

Ф. М. Котлярский

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ВОДОРОДНОГО РАФИНИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

В хронологическом порядке изложены исследования, касающиеся водородного рафинирования жидких алюминиевых сплавов. Сделаны предложения по дальнейшему усовершенствованию этого метода.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, литье, водородное рафинирование, избирательная очистка, перспективные исследования.*

У хронологічному порядку викладені дослідження стосовно водневого рафінування рідких алюмінієвих сплавів. Зроблено пропозиції щодо подальшого удосконалення цього методу.

Ключові слова: *алюмінієві сплави, лиття, водневе рафінування, вибіркоче очищення, перспективні дослідження.*

In chronological order set out research on liquid hydrogen refining aluminum alloys. Made suggestions for further improvement of this method.

Keywords: *aluminum alloys, casting, hydrogen refining, selective cleaning, prospective research.*

Еще в 1957 г. в избранных трудах С. М. Воронова [1] описан эксперимент, в котором после продувки расплава дуралюмина водородом в затвердевшем металле наряду с повышением пористости наблюдалось увеличение размера кристаллитов, что является признаком уменьшения твердых неметаллических включений, являющихся центрами кристаллизации [2, с. 120].

В 1966 г. А. Д. Андреев предложил эффективный, по его мнению, метод очистки жидких алюминиевых сплавов от твердых неметаллических включений путем их насыщения водородом с последующим его удалением [3].

Через 4 года коллектив исследователей [4] произвел удаление дисперсной неметаллической взвеси путем флотации водородом при длительном выстаивании расплава. Содержание водорода регулировали ведением плавки в атмосфере водяных паров.

В это же время другой коллектив авторов (В. А. Ливанов, К. И. Кузнецов и В. П. Горохов) [5] приходят к выводу, что нет основания стремиться к снижению содержания водорода в процессе плавки. Наоборот, присутствие водорода в расплавах является положительным фактором, и, чем выше его содержание, тем полнее протекает процесс их очистки от окисных взвесей. Выстаивание расплавов, насыщенных водородом, приводит к всплыванию окисных взвесей на поверхность.

В 1973 г. А. М. Босов в своей работе [6] экспериментально доказал, что качество слитков улучшается, если на рафинирование плавка поступает с высоким содержанием водорода. Для водородного рафинирования в качестве источника водорода выбирали сухую древесину, которая в металле возгоняется, выделяя ряд непредельных углеводородов, разлагающихся с выделением водорода. Содержание водорода в слитках снижалось от 0,37-0,42 до 0,29-0,33 мл/100 г. В поковках количество дефектов снижалось на 24-82 %. Чем выше содержание водорода перед рафинированием, тем выше эффект рафинирования. Автор статьи [6] неоднократно использовал термин «водородное рафинирование».

В 1978 г. в работе В. А. Ефимова с соавторами [7] после наводороживания сплавов Ал9, Ал4, Ал2 содержание Al_2O_3 снизилось примерно на треть.

В 1987 г. в зарубежной публикации [8] в результате продувки расплава водородом также отмечается значительное уменьшение содержания окисных включений.

В 1998 г. в работе [9] Ф. М. Котлярский, В. И. Белик и Г. П. Борисов исследовали на сплаве АК5М2 влияние циклического газонасыщения и затвердевания расплава между циклами на формирование непропитываемых отливок. Газонасыщение осуществляли 3 мин продувкой расплава паром (увлажненным асбестовым тампоном). Перед этим и после выдержки 5 и 30 мин заливали технологические пробы, а оставшийся расплав разливали в чугунные формы. Оказалось, что чередование газонасыщения и затвердевания по-разному влияет на отливки, полученные до и после обработки расплава паром. Для первых наблюдается четкая тенденция снижения пористости и возрастающая склонность к формированию концентрированных раковин, то есть происходит процесс рафинирования; для вторых, наоборот, пористость возрастает, а раковины уменьшаются или исчезают. Объяснено это тем, что во время газонасыщения вместе с пузырьками пара и сверхравновесного водорода всплывают неметаллические включения, на которых эти пузырьки зарождаются, а в последующих процессах затвердевания и повторного расплавления, часть водорода уходит.

В 1999 г. в отчете по НИР 1.6.5.390 (Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины) сделано заключение, что использование в качестве шихты (100 %) ранее насыщенного водородом металла позволяет получать исходный расплав на уровне рафинированного.

