

1. Литературный обзор по комплексным флюсам для модифицирования и рафинирования алюминия

Известно, что качество алюминиевых сплавов, а также изделий из них, в значительной степени зависит от чистоты металла по неметаллическим включениям. Основными неметаллическими включениями в алюминиевых сплавах являются: оксид алюминия (твердая примесь) и водород (газовая примесь). Именно поэтому один из главных элементов современной технологии производства отливок из алюминиевых сплавов - это очистка или рафинирование расплава от инородных включений.

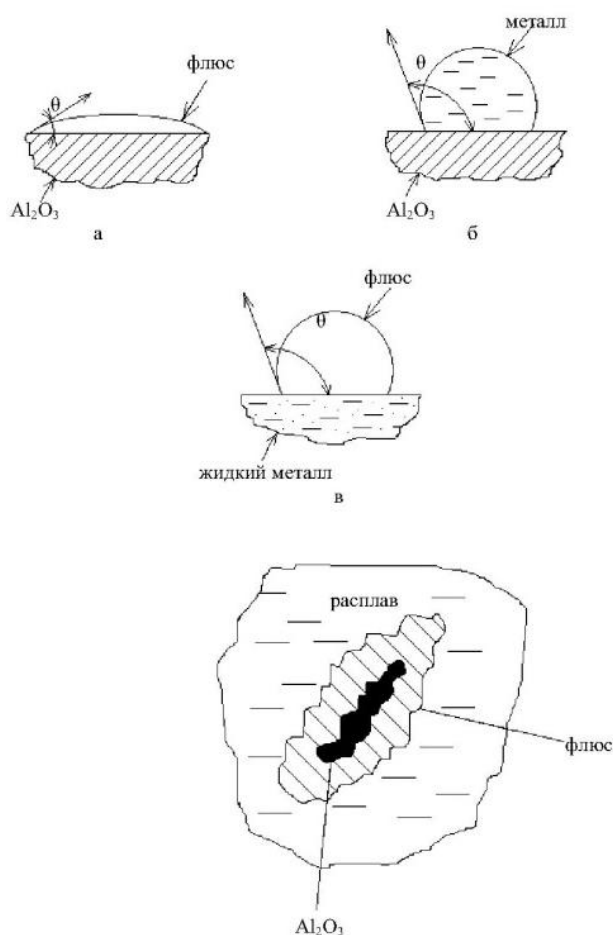


Рис. 1. Схема офлюсовывания неметаллических включений в расплаве.

а – условия смачивания оксидов флюсами; б – условия смачивания оксидов металлом; в – условия смачивания флюсов металлом; θ – краевой угол смачивания.

Разработка флюсовой композиции для удаления неметаллических включений и других твердых фаз, находящихся в расплаве, производилась с учетом процессов адгезии компонентов флюса по отношению к оксидам и жидкому металлу. В первом случае величина работы адгезии должна быть максимальной. Принципиальная схема офлюсования неметаллических включений в расплаве показана на рис. 1.

Фундаментальная схема офлюсовывания неметаллических включений в расплаве показывает, что процессы протекают на границе раздела фаз. В печах стационарного типа крайне затруднительно выполнить данное условие. В некоторых цехах для интенсификации химических реакций используют метод А. С. Точинского и Р. Перрена, который применяют в металлургии стали. Сущность его заключается в смешивании жидкого флюса и металла в ковше. При заливке в ковш с некоторой высоты образуется металлофлюсовая эмульсия, способствующая ускорению протекания соответствующих реакций. Внедрение в производство роторных печей устранило недостаток стационарных печей.

В качестве эффективного компонента флюса для удаления твердых неметаллических включений (оксидов алюминия) используется криолит. Из теории металлургии алюминия следует, что криолит растворяет глинозем и имеет пониженные значения смачиваемости алюминия [2]. Из практики литья алюминиевых сплавов известно, что криолит растворяет оксид алюминия, однако этот процесс достаточно сложен. Количество растворенного оксида алюминия составляет небольшую величину. Рафинирующее действие флюса, содержащего криолит, определяется адсорбционными способностями Na_3AlF_6 . Смачивающую и растворяющую роль флюса по отношению к Al_2O_3 повышает также CaF_2 , который вводится в состав флюса, как правило, в количестве 3 - 5%.

Состав флюса для удаления твердых включений характеризуется многими факторами. Прежде всего должно быть обеспечено расплавление флюса раньше расплавления металла, чем обеспечивается предотвращение

контакта загружаемой шихты с печной атмосферой. После взаимодействия с расплавом продукты реакции, состоящие из компонентов флюса и твердых включений, должны становиться сыпучими и легкоосаживаемыми с зеркала жидкого сплава.

Исследования протекания встречных химических реакций при обработке расплава алюминия различными рафинирующими веществами позволили определить оптимальный компонентный состав соединений для создания флюсовой композиции. Учитывалась также способность криолита увеличивать вязкость флюса и провоцировать самовозгорание шлаковой фазы. Поэтому в состав флюсовой композиции вводили вещества, нейтрализующие его негативные факторы [3].

На основании многолетних исследований разработаны варианты составов рафинирующих флюсов, учитывающих тип плавильного агрегата, условия плавки и используемые шихтовые материалы. Например, при плавке в роторной печи алюминиевого лома фирмы ООО «Талко» (Украина) металлический выход составил 96% при высокой чистоте по твердым инородным включениям.

Выше отмечалось, что на качество алюминиевого литья большое влияние оказывает газовая пористость, основным источником которой является водород. В жидком металле при температуре $T_{пл} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ растворяется до $1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, после затвердевания при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ растворимость снижается до $0,05 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ металла. Следует отметить, что величина растворимости водорода в алюминии значительно ниже по сравнению, например, с никелем или магнием.

Однако для процесса выделения водорода из расплава при его кристаллизации определяющее значение имеет коэффициент потенциального пересыщения расплава Π , определяемый из уравнения:

$$\Pi = ([\text{H}]_{\text{ме.ж.}} - [\text{H}]_{\text{ме.тв.}}) / [\text{H}]_{\text{ме.тв.}},$$

где $[\text{H}]$ – содержание растворенного водорода в жидком и твердом металле при температуре кристаллизации U алюминия параметр Π равен 13.

Поэтому для алюминия весьма вероятно поражение газовой пористостью водородного происхождения, несмотря на то что он обладает сравнительно невысокой растворимостью в жидком состоянии.

Для удаления газов из алюминиевых расплавов используется дегазация путем продувки жидкого металла инертными и активными газами [4]. Эффективность подобной обработки низкая, так как основное газовыделение происходит в интервале кристаллизации, увеличиваясь при снижении температуры. Вязкость металла также возрастает. Исключением является продувка хлором, который относится к веществам повышенной токсичности.

На рис. 2 приведена схема образования газосадочной пористости при затвердевании отливки. Из рисунка видно, что дефекты отливок располагаются в основном по границам дендритов затвердевающей фазы.

