

### Лабораторная работа 3 Особенности плавки алюминиевых сплавов.

В зависимости от масштаба и специфики производства плавку алюминиевых литейных сплавов ведут в тигельных и отражательных печах, работающих на электроэнергии, жидком или газообразном топливе. Особенно широко применяют электрические индукционные печи.

Плавку деформируемых сплавов ведут в отражательных и индукционных печах большой емкости (7-30 т). Для ускорения плавления шихты, увеличения производительности, выравнивания температуры и химического состава в отражательных печах устанавливают газодинамические насосы для перемешивания расплавов. Для обеспечения максимальной производительности плавильные печи устанавливают в паре с миксером (раздаточной печью). Это позволяет осуществлять перелив металла закрытой струей, с помощью сифона, обеспечивая минимальное окисление и загрязнение его неметаллическими включениями. Сифонный перелив исключает необходимость использования ковшей и обеспечивает безопасность труда.

Плавка большинства алюминиевых сплавов не составляет трудностей. Легирующие компоненты, за исключением магния, цинка, а иногда и меди, вводят в виде лигатур. Медь вводят в расплав при температуре 740-750°C, лигатуру  $Al-Si$  – при температуре 700-740°C; цинк загружают перед магнием, который обычно вводят перед сливом металла. Загрузку шихтовых материалов ведут в следующей последовательности; чушковой алюминий, крупногабаритные отходы, переплав, лигатуры или чистые металлы. Максимально допустимый перегрев для литейных сплавов 800-830°C, для деформируемых 750-760°C.

При плавке на воздухе алюминий окисляется. Основными окислителями являются кислород и пары воды. Содержание влаги в воздухе в зимнее время составляет 2,0-4,5 г/м<sup>3</sup>, в летнее 18,5-23,0 г/м<sup>3</sup>; продукты горения жидкого или газообразного топлива могут содержать от 35 до 70 г/м<sup>3</sup> водяного пара. В зависимости от температуры и давления кислорода и паров воды, а также от кинетических условий взаимодействия при окислении образуются оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) и субоксиды ( $Al_2O$  и  $AlO$ ). Вероятность образования субоксидов возрастает с увеличением температуры и уменьшением парциального давления кислорода над расплавом. В обычных условиях плавки термодинамически устойчивой фазой является твердый оксид алюминия  $\gamma-Al_2O_3$ , который не растворяется в алюминии и не образует с ним легкоплавких соединений. При нагреве до температуры 1200°C  $\gamma-Al_2O_3$  перекристаллизовывается в  $\alpha-Al_2O_3$ . По мере окисления на поверхности твердого и жидкого алюминия образуется плотная, прочная пленка оксида толщиной 0,1-0,3 мкм. При достижении такой толщины окисление практически приостанавливается, так как скорость диффузии кислорода через пленку резко замедляется. Скорость окисления сильно возрастает с повышением температуры расплава (рис. 1).

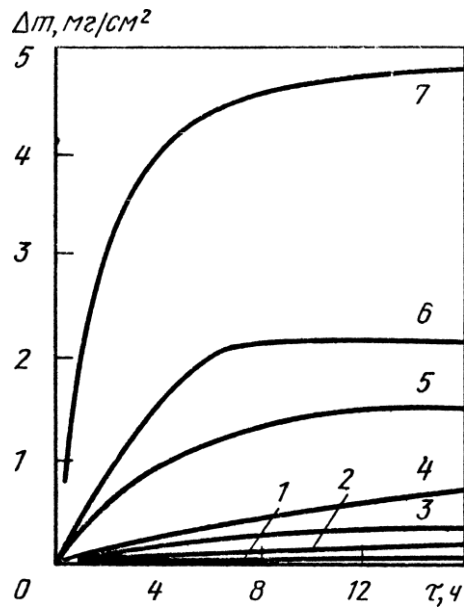


Рис. 1. Зависимость прироста массы  $\Delta m$  расплава при окислении алюминия от времени выдержки и температуры, °С:  
 1 – 640; 2 – 700; 3 – 750; 4 – 800; 5 – 850; 6 – 900; 7 – 1000

Процесс окисления жидких сплавов алюминия очень сложен и недостаточно изучен. Имеющиеся данные показывают, что интенсивность окисления составляющих сплавов является функцией давления кислорода, давления диссоциации их оксидов, концентрации составляющих в сплаве, скорости диффузии атомов навстречу атомам кислорода, взаимодействия оксидов между собой и т.д. Кинетика окисления определяется сплошностью, плотностью и прочностью оксидной пленки. При одинаковой концентрации, прежде всего, окисляются наиболее активные элементы, у которых образование оксида связано с наибольшим уменьшением изобарно-изотермического потенциала. Большинство легирующих элементов (*Cu*, *Si*, *Mn*) не оказывает существенного влияния на процесс окисления алюминия и защитные свойства оксидной пленки, так как отвечают отношению  $(V_{Me_mO} / mV_{Me}) > 1$ .

Оксидная пленка на двойных сплавах алюминия с этими элементами при низкой их концентрации состоит из чистой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При значительных содержаниях указанных элементов образуются твердые растворы оксидов легирующих элементов в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и соответствующие шпинели.

Щелочные и щелочноземельные металлы (*K*, *Na*, *Li*, *Ba*, *Ca*, *Sr*, *Mg*), а также цинк (0,05-0,1%) сильно увеличивают окисляемость алюминия из-за образования рыхлых оксидных плен (рис. 2).

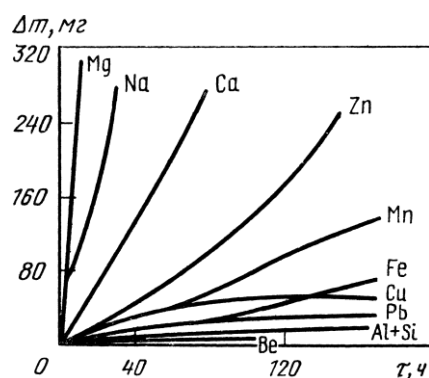


Рис. 2. Влияние различных элементов и силумина ( $Al + Si$ ) на окисляемость алюминия при температуре  $800^{\circ}C$

Сплавы алюминия с магнием образуют оксидную плену переменного состава. При малом содержании магния (до  $0,005\%$ ) оксидная пленка имеет структуру  $\gamma-Al_2O_3$  и представляет собой твердый раствор  $MgO$  в  $\gamma-Al_2O_3$ ; при содержании  $0,01-1,0\%$   $Mg$  оксидная пленка состоит из шпинели ( $MgO \times Al_2O_3$ ) переменного состава и оксида магния; при содержании свыше  $1,0\%$   $Mg$  пленка почти полностью состоит из оксида магния. Бериллий и лантан (до  $0,01\%$ ) снижают скорость окисления этих сплавов до уровня скорости окисления алюминия. Защитное действие их обусловлено уплотнением оксидной пленки сплавов за счет заполнения образующихся в ней пор.

