



### Список литературы

1. Охотский В. Б. // Парофазная десульфурация металла. Гидродинамика // Процессы литья. – 2013. – № 1. – С. 22-28.
2. Marin ċ ek B. // Giesserei. – 1965. – № 4. – S. 56-59.
3. Воронова Н. А. Десульфурация чугуна магнием. – М.: Metallurgiya, 1980. – 240 с.
4. Cordier J., Chanssy J. P., Zhussion G. // Rev Met. – 1984. – № 3. – S. 201-212.
5. Хаастерт Г. П., Мелан Р., Симон Р. В. // Чер. металлургия. – 1985. – № 11. – С. 12-18.
6. Дюдкин Д. А., Гринберг С. Е., Маринцов С. Н. // Металлург. – 2001. – № 4. – С. 38-40.
7. Irons G. A., Guthrie R. I. L. // Met. Trans. – 1981. – V. 12 B, № 4. – P. 455-467.
8. Вергун А. С. // Металлургия и горноруд. пром-сть. – 2000. – № 3. – С. 19-22.
9. Гателье С., Гайе Г., Нарди М // Обработка стали кальцием. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона, 1989. – С. 75-86.
10. Turkdogan E. T. // Fundamentals of Steel-making. – London: Inst. Mavter, 1996. – 331 p.
11. Ве В. Ю., Чоу С. Л., Шир Ф. С. // Инженерная металлургия. – М.: Metallurgiya, 1990. – С. 354-363.
12. Чоу С. Л., Шир Ф. С., Янг П. С. // Там же. – М.: Metallurgiya, 1990. – С. 363-372.
13. Лю Д.-Ж., Айронс Дж. А., Лю В. К. // Обработка стали кальцием. – Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 1989. – С. 59-74.
14. Охотский В. Б. Модели металлургических систем. – Днепропетровск: Системные технологии, 2006. – 287 с.

Поступила 24.10.2012

УДК 621.74:666.85

### Ф. М. Котлярский

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖИДКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

*Используя влияние содержания тонкодисперсных неметаллических включений (ТНВ) на интенсивность диффузионного удаления водорода из расплава, исследована возможность оценки содержания ТНВ в жидких алюминиевых сплавах по газовой пористости специальной технологической пробы.*

**Ключевые слова:** алюминиевые расплавы, диффузионное удаление водорода, твердые неметаллические включения, пористость технологической пробы.

*Використовуючи вплив вмісту тонкодисперсних неметалевих включень (ТНВ) на інтенсивність дифузійного видалення водню з розплаву, досліджена можливість оцінки вмісту ТНВ в рідких алюмінієвих сплавах по газовій пористості спеціальної технологічної проби.*

**Ключові слова:** алюмінієві сплави, дифузійне видалення водню, тверді неметалеві включення, пористість технологічної проби.

*The influence of content of fine nonmetallic inclusions to the intensity of diffusive dehydrogenation of smelt was used to investigate the possibility of evaluation of fine nonmetallics content in liquid aluminium alloys according to gas porosity of technological sample.*

**Keywords:** *aluminium alloys, diffusive dehydrogenation, solid nonmetallic inclusions, porosity of technological sample.*

Содержание твердых неметаллических включений (ТНМВ) в жидких алюминиевых сплавах наряду с водородом является важным показателем качества будущей отливки. Монографии [1-3] посвящены роли ТНМВ и борьбе с ними. Естественно, разработаны и методы определения содержания окисных включений. Однако наиболее распространенные химические методы [2-4] сложны в реализации и определяют содержание ТНМВ не в жидких металлах, а в твердых на маленьких образцах (~5 г) с большим разбросом получаемых данных (до 4 раз [5]) из-за неравномерного перераспределения ТНМВ в процессе затвердевания. Технологическая проба, используемая чаще, представляет собой отлитую в кокиль цилиндрическую заготовку высотой 100 и диаметром 50 мм, которую нагревают в течение 2-3 ч до 420-450 °С и осаживают на молоте до высоты 25-30 мм. Затем заготовку термообработывают и ломают, предварительно надрезав. Загрязненность сплава оценивают отношением площади плен в изломе (в мм<sup>2</sup>) к площади излома (в см<sup>2</sup>).

