

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 браконосных 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, легировании, 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 , см ³ /100 г	0,6	1,2	1,15	1,3	1,3	1,48
Al ₂ O ₃ , %	0,001	0,0012	0,0015	0,004	0,018	0,023
Cu, %	0	1	3	5	7	9
H ₂ , см ³ /100 г	0,6	2	1,6	2,1	1,98	1,8
Al ₂ O ₃	0,001	-	0,003	0,006	0,01	0,008
Zn, %	0	0,5	1	1,5	2	2,5
H ₂ , см ³ /100 г	0,6	1,14	0,96	1,28	1,24	1,36
Al ₂ O 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 3х3 до 6х2 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 -Al₂O₃ – высокотемпературной. Естественная оксидная пленка на поверхности твердого алюминия, как правило, в значительной мере гидратирована, то есть содержит, кроме основной составляющей γ -Al₂O₃, 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, ее 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 газовой выделенности. При вводе алюминия образуются новые ТНМВ, не смачиваемые или плохо смачиваемые сплавом, которые поэтому и могут служить центрами газовой выделенности. 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 силикатах 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 микрорельефом и являются результатом слипания нескольких объектов с образованием сильно разветвленной системы капилляров. Количество водорода, адсорбированного поверхностью монокристаллического 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