

УДК 669.715

Ф. М. Котлярский, д-р техн. наук, ст. науч. сотр.

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ВОДОРОД КАК СОСТАВНАЯ ЧАСТЬ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

На основании анализа экспериментально установленных явлений, связанных с поведением водорода в расплавах и отливках, предложена модель распределения водорода в жидких алюминиевых сплавах, построенная на наличии двух форм водорода: легкоподвижного в разупорядоченной зоне и менее подвижного в твердо-газокластерных комплексах.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, структура жидкого состояния, модель распределения водорода, разупорядоченная зона, твердо-газокластерные комплексы*

Обычно описание жидкого состояния металлов и сплавов начинают с гомогенного зарождения центров кристаллизации [1]. Затем, ссылаясь на исследования В. И. Данилова, приходят к выводу, что спонтанное зарождение кристаллов возможно только в условиях полного освобождения металлов от взвешенных частичек, поэтому в реальных условиях литья это невозможно, так как технические металлы и сплавы всегда содержат активные нерастворимые примеси [2–4]. Дальше обозреватели [5, 6] отмечают результаты рентгенографических исследований, структурные теории, модели, диаграммы, свойства жидких металлов (электросопротивление, теплоемкость, теплопроводность, вязкость, плотность, поверхностное натяжение), наследственность, влияние термовременной обработки, давления.

А вот место водорода в жидком состоянии алюминиевых сплавов, кроме температурной зависимости растворимости и коэффициента диффузии [5], изучено недостаточно. В то же время есть ряд выявленных во ФТИМС НАН Украины явлений, связанных с водородом и выражающихся важными качественными проявлениями при формировании отливок [7], анализ которых может помочь разобраться в затронутом вопросе.

1. *Ступенчатый характер газовыделения в вакууме из предварительно наводороженного расплава (рис. 1, кривые 2, 3).* Наиболее простое объяснение [7, с. 188] состоит в том, что после создания вакуума из-за резкого уменьшения равновесной растворимости водорода в расплаве на базе имеющихся неметаллических включений, выполняющих роль зародышей газовой фазы, интенсивно развивается процесс образования и всплывания пузырьков. Поскольку вместе с пузырьками всплывают и сами включения, этот процесс вскоре резко замедляется. Дальнейшее образование пузырьков продолжается за счет диффузии растворенного газа к неподвижным зародышам, роль которых выполняют стенки тигелька и поверхностная оксидная пленка.

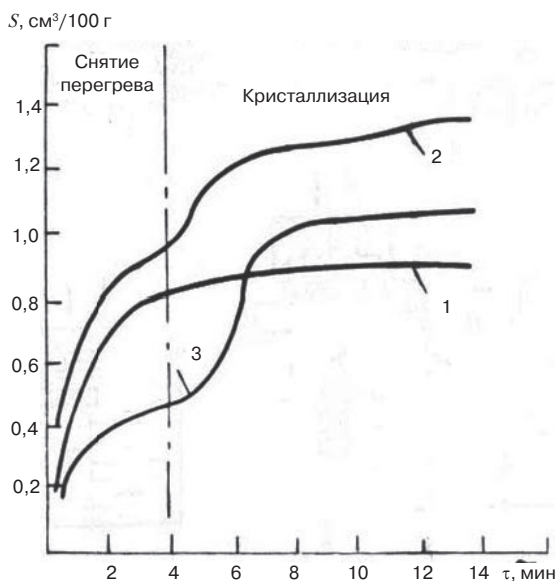


Рис. 1. Кинетика начального газовой выделения при остаточном давлении 1,3–2,0 кПа из расплава Al+6%Si в процессе снятия перегрева и кристаллизации: начальная температура расплава $760 \pm 15^\circ\text{C}$; 1 – до обработки; 2, 3 – после наводороживания и выдержки 60 и 120 мин

Однако и этот процесс со временем затухает, так как каждая последующая порция газа должна отбираться от все более удаленных слоев металла.

