

Ф. М. Котлярский

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

СОДЕРЖАНИЕ И КАЧЕСТВО ТВЕРДЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Собраны и обобщены сведения о неметаллических включениях в алюминиевых сплавах с позиции их взаимодействия с водородом и образования газовой пористости.

Ключевые слова: неметаллические включения, алюминиевые сплавы, водород, газовая пористость.

Зібрані та узагальнені відомості про неметалеві включення в алюмінієвих сплавах з позиції їх взаємодії з воднем та утворення газової пористості.

Ключові слова: неметалеві включення, алюмінієві сплави, водень, газова пористість.

There was collected and generalised information about non-metallic inclusions in aluminum alloys in terms of their interaction with hydrogen and gas porosity formation.

Keywords: non-metallic inclusions, aluminum alloys, hydrogen, gas porosity.

Твердые неметаллические включения (ТНМВ), выполняющие роль зародышей газовых пузырьков в расплавах, являются главными участниками образования газовой пористости, используемой в ряде технологий производства отливок из алюминиевых сплавов для компенсации усадки затвердевания и замены бракованных усадочных дефектов типа утяжин, концентрированных раковин, трещин и рыхлот допустимыми рассредоточенными обособленными порами.

Загрязнение алюминия ТНМВ в естественных условиях начинается с его электролитического производства, когда дисперсные частицы оксидов толщиной 0,1 мкм и менее попадают в расплав из глинозема в количестве, расчетная величина которого может достигать 10^{10} шт/мм³ [1]. Дальнейшее загрязнение происходит при переплаве, дегазации, модифицировании и разливке, то есть при движении расплава и его контакте с окружающей средой, шихтовыми материалами и футеровкой печи [2-5]. На этих операциях основным источником оксидных включений в расплаве являются поверхностные оксидные пленки шихты и пленки, возникающие на поверхности расплава в печи, миксере и желобах [6]. Наиболее значительное загрязнение расплава ТНМВ (>80 %) происходит в начальный момент плавления шихты, когда в результате образования и стекания капель жидкого металла поверхность контакта с атмосферой возрастает [3].

Влага разрыхляет структуру оксидной пленки, способствуя ее разрыву и замешиванию в расплав [7]. Этот процесс интенсифицируется в условиях перемешивания. Так, на поверхности сплава АМг2 оксидная пленка разрушается при скорости движения расплава в индукционной печи $V > 0,2$ м/с, а на сплавах АЛ2 и АЛ7 – при скорости – $V > 0,4$ м/с [5]. Если при 3-6-кратном переплаве содержание Al_2O_3 не превышает 0,04-0,06 %, то после 3-кратного перелива повышается до 0,1 % [3].

С повышением температуры расплава алюминия до 800 °С содержание Al_2O_3 увеличивается до 0,08 % [4], а с ростом температуры от 700 до 1100 °С – в 5 раз [8]. В то же время в последней работе сделано заключение, что содержание Al_2O_3 составляет практически тысячные доли и не превышает нескольких сотых долей процента, даже если металл специально подвергался загрязнению.

Практикой давно установлено, что выдержка расплава в печи приводит к насыщению его ТНМВ [7]. Играет роль также тип печей и металлосборников. Повы-

Получение и обработка расплавов

шенное окисление алюминия и его сплавов в пламенных миксерах по сравнению с электрическими приводит к увеличению потерь металла и большему (в 2-3 раза) загрязнению его окислами [9].

Из основных легирующих элементов кремний и цинк слабо влияют на содержание Al_2O_3 в доэвтектических силуминах, медь – в несколько раз сильнее [4, 10, 11]:

Si, %	0	1	2	5	9	11
H_2 , $cm^3/100$ г	0,6	1,2	1,15	1,3	1,3	1,48
Al_2O_3 , %	0,001	0,0012	0,0015	0,004	0,018	0,023
Cu, %	0	1	3	5	7	9
H_2 , $cm^3/100$ г	0,6	2	1,6	2,1	1,98	1,8
Al_2O_3	0,001	-	0,003	0,006	0,01	0,008
Zn, %	0	0,5	1	1,5	2	2,5
H_2 , $cm^3/100$ г	0,6	1,14	0,96	1,28	1,24	1,36
Al_2O_3	0,001	0,023	0,0016	0,002	0,002	0,0025

Преобладающий размер твердых включений в алюминиевых сплавах составляет 0,3-0,6 мкм [3]. Из более крупных ТНМВ большая часть представлена оксидами алюминия размерами до 80 мкм, частицами магнезиальных шпинелей размерами до 60 мкм, частицами оксида магния и карбида алюминия размерами до 20 мкм и т. д. [12]. В слитках из сплава АК8 как без примесей, так и с примесями (0,01 %) Li, Na, Ca, Ba максимальный размер плен достигает от 3x3 до 6x2 мм [5]. Установлено [13], что очистка расплава от крупных включений и плен не сопровождается изменением макроструктуры и газосодержания отливок.

От размера ТНМВ зависит начальный размер образующихся газовых пузырьков. Под действием сил поверхностного натяжения давление газа в небольших пузырьках больше, чем в крупных. Поэтому по мере снижения степени пересыщения расплава водородом в процессе образования и развития газовых пузырьков поры меньших размеров уменьшаются и исчезают за счет роста пор с большим радиусом [14].

Частицы окиси алюминия в расплаве несут положительный заряд [15], наличие которого препятствует их коагуляции и всплыванию [16]. Коагуляции частиц препятствуют также их невысокая подвижность в расплаве и расклинивающее давление, обусловленное взаимодействием двойных электрических слоев [3]. Турбулизация жидкого металла, наоборот, способствует коагуляции ТНМВ [3].