Перемешивание расплава в процессе плавки сопровождается нарушением целостности оксидной пленки и замешиванием обрывков ее в расплав. Обогащение расплавов оксидными включениями происходит и в результате обменных реакций с футеровкой плавильных устройств. Наиболее существенное влияние на степень загрязнения расплавов пленками оказывает поверхностная окисленность исходных первичных и вторичных шихтовых материалов. Отрицательная роль этого фактора возрастает по мере уменьшения компактности и увеличения удельной поверхности материала.

Сильно снижают окисляемость алюминиевых расплавов фтор и газообразные фториды ( $SiF_4$ ,  $BF_3$ ,  $SF_6$  и др.), которые вводят в печную атмосферу в количестве до  $0,1\%$ . Адсорбируясь на поверхности оксидной пленки, они уменьшают скорость проникновения кислорода к поверхности металла.

Введение в шихту собственных возвратов связано с неизбежным накоплением в сплавах вредной примеси железа, образующего с компонентами сплавов сложные твердые интерметаллические соединения, снижающие пластические свойства и ухудшающие обработку отливок резанием.

Кроме оксидов алюминия, в расплавах обнаруживают оксид магния ( $MgO$ ), магнезиальную шпинель ( $MgAl_2O_4$ ), нитриды алюминия, магния, титана ( $AlN$ ,  $Mg_3N_2$ ,  $TiN$ ), карбид алюминия ( $Al_4C_3$ ), бориды алюминия и титана ( $AlB_2$ ,  $TiB_2$ ) и др.

В зависимости от происхождения неметаллические включения встречаются в сплавах в виде дисперсных включений и плен. Основная масса

дисперсных включений имеет размер 0,03-0,50 мкм. Они сравнительно равномерно распределены в объеме расплава. Наиболее вероятная толщина оксидных плен 0,1-1,0 мкм, а протяженность – от десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров. Распределение их в объеме расплава крайне неравномерно. При выстаивании расплавов крупные включения могут всплывать или осаждаться. Однако ввиду большой удельной поверхности плен и малого отличия их плотности от плотности расплавов всплывание (осаждение) идет медленно, большая часть плен остается в расплаве и при заполнении формы увлекается в отливку. Еще более медленно отделяются тонкодисперсные взвеси. Практически все количество их переходит в отливку.

Содержание тонкодисперсной взвеси оксида алюминия в алюминиевых сплавах определяют методом химического (бромметанолового) анализа. Для оценки содержания в расплаве оксидных плен используют технологическую пробу Добаткина-Зиновьева (рис. 3). По данным многочисленных исследований [5] содержание тонкодисперсных включений в нерафинированных алюминиевых сплавах составляет сотые доли процента, а оксидных плен 1,0-1,5 мм<sup>2</sup>/см<sup>2</sup> площади излома.

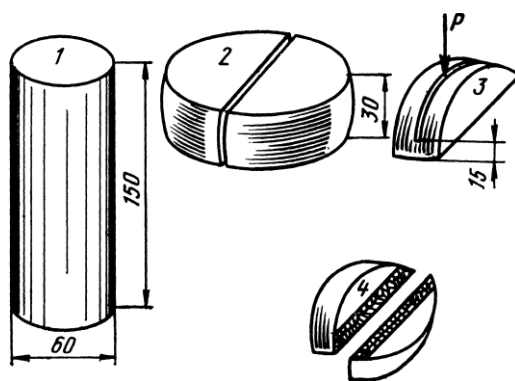


Рис. 3. Технологическая проба Добаткина-Зиновьева на содержание оксидных плен:  
1 – исходная заготовка; 2 – заготовка после осадки; 3 – проба до излома; 4 – излом пробы

Наиболее вредными из неметаллических включений являются крупные оксидные пленки и шлаковые включения. Они резко ослабляют сечения отливок, снижают пластические, прочностные и усталостные свойства их, являются причиной образования очагов усиленной коррозии и возникновения трещин из-за концентрации напряжений. Неметаллические включения способствуют развитию в отливках усадочных рыхлот и пористости. Такие отливки не выдерживают обычно испытаний на гидро- или пневмоплотность – в местах расположения плен, рыхлот и микропор обнаруживается течь. В большинстве случаев такие включения обладают повышенной микротвердостью [ $\sim(12-20) \times 10^3$  МПа], что значительно ухудшает качество обработки отливок резанием и приводит к быстрому износу и поломкам режущего инструмента. Оксидные пленки снижают жидкотекучесть расплавов и ухудшают заполнение тонких полостей литейных форм, вызывая брак по недоливам.

Большое влияние на свойства алюминиевых сплавов оказывают и тонкодисперсные неметаллические включения. Они повышают вязкость расплавов, снижают жидкотекучесть их и уменьшают объем усадочной раковины, способствуя развитию усадочной рыхлоты. Эти включения задерживают диффузионное выделение водорода из расплава. Обладая развитой поверхностью, они способствуют пузырьковому выделению растворенного водорода. Тонкодисперсные включения, образуя комплексы с водородом, повышают остаточное содержание его в алюминиевых расплавах, усугубляя возможность образования газовой пористости и газовых раковин в отливках. В результате высокой твердости эти включения повышают износ режущего инструмента. Являясь готовыми центрами кристаллизации, тонкодисперсные неметаллические включения вызывают измельчение макрозерна отливок и способствуют снижению пластических свойств сплавов.