Значительная продолжительность анализов, выполняемых указанными методами, не позволяет вносить коррективы по ходу приготовления расплава. В этом плане заслуживает внимания методика, построенная на измерении расхода расплава, пропускаемого через пористый фильтр с мелкой пористостью [6, 7]. Включения осаждаются на поверхности фильтра и снижают скорость прохождения расплава. Однако, как показано в работе [8], при размере пор керамического фильтра 0,2 мм из фильтруемого расплава удалялись твердые неметаллические включения размером более 8-10 мкм, доля которых в общей массе ТНМВ составляла 15-30 % [3, с. 66]. В то же время известно [3, с. 79-80], что на свойства Al-сплавов большое влияние оказывают и тонкодисперстные ТНМВ, которые повышают вязкость расплава, снижают жидкотекучесть, способствуют развитию усадочной рыхлоты. Обладая развитой поверхностью, они способствуют пузырьковому выделению растворенного водорода; образуя комплексы с водородом, повышают остаточное содержание его в алюминиевых расплавах; усугубляя возникновение газовой пористости и раковин, обуславливают образование газовых пузырей при отжиге листов и лент в атмосфере, содержащей пары воды, и приводят к повышенному износу режущего инструмента. Данные включения, являясь готовыми центрами кристаллизации, измельчают макрозерно отливок, повышая прочность и понижая пластичность. Именно мелкодисперсные окислы резко снижают длительную прочность литых алюминиевых сплавов [4, с. 45].

Известно также [9], что присутствие в расплаве взвеси окиси алюминия замедляет процесс диффузионного удаления водорода из пересыщенного раствора, причем, в большей степени, если содержание взвеси выше (рис. 1). То есть, если наводородить расплав до насыщения, например, путем погружения в него влажного асбестового тампона, а затем, спустя заданное время, определить содержание водорода, то, зная соответствие между концентрациями водорода и окиси алюминия при данных температуре расплава и времени выстаивания, можно определить или хотя бы оценить содержание окиси алюминия. Конечно, учитывая сложность определения содержания водорода в расплаве с достаточной оперативностью и точностью, из одной проблемы создаются две. Но есть технологические пробы ФТИМС НАНУ (исключающие, в отличие от других проб, неконтролируемые потери водорода при затвердевании), которые простым и надежным способом оценивают содержание водорода либо по величине и распределению пористости по высоте пробы, либо по расходу питающей фазы в процессе затвердевания пробы [10].

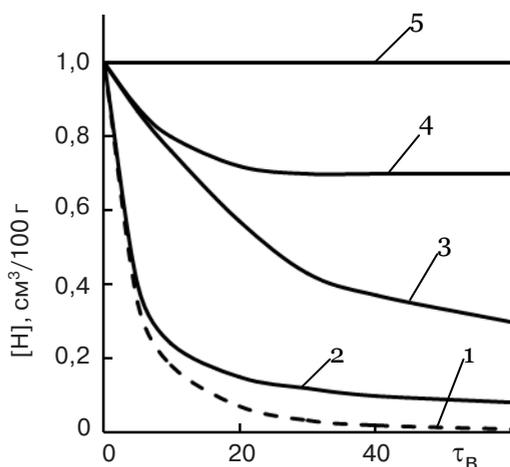


Рис. 1. Скорость выделения растворенного водорода из жидкого алюминия при  $720^\circ\text{C}$  в зависимости от содержания в расплаве взвешенной окиси алюминия [9] ( $\tau_{в}$  – время выстаивания расплава); содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %: 1 – 0 (теоретическая кривая), 2 – 0,002, 3 – 0,0065, 4 – 0,0102, 5 – 0,0122