Накапливание водорода как в нижних, так и верхних слоях ванны расплава свидетельствует о его связи с окисными частицами [17] и седиментации последних. При отстое с понижением температуры водородом обогащаются верхние зоны расплава в тигле, при отстое с повышением температуры – нижние зоны [18]. С целью удаления из расплава крупных неметаллических включений, которые могут быть замешаны при интенсивном движении расплава в процессе вакуумирования, перед литьем применяют операцию выстаивания расплава в течение ~ 45 мин [4]. Частицы размером в 1 мкм седиментируют со скоростью 1 мкм в секунду [19].

Согласно работе [20], в природе существуют структурные модификации оксида алюминия γ , δ , χ , θ , α . Последовательный переход одной модификации в другую происходит при нагревании гидроокислов алюминия. Модификации γ , δ , χ , θ называются низкотемпературными, α - Al_2O_3 – высокотемпературной. Естественная оксидная пленка на поверхности твердого алюминия, как правило, в значительной мере гидратирована, то есть содержит, кроме основной составляющей γ - Al_2O_3 , модификации гидрата $Al(OH)_3$ и $AlOOH$. Особенно велика доля гидратов на поверхности алюминия и сплавов при их хранении во влажной атмосфере. Гидраты при нагревании (на-

пример, в процессе плавки) теряют воду и переходят в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (этим символом обычно объединяют все низкотемпературные модификации оксида алюминия), которая, претерпевая ряд структурных превращений, при температуре около 900 °С переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3, 15]. Химически связанная влага с трудом удаляется с поверхности шихтовых материалов даже при высокой температуре. Так, 2-часовая прокалка гидроксида при 700 °С не позволяет удалить последние 0,04-0,05 моля H_2O (на 1 моль Al_2O_3) [3]. Даже при медленном нагревании (~15 °С/мин) последний этап завершается при температуре выше 900 °С. Следовательно, оксиды, попадающие в расплав с поверхности шихты, всегда содержат воду [20].

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ может возникать при относительно низкой температуре (650 °С) в том случае, если подвергающийся нагреву оксид алюминия находится на поверхности. Если же оксид погружен в металл, его появление становится возможным только при температурах выше 800 °С [21]. При охлаждении с высоких температур α -модификация превращается в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая не переходит в первую форму (γ), так как свободная энергия $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [15].

Возвращаясь к гидроксидам, следует отметить, что оксидная пленка на поверхности шихтовых материалов состоит из 30-60 % $\text{Al}(\text{OH})_3$, 15-30 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 5-10 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3, 15]. При постепенном нагреве в воздушной среде тригидрата оксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ происходит дегидратизация и образуется несколько новых форм гидроксида, наибольшее количество воды поглощает $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 22 %), а чистая модификация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наименьшее – всего 0,04-1,03 %. При температурах выше 800-900 °С оксид алюминия полностью теряет воду [15].

Однако есть информация иного плана. Оксидные пленки на расплавленном алюминии обладают достаточно высокой водоадсорбционной способностью. Так, при выдержке сплава АЛ6 примерно 3 ч при влажности воздуха 6 г/м³ и 800 °С содержание влаги в поверхностной оксидной пленке может достигать 2,3 % [3]. При нагреве того же сплава выше 500 °С содержание влаги в поверхностной оксидной пленке быстро увеличивается и при 900 °С за 5 мин выдержки в воздухе с влажностью 6 г/м³ достигает 0,28 % [4]. В этом же источнике указывается, что наибольшая гигроскопичность у модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, способной удерживать воду до 900 °С в том числе при длительной выдержке расплава.

Если не касаться материалов со специальными свойствами за счет повышенной концентрации неметаллических включений (типа композитов), то искусственное регулирование содержания Al_2O_3 в алюминиевых сплавах в пределах десятых и сотых долей процента, согласно литературным данным, обычно используется в научно-исследовательских целях. Хотя, если учесть значительное влияние мелкодисперсных ТНМВ в указанных количествах на поведение водорода в расплаве, формирование пористости и свойства литого металла, то данный вопрос может иметь и важное практическое значение.

Широко известен способ «загрязнения» расплава оксидами алюминия путем введения стружки [3, 11, 22-24] или расплавлением мелких чушек [25]. В работе [24] для увеличения содержания Al_2O_3 до 0,014 % в расплав вводили 20 % стружки, а в работах [3, 11] за счет стружки (15-50 %) удавалось повысить содержание Al_2O_3 в 2-4 раза.

В работе [2] обработка расплава с целью насыщения его оксидом алюминия состояла во введении подогретой навески порошка оксида в кавитационную зону вблизи работающего излучателя. Если в обычных условиях из-за несмачиваемости частицы Al_2O_3 не удается ввести в расплав и они остаются на его поверхности, то за счет длительной ультразвуковой обработки содержание дисперсного Al_2O_3 можно довести с 0,005 до 1,0 % (по массе). Имеются сведения о введении с помощью ультразвука до 4-5 % Al_2O_3 [26, 27] с размерами частиц от 5 [26] до 50-100 мкм [3, 22].

Продувкой расплава воздухом при 800 °С в течение 12 мин обеспечивалось содержание Al_2O_3 0,011-0,066 % [28].

Порошкообразные компоненты вводили в расплав в потоке высокотемпературного ионизированного инертного газа. При этом в результате ионного травления

адсорбированный на поверхности частичек кислород удаляется и создаются условия для прямого их контакта с матричным расплавом [29].