Интерметаллические соединения, образующиеся в расплавах в виде крупных (50-500 мкм) первичных выделений самостоятельной фазы, также оказывают неблагоприятное воздействие на свойства сплавов. Степень воздействия интерметаллидов в значительной мере определяется количеством, твердостью, размерами и формой выделения их в структуре отливок. Резкое снижение пластических свойств (относительного удлинения и ударной вязкости) вызывает тонкие иглообразные выделения хрупких кристаллов железистой составляющей ( $FeAl_3$  или  $Al_xSi_yFe_z$ ). Во время плавки алюминий насыщается водородом, содержание которого может достигать 1,0-1,5 см<sup>3</sup> на 100 г металла. Основным источником водорода являются пары воды, парциальное давление которых в атмосфере газовых плавильных печей может составлять 8-16 кПа. Оксидная пленка на шихтовых материалах также является источником насыщения расплава водородом, так как на 30-60% состоит из  $Al(OH)_3$ . Химически связанная влага с трудом удаляется с поверхности шихтовых материалов даже при температуре 900°C. Попадание гидроксида в расплав вызывает сильное насыщение его водородом. По этой причине нежелательно введение в шихту стружки, опилок, обрезки, сплесков и других некомпактных отходов. Приобретают особое значение организация хранения и своевременная переработка отходов и возвратов собственного производства, предотвращающие окисление и коррозию с образованием гидроксидов.

Влияние легирующих элементов и примесей на равновесную растворимость водорода в алюминии выражается в следующем. Медь и кремний уменьшают растворимость водорода, а магний увеличивает. Растворимость увеличивают также все гидридообразующие элементы ( $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Li$ ,  $Na$ ,  $Ca$ ,  $Ba$ ,  $Sr$ ). Так, сплав алюминия с 5%  $Zr$  может содержать до 45 см<sup>3</sup> водорода на 100 г.

Существенную долю растворенного в сплавах водорода вносят электролитическая медь и лигатуры. Так, лигатура  $Al-Ti$  в зависимости от технологии выплавки может содержать до 25 см<sup>3</sup> водорода на 100 г, а электролитическая медь с наростами – до 20 см<sup>3</sup> на 100 г.

Литейные сплавы содержат большее количество примесей и неметаллических включений, чем деформируемые. Поэтому они в большей

степени предрасположены к поглощению газов.

Кинетика процесса наводороживания алюминиевых расплавов лимитируется массопереносом водорода в жидком металле, через поверхностную оксидную плену и в газовой среде. Наиболее существенное влияние на массоперенос оказывают состав сплава и содержание неметаллических включений, определяющих проницаемость оксидной пленки и диффузионную подвижность водорода. На проницаемость пленки существенное влияние оказывает также состав газовой среды.

Диффузионную подвижность водорода в алюминии уменьшают медь, кремний, магний, марганец и титан. Наиболее активно действуют три последних элемента. Сильно замедляют диффузионную подвижность тонкодисперсные неметаллические включения, обладающие высокой адсорбционной способностью по отношению к водороду.

Пленка оксида алюминия обладает малой проницаемостью для атомов водорода, она замедляет реакции взаимодействия расплава с влагой атмосферы. При толщине пленки 1 мкм газообмен между металлом и атмосферой практически прекращается. Все элементы, увеличивающие окисляемость алюминия ( $Mg, Li, Na, Sr, Ca$ ), увеличивают проницаемость оксидной пленки для водорода. Медь, цинк и кремний мало влияют на газообмен.

На водородопроницаемость оксидной пленки существенно влияет состав атмосферы над расплавом. Проницаемость пленки значительно увеличивается, если в газовой среде присутствуют  $Cl_2, C_2Cl_6, BF_4, SiF_4$ , фреоны и другие галогениды. Хлориды, обладая высоким сродством к алюминию, проникают под оксидную пленку и разрушают ее в результате образования газообразного хлорида алюминия. Фториды менее активно взаимодействуют с алюминием, но они способствуют дегидратации оксидной пленки и десорбции молекул и атомов кислорода. В результате высокой адсорбционной способности фториды занимают освобождающиеся активные центры на пленке и создают оксифторидные комплексы типа  $Al_2O_2F_2$ , которые прекращают доступ кислорода и паров воды к расплаву, делая пленку тонкой и проницаемой для водорода. Жидкие флюсы, содержащие фториды, также разрушают оксидную пленку и облегчают дегазацию расплавов.

Растворенный водород, выделяясь при кристаллизации расплавов, вызывает образование газовой и газоусадочной пористости в отливках. С увеличением концентрации водорода в расплаве газовая пористость отливок возрастает.

Содержание водорода в алюминиевых расплавах в производственных условиях определяют методом Дарделла-Гудченко (по выделению первого пузырька газа) или методом вакуумной экстракции твердого образца. Пористость отливок оценивают обычно по пятибалльной шкале ВИАМ.

Предрасположенность алюминиевых сплавов к газовой пористости определяется не абсолютным содержанием газа в расплаве, а количеством газа, выделяющегося при кристаллизации ( $C_{ж}-C_{т}$ ), где  $C_{ж}$  – содержание газа в расплаве;  $C_{т}$  – содержание газа в твердом сплаве. Объем выделившегося газа

зависит от степени пересыщения твердого раствора газом  $C_T/S_T$ , где  $S_T$  – равновесная растворимость газа в твердом сплаве. Чем больше степень пересыщения, тем меньше разность  $(C_{ж}-C_T)$ , тем менее вероятно образование газовых пор.

Степень пересыщения твердых растворов увеличивается с увеличением скорости охлаждения. Поэтому при литье в кокили предрасположенность к образованию газовой пористости значительно ниже, чем при литье в песчаные формы.

Для каждого сплава существуют предельные концентрации водорода, ниже которых в отливках при заданных скоростях охлаждения газовые поры не образуются. Так, для того, чтобы предотвратить образование газовых пор в отливках из сплава АК7 при литье в песчаные формы, необходимо, чтобы содержание водорода в расплаве не превышало  $0,15 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Предельным содержанием водорода в сплаве Д16 считается  $0,12-0,18 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  в зависимости от интенсивности охлаждения при кристаллизации.

Содержание оксидных включений и растворенных газов в алюминиевых расплавах возрастает по мере увеличения времени выдержки в плавильных и раздаточных печах. Особенно вредна выдержка во влажной атмосфере. Максимальная скорость плавки и минимальная длительность выдержки расплавов в печи перед разливкой являются необходимыми условиями повышения их чистоты. В этом отношении особый интерес приобретает технология плавки в газовых отражательных печах с применением кислорода. Кроме значительного повышения скорости плавления (в 1,5 раза) и снижения потерь металла (на 25%), применение кислорода способствует снижению пористости отливок.