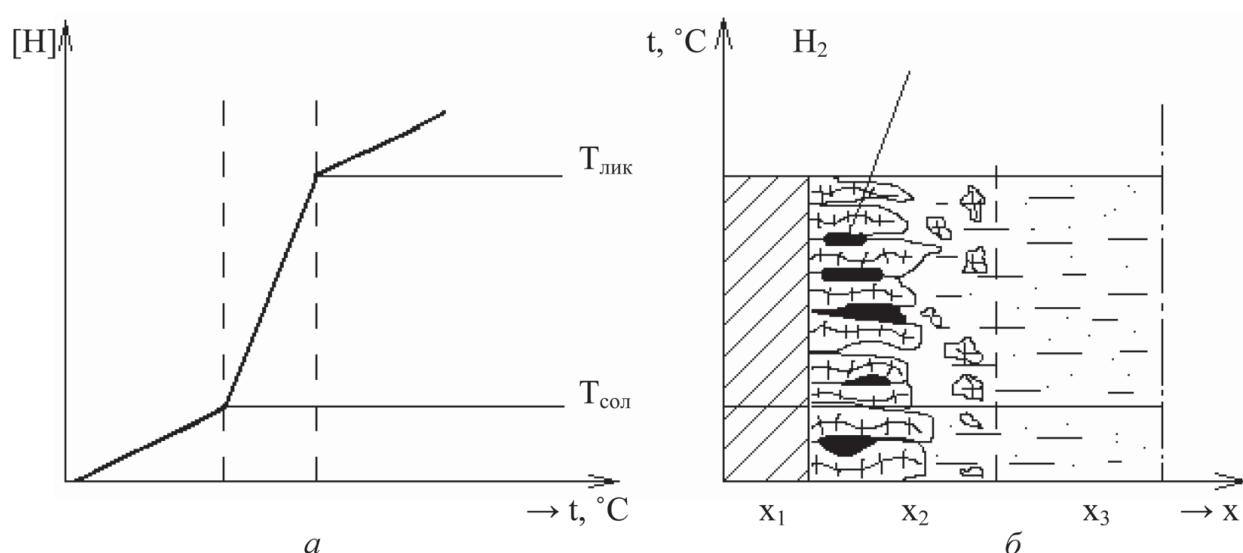


Рис. 2. Схема образования газосадочной пористости при затвердевании отливок: а – равновесная кривая растворимости водорода в алюминиевых сплавах; б – образование пористости по сечению отливки; $T_{\text{лик}}$ – температура ликвидус; $T_{\text{сол}}$ – температура солидус; χ_1 – зона твердой фазы; χ_2 – зона твердо-жидкой фазы; χ_3 – жидкая фаза

Принято считать, что движущей силой при дегазации алюминиевых сплавов путем продувки азотом является разность парциальных давлений между водородом в металле ($P_{\text{H}} > 0$) и пузырьке ($P_{\text{H}} = 0$)

Эффективность действия хлора на газосодержание в алюминиевых сплавах объясняется образованием большого количества мельчайших пузырьков $AlCl_3$ ($T_{кип} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$), которые пронизывают металл в значительно большем объеме, чем при продувке инертным газом. Разработаны и используются на практике различные методы продувки, измельчающие пузырьки вдуваемого газа. Это должно уменьшать путь диффузии атомов водорода к газовому пузырьку. Однако не принимаются во внимание следующие факторы. Атомы водорода имеют значительно меньший размер атомов алюминия, что обуславливает высокую скорость диффузии его протонов H^+ . Следовательно, расстояние атомов водорода от газовых пузырьков не является лимитирующим звеном процесса дегазации металла. Не учитывается также взаимодействие водорода и хлора с образованием HCl .

Анализ взаимодействия водорода с другими элементами показал, что сера наряду с образованием газовой фазы в алюминиевых сплавах может взаимодействовать с водородом. Автором работы [5] предложена технология удаления водорода из алюминиевых сплавов путем продувки жидкого металла серой, рафинирующее действие которой определяется ее взаимодействием с водородом с образованием соединения H_2S . Одновременно дегазация происходит за счет возникновения в расплаве значительного количества пузырьков газообразной серы. Последняя, обладая высокой упругостью пара ($T_{кип} = 445 \text{ }^\circ\text{C}$), находится в расплаве в парообразном состоянии и выделяется на поверхность. При этом на пузырьках газообразной серы адсорбируются водород и твердые неметаллические включения, связанные в комплексы, например $Al_2O_3 [H]^+$. Таким образом, введение серы в расплав позволяет реализовать классическую схему адсорбционного рафинирования: введение и образование в расплаве газа, адсорбция других газов и твердых неметаллических включений, всплытие пузырьков и удаление их из расплава.

Расчеты показывают, что обработка 500 кг расплава добавкой серы в количестве 0,05% от его массы позволяет получить объем газообразной серы

в 1,5 – 2,0 раза превышающий объем аргона, продуваемый через такое же количество металла в течение 7 – 10 мин. Так как эффективность рафинирования определяется длительностью существования газовых пузырьков и их суммарной поверхностью, то обработка расплава серой более эффективна [6].

Важным при разработке рафинирующих препаратов является их использование в производственных условиях. Ввод порошковой серы с помощью колокольчика не обеспечивает устойчивого воздействия ввиду ее интенсивного испарения при температуре обработки с образованием крупных газовых пузырей паров серы, которые выносятся на поверхность расплава без взаимодействия с ним. Разработаны варианты ввода порошковой серы в потоке азота или аргона.

В дальнейшем исследования были направлены на создание серосодержащих композиций, обладающих максимальным усвоением серы. Результатом этих разработок явилось создание таблетированных препаратов, имеющих высокую эффективность рафинирования алюминиевых сплавов.

Как следует из изложенного выше, водород – это исключительно вредная примесь в алюминиевых сплавах, которая образует газовую пористость, что является причиной негерметичности отливок и низких механических свойств. Поэтому подавляющее большинство исследований направлено на разработку способов удаления водорода из металла.

Однако в последнее время появляются разработки, отмечающие положительное влияние водорода на процесс кристаллизации силуминов, что в свою очередь улучшает механические и технологические свойства.

Установлено, что характер влияния водорода на кристаллизацию алюминиевых сплавов определяется его агрегатным состоянием. Находясь в молекулярном виде, пары водорода концентрируются преимущественно в зоне усадки, образуя сквозные усадочные раковины. Иная картина наблюдается, когда водород растворяется в жидком расплаве только в атомарном виде. Выделяясь в процессе кристаллизации отливки, водород

создает повышенное парциальное давление, компенсирующее усадку кристаллизующегося расплава в тепловых узлах отливки. При этом отливка получается без усадочной рыхлоты и сквозной пористости.

Разработка газифицирующих препаратов является сложной задачей, которая успешно решена специалистами ОДО «Эвтектика» [9] и активно внедряется в производство. Промышленное внедрение разработанного препарата произведено в условиях литейного завода ОАО «КАМАЗ-Металлургия». Обработывался сплав АК9ч, предназначенный для заливки отливок «картер маховика», получаемых методом литья под низким давлением.

Результаты плавки показали, что применение наводороживающего флюса совместно с другими препаратами позволило снизить брак по литью в 2 раза. При этом пористость отливок не превышает 1 -го балла, а индекс, плотности находится в пределах 4 – 6%, при существующих требованиях $\leq 10\%$. Такой препарат включен в нормы расхода действующего технологического процесса.

Следующий этап в процессе производства качественных сплавов – разработка процесса модифицирования, обеспечивающего получение требуемой макро- и микроструктуры в отливках. В первую очередь это относится к алюминиевым литейным сплавам – силуминам.

В большинстве случаев эффект действия этих препаратов зависит от степени их усвоения расплавом и возможности взаимодействовать с компонентами сплава, примесями, рафинирующими добавками и между собой. Вероятность протекания таких реакций, их последовательность, избирательный характер взаимодействия элементов, пределы протекания реакций в различных температурных условиях для алюминиевых сплавов исследованы недостаточно.

Применение термодинамических исследований и расчетов наиболее вероятных реакций, протекающих в расплаве при введении комплексной

присадки, позволяют однозначно решить вопрос о наиболее возможной эффективности того или иного элемента в составе препарата.

В работе [9] исследованы различные реакции взаимодействия таких модификаторов, как натрий, стронций, сера, фосфор и редкоземельные элементы с компонентами, примесями алюминиевых сплавов и между собой. Термодинамический расчет параметров взаимодействия указанных элементов позволяет сделать вывод о совместимости каждого химического элемента при их одновременном вводе в алюминиевый расплав с целью его модифицирования.

Для сравнительных исследований способности одних веществ вступать во взаимодействие с другими нет необходимости в высокой точности воспроизводства термодинамических расчетов. Поэтому в качестве основного метода для исследований принят ускоренный приближенный метод расчета равновесия химических реакций, результаты которых приведены в работе [7].