Интенсивное перемешивание и загрязнение расплава оксидами алюминия происходит в центробежных машинах из-за разбрызгивания и вспенивания металла [30].

Если в зону расплава с турбулентными потоками вводить окисленные гранулы, то с их поверхности происходит отрыв частиц оксидной пленки диаметром 0,03-0,1 мм почти правильной сферической формы [31].

В работах [32-35] Al_2O_3 получали путем замешивания кварцевого песка и CuO , которые взаимодействовали с алюминием. Реакция SiO_2 с алюминием значительно активизируется при введении материалов, улучшающих смачивание материала, содержащего кремнезем. К подобным активаторам относятся криолит, бура, борная кислота, сода и др. Можно смочить песок в растворе буры (20 г SiO_2 на 100 мл H_2O), а затем высушить, но при этом из сплава вместе с бурой выводится около 3,5 % Al_2O_3 . Чистый кварцевый песок замешивали в перегретый до 1100-1200 °С алюминий, после чего сплав выдерживали при периодическом перемешивании в течение 3-6 ч. Изменение в сплаве содержания кремния позволяет судить о количестве замешанных оксидов алюминия. Считают [32], что в сплаве остается примерно треть оксидов, введенных с песком.

Особо следует остановиться на широко используемом методе загрязнения расплава оксидом алюминия с помощью влажного асбестового тампона [3, 8, 15, 18, 21, 28, 33, 36-38]. Причем степень загрязнения в разных работах была разной: 0,006-0,008 % [28]; 0,0094 % [37]; 0,012-0,014 % [38]; 0,025-0,03 % [15,21]; 0,0316 % [33], а в работе [3] увеличения содержания Al_2O_3 почти не наблюдалось.

Интересен этот метод тем, что наряду с рассмотренным выше загрязнением расплава оксидом алюминия одновременно происходит и обратный процесс очистки расплава от оксидных включений, вызванный пересыщением расплава водородом и образованием на наиболее крупных ТНМВ газовых пузырьков, которые уносят эти включения на поверхность расплава. Чем больше степень пересыщения, тем более мелкие частицы выступают в роли зародышей газовых пузырьков и уходят из расплава. Конечное изменение содержания Al_2O_3 будет определяться массовой разностью между включениями, внесенными в расплав и удаленными из расплава.

Касаясь мер воздействия на ТНМВ, следует иметь в виду приведенную в работе [20] информацию, что при длительном выстаивании расплава в атмосфере печи проявляется тенденция к установлению некоторой равновесной концентрации Al_2O_3 в пределах 0,015-0,02 %, а распределение ТНМВ подчиняется несимметричному закону вида [39]

$$\psi(d) = \gamma \cdot d^{\alpha-1} \cdot \ell^{-\beta d},$$

где α , β , γ – параметры распределения; d – диаметр включения.

Размеры реально удаляемых при барботаже ТНМВ, согласно работе [12], составляют десятые доли мм и более. По-видимому, из-за мелкодисперсности остающихся в расплаве ТНМВ алюминий, предварительно сильно загрязненный длительной обработкой влагой, даже при очистке высокоэффективными средствами (например, гексахлорэтаном) остается в значительной степени загрязненным оксидами и водородом [40].

Интересно сопоставить два многократно зафиксированных факта: с одной стороны, невозможность газонасытить рафинированные расплавы путем повторных 3-5-кратных продувок парами воды [41,42], а с другой – использование такого метода обработки расплава с целью его загрязнения неметаллическими включениями, о чем уже было сказано выше. Но справедливость первого утверждения исключает второе, а справедливость второго – первое, так как отсутствие газонасыщения расплава при повторных продувках водяным паром говорит о том, что расплав продолжает оставаться чистым от ТНМВ, а введение в расплав ТНМВ должно обеспечить возможность его газонасыщения. Из тех же работ [41, 42] известно, что

устойчивость против газонасыщения у рафинированных сплавов пропадает, если в расплав ввести 2-10 % исходного сплава или искусственно замешать окислы.

Уменьшение количества крупных неметаллических включений при одновременном увеличении количества мелких зафиксировано также по ходу внепечной обработки расплавов [43].

ТНМВ в большинстве случаев имеют неправильную форму со сложным микрорельефом и являются результатом слипания нескольких объектов различной величины с образованием сильно разветвленной системы капилляров, в трещинах и щелях которой остается парогазовая фаза [2, 44]. Вокруг включений образуются обогащенные растворенным водородом объемы, которые в случае дальнейшего насыщения расплава водородом будут зародышами газовых пузырьков [15]. Концентрация раствора водорода по мере приближения к частице оксида возрастает. Количество водорода, адсорбированного поверхностью монолитного оксида при обычном содержании последнего в расплаве алюминия, составляет $0,002-0,014 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ или менее 1 % от общего содержания водорода [3, 15]. При переходе от химически чистого оксида алюминия к оксиду, загрязненному примесями, например железом, адсорбция водорода может быть повышена в 10 раз [2]. Особенно большим количеством адсорбированных газов характеризуются ультрадисперсные порошки с развитой поверхностью, из-за чего они не смачиваются расплавом [45]. Касаясь механизма этого явления, авторы работы [15] полагают, что при адсорбции водорода оксидом алюминия действуют химические силы связи. Адсорбция водорода, по-видимому, начинается на активных центрах, представляющих собой специфические участки поверхности оксида алюминия, образовавшиеся при ее дегидратации. Количество адсорбированного окисью алюминия водорода с повышением температуры и давления растет, особенно сильно при температуре выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Равновесие при адсорбции устанавливается долго, так, например, при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ даже за 40 ч оно не достигается. Электростатические явления облегчают адсорбцию водорода на ТНМВ [44]. Частица окиси алюминия, окруженная ионосольватной оболочкой из протонов водорода и электронного газа, называется мицеллой. Сильная сольватация малых частиц может существенно изменить их геометрию.