Алюминиевые расплавы предохраняют от окисления и насыщения водородом ведением плавки в вакууме, атмосфере инертных газов, в воздушной среде, содержащей фториды, применением покровных флюсов при плавке в слабоокислительной атмосфере, защитным легированием. Наиболее эффективными из перечисленных способов защиты являются плавки в вакууме и в среде защитных газов. Однако эти способы плавки недостаточно высокопроизводительны и дороги. Поэтому в производственных условиях для защиты расплавов от взаимодействия с газовой средой широко используют покровные флюсы (табл. 1).

При плавке большинства алюминиевых сплавов, содержащих не более 1% Mg, в качестве покровного флюса используют смесь хлоридов натрия и калия (45% NaCl и 55% KCl) в количестве 1-2% от массы шихты. Состав флюса соответствует твердому раствору с минимальной температурой плавления  $650^\circ\text{C}$ . Флюс хорошо смачивает оксид алюминия и расплав. Рекомендуется и более сложный по составу флюс.

Таблица 1

Состав и назначение покровных флюсов

| Состав флюса, % | Назначение |
|-----------------|------------|
|-----------------|------------|

|  |   |
|--|---|
| 45 $NaCl$ ; 55 $KCl$                                 | Для большинства сплавов, кроме алюминиево-магниевых   |
| 37 $NaCl$ ; 50 $KCl$ ; 6,6 $Na_3AlF_6$ ; 6,4 $CaF_2$ | То же   |
| 42-46 $NaCl$ ; 43-47 $KCl$ ; 7-5 $Na_3AlF_6$         | Для деформируемых сплавов, кроме алюминиево-магниевых |
| 100 $MgCl_2 \times KCl$                              | Для алюминиево-магниевых сплавов                      |
| 85 $MgCl_2 \times KCl$ ; 15 $CaF_2$                  | То же   |
| 85 $MgCl_2 \times KCl$ ; 15 $MgF_2$                  | « «   |
| 55-60 $KCl$ ; 45-50 $LiCl$                           | Для алюминиево-литиевых сплавов                       |

Для алюминиево-магниевых сплавов, содержащих более 1%  $Mg$ , в качестве защитного флюса используют карналлит ( $MgCl_2 \times KCl$ ) и смесь карналлита с 10-15% фтористого кальция или фтористого магния, так как флюс из хлоридов натрия и калия плохо смачивает оксид магния. Недопустимо применение флюсов, содержащих фториды натрия, так как обогащение алюминиево-магниевых расплавов натрием существенно ухудшает технологические свойства этих сплавов. Если применить флюс нельзя, защиту от окисления осуществляют введением в сплав бериллия (0,001-0,005%). Защитные флюсы широко используют при плавке сплавов в отражательных печах. При выплавке небольших порций литейных сплавов в тигельных печах защитные флюсы, как правило, не применяют.

Для предотвращения взаимодействия с влагой принимают меры к удалению ее из футеровки плавильных печей и разливочных устройств, рафинирующих и модифицирующих флюсов: подвергают прокалке и окраске плавно-разливочный инструмент, производят подогрев, очистку и сушку шихтовых материалов.

Несмотря на тщательную защиту расплавов при плавке на воздухе, они всегда обогащаются неметаллическими включениями и водородом и перед заливкой в формы требуют очистки.

*Рафинирование сплавов.* Во время плавки алюминиевые расплавы подвергают очистке от растворенных металлических примесей (натрия, магния, железа и цинка), взвешенных оксидных (неметаллических) включений и растворенного водорода. Для этих целей применяют продувку расплавов инертными и активными газами, отстаивание, обработку хлористыми солями и флюсами, вакуумирование и фильтрование через сетчатые, зернистые и спеченные керамические фильтры.

Удаление примеси натрия из алюминия и алюминиево-магниевых сплавов  $AMg_2$  и  $AMg_6$  можно осуществить продувкой расплава хлором, смесью инертного газа с хлором (на 100 объемных частей инертного газа 1-10 объемных частей хлора), парами хлоридов ( $C_2Cl_6$ ,  $CCl_4$ ,  $TiCl_4$ ), фреоном ( $CCl_2F_2$ ) и фильтрованием через зернистые фильтры из  $AlF_3$  или  $Al_2O_3$ , активированные хлором или фтором. Расход рафинирующего газа 0,2-0,5 м<sup>3</sup> на 1 т расплава. Длительность продувки через керамические насадки или пористые керамические вставки 10-15 мин при температуре расплава 700-720°C. В процессе продувки из расплава удаляются также примеси лития, калия и кальция и теряется до 0,2% магния. Фильтрование расплавов ведут



через фильтры толщиной 150-200 мм из зерен диаметром 4-6 мм. Перечисленные методы рафинирования позволяют довести остаточное содержание натрия в расплаве до (2-3) 10~4%.

Вредное влияние натрия на технологические свойства сплава АМгб может быть подавлено введением в расплав присадок висмута или сурьмы (0,2-0,3% от массы расплава), образующих с натрием интерметаллиды, плавящиеся соответственно при 775 и 856°С.

Продувку газами широко используют для дегазации расплавов и очистки их от неметаллических включений. Рафинирование осуществляется тем успешнее, чем меньше размер пузырьков продуваемого газа и равномернее распределение их по объему расплава. Продувку, как правило, ведут через пористые вставки из спеченного глинозема, которые обеспечивают получение газовых пузырьков диаметром 1,5-2,0 мм. Этот способ рафинирования широко используют в литейных цехах по производству слитков. Продувку осуществляют в специальных футерованных емкостях, установленных на пути перелива металла из миксера в кристаллизатор или в ковшах. В дно ковша или емкости устанавливают пористую керамическую вставку (рис. 4). Для рафинирования алюминиевых расплавов используют азот, аргон, гелий, хлор и смесь азота (90%) с хлором, очищенные от влаги и кислорода.

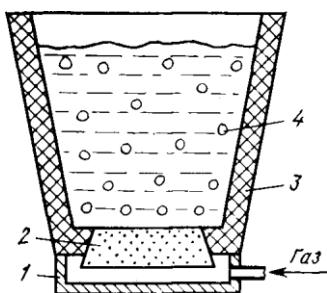


Рис. 4. Ковш с пористой керамической вставкой для продувки расплавов инертным газом: 1 – кожух для подвода инертного газа; 2 – пористая керамическая вставка; 3 – футеровка; 4 – газовый пузырек

Продувку азотом или аргоном ведут при 720-730°С. Длительность продувки в зависимости от объема расплава колеблется в пределах 5-20 мин; расход газа составляет 0,5-1,0 м<sup>3</sup> на 1 т расплава. Такая обработка позволяет снизить содержание неметаллических включений до 0,5-0,1 мм<sup>2</sup>/см<sup>2</sup> по технологической пробе Добаткина-Зиновьева, а содержание водорода – до 0,2-0,15 см<sup>3</sup> на 100 г.