Для проверки изложенной идеи использовали многократно проверенную [11-13] пробу, представленную на рис. 2. Приготовили 25 кг базового сплава (состав, %мас.: Si – 8,51; Cu – 0,89; Fe – 1,41; Mg – 0,097), в который с целью повышения исходного содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ввели 5 % стружки. Первую половину базового сплава расплавили в графито-шамотном тигле печи сопротивления, перегрели до температуры  $740 \pm 10^\circ\text{C}$ , на протяжении 2 мин наводородили путем погружения влажного асбестового тампона, а затем после выдержки 7; 20; 33 и 48 мин отбирали пробы. Со второй половиной базового сплава сделали то же самое, только после перегрева до  $740 \pm 10^\circ\text{C}$  дважды обработали рафинирующим флюсом Al224 немецкой фирмы «SCHÄFER GmbH» (по 0,3 % с последующей выдержкой по 18 мин). Полученные результаты приведены на рис. 3\* (соответственно кривые 1 и 2). Здесь не

отражен начальный уровень пористости, соответствующий содержанию водорода в расплаве сразу после наводороживания, но можно довериться установленному другими исследователями факту, что повышение содержания взвешенной окиси алюминия из-за снижения коэффициента диффузии замедляет и процесс насыщения расплава водородом [9], поэтому при равных условиях наводороживания в рафинированном флюсом расплаве начальный уровень содержания водорода, а следовательно, и пористости пробы, не мог быть меньше, чем в необработанном. Более того, в работе [14] имела место ситуация, когда через 4 мин выдержки после наводороживания пористость верхней части пробы из рафинированного флюсом расплава АК12 была выше, чем без рафинирования.

Как видно из рис. 3, а, уже после 7 мин выдержки пористость пробы из расплава с меньшим содержанием ТНМВ (кривая 2) на всех участках оказалась значительно ниже, чем у пробы из нерафинированного расплава (кривая 1). По мере увеличения выдержки разница между кривыми 1 и 2 сокращалась, особенно для верхней части пробы, и через 33 мин (рис. 3, в) они практически уравнились, заняв положение, соответствующее равновесному содержанию водорода в данных условиях.

С позиции рассматриваемого метода оценки содержания ТНМВ в исследуемом сплаве и представленных на рис. 3, а, б данных заслуживает внимания наиболее контрастная разница между кривыми 1 и 2, то есть один из главных параметров метода, а именно выдержка, которую нужно выбирать в пределах от 7 до 20 мин. Что касается участков определения пористости, то необязательно это делать по всей высоте пробы, достаточно верхнего и среднего. Причем, опыт использования этих проб [13] показывает, что для сплавов, близких по составу к эвтектике (АК9, АК12), более показательным является верхний участок (интенсивно развивается процесс всплывания газовых пузырьков). Для более удаленных от эвтектики сплавов (АК7, АК5М2), у которых из-за быстрого образования связанного кристаллического каркаса всплывание выражено слабо, более показательным является средний участок с

