



*Different reactions of interaction of such modifiers as sodium, strontium, sulfur, phosphorus and rare-earth elements with components, impurity of aluminum alloys and between each other, are investigated.*

С. П. КОРОЛЕВ, А. М. ГАЛУШКО, В. М. МИХАЙЛОВСКИЙ, НПП ОДО «Эвтектика»

УДК 621.74

## РАЗРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Конкурентность машиностроительной продукции на внешнем рынке во многом определяется ее качеством. Учитывая, что в конструкциях машин и агрегатов используются детали, изготовленные из алюминия и его сплавов, технологии их изготовления уделяется особое внимание. Проблема качества алюминиевых деталей осложняется в связи с вовлечением в оборот алюминиевого лома и отходов производства. Поэтому данному вопросу необходимо уделять внимание по всему технологическому циклу от начала плавки в металлургии и, наконец, в литейном производстве при получении литых заготовок. Для улучшения свойства алюминиевых сплавов используются операции по дегазации, рафинированию и модифицированию жидкого металла. Эти операции, как правило, проводятся в промышленных условиях путем введения специальных препаратов.

В настоящей работе обобщен 15-летний опыт создания эффективных препаратов научно-производственным предприятием ОДО «Эвтектика» (г. Минск). В его номенклатуре более 40 наименований рафинирующих и модифицирующих флюсов, таблетированных препаратов, технологических покрытий, смазок, красок, модификаторов и т. д., которые потребляются ведущими заводами Российской Федерации, Украины, Республики Беларусь и стран дальнего зарубежья.

Теоретической базой в производстве необходимых материалов являлись современные представления о физико-химических процессах, протекающих при плавке алюминиевых сплавов, и собственные исследования в данной области.

Известно, что качество алюминиевых сплавов, а также изделий из них, в значительной степени зависит от чистоты металла по неметаллическим включениям. Основными неметаллическими вклю-

чениями 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.

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 [1]. Принципиальная схема офлюсовывания 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 про-

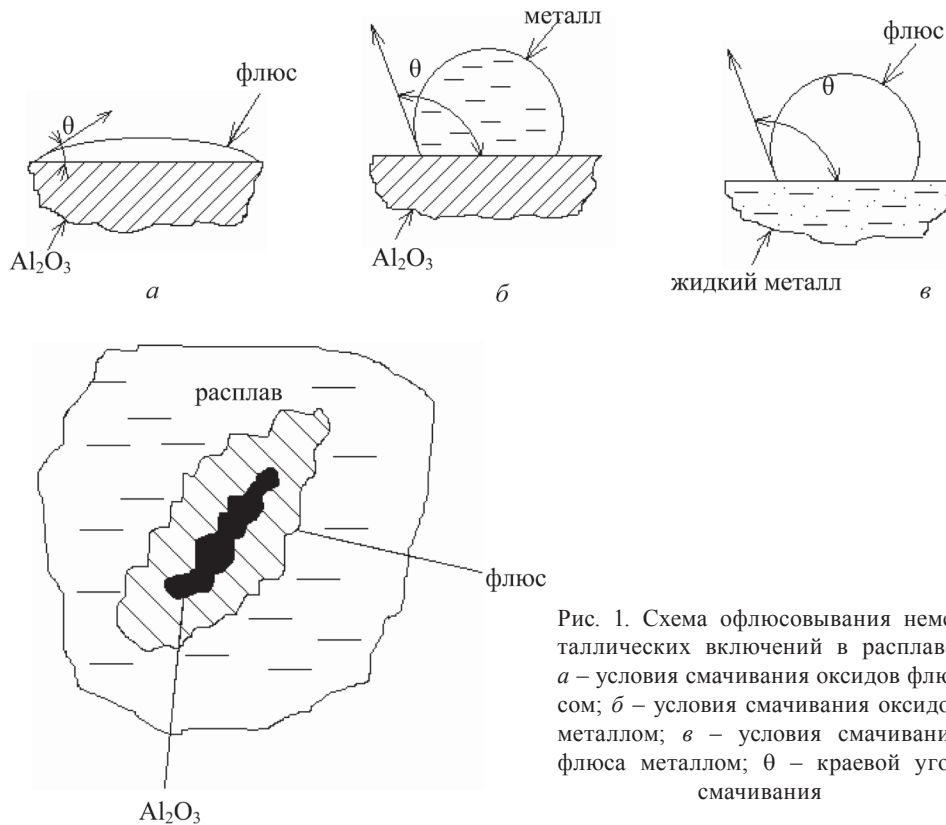


Рис. 1. Схема офлюсовывания неметаллических включений в расплаве: *а* – условия смачивания оксидов флюсом; *б* – условия смачивания оксидов металлом; *в* – условия смачивания флюса металлом;  $\theta$  – краевой угол смачивания