Обработку расплавов хлором осуществляют в герметичных камерах или ковшах, имеющих крышку с отводом газов в вентиляционную систему. Хлор вводят в расплав через трубки с насадками при 710-720°С. Длительность рафинирования при давлении хлора 0,11-0,12 МПа составляет 10-12 мин; расход хлора 0,3-0,5 м<sup>3</sup> на 1 т расплава. Применение хлора обеспечивает более высокий уровень очистки по сравнению с техническим азотом и аргоном. Однако токсичность хлора, необходимость обработки расплавов в

специальных камерах и трудности, связанные с его очисткой, существенно ограничивают применение хлорирования расплавов в промышленных условиях. Замена хлора смесью его с азотом обеспечивает достаточно высокий уровень очистки, но не позволяет решить проблемы, связанные с токсичностью и осушкой.

Продувка газами сопровождается потерями магния. При обработке азотом теряется 0,01% магния; дегазация хлором увеличивает эти потери до 0,2%.

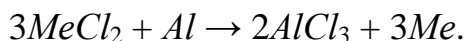
Необходимой операцией после продувки является выдержка расплава в течение 10-30 мин для удаления мельчайших газовых пузырьков. Использование расплавов сразу же после окончания продувки без выдержки всегда сопряжено с образованием большого числа газовых дефектов в отливках.

В процессе продувки наблюдается образование значительного количества пены, которая увлекается потоком металла в отливку. Подавление пенообразования достигается нанесением на поверхность расплава в камере продувки слоя солевых гранул диаметром 6-10 мм, толщиной 40-60 мм. Нарушая сплошность оксидной пленки на поверхности расплава, гранулы обеспечивают выход инертного газа без барботажа расплава. Сублимация составляющих гранул создает в их слое защитную атмосферу, предохраняющую металл от окисления. Использование гранул позволяет существенно снизить содержание оксидных плен в отливках, на 10-30% уменьшить содержание водорода и снизить брак штамповок по расслоениям.

Рафинирование хлоридами широко используют в фасоннолитейном производстве. Для этой цели применяют хлористый цинк, хлорид марганца, гексахлорэтан, четыреххлористый титан и ряд других хлоридов. Все перечисленные хлориды гигроскопичны. Поэтому перед употреблением их подвергают сушке ( $MnCl_2$ ,  $C_2Cl_6$ ) или переплавке ( $ZnCl_2$ ). Технология рафинирования хлоридами состоит во введении их в расплав колокольчиком и непрерывном перемешивании до прекращения выделения продуктов реакции. Хлориды цинка и марганца вводят в количестве 0,05-0,2% при температуре расплава 700-730°C, гексахлорэтан – в количестве 0,3-0,7% при 740-750°C в несколько приемов. С понижением температуры эффективность рафинирования снижается в связи с повышением вязкости расплавов; рафинирование при более высоких температурах нецелесообразно, так как оно сопряжено с интенсивным окислением.

В настоящее время в цехах фасонного литья для рафинирования широко используют таблетки препарата «Дегазер», состоящего из гексахлорэтана и хлористого бария (10%), которые вводят в расплав в количестве 0,5% при 720-750°C. Обладая большей, чем расплав, плотностью, таблетки опускаются на дно емкости, в которой осуществляется рафинирование, обеспечивая проработку всего объема расплава.

Хлориды взаимодействуют с алюминием по реакции:



Пузырьки хлорида алюминия, поднимаясь на поверхность расплава, увлекают взвешенные неметаллические включения; внутри пузырьков диффундирует растворенный в расплаве водород, происходит очистка расплава. По окончании перемешивания расплаву дают отстояться в течение 10-30 мин при 720-730°C для выделения мелких газовых пузырьков.

Рафинирование хлоридами ведут в печах или ковшах с малой удельной поверхностью зеркала расплава. При малой толщине слоя расплава рафинирование хлоридами малоэффективно. По уровню очистки от неметаллических включений и растворенного газа обработка хлоридами уступает продувке хлором.

Очистку алюминиевых расплавов флюсами применяют при плавке литейных и деформируемых сплавов. Для рафинирования используют флюсы на основе хлористых солей щелочных и щелочноземельных металлов с добавками фторидов криолита, плавикового шпата, фторидов натрия и калия, кремнефтористого натрия. Ниже приведен состав флюсов для рафинирования:

Для всех алюминиевых сплавов, не содержащих магния, %:

1. 47  $KCl$ ; 30  $NaCl$ ; 23  $Na_3AlF_6$
2. 35  $KCl$ ; 50  $NaCl$ ; 15  $Na_2SiF_6$

Для сплавов, содержащих магний, %:

3. 60  $MgCl_2 \times KCl$ ; 40  $CaF_2$
4. 12-15  $KCl$ ; 80  $MgCl_2 \times KCl$ ; 5-8  $BaCl_2$
5. 80  $MgCl_2 \times KCl$ ; 20  $CaF_2$
6. 85  $MgCl_2 \times KCl$ ; 15  $MgF_2$
7. 90  $MgCl_2 \times KCl$ ; 10  $K_3AlF_6$
8. 90  $MgCl_2 \times KCl$ ; 10  $KF$
9. 90  $MgCl_2 \times KCl$ ; 10  $AlF_3$

Универсальные (рафинирующие и модифицирующие) флюсы для сплавов системы  $Al-Si$ , %:

10. 11,5  $KCl$ ; 56,5  $NaCl$ ; 7  $Na_3AlF_6$ ; 25  $NaF$
11. 10  $KCl$ ; 50  $NaCl$ ; 10  $Na_3AlF_6$ ; 30  $NaF$
12. 45  $KCl$ ; 15  $Na_3AlF_6$ ; 40  $NaF$
13. 40  $KCl$ ; 35  $NaCl$ ; 15  $Na_3AlF_6$ ; 10  $NaF$

В практике плавки большинства алюминиевых деформируемых сплавов для рафинирования используют флюс №1, а для очистки сплавов алюминия с магнием безнатриевые флюсы на основе карналлита (№3-9).