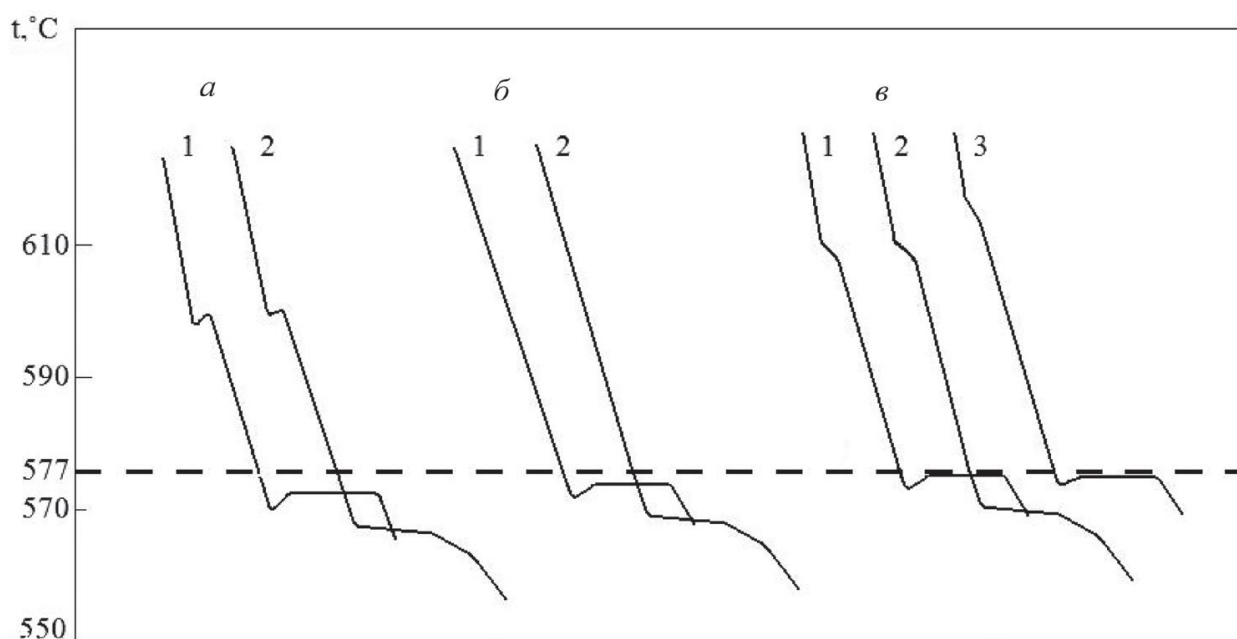


Рис. 3. Кривые охлаждения доэвтектического (а), эвтектического (б) и заэвтектического (в) силумина: 1 — немодифицированного; 2 — модифицированного 0,02% Na; 3 — модифицированного 0,1% P

С целью изучения структурообразования в сплавах системы Al–Si выплавлялись образцы с содержанием кремния 9,0, 12,5 и 20,0% соответственно, которые подвергались термическому анализу. В качестве модификаторов использовали Na (0,02%) и P (0,1%). Характерные кривые охлаждения показаны на рис. 3.

На термограммах немодифицированных силуминов наблюдаются два минимума. Первый минимум возникает вследствие переохлаждения при первичной кристаллизации α -твердого раствора кремния в алюминии, второй – при эвтектической кристаллизации с последующей рекалесценцией несколько ниже температуры плавления эвтектики. Иная картина наблюдается при модифицировании сплавов натрием. Вид кривых затвердевания модифицированной эвтектики отличается от кривых охлаждения немодифицированных сплавов. Во-первых, при наличии натрия отсутствует минимум, характерный для обычной эвтектики, а наблюдается округлый перегиб от участка кривой первичной кристаллизации к эвтектической остановке. Во-вторых, во всех модифицированных сплавах кристаллизация эвтектики протекает не при постоянной, а при понижающейся во времени температуре. Значительный перепад температуры начала и конца кристаллизации модифицированной эвтектики указывает на замедление скорости роста кристаллов кремния. Это связано с тем, что количество теплоты кристаллизации недостаточно для сохранения постоянной температуры. На рис. 4 показаны микроструктуры исследуемых сплавов.

Из рисунка видно, что у немодифицированного сплава эвтектические кристаллы кремния имеют форму пластин, которые в поле шлифа выглядят иглами. Форма кристаллов кремния во многом определяется его кристаллохимическим строением.

Известно [8], что для кристаллов кремния, имеющих кристаллическую решетку типа алмаза, характерна ковалентная химическая связь между атомами, реализуемая в основном по плоскостям $\{111\}$. При росте из расплава даже в случае небольших переохлаждений эти плоскости получают

преимущественное развитие, что приводит к образованию в структуре силуминов пластинчатых включений эвтектического кремния. В структуре закристаллизовавшейся модифицированной эвтектики наблюдаются тонкодисперсные волокнистые включения кремния. Собственно эвтектика представляет собой композит, состоящий из α Al- и β Si-фаз. Образование подобной структуры является определяющим фактором в улучшении механических свойств конструкционных сплавов АК9ч.

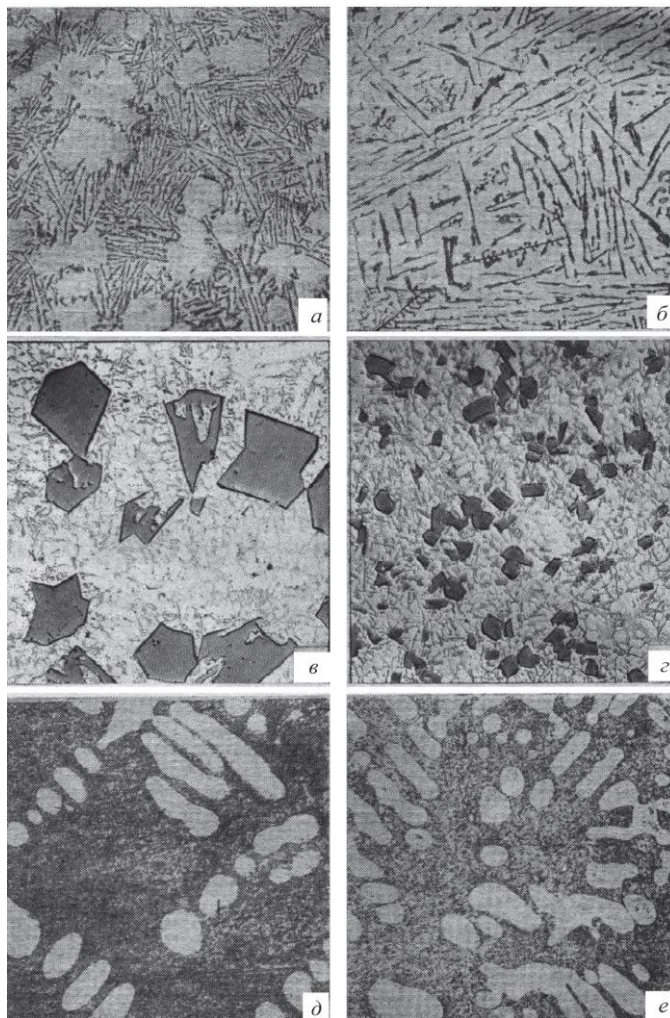


Рис. 4. Микроструктура модифицированных и немодифицированных силуминов: а – литой немодифицированный доэвтектический силумин; б – литой немодифицированный эвтектический силумин; в – литой немодифицированный заэвтектический силумин; г – литой модифицированный заэвтектический силумин; д – литой модифицированный эвтектический силумин; е – литой модифицированный доэвтектический силумин.

Следует отметить, что в зависимости от состава сплава, скорости охлаждения и других технологических параметров в структуре эвтектических силуминов наряду с модифицированной эвтектикой выпадают кристаллы α Al и первичного кремния. Однако подобная структура не сказывается отрицательно на свойствах отливок конструкционного назначения.

Совершенно иные требования предъявляются к экономнолегированным поршневым сплавам, важнейшей характеристикой которых является однородность структуры при максимальном измельчении всех составляющих. Определяющую роль в формировании подобной структуры играет фосфор. Из термограмм заэвтектического сплава с добавкой фосфора следует, что температура ликвидус повышается на 10–12 °С, что свидетельствует о более легком механизме образования первичных кристаллов кремния на изоморфных ему частицах AlP. Не замечено также существенного влияния фосфора на эвтектическую кристаллизацию сплава.

Таким образом, фосфор может быть одним из основных компонентов при создании модифицирующей композиции для поршневых заэвтектических сплавов.