процесс достаточно сложен. Количество растворенного оксида алюминия составляет небольшую величину. Рафинирующее действие флюса, содержащего криолит, определяется адсорбционными способностями  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Смачивающую и растворяющую роль флюса по отношению к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышает также  $\text{CaF}_2$ , 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 легкооскачиваемыми 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  $T_{\text{пл}} = 100^\circ\text{C}$  растворяется до  $1 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$ , после затвердевания при  $T = 20^\circ\text{C}$  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  $\Pi$ , 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.

У алюминия параметр  $\Pi$  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.

Принято считать, что движущей силой при дегазации алюминиевых сплавов путем продувки газами является разность парциальных давлений между водородом в металле ( $P_H > 0$ ) и пузырьке ( $P_H = 0$ ).

Эффективность действия хлора на газосодержание в алюминиевых сплавах объясняется образованием большого количества мельчайших пузырьков  $AlCl_3$  ( $T_{кип} = 180^\circ C$ ), 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 ( $T_{кип} = 445^\circ C$ ), 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  $Al_2O_3 \cdot [H]^+$ . 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, всплывание 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 поверх-

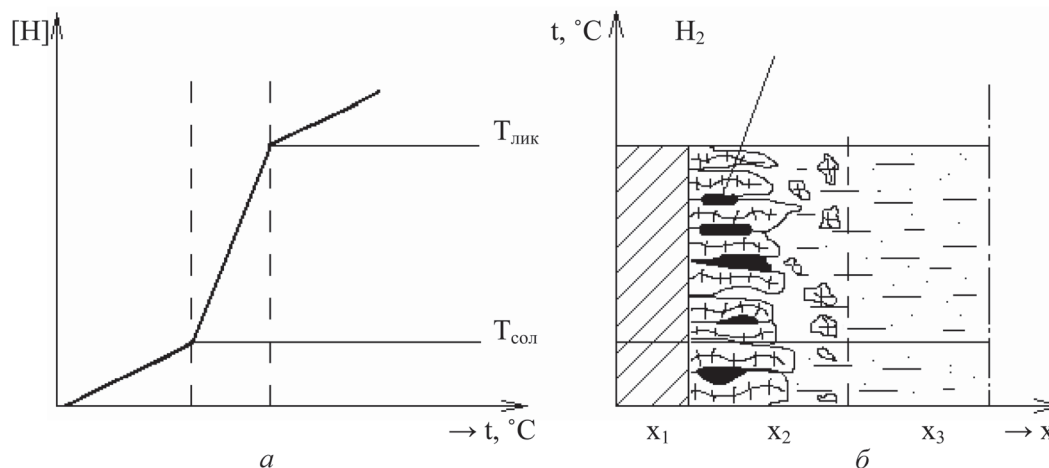


Рис. 2. Схема образования газосадочной пористости при затвердевании отливки: *a* – равновесная кривая растворимости водорода в алюминиевых сплавах; *б* – образование пористости по сечению отливки;  $T_{лик}$  – температура ликвидус;  $T_{сол}$  – температура солидус;  $x_1$  – зона твердой фазы;  $x_2$  – зона твердо-жидкой фазы;  $x_3$  – жидкая фаза

ностью, 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» 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 плавов 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 темпе-