Второй этап повышенного газовой выделения связан с возникновением фронта кристаллизации и перераспределением газа между твердой и жидкой фазами. Поскольку в равновесных условиях содержание водорода в твердом алюминии почти в 20 раз меньше, чем в жидкости, в слое расплава перед фронтом кристаллизации резко возрастает степень газовой пересыщения. В этих условиях центрами порообразования становятся ранее незадействованные твердые неметаллические включения.

Однако до наводороживания, то есть в исходном расплаве, второй этап газовой выделения не фиксируется (рис. 1, кривая 1), хотя содержание водорода, определяемое конечными точками на 14 минуте, в исходном сплаве и в наводороженном после выдержки 120

мин (рис. 1, кривая 3) практически одинаковое. В работе [7, с. 191] для объяснения этого эффекта представлена модель, аналогичная квазиполикристаллическому строению жидкости, с разделением расплава на две составляющих: комплексы в виде окруженных кластерами или пограничными слоями рыхлых неметаллических включений, внутренние пустоты которых заполнены молекулярным газом, и разупорядоченная зона растворенного водорода, занимающая промежуточные пространства между комплексами. В комплексах водород малоподвижный из-за низкой термической диссоциации и малых поверхностей контакта с расплавом молекулярного водорода и низкого коэффициента диффузии атомарного водорода в пограничных слоях или кластерах. В разупорядоченной зоне таких ограничений нет, а диффузионный массоперенос ускоряется конвективным перемешиванием, что способствует легкоподвижности водорода.

Согласно этой модели, в период жидкоподвижного состояния металла под действием вакуума в первую очередь происходит выделение водорода разупорядоченной зоны с образованием пузырьков на наиболее крупных и наименее смачиваемых включениях (первый этап). Связанный водород оставшихся твердо-газокластерных комплексов выделяется медленнее преимущественно в процессе кристаллизации у поверхности раздела твердой и жидкой фаз с высокой степенью водородного пересыщения. В исходном расплаве связанного комплексами водорода мало, поскольку он пребывает под низким равновесным давлением, поэтому при кристаллизации существенных изменений в газовой выделении не происходит. В процессе барботажной обработки расплава водяным паром количество водорода в комплексах резко увеличивается и как бы «запечатывается» капиллярным давлением. Этот водород и выделяется у фронта кристаллизации в междендритных пространствах (второй этап).

Таким образом, объяснение построено на предположении, что в расплаве имеются две формы водорода: легкоподвижный, растворенный в разупорядоченной зоне, и менее подвижный, аккумулированный комплексами.

2. Влияние выдержки после наводороживания и скорости охлаждения наводороженного расплава перед заливкой на перераспределение рассредоточенной

Получение и обработка расплавов

междендритной газовой пористости в центральной части отливки и скапливающейся в верхней части (рис. 2). Здесь следует отметить, что скапливающаяся в верхней части отливки пористость (всплывающие пузырьки) и стационарная междендритная в непропитываемых узлах в практическом плане имеют принципиально разную оценку. Если первая делает верхнюю часть отливки некондиционной, а отливку бракованной, то рассредоточенные в междендритных пространствах обособленные микропоры чаще считаются допустимыми и могут положительно использоваться для частичной или полной компенсации усадки на участках недостаточного питания.

Из сплава АК9 отливали клин горизонтально на ребро с прибылью на толстостенной стороне. Как видно, увеличение выдержки наводороженного расплава от 4 (рис. 2, а) до 30 мин (рис. 2, б) привело к резкому сокращению пористости, скапливающейся в верхней части (кривые 1) и даже к некоторому росту стационарной междендритной (кривые 2). Такой же результат получается без увеличения выдержки, если перед заливкой расплав быстро охладить (рис. 2, в). Этот факт также говорит о том, что в процессах образования зафиксированных разновидностей пор участвуют различные формы водорода по выше описанной модели. Согласно объяснению [7, с. 114] при водородной обработке расплава в первую очередь наводороживается разупорядоченная зона, а уже из нее водород диффундирует в твердо-газокластерные комплексы. После обработки идут два процесса: начинается удаление водорода из разупорядоченной зоны в окружающее пространство и продолжается его переход в комплексы, в результате которых содержание водорода в разупорядоченной зоне уменьшается, а в комплексах увеличивается. После того, как эти содержания примерно уравниваются, начинается их общее снижение.