\* Компьютерную обработку экспериментальных данных выполнил Л. К. Шеневидько

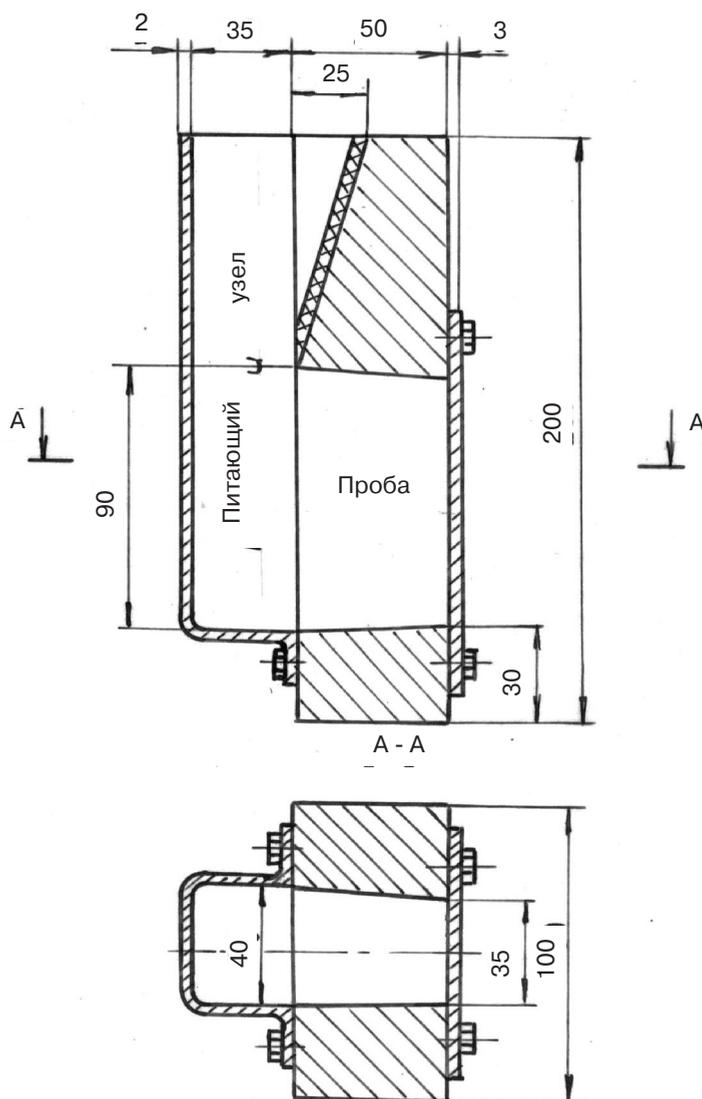


Рис. 2. Металлическая форма технологической пробы

более развитой междендритной пористостью. Но поскольку бывают и промежуточные ситуации, лучше начинать из верхнего и среднего участков, а когда проявятся особенности используемого рабочего сплава, можно будет сократить.

В данной работе для опробования разрабатываемого метода в качестве рабочего сплава использовали остатки после экспериментов 1 и 2 (в примерно равных долях), включая загрязненные маслом обрезки литниково-питающих систем и проб. Полученные результаты приведены на рис. 3, кривая 3. Как видно, этот сплав оказался наиболее загрязненным.

В принципе, степень загрязненности можно условно выражать в баллах, если принять пористость, образующуюся после тщательной обработки расплава флюсом, за нулевой балл, а каждый последующий балл оценить, например, в 0,5 % увеличения пористости, тогда при ориентировке на менее динамичную пористость среднего участка после 7 мин выдержки (рис. 3, а) содержание ТНМВ рабочего сплава (кривая 3) будет соответствовать 1,6 баллам. При таком подходе важно не менять ни

