

The fining compounds on the basis of sulfur are offered. Their influence on the structure and characteristics of aluminium alloys is shown.

Б. М. НЕМЕНЕНОК, А. М. ГАЛУШКО, Г. В. ДОВНАР,
С. П. ЗАДРУЦКИЙ, И. И. БАЕШКО, БНТУ

УДК 669.715.018

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Важнейшая технологическая операция при производстве качественного алюминиевого литья – модифицирование. В настоящее время известно около 40 элементов-модификаторов, влияющих на структуру алюминиевых сплавов [1, 2]. В частности, следует отметить положительное действие серы на структурные составляющие, физико-механические и технологические свойства силуминов.

Общепризнанным является модифицирующее действие серы на включения первичного кремния в заэвтектических силуминах. По эффективности модифицирования данных сплавов сера уступает только добавкам фосфора [1, 2].

На XXXI и XXXIII международных конгрессах литейщиков были опубликованы доклады индийских исследователей о модифицировании эвтектических и заэвтектических силуминов малыми добавками серы [3]. Авторы докладов констатировали, что, кроме модифицирующего действия на заэвтектические силумины, сера увеличивает и жидкотекучесть сплавов системы Al–Si на 20–30%. Н.Н.Белюсов [4] оценил эффективность влияния модифицирования тройным флюсом и серой на механические свойства силуминов с содержанием кремния 12,5–25% при литье в песчаную и металлическую форму.

Установлено, что для всех исследованных концентраций кремния независимо от материала формы обработка расплава серой обеспечивает получение более высоких показателей прочности и

твердости по сравнению с модифицированием тройным флюсом.

Г.Б.Строганов [5] также подтвердил более эффективное влияние серы на механические свойства сплавов АЛ5, АЛ9 и силуминов с содержанием 9,0–22% кремния по сравнению с универсальным флюсом и показал возможность комплексной обработки алюминиевых сплавов присадкой серы совместно с универсальным флюсом и цирконием. Такая обработка позволила увеличить прочность сплава, содержащего 9% Si, на 20 МПа по сравнению с модифицированием универсальным флюсом.

Исследованиями, выполненными на кафедре «Металлургия литейных сплавов» БНТУ, установлена возможность изменения пластинчатой формы включений железосодержащих фаз в алюминиевых сплавах на равноосную под действием серы при соблюдении массового отношения Mn:Fe>0,5. Это открывает перспективы более широкого использования вторичных силуминов для отливок ответственного назначения, поскольку по своим свойствам в данном случае они не уступают первичным аналогам.

Для выяснения причин формоизменения железосодержащих фаз исследовали их кристаллическое строение на рентгеноструктурном анализаторе типа ДРОН-2,0. Анализ выполняли в Fe–K_α-излучении, монохроматором служил пиролитический графит. Результаты рентгеноструктурного анализа исследуемого силумина приведены в таблице.

Состав сплава	Соотношение фаз	Тип решетки	Параметр решетки, мм
Al+9,7%Si+1,8%Fe (исходный)	$\beta = 100\%$	Моноклиная	$a_0 = 0,612$ $b_0 = 0,612$ $c_0 = 4,15$
Al+9,7%Si+1,8%Fe+0,5Mn	$\beta = \beta_{II}$	Моноклиная Гексагональная	$a = 1,227$ $c = 2,6007$
Al+9,7%Si+1,8%Fe+0,9%Mn	$\beta = \beta_{II}$	Моноклиная Гексагональная	$a = 1,227$ $c = 2,6007$
Al+9+7%Si+1,8%Fe+2,0%Mn	$\beta < \beta_{II}$	Гексагональная	$a = 1,227$ $c = 2,6007$
Al+9,7%Si+1,8%Fe+0,9%Mn+0,3%S	$\beta \ll \beta_{II}$	Гексагональная	$a = 1,2237$ $c = 2,5806$

Как следует из таблицы, β -фаза в исходном состоянии имеет моноклинную решетку со значительно отличающимся параметром c . Следовательно, при первичной кристаллизации можно предположить преимущественный рост ее вдоль граней, оформляемых плоскостями с параметрами a и b . Данное обстоятельство является причиной роста включений β -фазы в форме тонких пластинок, которые в сечении плоскостью микрошлифа имеют вид длинных иголок.

Легирование исходного сплава марганцем вызывает появление β_{II} -железосодержащей фазы с гексагональной решеткой. Параметр решетки новой β_{II} -фазы не изменяется при увеличении марганца, а в сплаве, легированном 2% марганца, количество β_{II} -фазы значительно превосходит содержание β -фазы [6].