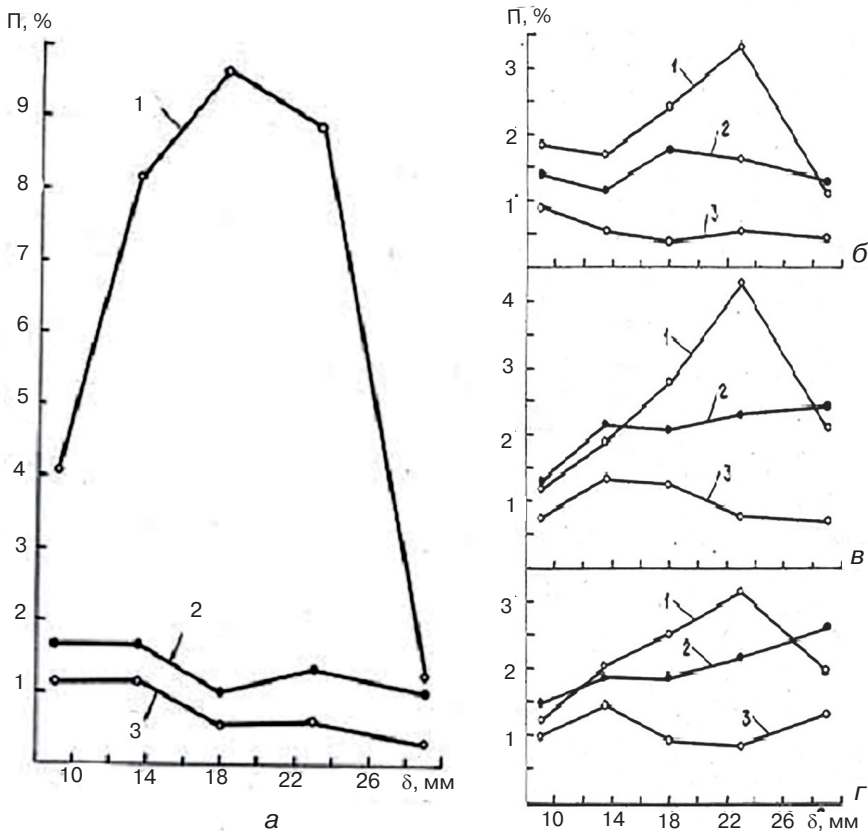


Рис. 2. Распределение пористости в верхних (1), средних (2) и нижних (3) полосах отливки из наводороженного (3 мин влажным асбестом при температуре 775 °С) сплава Al+9,4%Si в зависимости от толщины стенки и режимов дополнительной обработки расплава: а – выдержка 4 мин; б – выдержка 30 мин; в – выдержка 4 мин, охлаждение до 635±5 °С за 25 с; г – то же при выдержке 30 мин

Перераспределение во время резкого снижения температуры расплава перед заливкой происходит по той же схеме, что и во время выдержки, только более интенсивно из-за повышения степени водородного пересыщения расплава.

Таким образом, скопление газовой пористости в верхней части отливки является, преимущественно, следствием выделения легкоподвижного водорода из разупорядоченной зоны во время снятия перегрева и на начальном этапе затвердевания отливки, а рассредоточенную междендритную пористость формирует в основном менее подвижный водород твердо-газокластерных комплексов.

3. В непропитываемых узлах отливок после предварительного воздействия на расплав давления газовая пористость переходит в концентрированную раковину при неизменном содержании водорода. В работе [8] установлено, что причиной этого эффекта является задержка процесса образования газовых пузырьков после прекращения питания (рис. 3). Расплав отбирали при температуре 740 °С и после быстрого (~3 с) понижения давления от атмосферного до 1,3–2 КПа (имитация усачного разрезания) фиксировали кинетику газовой выделения. Судя по экспериментальным точкам и соответствующим математическим зависимостям, газовой выделение из расплава начинается не сразу после понижения давления, а спустя 10–15 с.