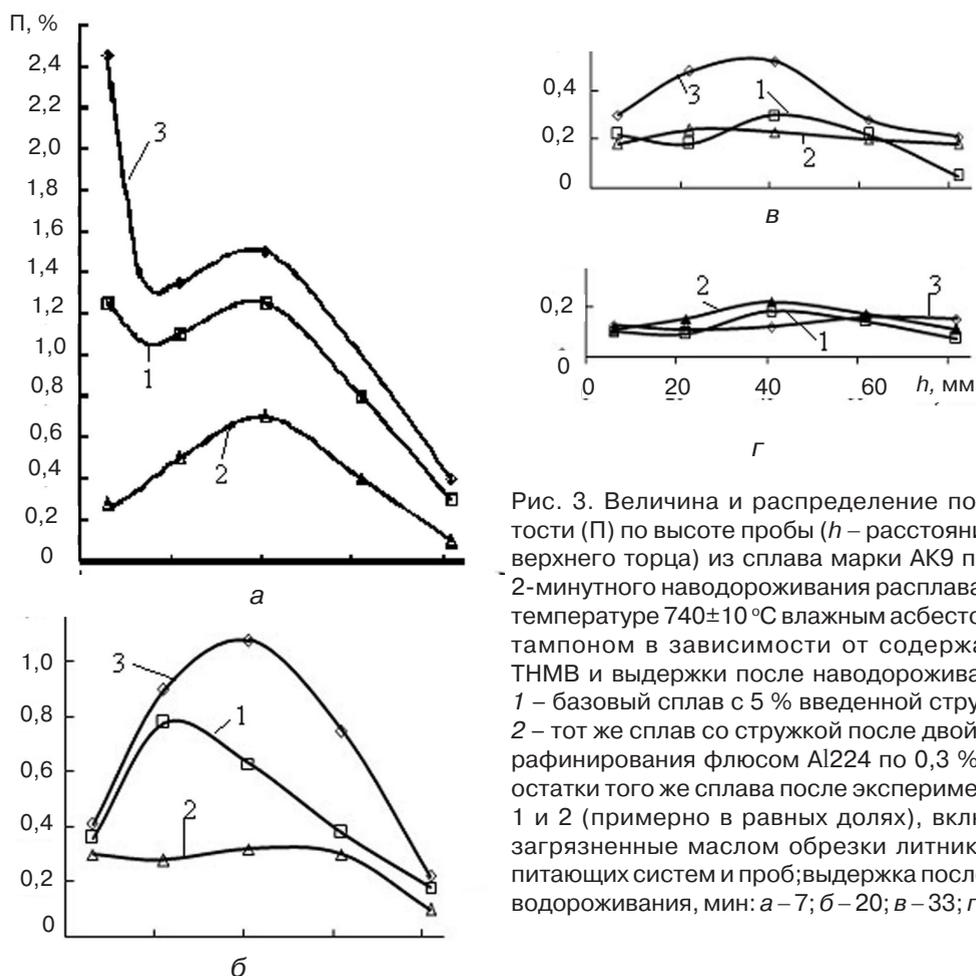


Рис. 3. Величина и распределение пористости (П) по высоте пробы ( $h$  – расстояние от верхнего торца) из сплава марки АК9 после 2-минутного наводороживания расплава при температуре  $740 \pm 10$  °С влажным асбестовым тампоном в зависимости от содержания ТНМВ и выдержки после наводороживания: 1 – базовый сплав с 5 % введенной стружки; 2 – тот же сплав со стружкой после двойного рафинирования флюсом Al224 по 0,3 %; 3 – остатки того же сплава после экспериментов 1 и 2 (примерно в равных долях), включая загрязненные маслом обрезки литниково-питающих систем и проб; выдержка после наводороживания, мин: а – 7; б – 20; в – 33; г – 48

время держки, ни участок определения пористости, ни температуру расплава, ни режимы наводороживания.

Аналогичные эксперименты с целью дополнительной проверки метода были проведены на другом базовом сплаве АК9, набранном из остатков более ранних экспериментов (состав сплава следующий, %мас.: Si – 8,7; Cu – 0,9; Fe – 1,4; Mg – 0,16; остальное – Al). Разница была только в том, что стружку не вводили и флюсом Al224 обрабатывали один раз (0,3 %). Полученные результаты представлены на рис. 4. Как видно, качественно картина аналогична рис. 3. Сравнить количественно невозможно из-за неконтролируемой степени загрязненности шихты. Представляет интерес изменение характера распределения пористости в экспериментах 3 и 5 по сравнению с экспериментом 1. При неизменном составе сплава значительное увеличение пористости в средней части пробы и уменьшение в верхней свидетельствует о качественных изменениях ТНМВ – уменьшилась крупная фракция (именно она создает всплывающую пористость) и увеличилась мелкая. Такая информация дополняет преимущества рассматриваемого метода.

В каждом эксперименте этой серии перед наводороживанием отбирали пробу для оценки исходного газосодержания (рис. 5), однако, сходство этого рисунка с рис. 4 можно усмотреть, разве что, в очередности роста пористости от 2 до 5-го экспериментов. Возможно, другая взаимосвязь проявится в последующих исследованиях.