В 2008 г. Ф. М. Котлярский с соавторами [10] экспериментально осуществил предложенный А. Д. Андреевым метод очистки жидких алюминиевых сплавов от твердых неметаллических включений путем их насыщения водородом с последующим его удалением [1]. Первый этап осуществляли путем трехминутной обработки расплава влажным асбестовым тампоном, а второй – с помощью операции подстуживания и вымораживания. Определяли плотность и механические свойства литого металла сплавы АК12М2, АК7М2, АК12М4,5. Свойства определяли непосредственно после расплавления вторичных сплавов (700 °С), после наводороживания, подстуживания и вымораживания (650 °С), а также после подстуживания и вымораживания ненаводороженного металла. Практически во всех случаях более высокие механические свойства имели сплавы, рафинированные с применением наводороживания, хотя их плотность была несколько ниже. Однако наиболее эффективным оказался вариант рафинирования, в котором после наводороживания расплав вместо классического подстуживания и вымораживания сливали в изложницу (ускоренное вымораживание). Полученную таким образом чушку расплавляли и при 660 °С отливали образцы для испытаний. Эти образцы показали не только повышенную прочность, но и наиболее высокую плотность, то есть таким простым (по сравнению с длительной операцией подстуживания и вымораживания) способом оказалось возможным очистить расплав как от окисной взвеси, так и от водорода.

Эта технология во многом похожа на описанную в работе [11, с. 169]. Вслед за расплавлением сплав перегревают на 30-50 °С выше температуры заливки и разливают в чушки, затем затвердевшие горячие чушки загружают в печь, повторно расплавляют, доводят до требуемой температуры и заливают в формы. Здесь отсутствует только операция наводороживания расплава перед разливкой в чушки. Авторы [11] указывают на недостаток описанной ими технологии – снижение производительности труда и нерациональное использование плавильных агрегатов.

В. И. Белик предложил устранить этот недостаток и максимально упростить и удешевить технологию рафинирования, сочетающую наводороживание и ускоренное вымораживание, путем ее использования в производстве вторичных сплавов, дополнив существующую технологию этого производства лишь наводороживанием

расплава перед разливкой в чушки [12]. В этой работе весь процесс водородного рафинирования разделен на 3 стадии: первая происходит при газонасыщении расплава продувкой парами воды, во время которой образующиеся на наиболее крупных твердых неметаллических включениях (ТНМВ) пузырьки водорода уносят эти ТНМВ на поверхность; вторая – при снижении температуры и затвердевании расплава в чушках, в результате чего создаются новые этапы перенасыщения с образованием газовых водородных пузырьков, часть которых всплывает в верхние слои, а часть удерживается в междендритных пространствах; третья стадия наступает при переплавке чушки, когда происходит удаление всплыванием комплексов водородных пузырьков с ТНМВ, образовавшихся во время второй стадии. Экспериментальная проверка этой технологии в промышленных условиях (фирма «АДМ», г. Киев) показала, что по прочности литого сплава АК7 водородное рафинирование несколько уступает продувке расплава азотом, но превосходит препараты Т 200 производства «CHAFFER» (Германия) и «Эвтектика» (Беларусь).

Согласно описанию Л. И. Сокольской [13, с. 111] метод повторного расплавления или вымораживания основан на различии растворимости водорода в жидком и твердом состоянии. Расплав медленно охлаждается и кристаллизуется, затем быстро расплавляется и заливается при возможно низкой температуре. Удаление газа происходит главным образом в период кристаллизации: в металле образуются пузырьки газа, при всплывании которых металл дегазируется быстрее, чем при диффузии.

Сходство приведенных в работах [11-13] технологий и механизмов рафинирования говорит о том, что это один и тот же механизм водородного рафинирования, только в одних случаях используется естественное содержание водорода, а в других оно увеличивается искусственным путем.

Анализ приведенных источников подтверждает эффективность водородного рафинирования алюминиевых сплавов для достижения хороших экологических, технологических и экономических показателей. В то же время этот анализ говорит о необходимости проведения целенаправленных систематических исследований этого метода с целью оптимизации его рабочих параметров с учетом типа и массы сплава, качества шихтовых материалов, термо-временных режимов наводороживания, кристаллизации и плавки чушек и др.

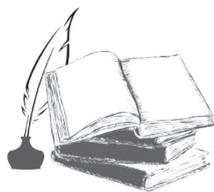
Следует учитывать отличительную особенность водородного рафинирования, состоящую в избирательном характере удаления наиболее крупной фракции ТНМВ, не снижая количества мелкодисперсных, являющихся потенциальными центрами кристаллизации. Поэтому очень важно научиться управлять степенью насыщения расплава водородом, так как именно этот фактор определяет границу между удаляемыми ТНМВ и остающимися.