Предварительно переплавленные и высушенные флюсы в количестве 0,5-1,0% от массы металла вводят в расплавы колокольчиком. Для проработки всего объема расплава колокольчик с флюсом перемещают по всей площади расплава до полного расплавления всей навески. Температуру расплава при рафинировании поддерживают на уровне 720-750°C. После выдержки в течение 30-45 мин расплава в спокойном состоянии с его поверхности удаляют шлак и переливают в ковши или миксеры.

Для рафинирования литейных алюминиевых сплавов (силуминов) широко применяют флюсы №2 и 13. Их вводят в расплавы в жидком виде в количестве 0,5-1,5% и энергично замешивают. Флюсы способствуют разрушению пены,

образующейся при переливе расплавов, но обогащают расплавы натрием. Более целесообразно использовать для рафинирования безнатриевые флюсы.

Высокий уровень дегазации получают при вакуумировании. Для этого выплавленный по стандартной технологии в открытых печах металл переливают в ковш и помещают в вакуумную камеру. В камере металл выдерживают при остаточном давлении 1330 Па в течение 10-30 мин, температуру расплава при этом поддерживают в пределах 720-740°C. В тех случаях, когда вакуумирование ведут без подогрева, расплав перед обработкой подогревают до 760-780°C.

В больших масштабах для очистки алюминиевых расплавов от неметаллических включений применяют фильтрование через сетчатые, зернистые и пористые керамические фильтры. Сетчатые фильтры широко используют для очистки расплавов от крупных включений и плен. Они отделяют те включения, размер которых больше ячейки сетки. Сетчатые фильтры изготавливают из стеклоткани различных марок с размером ячейки от 0,5×0,5 до 1,5×1,5 мм и титана. Их устанавливают в распределительных коробках и кристаллизаторах, в литниковых каналах и раздаточных тиглях (рис. 5); применение их позволяет в 1,5-2,0 раза снизить содержание крупных неметаллических включений и плен и не оказывает влияния на содержание дисперсных включений и водорода.

Значительно больший эффект очистки дают зернистые фильтры. Простейший фильтр представляет собой слон из зерен фильтрующего материала размером 5-15 мм в поперечнике толщиной 100-150 мм. Для изготовления их используют шамот, магнезит, алунд, графит, сплавы хлоридов и фторидов и другие материалы.

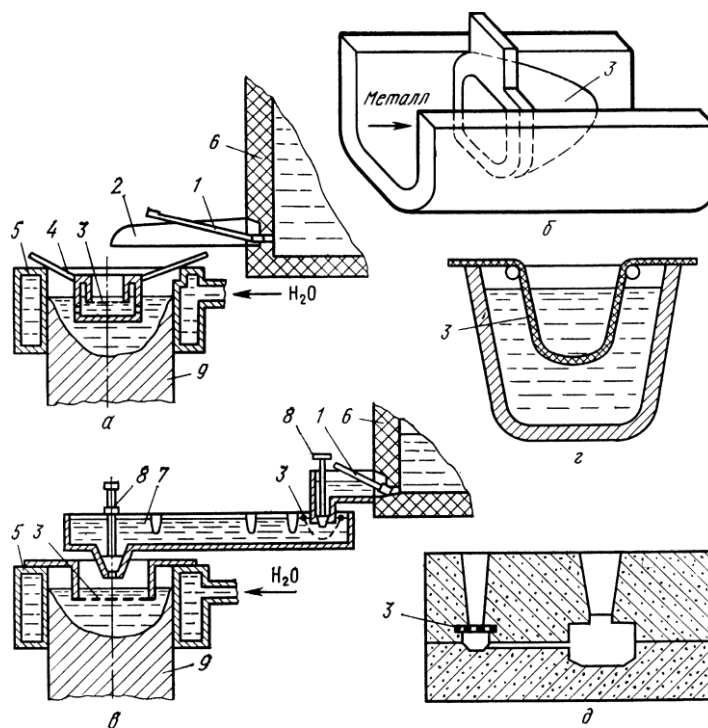


Рис. 5. Расположение сетчатых фильтров: а – в распределительной воронке в кристаллизаторе; б – в распределительном желобе; в – в кристаллизатореи подлечточной

коробке;  $z$  – в раздаточном тигле;  $d$  – в литейной форме под стояком;  
 1 – ломик; 2 – желоб; 3 – фильтр; 4 – распределительная воронка; 5 – кристаллизатор;  
 6 – миксер; 7 – распределительная коробка; 8 – стопор; 9 – слиток

Очистка металлических расплавов от взвешенных включений при фильтровании через зернистые фильтры обусловлена механическими и адгезионными процессами. Первым из них принадлежит решающая роль при отделении крупных включений и плен, вторым – при отделении тонкодисперсных включений. За счет сеточного аффекта зернистые фильтры задерживают лишь те включения, размеры которых превышают эффективный диаметр межзеренных каналов.

Полнота удаления взвешенных включений зависит от природы материала, размера зерна, толщины слоя фильтра и металлостатического напора, определяющего скорость фильтрации. Наиболее эффективны фильтры, изготовленные из сплавов фторидов (активных материалов). Так, фильтры из сплава фторидов кальция и магния позволяют получать отливки в 1,5- 3 раза менее загрязненными оксидными включениями, чем фильтры из магнезита (рис. 6). Эффективность очистки возрастает по мере увеличения толщины фильтра и уменьшения диаметра зерна (рис. 7) и металлостатического напора.

Максимальный эффект очистки получают при использовании мелкозернистых (4-6 мм в поперечнике) фильтров из материалов, обладающих наиболее высокой работой адгезии с неметаллическими включениями (фториды).

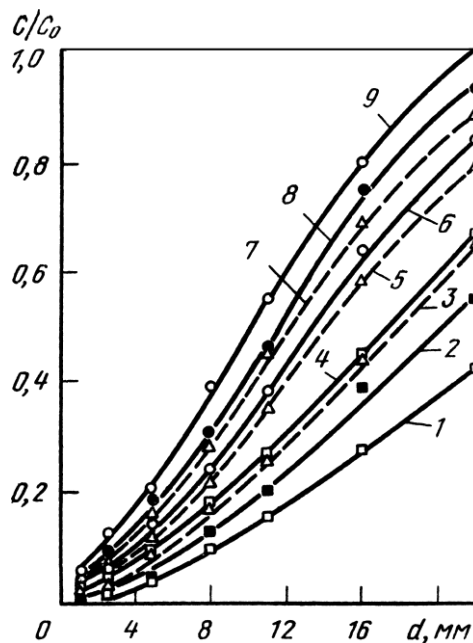


Рис. 6. Эффективность очистки сплава АК6 от оксидных плен в зависимости от размера зерна  $d$ , природы материала и толщины фильтра. Уровень металла над фильтром 50 мм. Материал фильтра: 1, 2, 4 – сплав фторидов кальция и магния; 3, 5, 7 – графит; 6, 8, 9 – магнезит. Толщина фильтра: 4, 7, 9 – 50 мм; 2, 5, 8 – 70 мм; 1, 3, 6 – 100 мм

Существенное влияние на полноту отделения крупных включений и плен

оказывают скорость и режим течения расплава по межзеренным каналам фильтра. С увеличением скорости уменьшается возможность осаждения включений из движущегося потока под действием силы тяжести и увеличивается вероятность смыва уже осевших включений за счет гидродинамического воздействия, сила которого пропорциональна квадрату скорости течения расплава.