О связи ТНМВ с водородом свидетельствуют результаты исследований, согласно которым с удалением из металла включений, превышающих размер $0,7 \text{ мкм}$, теряется 15 % H_2 , при осаждении частиц размером $0,3-0,7 \text{ мкм}$ удаляется 30 % газа. Оставшиеся 55 % H_2 приходятся на оксидные включения размером менее $0,3 \text{ мкм}$ [36]. По данным работ [17, 18], количество водорода в сплаве АМг6, находящегося в растворенном состоянии, составляет 15-39 % от его общего содержания. Остальная часть водорода находится в расплаве в виде мельчайших газовых пузырьков на оксидных включениях. Однако есть работы [22, 24, 46], в которых утверждается обратное, что основная масса водорода (до 95 %) находится в растворе, а количество водорода в линзах на оксидных частицах пренебрежимо мало ($<0,01 \text{ см}^3/100 \text{ г}$). В работах [22, 24] также отмечается, что влияние дисперсных оксидов на количество поглощенного расплавом водорода может стать существенным только при содержании водорода большей растворимости.

Образующиеся комплексы типа $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{H}$ или $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})_n$ очень устойчивы и распадаются только при небольших скоростях охлаждения, приводя к пористости отливок [41].

Возвращаясь к барботажной обработке расплава влажным асбестовым тампоном и проводя аналогию между этой операцией и центрифугированием расплава в плане воздействия интенсивного перемешивания на взаимодействие неметаллических включений с водородом, следует обратить внимание на механизм этого воздействия и его результаты, изложенные в работе [36]. Известно, что выделение водорода во внешнее пространство затруднено силовыми полями Al_2O_3 . Центрифугирование разрушает мицеллы за счет быстрого перемещения оксидных частиц под действием центробежных сил. Нарушается равновесие коллоидной системы. Скорость удаления водорода резко возрастает: за несколько минут или даже секунд удаляется такое количество газа,

которое при выстаивании не удаляется в течение многих часов. По-видимому, и при барботажном перемешивании расплава водяным паром следует ожидать, что подобным образом будут интенсифицироваться процессы перехода атомарного водорода из пара в расплав, а оттуда путем молизации – в несплошности ТНМВ.

Искусственно вводимые оксиды могут существенно отличаться по структуре, а следовательно, и по свойствам от оксидов, естественно присутствующих в металле [32, 34]. Так, оксиды, введенные в расплав путем восстановления алюминием кварцевого песка и CuO , удалить обработкой расплава хлористым марганцем не удастся. В то же время алюминиевые сплавы, полученные от переplava стружки, загрязненной влагой, маслом, эмульсией и другими, сравнительно легко очищаются MnCl_2 , причем образцы приобретают крупнозернистое строение. Очевидно, при обработке расплава как водным раствором аммиака, так и машинным маслом, кроме частиц нитридов и карбидов в результате взаимодействия металла с водой образовались и частицы Al_2O_3 . Однако свойства последних оказались иными, чем при взаимодействии алюминия с SiO_2 или CuO . Возможно, в этом играет роль водород. Действительно, если в расплав введены частицы Al_2O_3 от восстановления SiO_2 или CuO и после хлорирования структура пробы остается мелкозернистой, то в результате воздействия на этот же сплав паров воды последующее хлорирование приводит к укрупнению зерна, характерному для очищенного металла. При выдерживании расплава в спокойном состоянии в течение нескольких часов в верхних слоях металла образовывалось крупное зерно при всех способах введения Al_2O_3 .

В этом же направлении выполнены исследования, результаты которых представлены в работе [35]. Загрязнение расплавов оксидами осуществлялось двумя способами: расплавлением мелких чушек исходного алюминия; восстановлением двуокиси кремния при температуре 1100°C . Рафинировали расплав при $720\text{--}680^\circ\text{C}$. Алюминий независимо от содержания и способа введения оксидов хорошо рафинируется от оксидов и газа при скорости охлаждения 5°C в минуту от температур перегрева 750 , 850 и 1100°C . Хорошо рафинируются и расплавы, загрязненные оксидами путем расплавления мелкой сильно окисленной шихты, при охлаждении с температур перегрева 750 и 850°C со скоростью 50°C в минуту. Однако охлаждение расплавов обоих видов загрязнений с температуры 1100°C со скоростью 50°C в минуту и последующее рафинирование не привело к удалению оксидов из расплава. В этом случае не произошло укрупнения макроструктуры. При 700°C как до рафинирования, так и после него, расплавы были негазонасыщенными ($<0,1\text{ см}^3/100\text{ г}$), а отлитые пробы – плотными. Эти расплавы не удалось газонасытить, несмотря на присутствие в них оксидов алюминия, путем продувки парами воды или выдержки в атмосфере водяного пара в течение 1 ч. Не привело к рафинированию расплава от оксидов и последующее хлорирование. Удаление этих оксидов хлорированием оказалось возможным только после перегрева расплава до температуры выше 1100°C и последующего медленного охлаждения.