ОДО «Эвтектика» разработаны следующие комплексные флюсы, применяемые для литья алюминиевых сплавов:

1. Флюс покровно-рафинирующий ТУ РБ 100196035.005–2000.
2. Композиция флюсовая комплексная с модифицирующим эффектом ТУ ВУ 100196035.018–2010.
3. Флюс покровно-рафинирующий с модифицирующим эффектом ТУ РБ 100196035.005–2000.
4. Флюс покровно-рафинирующий для обработки заэвтектических силуминов ТУ РБ 100196035.005–2000.
5. Таблетка дегазирующая для доэвтектических и заэвтектических силуминов, технического алюминия ТУ РБ 14744129.004–98.
6. Препарат таблетированный комплексный ТУ ВУ 100196035/017–2009.

7. Таблетка дегазирующая для деформируемых и литейных сплавов на основе алюминия ТУ РБ 14744129.004–98. [9]

Правильное построение технологического процесса производства отливок с применением оптимальных методов печной и внепечной обработки эффективными дегазирующими, рафинирующими и модифицирующими препаратами обеспечивает требуемые физико-механические свойства сплава и стабильное качество литья.

В настоящее время непрерывно растет доля алюминиевых сплавов, получаемы в результате процессов вторичной переработки. Это объясняется высокой экономической эффективностью их использования, связанная с относительно низкими удельными капитальными вложениями, эксплуатационными расходами и энергозатратами, что предопределяет опережающее развитие вторичной металлургии. Действительно, на выпуск сплавов из лома и отходов при производстве алюминия расходуется в 25-30 раз меньше энергии, чем в первичной металлургии [10].

По Российским и зарубежным данным к 2015-2020г.г. значительно увеличится доля легковесного скрапа: упаковочная фольга, банки для напитков, тонкостенные профили и т.д., а доля алюминиевых деформируемых сплавов с повышенным содержанием магния в ломах и отходах алюминия составит 60-70%. Поэтому проблема рафинирования вторичных алюминиевых сплавов от избыточного магния, который поступает с ломом деформируемых сплавов будет оставаться и дальше актуальной. Эту актуальную проблему решают комплексно следующими методами с помощью флюсов: рафинированием от Mg, рафинированием от Al_2O_3 и H_2 , покровная обработка шлака, модифицирование эвтектики, Al-Si сплавов.

Для проведения экспериментов использовались: роторная печь ёмкостью 1,5 тонны и ванная газовая печь отражательного типа ёмкостью 3 тонны [11]. Существенно отметить, что в газовой ванне отражательного типа печи ёмкостью 3 тонны использовался запатентованный механизм подъёма и опускания заслонки печи [12]. Производилось рафинирование алюминиевого

сплава марки АК5М2 ГОСТ 1583-93 от избыточного Mg флюсом «Экораф-3» и флюсом разработанным авторами статьи [13]. Во всех проводимых экспериментах количество Mg в жидком сплаве находилось в пределах 1,2-1,4%.

Рафинирование флюсом «Экораф3» вторичного алюминиевого сплава АК5М2 для получения чушек по ГОСТ массой 15 кг производилась в роторной печи ёмкостью 1,5 тонны. Начальное содержание в расплаве Mg составляло 1,3%. После 7 минут перемешивания флюса в жидком металле концентрация Mg составляла 0,66%, спустя ещё 15 минут концентрация Mg составляла 0,47%, перемешивание ещё в течение 45 минут дал результат 0,3%. Дальнейшее перемешивание флюса в расплаве в течение часа снизил концентрацию Mg только на 0.09%.

Рафинирование флюсом, разработанным авторами [13] вторичного алюминиевого сплава АК₅М₂ для получения чушек по ГОСТ массой 15 кг производилась в ванной газовой печи отражательного типа ёмкостью 3 тонны. Начальное содержание в расплаве Mg составляло 1,26%. После 7 минут перемешивания флюса в жидком металле концентрация Mg составляла 0,7%, спустя ещё 15 минут концентрация Mg составляла 0,51%, перемешивание ещё в течении 45 минут дал результат 0,33%. Дальнейшее перемешивание флюса в расплаве в течении часа снизил концентрацию магния на 0,1%.

Из приведённых данных видно, что в основном рафинирование происходит впервые 7 – 30 минут, далее идёт постепенное снижение концентрации, которое практически останавливается примерно на 60 - 70 минуте от начала рафинирования. Как правило, предприятия постоянно используют флюсы для рафинирования от Mg при выплавке алюминиевых сплавов, поставляемых за рубеж.

ООО «Ресурсы Поволжья», ООО «Эком», ООО «Промышленное литьё» г. Пенза для поставки за рубеж сплавов DiN 226, DiN 231, ADC 12 использовали для рафинирования от Mg в трёхтонных патентованных ваннах

печах отражательного типа флюс «Экораф 3», при этом содержание Mg довели до 0,25-0,3%.

На тех же печах выплавлялся сплав АК7 ГОСТ 1583-93 и исследовалась зависимость расхода флюса «Экораф 3» и флюса, разработанного авторами [13] от температуры. Рафинирование флюсом «Экораф 3» вторичного алюминиевого сплава АК7 для получения чушек по ГОСТ массой 15 кг производилась в роторной печи ёмкостью 1,5 тонны. Рафинирование флюсом, разработанного авторами [13] вторичного алюминиевого сплава АК7 для получения чушек по ГОСТ массой 15 кг производилось в ванной газовой печи отражательного типа ёмкостью 3 тонны. Исследования обработки флюсами жидкого сплава проводились в интервалах температур 700 - 850°C. Результаты работ приведены на рисунке 5.

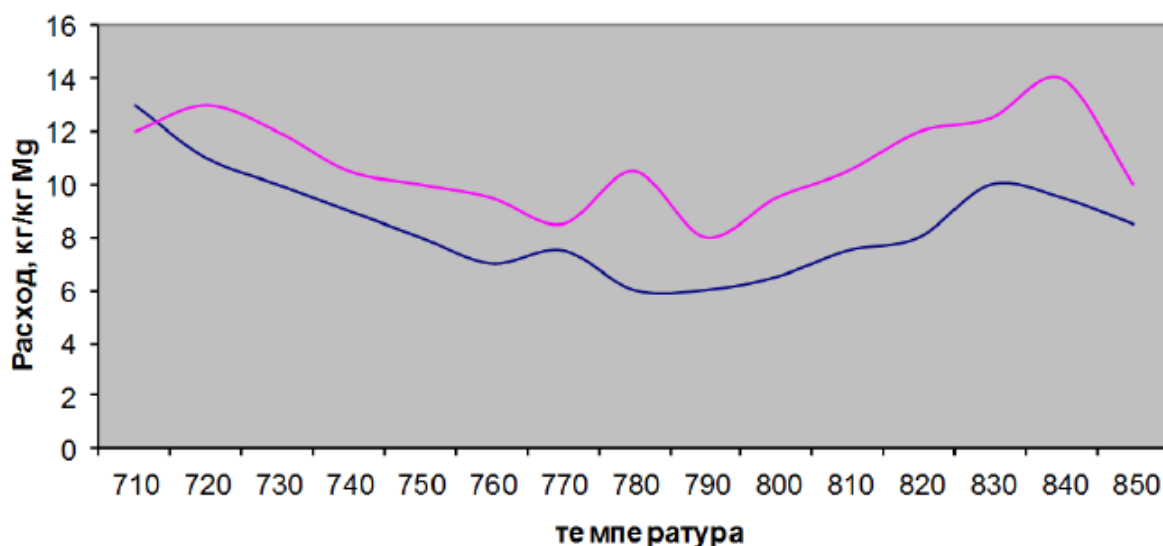


Рисунок 5. Зависимость расхода флюса «Экораф - 3» и флюса авторов статьи [13] от температуры: 1 - кривая зависимости расхода флюса «Экораф-3»; 2-кривая зависимости расхода флюса авторов статьи [13].