Активные материалы наряду с крупными включениями и пленами позволяют отделить до 30-40% тонкодисперсных взвесей и на 10-20% снизить содержание водорода в сплавах, подвергнутых рафинированию флюсом или хлоридами. По мере удаления тонкодисперсных взвесей увеличивается размер зерна в отливках, снижается газосодержание, растут пластические свойства сплавов. Высокий уровень очистки сплавов АК6 и АК9ч от включений и водорода наблюдается при использовании фильтров из сплава фторидов кальция (48%) и магния (52%) с размером зерна 4-6 мм в поперечнике и высотой фильтрующего слоя 100-120 мм.

Очистка расплавов от тонкодисперсных включений и переход их из расплава на поверхность зерен фильтра обусловлены убылью свободной энергии системы, пропорциональной удельной работе адгезии включений к фильтру. Эффективность очистки алюминиевых расплавов от тонкодисперсных включений зернистыми фильтрами возрастает по мере ухудшения смачивания фильтра и включений расплавом.

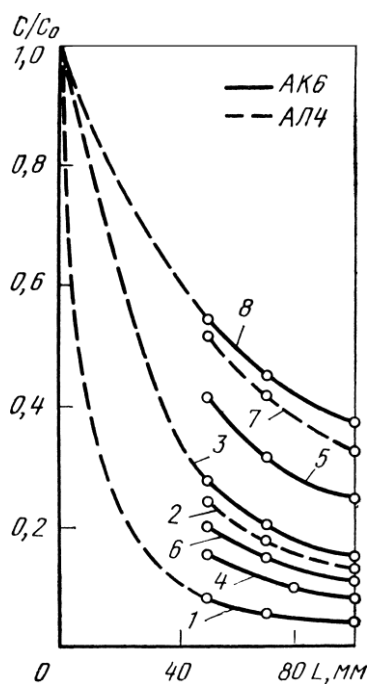


Рис. 7. Зависимость концентрации крупных включений и плен в отливках из сплавов АК6 и АК9ч от толщины  $L$  и материала фильтра. Уровень металла над фильтром 50 мм.

Материал фильтра: 1-3 — сплав фторидов; 4, 5 — графит; 6-8 — магнезит.

Диаметр зерна фильтра: 1, 4, 6 —  $d = 5$  мм; 7 —  $d = 8$  мм; 8 —  $d = 11$  мм

Зернистые фильтры, так же как и сетчатые, устанавливают на пути

перелива металла из миксера в форму. При непрерывном литье слитков оптимальным местом установки является кристаллизатор; при фасонном литье фильтр располагают в стояке, раздаточном тигле или литниковой чаше. Расположение зернистых фильтров показано на рис. 8. Перед использованием фильтр нагревают до 700-720°С для удаления адсорбированной влаги и предотвращения замораживания металла в каналах.

Заливку ведут таким образом, чтобы верхний уровень фильтра был покрыт слоем металла толщиной 10-15 мм, а истечение металла после фильтра происходило под затопленный уровень. При соблюдении перечисленных условий остаточное содержание неметаллических включений и плен в отливке может быть доведено до 0,02-0,08 мм<sup>2</sup>/см<sup>2</sup> по технологической пробе, т. е. в 2-4 раза снижено по сравнению с фильтрованием через сетчатые фильтры.

Насыпные зернистые фильтры, несмотря на высокий уровень очистки расплавов, обладают существенным недостатком – при использовании их сложно обеспечить стабильность процесса из-за возможного образования каналов большого сечения.

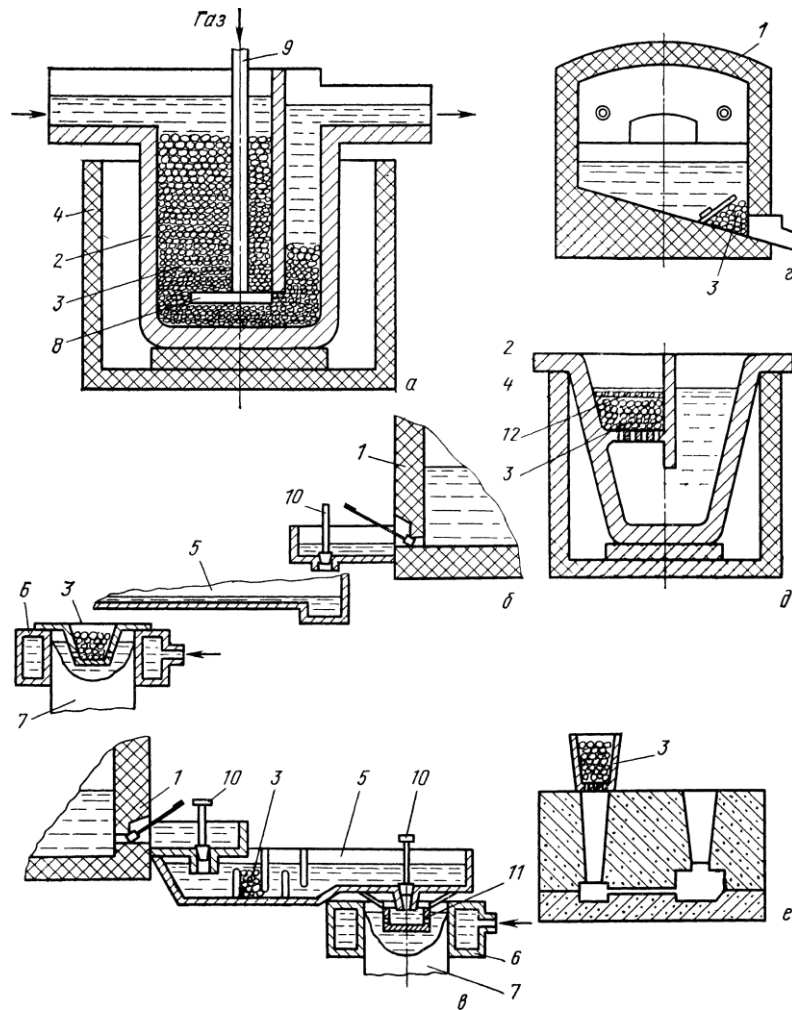


Рис. 8. Расположение зернистых фильтров:

