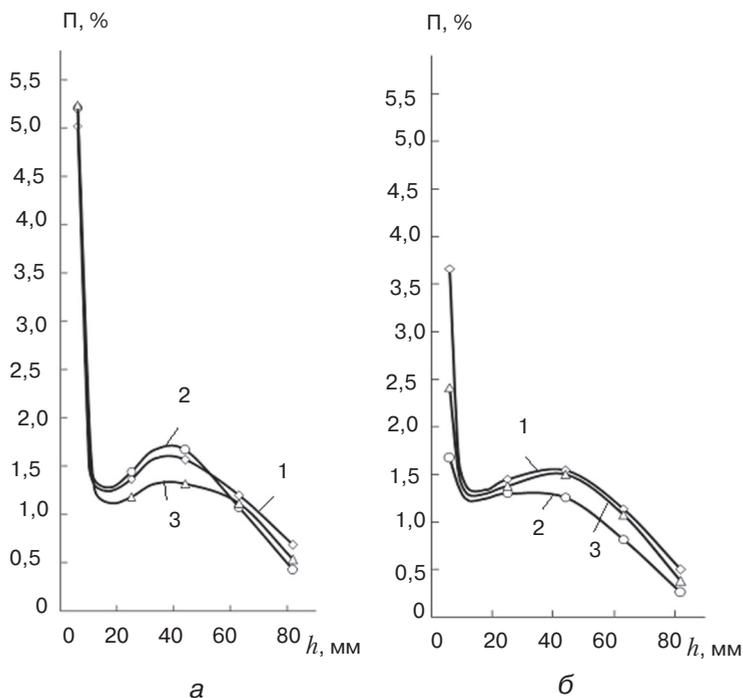


Рис. 3. Влияние почасовой очередности (цифры на кривых) наводороживания влажным асбестовым тампоном 1,5 мин и выдержки 13,5 мин расплава марки АК9М, полученного из переплавленного в слитки возврата предыдущих наводороженных плавок и отливок, на величину и распределение газовой пористости (П) по высоте пробы (h – расстояние от верхнего торца); температура обработки и заливки расплава – 750 ± 15 °С, исходная масса расплава, кг: а – 9; б – 12

что смачиваемость таких включений расплавом делает невозможной адсорбцию водорода на поверхности оксида и поэтому снижает вероятность выделения газообразного водорода. Обобщая, можно сказать, что активные оксиды образуются на поверхности отливок, чушек, стружки, расплава, а пассивные – внутри отливки, расплава. В порядке уточнения можно отметить, что и плохо смачиваемые расплавом ТНМВ не всегда могут быть центрами зарождения газовых пузырьков, если их поверхность контактирует с расплавом. Так, даже при обычном краевом угле смачивания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 150-160° работа адгезии оказывается выше работы адсорбции водорода [10], поэтому во многих работах активными считают не все поверхности оксидов, а только те участки, на которых имеются шероховатости, трещины, поры, капилляры, размеры которых превосходят критический радиус пузырька [11-15].

Таким образом, диффузионный метод оценки содержания ТНМВ чувствителен только к активным оксидам – как по их влиянию на диффузию водорода, так и по предрасположенности к зарождению газовых пузырьков. Пассивные включения остаются незамеченными, однако, они могут стать активными. Так, если в расплав введены частицы Al_2O_3 от восстановления SiO_2 или CuO и после хлорирования структура пробы остается мелкозернистой (признак пассивности), то в результате воздействия на этот же сплав паров воды последующее хлорирование приводит к укрупнению зерна, характерному для очищенного металла (признак активности).