Первая кривая зависимости расхода флюса от температуры имеет вид вогнутой кривой. Очевидно, что наиболее меньший расход флюса наблюдается в диапазоне температур 750 – 790°C. Вторая кривая расхода флюса от температуры напоминает первую, причем меньший расход флюса происходит, если рафинирование происходит в интервале температур 740 -

800°C. Анализируя графики отмечаем, что увеличение расхода флюсов происходит, когда температура жидкого металла недостаточна высока или при температуре более 820°C, когда происходит испарение флюса. После 830°C снова идёт снижение расхода, однако, скорее всего это связано с дополнительным выгоранием магния при высоких температурах. Также следует отметить, что после 10 – 15 минут замешивания флюса в расплав, температура расплава в печи падает на 30 – 50°C, следовательно, на момент начала рафинирования температура расплава в печи должна быть в диапазоне 750 – 780°C. В среднем можно сказать, что при выключенных горелках, открытом окне и интенсивном промешивании расплава каждую минуту расплав теряет 2 - 3 °C.

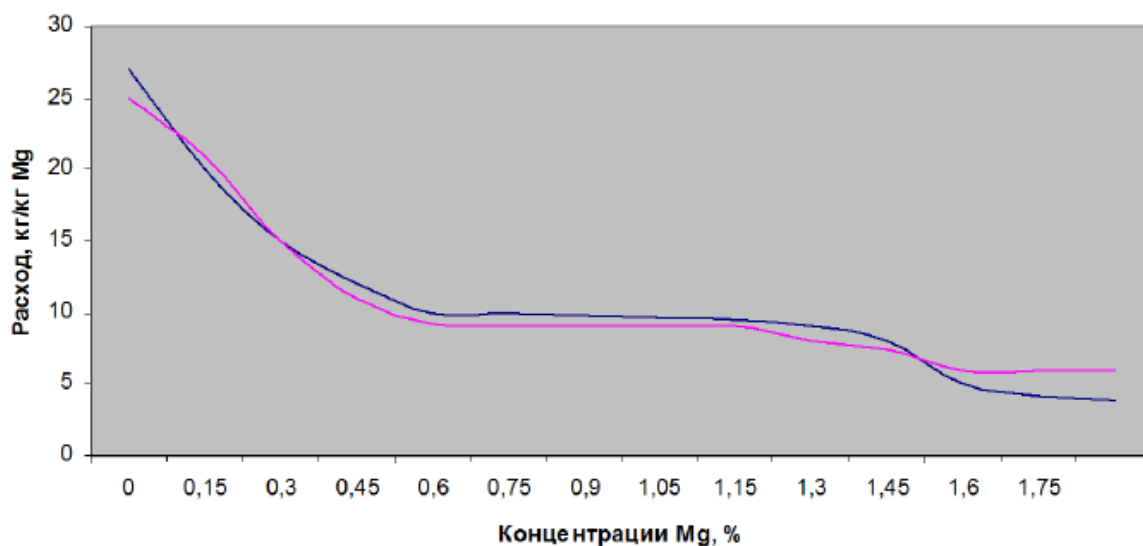


Рисунок 6. Зависимость расхода флюса «Экораф – 3» и флюса авторов статьи [13] от концентрации: 1-кривая зависимости расхода флюса «Экораф - 3»; 2 - кривая зависимости расхода флюса авторов статьи.

Далее, скорость химической реакции зависит не только от температуры, но и от концентрации веществ. Практика показала, что при повышении температуры на 10°C скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза. Из закона действующих масс следует, что скорость химической реакции возрастает с повышением концентраций веществ, участвующих в реакциях, поэтому при повышении содержания магния в алюминиевом расплаве

практический расход уменьшается, приближаясь к стехиометрическому расходу (рис. 6).

Вероятность столкновения молекулы активного реагента (АР) с молекулой магния возрастает при увеличении концентрации Mg. Если в определённом объёме содержится только по одной молекуле $AP:Mg = 1:1$, то вероятность их столкновения равна 1. Однако, это вероятность возрастает за тот же промежуток времени в десять раз, если отношение $AP:Mg = 10:1$. Повышение числа столкновений молекул АР и Mg приводит к возрастанию скорости реакции и снижению практического расхода флюса. При выборе флюса для рафинирования алюминия от магния правильно учитывать не только расход флюса, время рафинирования и температуру при которой наиболее устойчиво проходит реакция взаимодействия магния с АР, но и необходимость дополнительного использования хлористых солей (смесь $NaCl:KCl = 1:1$), а так же шлакообразование, которое происходит в процессе рафинирования. Чем больше $K_{шл}$ (отношение шлака к загруженному флюсу), тем больше потерь алюминия в процессе рафинирования, как в виде алюминия металлического снятого вместе со шлаком после обработки расплава флюсом, так и в виде оксида алюминия. Окисление алюминия происходит как в процессе контакта с воздухом в процессе перемешивания, так и в результате окисления кислородом при использовании натрий содержащих флюсов, где натрий является катализатором окислительных процессов. В настоящее время для получения качественных сплавов применяют роторные печи с неподвижной и наклоняющейся осью. Кроме рассмотренных выше флюсов нашёл широкое применение для получения качественных алюминиевых сплавов флюс производства компании «Стройбис – XXI» марки «ФПК – 5».

При выборе флюсов для плавки алюминия необходимо руководствоваться не только принципами достаточности, как это зачастую бывает, но и принципами эффективности и целесообразности и сознательно управлять процессами плавки алюминия.

В работе [14] указывается, что наилучшими рафинирующе-модифицирующими свойствами обладает оксидный флюс, содержащий в своем составе 32% Na_2O ; 22% K_2O ; 36% B_2O_5 ; 10% SiO_2 . Обработка силуминов указанным составом значительно снижает количество включений Al_2O_3 и способствует повышению механических свойств. Для рафинирования алюминиевых сплавов авторами работы [15] предложен флюс: 66 – 91% NaNO_3 ; 0,5 – 10% NaNO_2 ; 15 – 35% SiO_2 (диатомит), а также флюс, содержащий 10 – 20% буры, 10 – 30% углекислого натрия и остальное – кремнезем [16]. Следует также отметить значительно более низкий расход флюсов, содержащих карбонаты, для обеспечения рафинирующего эффекта, что также будет способствовать улучшению экологической ситуации.

Авторы работ [17, 18] для рафинирования алюминиевых сплавов предлагают комбинированные флюсы на основе SiO_2 или метакаолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) с небольшими добавками KCl , NaCl и Na_3AlF_6 , которые обеспечивают увеличение предела прочности при растяжении сплава АК12 на 9,7% и относительного удлинения на 43%. При этом содержание водорода в расплаве снижается на 25–50%, а пористость уменьшается на 1 балл по шкале ВИАМ [17, 18].

Исходя из имеющейся информации, для дальнейших исследований в работе [28] были выбраны рафинирующие препараты, содержащие серу с добавками Na_2CO_3 и Na_3AlF_6 , а также составы с NaNO_3 в качестве основного рафинирующего средства. Для выбора рафинирующих флюсов в качестве основы использовали солевую систему $\text{NaCl-KCl-Na}_3\text{AlF}_6$ с добавками карбонатов, а также флюс на основе SiO_2 , предлагаемый авторами работ [17, 18].

При определении соотношения ингредиентов в рафинирующих препаратах или флюсах исходили из того условия, чтобы при температурах обработки расплавов реагенты находились в жидком состоянии или спокойно разлагались в расплаве.

Эффективность действия рафинирующих препаратов во многом определяется способом их ввода. При использовании препаратов в виде флюса его летучесть при рабочих температурах должна быть минимальной, а рафинирующая способность – по возможности высокой. В этом случае обеспечивается постоянство состава флюса и его можно использовать достаточно долго без опасности зарастания аспирационных систем испаряющимися компонентами. Высокая летучесть рафинирующих реагентов исключает их применение в качестве флюсов и предполагает ввод в расплав при помощи колокольчика.