Для ускорения процесса оценки содержания ТНМВ достаточно использованную в данной работе пробу (рис. 2) заменить на другую пробу ФТИМС НАНУ, работающую

по принципу определения динамики изменения расхода питающей фазы в процессе затвердевания [10].

Ориентировочные схемы проведения анализов в зависимости от принципа оценки содержания ТНМВ:

– По пористости пробы. Из рабочего плавильного агрегата подогретым ковшиком отбирается доза расплава массой 1,5-2,0 кг и переливается в специальный тигель с заданной температурой; с помощью влажного асбестового тампона осуществляется 2-минутное наводороживание; производится выдержка в интервале 7-20 мин (при последующих анализах выдержка не изменяется); заливается проба; после охлаждения из пробы вырезаются пластинки толщиной 10-12 мм из верхнего, среднего и нижнего по высоте участков (в процессе накопления данных помимо нижнего участка можно выделить один более контрастный и стабильный); гидростатическим взвешиванием определяются плотность и пористость пластин относительно нижней; по полученной величине пористости и ранее установленной условной градации определяется балл содержания ТНМВ (нулевой балл соответствует пористости, полученной на тщательно отрафинированном флюсом расплаве). Минимальное время анализа составляет 1 ч.

– По динамике изменения расхода питающей фазы при затвердевании. После выдержки тигель с расплавом устанавливается на весовое устройство; в расплав опускается тонкостенный носик формы пробы; путем вакуумного всасывания форма заполняется расплавом; по динамике изменения расхода питающей фазы и ранее установленной условной градации определяется балл содержания ТНМВ. Минимальное время анализа составляет 15 мин.

**Выводы**

• Доказана возможность использования влияния взвеси окиси алюминия на процесс диффузионного удаления

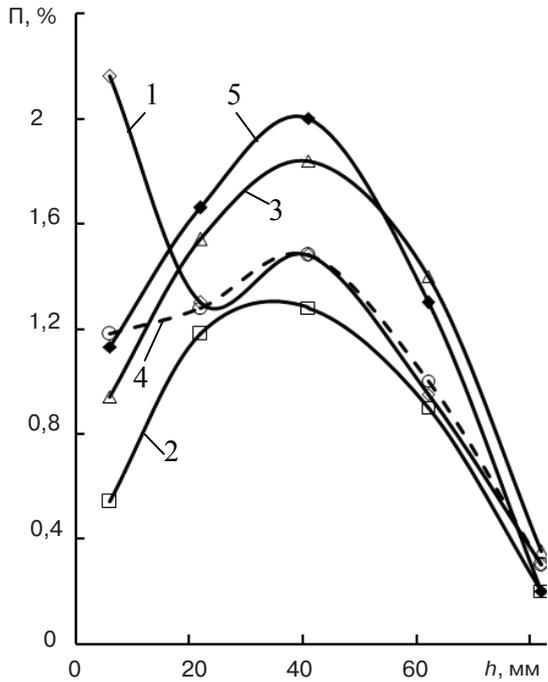


Рис. 4. Величина и распределение пористости (П) по высоте пробы (h – расстояние от верхнего торца) из сплава марки АК9 после 2-минутного наводороживания расплава при температуре 740±10 °С влажным асбестовым тампоном и выдержке 7 мин в зависимости от содержания ТНМВ: 1 – исходный базовый сплав; 2 – тот же сплав после рафинирования флюсом Al224; 3 – остатки и возврат обрезков от экспериментов 1 и 2 (примерно в равных долях); 4 – 3+1 (примерно в равных долях); 5 – 3+2 (примерно в равных долях)