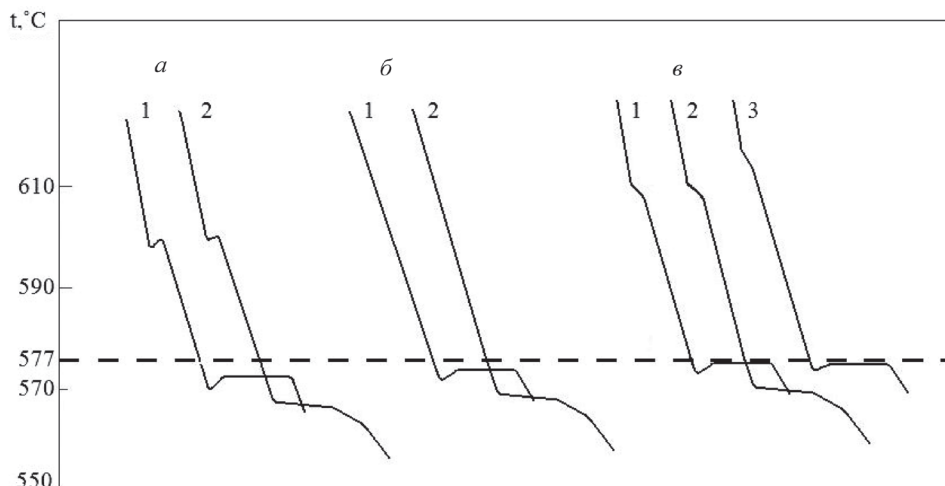


Рис. 3. Кривые охлаждения доэвтектического (а), эвтектического (б) и заэвтектического (в) силумина: 1 – немодифицированного; 2 – модифицированного 0,02% Na; 3 – модифицированного 0,1% P

ратурных 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 настоящей работе исследованы различные реакции взаимодействия таких модификаторов, как натрий, стронций, сера, фосфор и редкоземельные элементы с компонентами, примесями алюми-

ниевых сплавов и между собой. Термодинамический расчет параметров взаимодействия указанных элементов позволяет сделать вывод о совместности 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 рас-