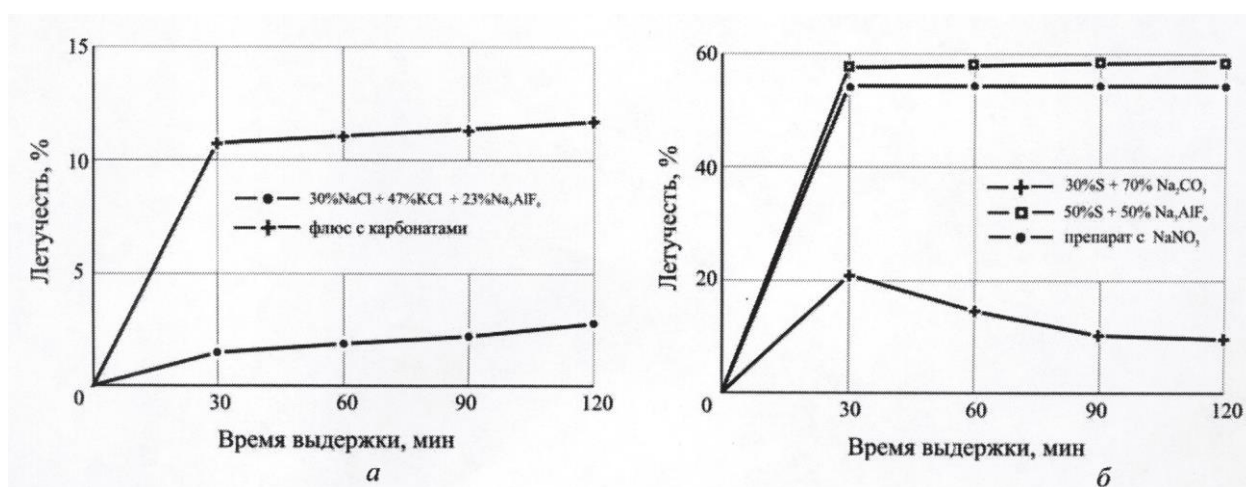


Рис. 7. Летучесть флюсов (а) и рафинирующих препаратов (б) при 750 °С в зависимости от времени выдержки.

Для выбора наиболее оптимального способа ввода рафинирующих препаратов в расплав исследуемые составы засыпали в прокаленные алундовые тигли и помещали в муфельную печь, нагретую до 750 °С, где их выдерживали от 30 до 120 мин и по потере массы определяли летучесть (рис. 7).

Как следует из рис. 7, а, флюс с карбонатами имеет более высокую летучесть по сравнению с традиционным рафинирующим флюсом системы NaCl-KCl-Na₃AlF₆. При этом максимальная потеря массы (10,6%) обеспечивается в течение первых 30 мин выдержки при 750 °С, что объясняется диссоциацией карбонатов и выделением CO₂. Дальнейшая

выдержка флюса сопровождается его незначительной летучестью и при 120 мин составляет 11,39%. Флюс системы $\text{NaCl-KCl-Na}_3\text{AlF}_6$ имеет при такой выдержке летучесть на уровне 2,64%.

Анализ летучести рафинирующих препаратов (рис. 7, б) показывает, что ее пик обеспечивается также в первые 30 мин. Это объясняется испарением из составов серы, криолита и разложением NaNO_3 . При этом в процессе дальнейшей выдержки летучесть составов с NaNO_3 и серы с криолитом практически не изменяется и остается на уровне ~ 57 и 54% соответственно. Иначе ведет себя смесь серы с Na_2CO_3 . Если при 30-минутной выдержке летучесть достигает максимума в 20%, что объясняется диссоциацией Na_2CO_3 и испарением серы, то в процессе дальнейшей выдержки отмечается стабильное снижение летучести и в тигле наблюдаются небольшие языки пламени с синим оттенком. Это может быть связано с образованием сульфидов натрия или его тиосульфата, что и приводит к увеличению массы. Исследование летучести флюса на основе SiO_2 показало, что она в первые 30 мин не превышает 0,25%, а далее сохраняется практически без изменений на этом же уровне.

Оценку рафинирующего действия выбранных препаратов и определение их оптимальной добавки авторы [28] проводили на сплаве АК9 следующего состава: 9,0% Si; 0,2% Mg; 0,25% Mn; 0,43% Fe; Al – остальное.

В качестве шихтовых материалов использовали чушковый силумин АК12пч, алюминий А5, магний Мг96, лигатуру алюминий – 10% марганца и пресс-остатки сплава АК9 в количестве 30%.

Плавку вели в силитовой печи сопротивления в графито-шамотном тигле марки ТГ30. Рафинирующие препараты в виде смеси, завернутой в алюминиевую фольгу, вводили в расплав при температуре 750 °С при помощи колокольчика или в виде флюса. При флюсовой обработке навеску рафинирующего препарата высыпали на зеркало металла, выдерживали 5 мин и после его расплавления замешивали в расплав. Спустя 10 минут с поверхности металла снимали шлак и при 720 °С заливали в кокиль образцы

для определения механических свойств и пробы для оценки формозаполняемости и балла пористости. Добавка рафинирующих флюсов составляла 0,5–3,0%, а препаратов, вводимых колокольчиком, – 0,05% от массы обрабатываемого расплава.

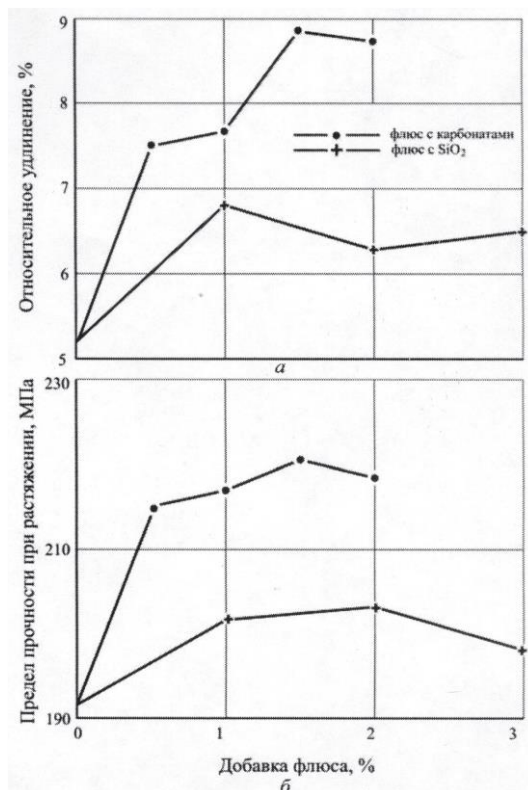


Рисунок 8. Влияние флюсовой обработки на относительное удлинение (а) и предел прочности при растяжении (б) сплава АК9 в литом состоянии.

На первом этапе исследований оценивали влияние добавок флюса с SiO₂, предлагаемого авторами работ [17, 18], и флюса с карбонатами. Как видно из рис. 8, оба флюса оказывают положительное влияние на относительное удлинение (рис. 8, а) и на предел прочности при растяжении (рис. 8, б).

При этом флюс с карбонатами обеспечивает увеличение относительного удлинения от 5,2 до 7,5% уже при добавке 0,5% от массы расплава, а предел прочности при растяжении возрастает от 191 до 215 МПа, что значительно превышает показатели механических свойств сплава, обрабатываемого флюсом с кремнеземом в количестве 1,0 – 3,0% от массы расплава.

Положительная тенденция в изменении механических свойств сплава АК9 наблюдается и при увеличении добавки флюса с карбонатами до 2,0%.

Такое влияние исследованных флюсов на механические свойства сплава АК9 связано с рядом процессов, протекающих в расплаве при флюсовой обработке. Эффект рафинирования данными флюсами обусловлен адсорбционными и адгезионными процессами. В основе очистки алюминиевых расплавов от газовых включений находится взаимодействие между оксидными включениями и водородом, заключающееся в адсорбции поверхностью оксидных включений молекул водорода или в образовании комплексных соединений типа $xAl_2O_3-yH_2$ [19 – 22]. Решающая роль в удалении неметаллических включений принадлежит адгезионным процессам, протекающим одновременно. Изучение адсорбционного и адгезионного взаимодействия огнеупорных материалов с Al_2O_3 и водородом, проведенное авторами работы [21], подтвердило, что значительная часть работы адгезии включений Al_2O_3 к огнеупорным составляющим флюсов (SiO_2 , MgO) обусловлена, прежде всего, большим поверхностным натяжением расплава и несмачиванием им огнеупорной составляющей флюса.

Анализ адгезионного взаимодействия включений и составляющих флюса, проведенный авторами работы [17], показал, что для достижения наиболее эффективной очистки расплавов от дисперсных включений и плен необходимо, во-первых, использовать в составе рафинирующего реагента материалы, несмачиваемые расплавом, и, во-вторых, вводить в состав флюса мелкодисперсные частицы для увеличения его удельной поверхности.