Объяснение: при стационарном давлении степень заполнения внутренних пустот твердо-газокластерных комплексов расплава будет определяться равенством двух противоположно направленных давлений – вдавливающего (сумма внешнего и металлостатического) и выталкивающего (сумма капиллярного и газового, то есть водородного). Чем больше внешнее давление, тем на большую глубину пустота (с имеющимся в ней газом) заполнится расплавом. При этом давление оставшегося

в пустоте газа в конечном счете не изменится и будет равно давлению того же газа в растворе (временный избыток газа от сдавливания перейдет в расплав). Если теперь внешнее давление понизится до уровня, при котором растворенный в расплаве газ, например, водород, переходит в пересыщенное состояние, тогда объем пустот несколько увеличится за счет изменения соотношения вдавливающего и выталкивающего давлений, с образованием вакуума по отношению к растворенному водороду, а пересыщенный водород начнет выделяться на неметаллических включениях в виде молекул. Однако, прежде чем образоваться газовым пузырькам, эти молекулы должны заполнить весь объем пустот комплексов, выталкивая из них расплав, а затем преодолеть капиллярное давление расплава, окружающего неметаллическое включение. На это уйдет определенное время, которое определит задержку образования газовой поры или всплывающего пузырька, и за которое может произойти разрыв расплава с зарождением концентрированной раковины.

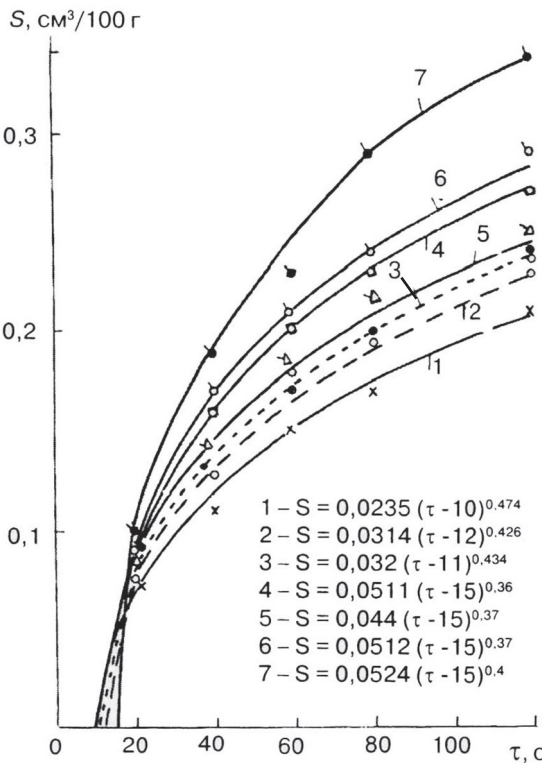


Рис. 3. Кинетика газовой выделения из алюминия при давлении 1,3–2 КПа. Условия отбора проб расплава при температуре 740 °С: 1–3 – без перемешивания и после очистки поверхности от пленки; 4 – с пленками; 5, 6 – после перемешивания; 7 – с пленками и осыпавшимся графитом

4. *Использование упругих свойств расплава [9].* Увеличение объема газа, занимающего несплошности твердых неметаллических включений, под действием отрицательного давления, растущего в результате усадки непропитываемого участка затвердевающей отливки, сопоставимо с процессом упругой деформации. В этом процессе участвуют все твердо-газокластерные комплексы, пока на одном из них (наиболее крупном и наименее смачиваемом) не произойдет разрыв жидкости из-за превосходства суммы отрицательного и газового давлений над капиллярным. В этот момент величина отрицательного давления резко падает, и все остальные комплексы сокращаются в объеме за счет роста разорвавшегося. В итоге образуется концентрированная раковина. Если бы отливка затвердела до образования разрыва, недостаток питания выразился бы рассредоточенными порами из упруго растянутых пузырьков. Диффузия в пузырьки водорода из разупорядоченной зоны снижает скорость роста отрицательного давления, благодаря чему оттягивается момент разрыва жидкости и повышается вероятность затвердевания отливки до разрыва. Результаты экспериментальной проверки согласуются с изложенным механизмом [7].