Таким образом, изменение состояния оксидов алюминия с перегревом до 1100°C и последующим охлаждением до температуры ниже 790°C со скоростью 50°C в минуту приводит к «иммунитету» расплавов (непоглощение H_2). Такой иммунитет в отношении поглощения газа возникает потому, что оксиды, полученные в результате температурной обработки жидкого металла, не адсорбируют водород из раствора и не образуют комплексных соединений типа $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{H}$, то есть такие оксиды являются «пассивными» по отношению к водороду.

В работе [25] также обнаружено, что и без рафинирования после быстрого охлаждения с 1100 до 720°C расплавы были негазонасыщенными, а отлитые пробы – мелкозернистыми и плотными.

При температуре выше 950°C оксиды существуют в виде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Они могут быть зафиксированы при низкой температуре в результате больших скоростей охлаждения и не изменяются при длительной выдержке и последующем медленном охлаждении. Оксиды $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ названы «пассивными» по отношению к H_2 , так как не способствуют повышенному газонасыщению алюминия и его сплавов при продолжительной выдержке в жидком состоянии как в обычной атмосфере, так и атмосфере с повышенной влажностью.

Согласно данным работы [20], до температуры 800 °С взаимодействие алюминия с Al_2O_3 имеет чисто молекулярную природу, а краевой угол смачивания (θ) равен 150-160°. С увеличением температуры смачиваемость улучшается и при 900-1100 °С угол смачивания составляет 100-80°, а при 1100-1200 °С – опускается до 60°. При уменьшении температуры системы Al- Al_2O_3 краевой угол смачивания сохраняет значения, характерные для высоких температур. Это является следствием метастабильной устойчивости субоксидов при пониженных температурах, скорость распада которых с образованием стабильной Al_2O_3 определяется диффузионными процессами.

Титан, цинк, магний и медь в интервале температур 900-1000 °С увеличивают θ на 10°. В большей мере смачиваемость ухудшает титан. С увеличением концентрации меди до 5 % температура начала смачивания возрастает на 100 °С. Литий увеличивает смачиваемость Al_2O_3 алюминием (кальций и барий тоже [5]).

Напыление металлических пленок толщиной 0,05-0,1 мкм из меди, серебра, хрома и молибдена на Al_2O_3 приводит к смачиваемости последнего алюминием при температуре 700-750 °С. При этом напыленный металл не остается на поверхности оксида, а оттесняется в глубь расплава на 10-20 мкм.

С увеличением температуры расплава выше 1000-1100 °С оксиды теряют способность тормозить диффузию водорода, что следует связывать с увеличением смачиваемости Al_2O_3 расплавом и сопровождающимся изменением структуры двойного электрического слоя на границе их контакта. Улучшение смачиваемости, очевидно, делает невозможной и адсорбцию водорода на поверхности оксида, а также уменьшает возможность выделения на частицах Al_2O_3 водорода как самостоятельной фазы в виде пузырьков.

Таким образом, если расплав не содержит оксидов или содержит неактивные по отношению к водороду оксиды в форме $\alpha-Al_2O_3$, то водород в нем будет находиться только в растворенном состоянии. Если же расплав содержит активные по отношению к водороду оксиды $\gamma-Al_2O_3$, то водород будет находиться как в растворенном состоянии, так и в виде соединений с оксидами, которые являются своеобразными аккумуляторами водорода, адсорбируя его из раствора и образуя соединения типа $(\gamma-Al_2O_3)_xH$ или $(\gamma-Al_2O_3 \cdot XOH)_yH$, если дегидратация гидроокиси полностью не прошла. В качестве активных частиц предполагается гидроокись, образующаяся в результате адсорбции водяных паров поверхностной оксидной пленкой [41, 25]. Это предположение в какой-то мере объясняет тот факт, что расплавы после расплавления протравленных с поверхности чушек оказываются газонасыщенными и их иммунитет к водороду восстанавливается. Травление и механическая очистка поверхности исходных шихтовых материалов перед плавкой приводит к значительному снижению газосодержания расплавов без рафинирования от оксидов и газа. Эти расплавы газонасыщаются при продувке их парами воды или при выдержке в атмосфере водяного пара, однако их газосодержание оказывается в 2-3 раза меньше, чем у исходных расплавов, шихтовые материалы которых перед плавкой не подвергались обработке. Из этого следует, что ТНМВ модификации $\gamma-Al_2O_3$, образовавшиеся на открытой поверхности отливок (стружки), существенно отличаются от ТНМВ той же модификации, расположенных внутри отливок: первые значительно активнее вторых.

С точки зрения образования пористости комплексы $(\gamma-Al_2O_3)_xH$ или $(\gamma-Al_2O_3 \cdot XOH)_yH$ являются устойчивыми и распадаются только при небольших скоростях охлаждения затвердевающих отливок (~5°/мин) [10, 41]. При повторном расплавлении таких медленно охлажденных отливок металл оказывается газонасыщенным. При больших скоростях охлаждения эти комплексы не распадаются и не приводят к пористости отливок. При повторном расплавлении таких быстро охлажденных отливок, например при литье в кокиль, металл оказывается газонасыщенным. Однако, если хорошо очищенные от окислов расплавы разлить в чушки, то при повторном переплаве иммунитет к водороду полностью пропадает, то есть они газонасыщаются при плавке в обычной атмосфере электрической печи и особенно после продувки их парами воды [41]. Опять сказался эффект активности оксидов, образовавшихся на открытой поверхности чушек.

Интересно влияние ТНМВ на качество литого металла в плане структуры и по-

ристости. В работе [25] пробы алюминия имели очень мелкое зерно при температуре перегрева ниже 680 °С, среднее – при нагреве до 690-790 °С и крупное – при 800-950 °С. Макроструктура алюминия, предварительно хорошо очищенного от оксидных включений хлористым марганцем, не показала зависимости от температуры перегрева.