Возникает вопрос: а частицы Al_2O_3 , образовавшиеся не на поверхности, а внутри расплава от восстановления H_2O в процессе барботажной обработки водяным паром, сразу после реакции активные или пассивные? Чем эти частицы по происхождению отличаются от тех, которые получены от аналогичной реакции алюминия с SiO_2 или CuO ? Во-первых, они тут же омываются расплавом, который за счет

адгезии препятствует адсорбции водорода, тем более что процесс адсорбции идет медленно [16]. Во-вторых, они еще не успели коагулировать с образованием объектов с разветвленной системой капилляров и трещин. Более того, частицы Al_2O_3 в расплаве несут положительный заряд, препятствующий их коагуляции [16]. В-третьих, электроннографический анализ показал, что оксиды алюминия, образующиеся на поверхности алюминия при его взаимодействии с парами воды при температурах выше 500 °С, не гидратированы [16]. В-четвертых, об их пассивности говорит многократно экспериментально подтвержденный так называемый иммунитет по отношению к поглощению водорода расплавом, хорошо очищенным от ТНМВ [17]. Суть иммунитета в том, что после обработки такого расплава водяным паром содержание водорода при рабочих температурах (700-720 °С) за короткое время устанавливается на уровне менее 0,1 см³/100 г. И это несмотря на то, что во время обработки образуются новые оксиды из-за реакции алюминия с паром.

Но есть и другая сторона аргументации. Так, в работе [3] замедление процесса газовой выделенности из расплава достигалось именно за счет ТНМВ, полученных путем обработки расплава паром. Значит, здесь они были активными. Переходу пассивных оксидов в активные в результате их коагуляции может способствовать турбулизация расплава, имеющая место при барботажной обработке [18]. В этой же работе в качестве подтверждающего примера приведено образование наростов оксидов на стенках индукционной печи в зоне интенсивного перемешивания. Как уже отмечалось, пассивные оксиды алюминия, полученные от восстановления SiO_2 или CuO , были переведены в активное состояние путем воздействия на расплав паров воды [19, 20].

Учитывая изложенную информацию, можно представить, что в процессе барботажной обработки алюминиевых расплавов водяным паром происходит в основном образование новых пассивных ТНМВ, а также наводороживание расплава и создание комплексов Al_2O_3 -водород на основе имевшихся перед обработкой активных оксидов. Часть этих комплексов с образовавшимися на них пузырьками водорода всплывает на поверхность ванны расплава, а дозародышевые комплексы аккумулируют газообразный водород в своих несплошностях (трещины, капилляры) и растворенный водород в пограничном слое. Ко времени очередной обработки часть пассивных ТНМВ предыдущей обработки может перейти в активное состояние по отношению к водороду за счет коагуляции, гидратации и других неучтенных (не выделенных) факторов и включиться в процесс порообразования.

Следуя этим соображениям, можно предположить, что в процессе барботажной обработки жидких алюминиевых сплавов водяным паром мы загрязняем расплав пассивными оксидами, образующимися в результате реакции алюминия с H_2O , и очищаем расплав от активных оксидов, выполняющих роль центров зарождения газовых пузырьков и всплывающих вместе с этими пузырьками. Химические методы определения содержания ТНМВ покажут суммарную массу активных и пассивных оксидов, а диффузионный метод, построенный на влиянии тонкодисперсной взвеси на диффузию водорода и оценке содержания ТНМВ по газовой пористости технологической пробы, реагирует только на активные по отношению к водороду оксиды, имевшиеся в расплаве до барботажа. Таким образом, пористость технологической пробы в диффузионном методе является индикатором содержания в расплаве тех ТНМВ, которые будут участвовать в образовании пористости отливок. Положительным в этом методе является то, что образовавшиеся в процессе наводороживания новые пассивные оксиды не участвуют в образовании пористости и не искажают действительной картины качества расплава. Однако теряется часть наиболее крупных активных включений, всплывших вместе с образовавшимися на них пузырьками во время барботажной обработки. Контролировать соотношение между пришедшими, ушедшими и перешедшими из одного состояния в другое ТНМВ в данной работе не представлялось возможным, поэтому трудно объяснить такие детали, как колебание значений всплывающей пористости по ходу повторных наводо-

раживаний. Можно только сослаться на приведенную в монографии [10, с. 68] ссылку на иностранный источник, в котором при длительном выстаивании расплава в атмосфере печи авторами замечена тенденция к установлению некоторого равновесного содержания ТНМВ, которое составляет в расчете на Al_2O_3 0,015-0,02 %. А в монографии [16, с. 55] приведены экспериментальные данные, согласно которым во время выстаивания исходного расплава алюминия происходило понижение содержания Al_2O_3 , а после рафинирования гексахлорэтаном концентрация оксида алюминия в расплаве начала увеличиваться.