Поэтому присутствие в составе флюса мелкодисперсных или шероховатых частиц облегчает процесс зарождения на них пузырьков водорода и способствует одновременному удалению дисперсных оксидных включений в виде комплексов $xAl_2O_3 - yH_2$, что в итоге положительно сказывается на увеличении механических свойств рафинируемого сплава.

В случае использования флюсов с карбонатами эффект положительного воздействия на механические свойства сплава АК9 усиливается за счет более

полного удаления оксидов алюминия из расплава и модифицирования включений эвтектического кремния, что подтверждается авторами работ [23, 24] и результатами металлографического анализа, который показывает, что обработка сплава АК9 1,0% флюса с карбонатами обеспечивает одновременно и получение хорошо модифицированной структуры.

Рафинирование сплава 1,0% традиционного тройного флюса (30% NaCl; 47% KCl; 23% Na₃AlF₆) практически не повлияло на уровень механических свойств ($\sigma_b = 193$ МПа, $\delta = 5,5\%$), но при этом ощущался запах хлоридов в рабочей зоне.

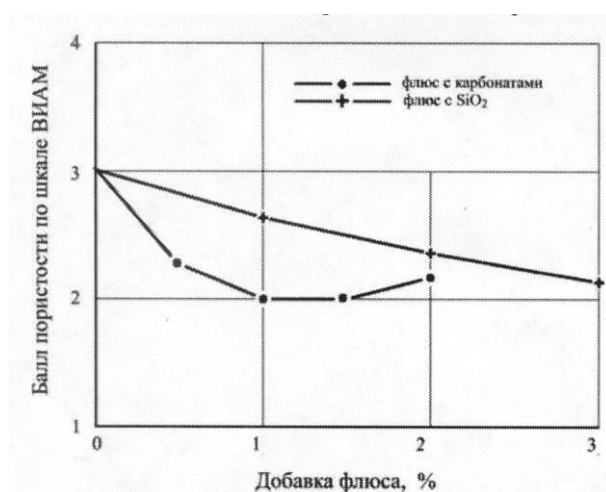


Рисунок 9. Влияние флюсовой обработки сплава АК9 на балл пористости по шкале ВИАМ.

Анализ проб на балл пористости по шкале ВИАМ показал, что обработка расплава флюсом с SiO₂ снижает балл пористости с увеличением добавки флюса до 3,0% в среднем на 0,8 балла (рис. 9).

Флюс с карбонатами оказывает более сложное влияние на характер изменения балла пористости. При добавках карбонатного флюса до 1,0% наблюдается устойчивое снижение балла пористости в среднем на 1 балл, а при увеличении добавки флюса более 1,5% отмечается незначительное повышение балла пористости (в среднем на 0,2 балла). Такое явление, очевидно, можно объяснить изменением характера затвердевания сплава, происходящего в результате модифицирования эвтектики.

Из литературы известно [23 – 25], что в результате модифицирования эвтектического кремния металлическим натрием или его соединениями расширяется интервал затвердевания ликвидус-солидус за счет смещения температуры эвтектического превращения в область более низких температур на 8 – 12 °С и происходит изменение характера затвердевания с последовательного на объемно-последовательный, что и приводит к увеличению доли усадочной пористости в общей усадке сплава [23, 26]. Это, по всей видимости, и является основной причиной более низкого уровня формозаполняемости сплава АК9, обработанного карбонатсодержащим флюсом по сравнению с флюсом на основе SiO₂ (рис. 10).

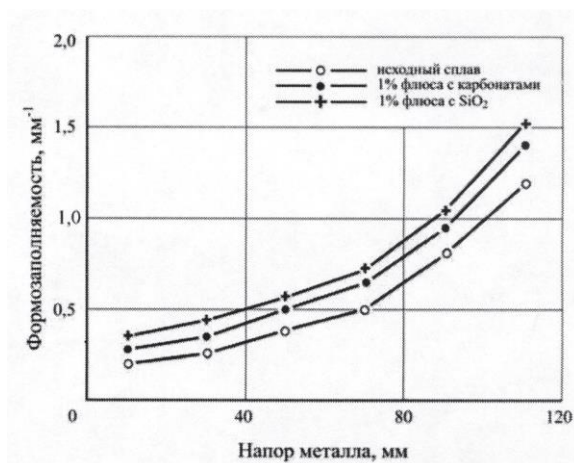
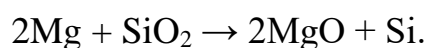


Рисунок 10. Влияние флюсовой обработки и напора металла на формозаполняемость сплава АК9 при температуре заливки 720 °С

Тем не менее, флюсовая обработка обеспечила более высокие показатели формозаполняемости по сравнению с исходным сплавом АК9. Еще одной причиной повышения формозаполняемости сплава АК9 после его рафинирования флюсом на основе SiO₂ является возможность восстановления кремния из его оксида алюминием, так как последний имеет большее сродство к кислороду: $2Al + 3/2SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3/2Si$.

Изобарный потенциал реакции составляет –205,163 кДж/моль.

Аналогично возможно протекание реакции восстановления магнием:



Эта реакция будет протекать более интенсивно, так как ее изобарный потенциал составляет $-330,773$ кДж/моль.

По данным авторов работы [18], количество восстановленного магнием кремния может достигать 0,5% и более, а, как известно [27], увеличение концентрации кремния в силуминах способствует повышению их жидкотекучести, а, следовательно, и формозаполняемости.

Следует отметить, что при обработке расплава указанными флюсами не наблюдалось бурления расплава и отсутствовали резкие запахи, поэтому оба состава могут быть использованы для рафинирования алюминиевых сплавов в зависимости от их требуемого уровня механических свойств, плотности и особенностей конфигурации отливки без опасности загрязнения рабочей зоны выделяющимися газами.

Ввод в расплав рафинирующих реагентов при помощи колокольчика оказал различное влияние на механические свойства сплава АК9 (рис. 10, а, б) и балл пористости по шкале ВИАМ (рис. 10, в).

Обработка расплава флюсом на основе SiO_2 при вводе его в колокольчике практически не сказывается на относительном удлинении и незначительно повышает предел прочности при растяжении, что можно объяснить слабым взаимодействием рафинирующего препарата с расплавом. После извлечения колокольчика из расплава основная масса флюса оставалась в колокольчике, так как малое количество солевых составляющих не обеспечило его расплавление, а, следовательно, и процесс рафинирования (рис. 10, в).

При вводе в расплав 0,05% смеси, состоящей из 30% S и 70% Na_2CO_3 , относительное удлинение возросло до 7,0% (рис. 10, а), а предел прочности при растяжении достиг более 220 МПа (рис. 10, б). Такую эффективность обработки можно объяснить комплексным воздействием составляющих препарата на структуру и свойства сплава АК9. Во-первых, испаряющиеся из колокольчика сера и углекислый газ, образующийся в процессе диссоциации Na_2CO_3 , обеспечили эффективное рафинирование расплава, что

подтверждается снижением балла пористости по шкале ВИАМ в среднем на 0,8 балла. Во-вторых, натрий, восстановленный алюминием из Na_2O , обеспечил модифицирование эвтектики, что и способствовало достижению высокой прочности и пластичности. При вводе препарата в расплав ощущался легкий запах серы и наблюдалось спокойное бурление расплава в результате разложения Na_2CO_3 и испарения серы.