Разноплановость приведенных материалов исследований и их объяснения подтверждают адекватность модели, построенной на наличии в расплаве двух форм водорода: легкоподвижного в разупорядоченной зоне и менее подвижного в твердо-газокластерных комплексах, а также возможность использования этой модели в различных направлениях дальнейших исследований по влиянию водорода на свойства алюминиевых сплавов и отливок.

В частности, уже сейчас можно в какой-то мере разрешить спор о перераспределении водорода между расплавом и твердыми неметаллическими включениями (ТНМВ) [16. с. 23, 24].

О связи ТНМВ с водородом свидетельствуют результаты исследований, согласно которым с удалением из металла включений, превышающих размер 0,7 мкм, теряется 15 % H_2 , при осаждении частиц размером 0,3–0,7 мкм удаляется 30 % газа. Оставшиеся 55 % H_2 приходится на оксидные включения размером менее 0,3 мкм [10]. По данным работ [11, 12] 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 [13–15], 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 [13, 14] отмечается также, что влияние дисперсных оксидов на количество поглощенного расплавом водорода может стать существенным только при содержании водорода больше растворимости.

На рис. 1 видно, что растворенный водород выделяется на стадии снятия перегрева и его количество в исходном расплаве (кривая 1) близко к 100 % от общего, то есть, несмотря на наличие ТНМВ, доля водорода в комплексе с ними незначительна. После наводороживания и выдержки 60 мин (кривая 2) содержание растворенного водорода близко к 70 %, соответственно, 30 % водорода перешло в комплексы с ТНМВ, а после выдержки 120 мин оно снизилось до 45 %. Более полную информацию аналогичного плана для алюминия и силуминов с различным содержанием кремния можно взять из работы [7, с. 189]. Эти данные говорят о том, что соотношение между содержанием водорода в расплаве и в комплексах с ТНМВ зависит от ряда рассмотренных в статье факторов и может быть определено с удовлетворительной точностью с помощью предложенной методики.

Список литературы

1. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
2. Рыжиков А. А. Теоретические основы литейного производства. – М.: Машгиз, 1961. – 448 с.
3. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов. – М.: Машиностроение, 1976. – 216 с.

4. Баландин Г. Ф. Формирование кристаллического строения отливок. – М.: 1965. – 256 с.
5. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. – М.: Metallurgiya, 1979. – 192 с.
6. Борисов Г. П. Давление в управлении литейными процессами. – К.: Наукова думка, 1988. – 272 с.
7. Котлярский Ф. М. Водород в алюминиевых сплавах и отливках. – К.: Освіта України, 2011. – 208 с.
8. Котлярский Ф. М. Влияние давления на характер газоусадочных дефектов в непропитываемых узлах отливок // Процессы литья. – 2013. – № 1. – С. 29–32.
9. Белик В. И. Теоретические предпосылки использования упругих свойств расплава при получении отливок // Процессы литья. – 1994. – № 3. – С. 53–62.
10. Пименов Ю. П., Деменков А. Н. Отстаивание и центрифугирование алюминиевых расплавов // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1972. – № 6. – С. 33–37.
11. 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.
12. Босов А. М. Водород и твердые неметаллические включения в расплаве алюминиевых сплавов // Автореф. канд. диссертации. – М.: ВИЛС, 1971. – 21 с.
13. Макаров Г. С., Григорьева А. А., Данилкин В. А. О содержании водорода в расплавах алюминия // Цветные металлы. – 1981. – № 7. – С. 75.
14. Антипин В. П., Данилкин В. А., Григорьева А. А. О взаимодействии водорода и окислов в алюминиевых расплавах // Литейное Производство. – 1981. – № 5. – С. 11–13.
15. Шаров М. В., Пименов Ю. П. Водород и окисные включения в алюминиевых расплавах // Свойства расплавленных металлов. – М.: Наука, 1974. – С. 106–109.
16. Макаров Г. С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами. – М.: Metallurgiya, 1983. – 120 с.