Кристаллическая решетка β_{II} -фазы обладает меньшей анизотропией связи между атомами по различным кристаллографическим направлениям по сравнению с β -фазой. Последнее является, по-видимому, причиной образования включений железосодержащей фазы в более компактной форме. По данным микрорентгеноспектрального анализа, атомы марганца замещают железо в β_{II} -фазе.

Модифицирование железосодержащей фазы серой при соотношении % Fe: % Mn=2:1 способствует увеличению количества фазы с гексагональной решеткой и сопровождается некоторым изменением ее параметра, а включения приближаются к правильным многогранникам. При этом добавки серы концентрируются в компактных включениях β_{II} -фазы.

Изменение кристаллической структуры железосодержащей фазы можно объяснить с позиции электронного строения металлов. У переходных металлов IV группы электроны $4s$ - и $3d$ -оболочки перекрываются и в связи участвуют, помимо $4s$ - и часть $3d$ -электронов [7]. У марганца и железа $3d$ -электроны делятся между так называемыми атомными и связующими орбитами. Электроны, которые располагаются на атомных орбиталях, связаны с отдельными атомами, в межатомных связях не участвуют и обуславливают магнитные свойства металлов. Остальные $3d$ -электроны, которые участвуют в связях, образуют вместе с $4s$ -электронами гибридные spd - и sd - связующие (валентные) орбитали. У марганца 1,22 электрона приходится на атомные, а 0,78 – на гибридные валентные орбитали. Таким образом, общее число валентных электронов у марганца равно 5,78, столько же валентных электронов и у железа. Добавляемые электроны размещаются у них на атомных $3d$ -орбиталях.

Микролегирование железосодержащей фазы серой, имеющей на внешней электронной оболочке четыре валентных электрона, приводит к увеличению электронной плотности. Это способствует более равномерному распределению элект-

тронов и потере направленности связей межатомного взаимодействия [8], что важно при первичной кристаллизации из расплава, где теплоотвод симметричен, а направленность роста кристаллов, обусловленная их кристаллическим строением, исчезает [8]. Изменение знака коэффициента электросопротивления β_{II} -фазы [9] свидетельствует о смене типа связи с ковалентной на металлическую ненаправленную, что и приводит к большей компактности кристаллических образований. Факт вхождения серы в β_{II} -фазу подтверждается результатами микрорентгеноспектрального анализа и данными работ [8–10].

Установлено положительное влияние серы и на электрические свойства алюминия и его сплавов [11]. Так, обработка алюминия марки А7 добавкой 0,05% серы снижает его удельное электрическое сопротивление на 3,6%, а для вторичного сплава АК7 – на 9,4%. Указанное изменение электросопротивления связано в первом случае с рафинированием расплава, во втором – с модифицированием железосодержащей фазы и рафинированием расплава. Значительное повышение проводимости структурных составляющих при изменении их формы подтверждается рядом исследований [8–10, 12].

Рафинирующее действие серы в расплавах объясняется образованием большого количества газообразной серы, так как температура ее кипения составляет 445 °С. Это позволяет реализовать классическую схему адсорбционного рафинирования. Расчеты показывают, что обработка 500 кг алюминиевого расплава добавкой 0,05% серы вызывает образование газообразного продукта (паров серы), объем которого в 1,5–2,0 раза превышает объем аргона, продуваемого через расплав той же массы в течение 7–10 мин. Таким образом, рафинирование серой следует признать более эффективным.

Термодинамический анализ реакций взаимодействия серы с компонентами алюминиевых сплавов и элементами-модификаторами показал, что взаимодействие серы с модификаторами эвтектики наименее вероятно. Исследования, проведенные на кафедре «Металлургия литейных сплавов» БНТУ, подтвердили, что сера не ослабляет модифицирующего действия натрия, стронция и сурьмы в силуминах [8]. Установлено, что более высокие свойства сплавов наблюдаются в случае ввода серы в составе смесей или в виде соединений, так как использование серы в виде порошка не обеспечивает устойчивого модифицирующего и рафинирующего эффекта ввиду ее интенсивного испарения при температуре ввода с образованием в расплаве концентрированных газовых пузырей [13]. Большинство известных модификаторов, содержащих серу, предназначены для обработки заэвтектических силуминов и поэтому не всегда могут быть использованы для воздействия

на железосодержащую фазу или для рафинирования расплавов. Для разработки таких составов были использованы сульфиды с температурой разложения не более 800 °С и порошковая сера совместно с наполнителями, которые задерживали ее испарение и обеспечивали выделение газообразной серы в виде пузырей небольшого размера. Это способствовало повышению эффективности рафинирования и исключало образование крупных концентрированных газовых пузырей и возможность выброса металла из ковша или тигля.