При определении плотности проб, отлитых в процессе охлаждения расплавленного из мелких чушек алюминия от 1320 °С, получены пики пористости при 1200, 850 и 690 °С. Предварительно хорошо очищенный от оксидов алюминий не показал этих пиков. То же самое имело место и при отливке проб в процессе нагрева.

В заключение стоит отметить исключительные особенности алюминиевых оксидов по сравнению с оксидами других металлов. Так, в работе [47] при вводе алюминия в кремнистую латунь число ТНМВ уменьшается, что подтверждается укрупнением структуры, а газовыделение увеличивается. Латунь, не содержащая очевидно, алюминия, загрязнена включениями, смачиваемыми расплавом, поэтому не являющимися центрами газовыделения. При вводе алюминия образуются новые ТНМВ, не смачиваемые или плохо смачиваемые сплавом, которые поэтому и могут служить центрами газовыделения. Не исключена роль изменения формы и размеров включений. В другой работе [48] примесь в латуни алюминия (0,04-0,1 %) оказала решающее влияние на образование наплывов под действием выделяющегося из расплава водорода, а в работе [42] присутствие в жидком железе 0,15 % Al привело к увеличению скорости растворения газов в 12 раз.

В алюминиевых сплавах помимо оксида алюминия могут быть и другие ТНМВ. Так, в работе [49] для получения включений в расплав алюминия вводили диборид титана (лигатура Al-5 % Ti – 1 % B).

Использование графитовых тиглей приводит к растворению в расплаве алюминия углерода и образованию карбидов, что сказывается на вязкости [11]. Образование заметных количеств карбида алюминия наблюдается при реакции жидкого алюминия с углеводородами [7].

Нитрид алюминия может образоваться при взаимодействии расплавленного алюминия с молекулярным азотом при 700-870 °С [11, 15]. AlN при 940-950 °С разлагается в результате взаимодействия с кислородом воздуха. Содержание азота (по массе) в силименах составляет 0,0036-0,0042 % [15], но может достигать и 0,01 % [11]. Водород облегчает адсорбцию азота металлом.

В работе [32] в расплавленный алюминий с помощью колокольчика вводился пропитанный водяным раствором аммиака асбест. В результате реакции $2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2$ сплав загрязнялся нитридами алюминия. Структурная проба показала резкое измельчение макроструктуры. На присутствие нитридов указывал также сильный запах аммиака при смачивании образца водой. После рафинирования расплава $MnCl_2$ слиточки структурной пробы оказались крупнозернистыми. Это значит, что нитриды алюминия, подобно Al_2O_3 , измельчают макрозерно алюминия и его сплавов и извлекаются из расплава при хлорировании.

Зерно структурной пробы при введении в расплавленный алюминий асбеста, смоченного машинным маслом, оказалось сильно измельченным, что объясняется загрязнением расплава карбидами алюминия в результате взаимодействия его с углеводородами масла. На присутствие карбидов в сплаве указывал запах ацетилена при смачивании водой изломов образца. Структурная проба после обработки расплава $MnCl_2$ приобретала крупнозернистое строение, то есть при хлорировании загрязнения удалялись из металла.

Литературный обзор способов введения в расплавы алюминия и его сплавов дисперсных частиц нитридов, карбидов и оксидов приведен в работе [50]. Однако роль этих частиц рассмотрена с позиции их влияния на структуру и свойства беспористых дисперсноупрочненных сплавов. Что же касается их поведения (кроме Al_2O_3) в пересыщенных водородом расплавах и характера образующейся при этом газовой пористости, то такого рода сведения не обнаружены.

Выводы

- Количество и качество ТНМВ (преимущественно Al_2O_3) в естественных условиях

определяется технологическими операциями производства алюминия, подготовки шихтовых материалов, плавки литейных сплавов, получения отливки и являются практически неконтролируемыми. Содержание ТНМВ колеблется от тысячных до десятых долей процента, а размеры от 0,1 мкм и менее до нескольких мм, преобладающий размер 0,3-0,6 мкм. Главными факторами повышения содержания включений Al_2O_3 в расплаве являются влага в печном пространстве, интенсивность перемешивания и температура перегрева расплава. Очистка расплава от крупных включений и плен (в отличие от мелкодисперсных) не сопровождается изменением макроструктуры и газосодержания отливок.

- От размера ТНМВ зависит начальный размер образующихся газовых пузырьков. Давление газа в небольших пузырьках под действием сил поверхностного натяжения больше, чем в крупных. Поэтому по мере снижения степени пересыщения расплава водородом в процессе образования и развития газовых пузырьков поры меньших размеров уменьшаются и исчезают за счет роста пор с большим радиусом. Из этого следует важность размерной однородности включений для повышения равномерности распределения газовых пор в отливке.

- Оксиды, попадающие в расплав с поверхности шихты, всегда содержат воду. Наибольшее количество воды поглощает низкотемпературная (до 850-900 °С) модификация $\gamma-Al_2O_3$ (до 22 %), а чистая высокотемпературная (более 850-900 °С) модификация $\alpha-Al_2O_3$ – наименьшее (0,04-1,03 %). Вода может удерживаться до 900 °С, в том числе при длительной выдержке расплава.

- Из искусственных методов «загрязнения» расплава оксидом алюминия получили распространение введение стружки, плавка мелких чушек, замешивание порошка оксида в зоне ультразвукового воздействия, обработка расплава влажным асбестовым тампоном. Последний метод интересен тем, что наряду с введением в расплав мелкодисперсных включений происходит удаление более крупных, выполняющих роль зародышей газовых пузырьков.