Поступила 29.11.2018

References

1. Chalmers, B. (1968) Solidification theory. Moscow: Metallurgiya, 288 s. [in Russian].
2. Ryzhikov, A. A. (1961) Theoretical foundations of foundry. Moscow: Mashgiz, 448 s. [in Russian].
3. Kumanin, I. B. (1976) Questions of the theory of casting processes. Moscow: Mashinostroenie, 216 s. [in Russian].
4. Balandin, G. F. (1965) The formation of the crystalline structure of castings. Moscow, 256 s. [in Russian].
5. Yerшов, G. S., Bychkov, Yu. B. (1979) High strength aluminum recycled alloy. Moscow: Metallurgiya, 192 s. [in Russian].
6. Borisov, G. P. (1988) Pressure in casting process management. K.: Naukova dumka, 272 s. [in Russian].
7. Kotlyarskiy, F. M. (2011) Hydrogen in aluminum alloys and castings. K.: Osvita Ukrainy, 208 s. [in Russian].
8. Kotlyarskiy, F. M. (2013) Influence of pressure on the nature of gas shrinkable defects in non-impregnated casting units. Protsessy litya, no. 1, S. 29–32 [in Russian].
9. Belik, V. I. (1994) Theoretical background for the use of the elastic properties of the melt in the production of castings. Protsessy litya, no. 3, S. 53–62 [in Russian].
10. Pimenov, Yu. P., Demenkov, A. N. (1972) Deposition and centrifuging of aluminum melts. Tekhnologiya legkikh splavov (VILS), no. 6, S. 33–37 [in Russian].
11. Altman, M. B., Bosov, A. M., Zhukov, V. D. (1970) On the question of the relationship of hydrogen with oxides in aluminum alloys. Tekhnologiya legkikh splavov, no. 3, S. 12–15 [in Russian].
12. Bosov, A. M. (1971) Hydrogen and solid non-metallic inclusions in the melt of aluminum alloys. Avtoref. kand. dissertatsii. M.: VILS, 21 s. [in Russian].
13. Makarov, G. S., Grigoreva, A. A., Danilkin, V. A. (1981) On the hydrogen content in aluminum melts. Tsvetnye metally, no. 7, S. 75 [in Russian].
14. Antipin, V. P., Danilkin, V. A., Grigoreva, A. A. (1981) On the interaction of hydrogen and oxides in aluminum melts. Liteynoe Proizvodstvo, no. 5, S. 11–13 [in Russian].
15. Sharov, M. V., Pimenov, Yu. P. (1974) Hydrogen and oxide inclusions in aluminum melts. Svoystva rasplavlennykh metallov. Moscow: Nauka, S. 106–109 [in Russian].
16. Makarov, G. S. (1983) Refining aluminum alloys with gases. Moscow: Metallurgiya, 120 s. [in Russian].

Received 29.11.2018

Ф. М. Котлярський, д-р техн. наук, ст. наук. співр.

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

ВОДЕНЬ ЯК СКЛАДОВА ЧАСТИНА СТРУКТУРИ РІДКИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

На основі аналізу експериментально встановлених явищ, пов'язаних з поведінкою водню в розплавах і виливках, запропоновано модель розподілу водню в рідких алюмінієвих сплавах, побудовану на наявності двох форм водню: легко рухомого в розупорядкованій зоні та менш рухомого в твердо-газокластерних комплексах.

Ключові слова: алюмінієві сплави, структура рідкого стану, модель розподілу водню, розупорядкована зона, твердо-газокластерні комплекси.

F. M. Kotlyarskiy, Doctor of Engineering Sciences, Senior Researcher

Physico-Technological Institute of Metals and Alloys NAS of Ukraine, Kyiv

HYDROGEN AS AN INTEGRAL PART OF THE STRUCTURE OF THE LIQUID STATE OF ALUMINUM ALLOYS

Based on the analysis of experimentally established phenomena related to the behavior of hydrogen in melts and castings, a model of hydrogen distribution in liquid aluminum alloys has been proposed, based on the presence of two forms of hydrogen: lightly mobile in a disordered zone and less mobile in solid-gascluster complexes.

Keywords: aluminum alloys, structure of liquid condition, model of hydrogen distribution, disordered zone, solid-gas-cluster complexes.