Традиционно принято считать, что наиболее значительное загрязнение расплава происходит во время плавки [14, 15]. В то же время, как было показано в трехэтапном водородном рафинировании [12], плавка является очень важным третьим этапом рафинирования. Здесь уместно вспомнить высказанную еще в 1973 г. мечту А. М. Босова [6]: «Для разработки новых, более эффективных способов рафинирования необходимо сосредоточить исследования на тонких механизмах взаимодействия окислов с водородом в расплаве. Это даст возможность управлять содержанием водорода так, чтобы уже при плавлении шел процесс самоочистки сплава от неметаллических включений».

Внедрение водородного рафинирования в производство и использование вторичных алюминиевых сплавов исключительно важно, учитывая, что удельные энергетические затраты при использовании вторичных сплавов в 20-23 раза меньше, чем при производстве первичного алюминия и его сплавов из рудного сырья, и это объясняет широкое использование вторичных сплавов.

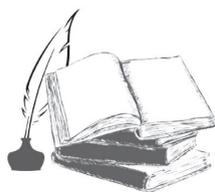
При получении отливок из вторичных алюминиевых сплавов существующими методами расплав рафинируют (зачастую с использованием токсичных веществ) дважды: вначале перед разливкой в чушки, чтобы выдержать требования стандартов к чушкам, а затем – после расплавления чушек для получения литых изделий, чтобы улучшить их качество. Соответственно нужны расходы для приобретения дорогих рафинирующих средств (препараты, оборудование), а также использование трудовых и энергетических ресурсов для проведения операций рафинирования. В то же время без этого можно обойтись, если перед разливкой в чушки вторичный расплав подвергнуть обработке водяным паром. Причем последующее использование такой наводороженной шихты обеспечивает более высокое качество отливок в плане плотности и механических свойств, чем аналогичной шихты без наводороживания.

Аналогичным образом водородному рафинированию можно подвергать возврат и отходы собственного производства непосредственно в литейных цехах.



Список литературы

1. *Воронов С. М.* Избранные труды по легким сплавам. – М.: Оборонгиз, 1957. – 546 с.
2. *Альтман М. Б., Готов Е. Б., Засыпкин Б. А., Макаров Г. С.* Вакуумирование алюминиевых сплавов. – М.: Metallurgy, 1977. – 240 с.
3. *Андреев А. Д.* О повышении качества слитков алюминиевых сплавов // Технология легких сплавов (ВИЛС), 1966. – № 6. – С. 48-55.
4. *Швецов И. В., Швецова Г. Б., Елагин В. И., Колачев Б. А.* Влияние водорода на структуру и механические свойства слитков из сплава АК8 // Газы в легких металлах. Труды МАТИ.– 1970. – № 71. – С. 58-67.
5. *Ливанов В. А., Кузнецов К. И., Горохов В. П.* Влияние технологических факторов на чистоту расплавов алюминия // Газы в легких металлах. Труды МАТИ. – 1970. – № 71. – С. 81-88.
6. *Босов А. М.* Неметаллические включения и водород в алюминиевых сплавах // Цветные металлы. – 1973. – № 10. – С. 45-46.
7. *Ефимов В. А., Борисов Г. П., Абрамова В. П., Руденко Н. Г., Степанов О. М., Котлярский Ф. М.* Влияние содержания неметаллических включений и газов на механические свойства сплавов типа силумин // Новое в литье с противодавлением. – София, БАН, 1978. – С. 66-71.
8. Сплавы алюминия и их свойства. ЭИ ТОЛП. – сер.3. – 1987. – № 5. – реф. 44. – С. 9-14.
9. *Котлярский Ф. М., Белик В. И., Борисов Г. П.* Влияние режимов газонасыщения расплава на формирование и герметичность отливок из алюминиевых сплавов // Процессы литья. – 1998. – № 2 – С. 53-58.
10. *Котлярский Ф. М., Борисов Г. П., Белик В. И., Дука В. М.* Водородное рафинирование алюминиевых сплавов от твердых неметаллических включений // Процессы литья. – 2008. – № 4. – С. 48-58.
11. *Ершов Г. С., Бычков Ю. Б.* Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. – М.: Metallurgy, 1979. – 192 с.
12. *Белик В. И., Борисов Г. П., Дука В. М.* Водородное рафинирование при производстве и использовании вторичного алюминиевого сплава // Процессы литья. – 2014.– № 2. – С. 14-20.
13. *Сокольская Л. И.* Газы в легких металлах. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 116 с.
14. *Алов А.* Об источниках окисных включений и водорода в расплаве алюминия и его сплавов // Цветные металлы. – 1974. – № 3. – С. 53-56.
15. *Макаров Г. С.* Рафинирование алюминиевых сплавов газами. – М.: Metallurgy, 1983. – 120 с.