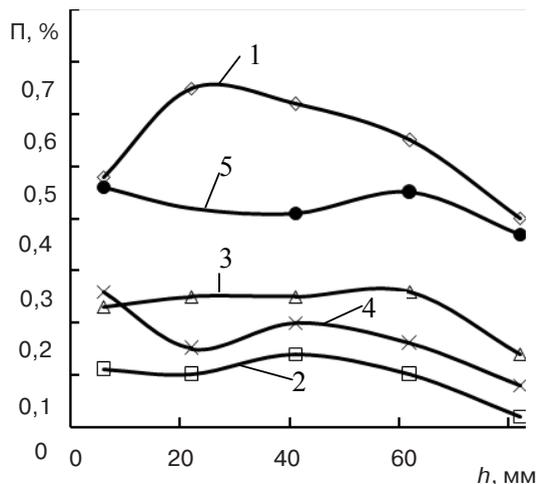


Рис. 5. Величина и распределение пористости (П) по высоте пробы (h – расстояние от верхнего торца) из сплава марки АК9 до наводороживания расплава во второй серии экспериментов (нумерация кривых соответствует рис. 4)

водорода из пересыщенного раствора для оценки содержания преимущественно тонкодисперсных неметаллических включений в жидких алюминиевых сплавах.

- Простым и надежным способом реализации этой возможности является использование технологических проб ФТИМС НАНУ для оценки газосодержания, исключая (в отличие от других проб) неконтролируемые потери водорода при затвердевании.

- Описаны ориентировочные схемы (краткие инструкции) проведения анализов в зависимости от принципа оценки содержания ТНМВ.



### Список литературы

1. *Альтман М. Б.* Неметаллические включения в алюминиевых сплавах. – М.: Металлургия, 1965. – 126 с.
2. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В. И. Добаткин, Р. М. Габидуллин, Б. А. Колачев и др. – М.: Металлургия, 1976. – 264 с.
3. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А. В. Курдюмов, С. В. Инкин, В. С. Чулков и др. – М.: Металлургия, 1980. – 196 с.
4. Вакуумирование алюминиевых сплавов / М. Б. Альтман, Е. Б. Глотов, В. А. Засыпкин и др. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с.
5. *Лебедев К. П., Максимов В. Д., Райнес Л. С.* Накопление окислов в алюминии при плавке и разливе // Литейн. пр-во. – 1966. – № 2. – С. 42-43.
6. Beurteilung der Schmelzegalitt mit der Druckfiltrationsmethode / P.G. Enright, J.R. Hughes, J. Pickering // Giesser.-Prax. – 2004. – № 12. – С. 455-458.
7. *Кокоулин С. И.* Гранулированные и порошкообразные флюсы для алюминиевых сплавов. Эффективность очистки, экономические и экологические аспекты // Литье Украины. – 2011. – № 6. – С. 8-14.
8. *Бондарев Б. И., Швецов И. В., Суслова Л. Г.* Опыт промышленного освоения тонкой фильтрации алюминиевых сплавов // Цв. металлы. – 1977. – № 6. – С. 54-56.
9. *Шаров М. В., Пименов Ю. П.* Водород и окисные включения в алюминиевых расплавах // Свойства расплавленных металлов. – М.: Наука, 1974. – С. 106-109.
10. *Котлярский Ф. М., Белик В. И.* Предпосылки совершенствования технологической пробы для оценки газонасыщенности жидких алюминиевых сплавов // Процессы литья. – 2009. – № 1. – С. 17-27.
11. *Котлярский Ф. М., Белик В. И., Борисов Г. П.* Влияние стронция на свойства наводороженного силумина АК9 // Там же. – 2009. – № 5. – С. 28-33.
12. Литье вторичного сплава АК9 в двухфазном состоянии с предварительным наводроживанием и модифицированием стронцием / Ф. М. Котлярский, Г. П. Борисов, В. М. Дука и др. // Там же. – 2010. – № 1. – С. 38-47.
13. *Котлярский Ф. М.* Результаты испытания новой технологической пробы для оценки газонасыщенности жидких алюминиевых сплавов // Там же. – 2012. – № 2. – С. 17-23.
14. Влияние флюса на эффективность водородной обработки сплава АК12 / Ф. М. Котлярский, В. И. Белик, Г. П. Борисов и др. // Там же. – 2004. – № 3. – С. 49-54.

Поступила 04.12.2012