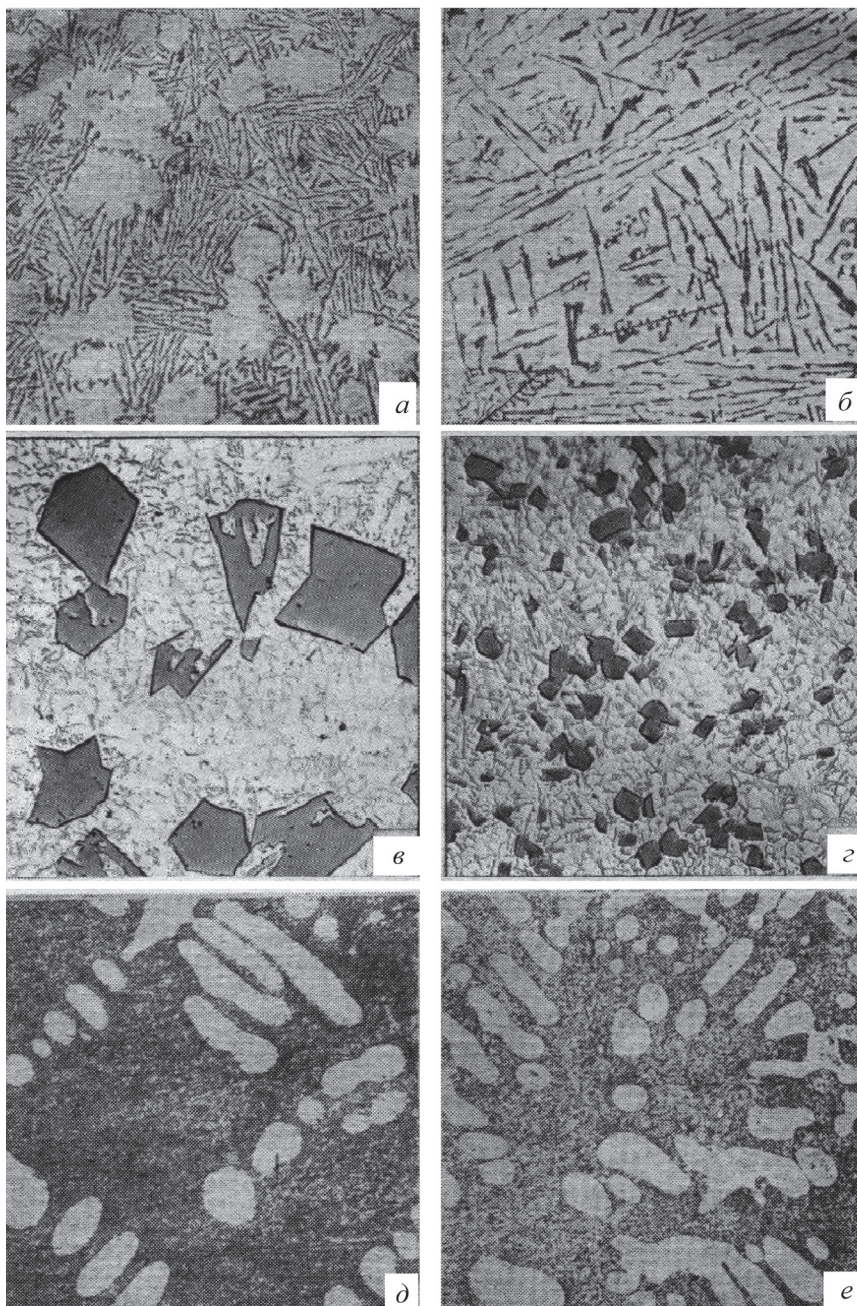


Рис. 4. Микроструктура модифицированных и немодифицированных силуминов: *а* – литой немодифицированный доэвтектический силумин; *б* – литой немодифицированный эвтектический силумин; *в* – литой немодифицированный заэвтектический силумин; *г* – литой модифицированный заэвтектический силумин; *д* – литой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

чета равновесия химических реакций, результаты которых приведены в работе [7].

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  $\alpha$ -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 темпе-

ратуры 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  $\alpha$ Al- и  $\beta$ Si-фаз. Образование подобной структуры является определяющим фактором в улучшении механических свойств конструкционных сплавов АК9ч.

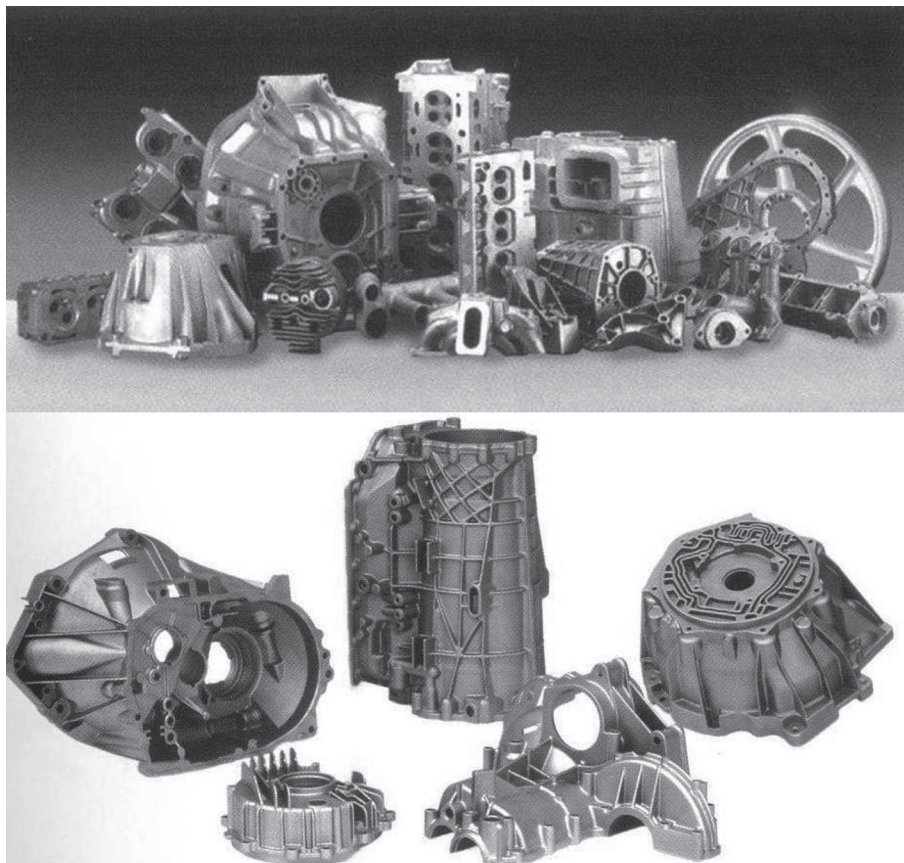


Рис. 5. Отливки из алюминиевых сплавов

Следует отметить, что в зависимости от состава сплава, скорости охлаждения и других технологических параметров в структуре эвтектических силуминов наряду с модифицированной эвтектикой выпадают кристаллы  $\alpha\text{Al}$  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  $\text{AlP}$ . 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.

На рис. 5 приведены отливки различного функционального назначения из алюминиевых сплавов,

изготовленные на оборудовании фирмы LPM (Италия), требуемая микроструктура и свойства которых обеспечиваются следующими препаратами ОДО «Эвтектика»:

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.

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.

### Литература

1. Чурсин В. М., Бидуля П. Н. Технология цветного литья. М.: Металлургия, 1967.
2. Севрюков Н. М. Металлургия цветных металлов. М.: Металлургия, 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., Пикун М. В., Чурсин В. М., Бибииков 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.: Металлургия, 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.: Металлургия, 1988.