References

1. Voronov S. M. (1957). *Izbrannyye trudy po lehkim splavam. [Selected works on light alloys]*. M.: Oborongiz. [in Russian].
2. Altman M. B., Glotov E. B., Zasyplin B. A., Makarov G. S. (1977). *Vakuumirovanie aluminievyykh splavov. [Treating under vacuum of aluminum alloys]*. M.: Metallurgiya. [in Russian].
3. Andreev A. D. (1966). *O povyshenii kachestva slitkov aluminievyykh splavov. [About improving the quality of aluminum alloy ingots]*. *Tehnologiya legkikh splavov (VILS)*, no. 6, pp.48-55. [in Russian].
4. Shvetsov I. V., Shvetsova G. B., Elagin V. I., Kolachev B. A. (1970). *Vliianie vodoroda na strukturu i mekhanicheskiye svoystva slitkov iz splava AK8. [Hydrogen effect on the structure and mechanical properties of the alloy ingots AK8]*. *Gazy v legkikh metallakh. Trudy MATI*, no. 71, pp. 58-67. [in Russian].
5. Livanov V. A., Kuznetsov K. I., Gorohov V. P. (1970). *Vliianie tekhnologicheskikh faktorov na chistotu rasplavov aliuminiia. [The impact of technological factors on the purity of the aluminum melts]*. *Gazy v legkikh metallakh. Trudy MATI*, no. 71, pp. 81-88. [in Russian].
6. Bosov A. M. (1973). *Nemetallicheskiye vklucheniia i vodorod v aluminievyykh splavakh. [Nonmetallic inclusions and hydrogen in aluminum alloys]*. *Tsvetnye metally*, no. 10, pp. 45-46. [in Russian].
7. Efimov V. A., Borisov G. P., Abramova V. P., Rudenko N. G., Stepanov O. M., Kotliarskii F. M. (1978). *Vliianie sodержaniia nemetallicheskikh vkluchenii i gazov na mekhanicheskiye svoystva splavov tipa silumin [Effect of nonmetallic inclusions and gases on the mechanical properties of such alloys silumin]*. *Novoe lit'e s protivodavleniem. Sofiya, Ban*, pp. 66-71. [in Russian].
8. *Splavy aliuminiia i ikh svoystva. (1987). [Aluminum alloys and their properties]*. EI TOLP, ser. 3, no. 5, ref. 44, pp. 9-14. [in Russian].
9. Kotliarskii F. M., Belik V. I., Borisov G. P. (1998). *Vliianie rezhimov gazonasyshtcheniia rasplava na formirovanie i germetichnost' otlivok iz aluminievyykh splavov. [Influence of modes of melt gassing on the formation and air-tightness of castings from aluminum alloys]*. *Protsessy lit'ia*, no. 2, pp. 53-58. [in Russian].
10. Kotliarskii F. M., Borisov G. P., Belik V. I., Duka V. M. (2008). *Vodorodnoe rafinirovanie aluminievyykh splavov ot tverdykh nemetallicheskikh vkluchenii. [Refining by hydrogen aluminum alloys from solid non-metallic inclusions]*. *Protsessy lit'ia*, no. 4, pp. 48-58. [in Russian].
11. Ershov G. S., Bychkov Yu. B. (1979). *Vysokoprochnyye aluminievyye splavy na osnove vtorichnogo syr'ia. [High-strength aluminum-based alloys of secondary raw materials]*. M.: Metallurgiya. [in Russian].
12. Belik V. I., Borisov G. P., Duka V. M. (2014). *Vodorodnoe rafinirovanie pri proizvodstve i ispol'zovanii vtorichnogo aluminievogo splava. [Refining by hydrogen on the production and using of secondary aluminum alloy]*. *Protsessy lit'ia*, no. 2, pp. 14-20. [in Russian].
13. Sokol'skaia L. I. (1959). *Gazy v legkikh metallakh. [The gases in the light metals]*. Moscow: Metallurgizdat. [in Russian].
14. Alov A. (1974). *Ob istochnikakh oksidnykh vkluchenii i vodoroda v rasplave aliuminiia i ego splavov [About sources of oxide inclusions and hydrogen in molten aluminum and its alloys]*. *Tsvetnye metally*, no. 3, pp. 53-56. [in Russian].
15. Makarov G. S. (1983). *Rafinirovanie aluminievyykh splavov gazami. [Refining by aluminum alloys by gases]*. M: Metallurgiya. [in Russian].

Поступила 22.12.2016