Список литературы

1. Котлярский Ф. М. Водород в алюминиевых сплавах и отливках. – Киев: Освіта України, 2011. – 208 с.
2. Пименов Ю. П. Изучение чистоты алюминия по неметаллическим включениям при обработке его в жидком состоянии // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1967. – № 2. – С. 29-36.
3. Пименов Ю. П., Деменков А. И., Расшивалкина А. М. Изучение влияния окиси алюминия на взаимодействие жидкого алюминия с водородом с помощью кинетических методов исследования // Там же. – 1973. – № 5. – С. 83-86.
4. Гохштейн М. Б., Морозов Я. И. Влияние окиси алюминия и рафинирования на макроструктуру алюминия и его сплавов // Там же. – 1975. – № 7. – С. 69-70.
5. Гудченко А. П., Кузьмичев Л. В. Образование пористости в слитках алюминия // Исследование процессов литья алюминиевых, магниевых и титановых сплавов (Труды МАТИ). – 1969. – № 70. – С. 117-132.
6. Шаров М. В., Пименов Ю. П. Изучение структуры окиси алюминия, включенной в алюминий // Газы в легких металлах. – 1970. – № 71. – С. 32-40.
7. Водородное рафинирование алюминиевых сплавов от твердых неметаллических включений / Ф. М. Котлярский, Г. П. Борисов, В. И. Белик и др. // Процессы литья. – 2008. – № 4. – С. 48-55.
8. Котлярский Ф. М. Оценка содержания твердых неметаллических включений в жидких алюминиевых сплавах // Там же. – 2013. – № 3. – С. 34-36.
9. Белик В. И., Борисов Г. П., Дука В. М. Водородное рафинирование при производстве и использовании вторичного алюминиевого сплава // Там же. – 2010. – № 5. – С. 11-23.
10. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А. В. Курдюмов, С. В. Инкин, В. С. Чулков и др. – М.: Металлургия, 1980. – 196 с.
11. Вакуумирование алюминиевых сплавов / М. Б. Альтман, Е. Б. Глотов, В. А. Засыпкин и др. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с.
12. Мельников Н. А. Об образовании газовой пористости в отливках из Al- и Mg-сплавов: Обзор // Литейн. пр-во. – 2006. – № 2. – С. 4-6.
13. Пикунов М. В., Герасимов С. П., Юдин В. А. О возможной причине влияния примеси алюминия на «рост» металла при затвердевании отливок из кремнистой латуни // Изв. вузов. Цвет. металлургия. – 2003. – № 4. – С. 35-38.
14. Вейнов А. М. Особенности изменения содержания кислорода и водорода в силименах метатектического состава // Процессы литья. – 2000. – № 2. – С. 31-34.
15. Вопросы физики кипения / Под ред. И. Т. Аладьева. – М.: Мир, 1964. – 443 с.
16. Газы и оксиды в алюминиевых деформируемых сплавах / В. И. Добаткин, Р. М. Габидуллин, Б. А. Колачев и др. – М.: Металлургия, 1976. – 264 с.
17. Иванов В. П., Спасский А. Г. Влияние окислов алюминия на процессы газонасыщения и газовой выделения в алюминии и его сплавах // Литейн. пр-во. – 1963. – № 1. – С. 26-28.
18. Макаров Г. С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами. – М.: Металлургия, 1983. – 120 с.
19. Спасский А. Г., Клягина Н. С. Очистка металлов от неметаллических включений // Изв. вузов. Цвет. металлы. – 1959. – № 3. – С. 118-122.
19. Клягина Н. С. Влияние окислов алюминия на некоторые свойства алюминиевых сплавов // Там же. – 1959. – № 1. – С. 106-112.

Поступила 06.02.2014