- ТНМВ в большинстве случаев имеют неправильную форму со сложным микро-рельефом и являются результатом слипания нескольких объектов с образованием сильно разветвленной системы капилляров. Количество водорода, адсорбированного поверхностью монолитного оксида при обычном содержании последнего в расплаве алюминия, составляет 0,002-0,014 см³/100 г. Адсорбция водорода при переходе от химически чистого оксида алюминия к оксиду, загрязненному примесями, например железом, может быть повышена в 10 раз. Особенно большим количеством адсорбированных газов характеризуются ультрадисперсные порошки с развитой поверхностью. Количество адсорбированного водорода с повышением температуры и давления растет. Равновесие при адсорбции устанавливается долго.

- ТНМВ делятся на активные (не смачиваемые расплавом) и пассивные (смачиваемые) в плане их влияния на поведение водорода в расплаве и образование комплексов $Al_2O_3 \cdot xH$. В качестве активных частиц предполагается гидроокись, образующаяся в результате адсорбции водяных паров поверхностной оксидной пленкой. Поэтому ТНМВ модификации $\gamma-Al_2O_3$, образовавшиеся на открытой поверхности отливок (стружки), существенно отличаются от ТНМВ той же модификации, расположенных внутри отливок: первые значительно активнее вторых. Пассивными оказываются оксиды, введенные в расплав путем восстановления алюминием кварцевого песка и CuO , а также оксиды алюминия модификации $\alpha-Al_2O_3$, полученные перегревом расплава до температур выше 950-1100 °С и сохранившиеся при температуре разлива (около 700 °С) в результате больших скоростей охлаждения. Полагают, что смачиваемость таких включений расплавом делает невозможной адсорбцию водорода на поверхности оксида, а также уменьшает возможность выделения на частицах Al_2O_3 водорода как самостоятельной фазы в виде пузырьков.

Таким образом, если расплав не содержит оксидов или содержит пассивные по отношению к водороду оксиды в форме $\alpha-Al_2O_3$, то водород в нем будет находиться только в растворенном состоянии. Если же расплав содержит активные по отношению к водороду оксиды $\gamma-Al_2O_3$, то водород будет находиться как в растворенном

состоянии, так и в виде соединений с оксидами, которые являются своеобразными аккумуляторами водорода, особенно при содержании последнего больше растворимости.

- С точки зрения образования пористости комплексы $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_x\text{H}$ или $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH})_y\text{H}$ являются устойчивыми и распадаются только при небольших скоростях охлаждения затвердевающих отливок ($\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$).

- Помимо оксида алюминия в алюминиевых сплавах могут быть и другие ТНМВ (нитриды, карбиды, оксиды других металлов), однако их поведение в пересыщенных водородом расплавах и характер образующейся при этом газовой пористости практически не изучены.



Список литературы

1. Малиновский Р. Р. Вопросы кристаллизации и модифицирования структуры слитков алюминиевых сплавов // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1993. – № 9. – С. 29-36.
2. Эскин Г. И. Ультразвуковая обработка расплавленного алюминия. – М.: Metallurgia, 1988. – 232 с.
3. Макаров Г. С. Рафинирование алюминиевых сплавов. – М.: Metallurgia, 1983. – 119 с.
4. Вакуумирование алюминиевых сплавов / М. Б. Альтман, Е. Б. Глотов, В. А. Засыпкин, Г. С. Макаров. – М.: Metallurgia, 1977. – 240 с.
5. Металлические примеси в алюминиевых сплавах / А. В. Курдюмов, С. В. Инкин, В. С. Чулков, Г. Г. Шадрин. – М.: Metallurgia, 1988. – 143 с.
6. Алов А. А. Об источниках окисных включений и водорода в расплаве алюминия и его сплавов // Цв. металлы. – 1974. – № 3. – С. 53-56.
7. Альтман М. Б., Стромская Н. П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов. – М.: Metallurgia, 1984. – 128 с.
8. Пименов Ю. П. Определение содержания окиси алюминия в алюминии и его сплавах // Вопросы производства отливок из алюминиевых сплавов. Труды МАТИ. – 1966. – № 67. – С. 113-121.
9. Радин А. Я., Махов А. М. Исследование работы миксеров для литья слитков из алюминия и его сплавов // Вопросы производства отливок из алюминиевых сплавов // Там же. – 1966. – № 67. – С. 18-45.
10. Алюминиевые сплавы. Плавка и литье алюминиевых сплавов: Справочное руководство. – М.: Metallurgia, 1970. – 416 с.
11. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. – М.: Metallurgia, 1979. – 192 с.
12. Макаров Г. С. Закономерности взаимодействия твердых неметаллических включений в алюминиевом расплаве с рафинирующим газом // Технология легких сплавов. – 1998. – № 4. – С. 29-33.
13. Курдюмов А. В. Очистка сплавов цветных металлов от взвешенных неметаллических включений и растворенного водорода // Литейн. пр-во. – 1970. – № 5. – С. 4-6.
14. Гудченко А. П., Кузьмичев Л. В. Дефекты газы выделения в слитках полунепрерывного литья из алюминия // Газы в легких металлах. Труды МАТИ. – 1970. – № 71. – С. 67-74.
15. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В.И. Добаткин, Р. М. Габидуллин, Б. А. Колачев, Г. С. Макаров. – М.: Metallurgia, 1976. – 263 с.
16. Мархасев Б. И. О контактных процессах на границе расплавленного металл-окисел // Расплавы. – 1987. – № 1. – С. 60-63.
17. Альтман М. Б., Босов А. М., Жуков В. Д. К вопросу о взаимосвязи водорода с окислами в алюминиевых сплавах // Технология легких сплавов. – 1970. – № 3. – С. 12-15.
18. Босов А. М. Водород и твердые неметаллические включения в расплаве алюминиевых сплавов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: ВИЛС, 1971. – 21 с.
19. Шелудко А. Коллоидная химия. – М.: Мир, 1984. – 319 с.
20. Курдюмов А. В., Инкин С. В., Чулков В. С. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов. – М.: Metallurgia, 1980. – 196 с.
21. Шаров М. В., Пименов Ю. П. Изучение структуры окиси алюминия, включенной в алюминий // Газы в легких металлах. Труды МАТИ. – 1970. – № 71. – С. 32-40.
22. Макаров Г. С., Григорьева А. А., Данилкин В. А. О содержании водорода в расплавах алюминия // Цв. металлы. – 1981. – № 7. – С. 75.