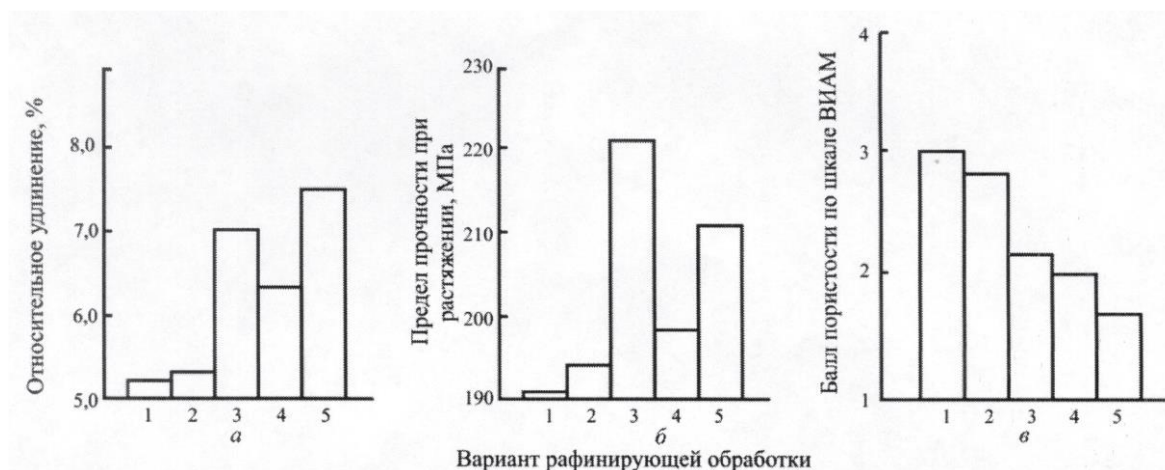


Рис. 10. Влияние рафинирующих препаратов, вводимых в колокольчике, на относительное удлинение (а), предел прочности при растяжении (б) и балл пористости по шкале ВИАМ сплава АК9 в литом состоянии: 1 – исходный сплав; 2 – 1,0% флюса с SiO_2 ; 3 – 0,05% (30% S + 70% Na_2CO_3); 4 – 0,05% (50% S + 50% Na_3AlF_6); 5 – 0,05% препарата с NaNO_3 .

Обработка расплава присадкой серы с криолитом в количестве 0,05% от массы расплава обеспечила меньший прирост относительного удлинения (рис. 10, а), предела прочности при растяжении (рис. 10, б), но в большей степени отмечается снижение балла пористости по шкале ВИАМ (рис. 10, в). Данный показатель в среднем снизился на 1 балл.

Причиной такого эффекта является рафинирующее действие серы, входящей в состав препарата. В отличие от Na_2CO_3 из криолита (Na_3AlF_6) натрий не восстанавливается, поэтому нет модифицированной структуры, а, следовательно, и не проявляется негативное влияние натрия на пористость и вязкость расплава. Подтверждением этому является более высокий показатель

формозаполняемости сплава АК9 при напоре металла 110 мм по пробе Энглера-Эллерброка (рис. 11).

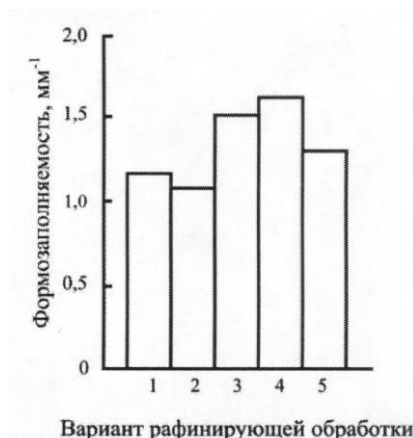


Рис. 11. Влияние рафинирующих препаратов на формозаполняемость сплава АК9 при температуре заливки 720 °С и напоре металла 110 мм: 1 – исходный сплав; 2 – 1,0% флюса с SiO₂; 3 – 0,05% (30% S + 70% Na₂CO₃); 4 – 0,05% (50% S + 50% Na₃AlF₆); 5 – 0,05% препарата с NaNO₃.

При вводе данного препарата в расплав также ощущался слабый запах серы и наблюдалось незначительное колебание поверхности расплава в результате испарения серы. Рафинирование расплава 0,05% препарата, содержащего NaNO₃, способствовало получению сочетания высокой пластичности, хорошей прочности, минимального балла пористости по шкале ВИАМ, достаточной формозаполняемости и частично модифицированной структуры. Высокий уровень относительного удлинения (7,6%) и пористость менее 2-го балла по шкале ВИАМ можно объяснить рафинирующим эффектом от разложения NaNO₃, а также повышенной растворимостью Al₂O₃ в криолите с добавками Na₂O [19]. В процессе рафинирующей обработки отмечалось незначительное колебание поверхности расплава и слабый запах оксидов азота.

Учитывая полученный комплекс механических и технологических свойств сплава АК9 после обработки расплава исследованными флюсами и препаратами, их можно рекомендовать к использованию в производственных условиях.

Список использованной литературы

1. Чурсин В. М., Бидуля П. Н. Технология цветного литья. М.: Metallurgy, 1967.
2. Севрюков Н. М. Metallurgy цветных металлов. М.: Metallurgy, 1969.
3. Дворников Н. А., Новичков С. Б. Моделирование химических процессов при взаимодействии алюминия с окислами шихты и флюсом // Цветная металлургия. 2004. № 1. С. 14–20.
4. Курдюмов А. В., Пикунов М. В., Чурсин В. М., Бибиков Е. Л. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: МИСИС, 1996.
5. Стриженков М. И. Исследование и разработка технологического процесса получения качественного алюминиевого литья при использовании вторичных шихтовых материалов и отходов производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Мн.: БПИ, 1985.
6. Альтман М. Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах. М.: Metallurgy, 1965.
7. Галушко А. М., Королев С. П., Михайловский В. М., Шешко А. Г. Таблетированные препараты для рафинирования и модифицирования силуминов // Литье Украины. 2009. № 7. С. 17–22.
8. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Metallurgy, 1988.
9. С. П. Королев, А. М. Галушко, В. М. Михайловский, НПП ОДО «Эвтектика». Разработка и использование комплексных препаратов для рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов. // Литье и металлургия 2011. №3(62). С. 51 – 57.
10. Шкляр М.С. Печи вторичной цветной металлургии. М. Metallurgy, 1987.
11. Трусов В.А. Патентна изобретение №2361161 «Отражательная печь для переплава металла». Опубликовано 10.07.2009. Бюл. №19.

12. Трусов В.А. Патент на изобретение №2324881 «Устройство для подъёма и опускания заслонки печи». Опубликовано 20.05.2008. Бюл. № 14.
13. Трусов В.А., Вершинин Н.Н., Трусов В.В., Макаров В.В. Грузин Д.П. Пензенский государственный университет. флюсы для получения качественных алюминиевых сплавов.
14. Флюсы для обработки алюминий-кремниевых сплавов / С. М. Петров [и др.] // Высокопрочные цветные сплавы и прогрессивные методы производства отливок: Сб. научн. тр. М.: МЛНТП, 1983. С. 53 – 55.
15. Srodek rafinujacy dla aluminium lub stopow aluminium: пат. 149590 ПНР, МКИ С 22 С 1 / 06.
16. Флюс для обработки алюминиевых сплавов: а. с. 1067071 СССР, МКИ С 22 В 9 / 10.
17. Бранчуков, Д. Н., Панфилов А. В. О новых комбинированных флюсах для рафинирования алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2009. № 1. С. 2 – 5.
18. Бранчуков, Д. Н., Панфилов А. В. Исследование физико-механических свойств сплава АК12, обработанного новыми комбинированными флюсами // Литейное производство. 2007. № 7. С. 13 – 14.
19. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А. В. Курдюмов и др. М.: МИСИС, 1996.
20. Плавка и литье алюминиевых сплавов / М. Б. Альтман и др. М.: Metallurgia, 1983.
21. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А. В. Курдюмов и др. М.: Metallurgia, 1980.
22. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В. И. Добаткин и др. М.: Metallurgia, 1976.
23. Немененок, Б. М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Мн.: Технопринт, 1999.

24. Задруцкий, С. П. Создание экологически чистых технологий модифицирования и рафинирования силуминов, обеспечивающих получение плотных отливок: Автореф. дисс. канд. техн. наук. Мн., 1999.
25. Металлические примеси в алюминиевых сплавах / А. В. Курдюмов и др. М.: Metallurgia, 1988.
26. Усадочная пористость в модифицированных силуминах / Б. М. Немененок и др. // Литейное производство. 1998. № 5. С. 15–17.
27. Корольков, А. М. Литейные свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1967.
28. Г. А. Румянцева, Б. М. Немененок, С. П. Задруцкий, А. М. Муравицкий, БНТУ. Повышение экологической безопасности процессов рафинирования силуминов за счет использования низкотоксичных флюсов и препаратов. // Литье и металлургия 2010. №4(58). С. 77 – 82.