Следует также отметить, что введение серы в расплав в виде соединений значительно уменьшает количество газовых выбросов, образующихся при модифицировании. Сравнительная оценка известных и разработанных серосодержащих составов по интенсивности выделения серы из расплава при изотермической выдержке после ввода модификаторов показала, что добавка ее в виде соединений способствует значительному уменьшению концентрации газов серы в зоне обрабатываемого расплава. При этом общее количество газовых выбросов снижается в 8–10 раз [8].

Запрещение использования гексахлорэтана (C_2Cl_6) для рафинирования и высокая токсичность хлоридов алюминия, образующихся при вводе в расплав $MnCl_2$, $ZnCl_2$, NH_4Cl и других хлоридов, остро ставят проблему разработки малотоксичного рафинирующего реагента. Поэтому сера может быть использована и с этой целью, так как ее ПДК составляет 6 мг/м³ и она относится к 4-му классу опасности.

Предложенные сотрудниками кафедры и лабораторий рафинирующие составы на основе серы прошли широкую апробацию на ряде предприятий Республики Беларусь, России и Украины. Исследования показали, что предложенные составы могут использоваться для нейтрализации негативного влияния железа на свойства алюминиевых сплавов, удаления примесей натрия и лития из расплава алюминия марки А5, повышения плотности отливок и увеличения жидкотекучести расплавов. По эффективности удаления примесей щелочных металлов из расплава алюминия препараты на основе серы превзошли рафинирующие составы Probat Fluss AL 224 фирмы SCHAFER [14].

Составы рафинирующих препаратов на основе серы защищены патентом Республики Беларусь,

на их производство разработаны технические условия и получены экологические паспорта Республики Беларусь и России, что позволило использовать их более чем на 20 предприятиях СНГ [15].

Литература

1. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977.
2. Альтман М.Б. Металлургия литейных алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1972.
3. Влияние добавок серы, натрия и фосфора на свойства алюминиево-кремниевых сплавов / Ж.Найр, С.Бхатнагар, П.Гупт, Б.Наджаван // 33-й Международный конгресс литейщиков. М.: Машиностроение, 1970. С. 123–125.
4. Белоусов Н.Н. Современные направления работ по модифицированию алюминиевых сплавов // Модифицирование силуминов. Киев, 1970. С. 20–52.
5. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1985.
6. Немененок Б.М. Комплексное модифицирование промышленных силуминов // Литейное производство. 1999. № 3. С. 22–23.
7. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988.
8. Немененок Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Мн.: Технопринт, 1992.
9. Стриженков М.И. Исследование и разработка технологического процесса получения качественного алюминиевого литья при использовании вторичных материалов и отходов производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: Мн., 1985.
10. Complex grain refining of Al-si alloy with a high Fe content / H.W.Bergmann, B.M.Nemenjonok, A.S.Kalinitchenko u.a. // Aluminium. 1996. Vol. 72, N. 5. P. 354–356.
11. Галушко А.М., Немененок Б.М., Стриженков М.И. Влияние серы на свойства алюминиевых сплавов // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах. Запорожье, 1988. С. 316–317.
12. Галушко А.М., Немененок Б.М. Роль межатомных связей в изменении формы включений первичного кремния в силуминах // Литье и металлургия. 1998. №3. С. 37–41.
13. Довнар Г.В. Исследование методов управления структурообразованием сплавов алюминия с тугоплавкими компонентами и разработка на их основе новых технологических процессов получения отливок: Дис. ... канд. техн. наук. Мн., 1983.
14. Таблетированный препарат низкой токсичности для обработки алюминиевых расплавов / Б.М.Немененок, С.П.Задруцкий, С.П.Королев и др. // Металлургия. Мн., 2001. Вып. 25. С. 44–47.
15. Системный подход к качеству литья и препараты для эффективной печной и внепечной обработки сплавов на основе алюминия / С.П.Задруцкий, С.П.Королев, Б.М.Немененок и др. // Литье Украины. 2005. № 2. С. 29–38.