23. Григорьева А. А. Влияние неметаллических примесей на растворимость водорода в жидком алюминии // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1979. – № 11-12. – С. 6-9.
24. Антипин В. П., Данилкин В. А., Григорьева А. А. О взаимодействии водорода и окислов в алюминиевых расплавах // Литейн. пр-во. – 1981. – № 5. – С. 11-13.
25. Иванов В. П., Спасский А. Г. Влияние неметаллических включений на некоторые свойства алюминия и его сплавов // Изв. вузов. Цв. металлы. – 1963. – № 2. – С. 144-151.
26. Улановский Я. Б. О диффузии водорода в гетерофазной системе алюминий-окись алюминия // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1971. – № 5. – С. 18-20.
27. Эскин Г. И. К условиям введения несмачиваемой тугоплавкой фазы в расплав алюминия с помощью ультразвука // Там же. – 1974. – № 11. – С. 21-25.
28. 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.
29. Калужский Н. А., Борисов В. Г., Борисенко Л. П., Иванченко А. В. О новом методе синтеза алюминиевых сплавов и композиционных материалов на их основе // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1990. – № 12. – С. 9-11.
30. Шевченко А. И. Центробежное литье под флюсом. – Киев: Наук. думка, 1991. – 191 с.
31. Кириевский Б. А., Черкасский В. А. Гранулированный ФСгш в литейном производстве. – Киев: Наук. думка, 1984. – 143 с.
32. Спасский А. Г., Клягина Н. С. Очистка металлов от неметаллических включений // Изв. вузов. Цв. металлы. – 1959. – № 3. – С. 118-122.
33. Пименов Ю. П. Изучение чистоты алюминия по неметаллическим включениям при обработке его в жидком состоянии // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1967. – № 2. – С. 29-36.
34. Клягина Н. С. Влияние окислов алюминия на некоторые свойства алюминиевых сплавов // Изв. вузов. Цв. металлы. – 1959. – № 1. – С. 106-112.
35. Иванов В. П., Спасский А. Г. Рафинирование алюминия от окислов и газа // Там же. – 1963. – № 1. – С. 141-143.
36. Пименов Ю. П., Деменков А. Н. Отстаивание и центрифугирование алюминиевых расплавов // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1972. – № 6. – С. 33-37.
37. 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.
38. Гохштейн М. Б., Морозов Я. И. Влияние окиси алюминия и рафинирования на макроструктуру алюминия и его сплавов // Там же. – 1975. – № 7. – С. 69-70.
39. Румшинский Л. З. Элементы теории вероятности. – М.: Наука, 1976. – 239 с.
40. Радин А. Я., Сорокин В. В. Исследование процесса рафинирования жидкого алюминия // Производство отливок из легких сплавов. Труды МАТИ. – 1961. – № 63. – С. 23-44.
41. Иванов В. П., Спасский А. Г. Влияние окислов алюминия на процессы газонасыщения и газовыделения в алюминии и его сплавах // Литейн. пр-во. – 1963. – № 1. – С. 26-28.
42. Ловцов Д. П. Влияние неметаллических включений на образование газовой пористости // Там же. – 1955. – № 12. – С. 12-15.
43. Лугин В. П., Хащеватский К. Ю. Применение кислородных зондов для оценки загрязненности металла оксидными неметаллическими включениями // Спец. металлургия: вчера, сегодня, завтра. – Киев: Політехніка, 2002. – С. 373-376.
44. Чернега Д. Ф. Газы в цветных металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
45. Никитин В. И. Наследственность в литых сплавах. – Самара: СГТУ, 1995. – 248 с.
46. Шаров М. В., Пименов Ю. П. Водород и окисные включения в алюминиевых расплавах // Свойства расплавленных металлов. – М.: Наука, 1974. – С. 106-109.
47. Ловцов Д. П. Выделение газов, растворенных в металле // Литейн. пр-во. – 1954. – № 5. – С. 24-25.
48. Герасимов С. П., Юдин В. А., Неверов П. А. Об образовании наплывов («росте» металла) на поверхности отливок из кремнистой латуни ЛЦ16К4 // Изв. вузов. Цв. металлы. – 2003. – № 3. – С. 32-36.
49. Лабораторные исследования фильтрации алюминиевых расплавов через керамические фильтры // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1982. – № 9. – С. 71.
50. Михаленков К. В., Могилатенко В. Г. Получение дисперсноупрочненных и композиционных материалов на основе алюминия // Процессы литья. – 1996. – № 2. – С. 49-63.

Поступила 10.11.2010