*а* – на участке перелива металла из миксера в форму; *б* – в кристаллизаторе; *в* – в распределительной коробке; *г* – в раздаточной печи; *д* – в раздаточном тигле; *е* – в литниковой чаше; 1 – миксер; 2 – тигель; 3 – фильтр; 4 – печь для подогрева; 5 –

распределительная коробка; 6 – кристаллизатор; 7 – слиток; 8 – пористая графитовая плита; 9 – труба;  
10 – стопор; 11 – распределительная воронка; 12 – перфорированная плита

В последние годы в США разработаны корундовые пластинчатые фильтры на нитридной связке с фиксированным размером межзеренных каналов и трубчатые керамические фильтры с диаметром пор 175-200 мкм, обеспечивающие очистку алюминиевых расплавов от неметаллических включений размером более 10 мкм. Установка для фильтрования через трубчатые фильтры показана на рис. 9.

Самый эффективный способ очистки алюминиевых расплавов от плени крупных неметаллических включений – электрофлюсовое рафинирование (рис. 10). Оптимальный режим этого процесса предусматривает пропускание струи металла диаметром 5-7 мм, нагретого до 700-720°C, через слой расплавленного флюса толщиной 100-150 мм с наложением поля постоянного тока силой 600-800 А и напряжением 6-12 В с катодной поляризацией металла. Для электрофлюсового рафинирования используют футерованные шамотом емкости с выемной перегородкой, образующей в них два отсека, соединенные между собой в нижней части емкости (рис. 10, в). В большой отсек помещают стальной кольцевой токоподвод. Затем емкость на 2/3 по высоте заполняют металлом. После этого в большой отсек заливают флюс с таким расчетом, чтобы уровень его перекрыл кольцевой токоподвод, а толщина слоя флюса была не менее 100 мм. При расходе флюса (карналлитового с 10- 15%  $CaF_2$ ,  $MgF_2$  или  $K_3AlF_6$  для сплавов  $Al-Mg$  и  $Al-Mg-Si$  и криолитового для других алюминиевых сплавов) 4-6 кг на 1 т расплава и тщательном удалении влаги из флюса и разливочных устройств содержание крупных неметаллических включений в сплавах АК6, АМг6, В95 может быть снижено до 0,003-0,005 мм<sup>2</sup>/см<sup>2</sup> по технологической пробе.

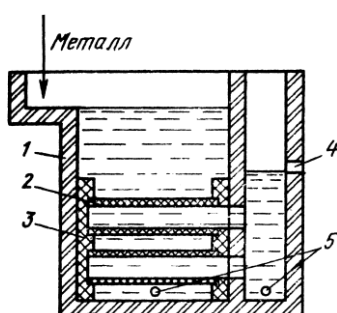


Рис. 9. Установка для фильтрования алюминиевых расплавов через трубчатые керамические фильтры: 1 – футерованная коробка; 2 – керамическая труба; 3 – корундовая плита; 4 – отверстие для выдачи фильтрованного расплава; 5 – сливные отверстия

Пропускание тонких струй расплава через слой жидкого флюса с одновременным наложением на металл и флюс поля постоянного тока создает благоприятные условия для адсорбции включений флюсом за счет снижения межфазного натяжения на границе с металлом и уменьшения краевого угла смачивания неметаллических включений флюсом. С увеличением удельной



поверхности и длительности контакта металла с флюсом эффективность очистки возрастает. Поэтому конструкция устройств для флюсового и электрофлюсового рафинирования предусматривают дробление струи металла. Эффективность очистки снижается по мере повышения температуры флюса, уменьшения толщины его слоя, увеличения диаметра струи металла и длительности использования флюса.

Электрофлюсовое рафинирование в отличие от зернистых фильтров не сопровождается дегазацией расплава и очисткой от тонкодисперсных включений и не оказывает влияния на макроструктуру отливок.

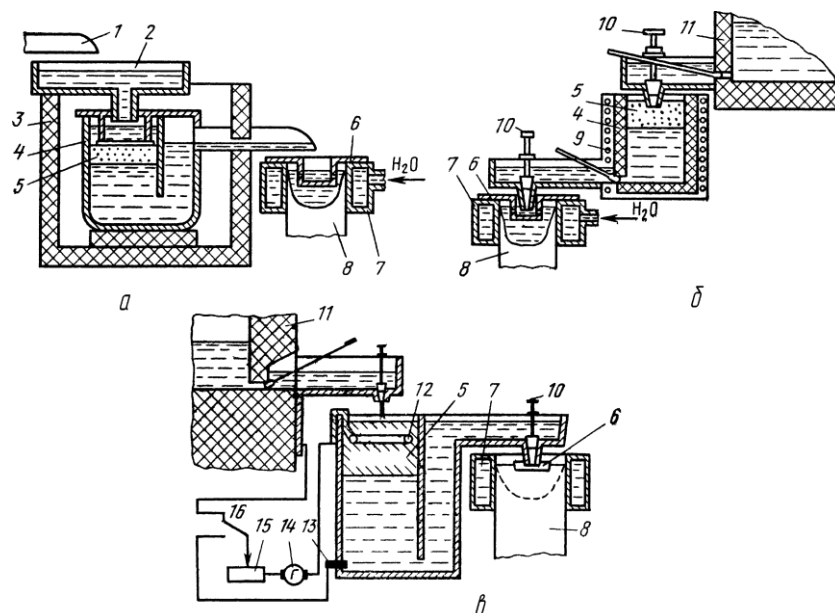


Рис. 10. Установки для фильтрования через жидкие солевые расплавы:  
*a* – с газовым подогревом флюса; *б* – с электрическим подогревом флюса; *в* – для электрофлюсового рафинирования; 1 – желоб миксера; 2 – распределительная коробка; 3 – печь; 4 – тигель; 5 – жидкий флюс; 6 – распределительная воронка; 7 – кристаллизатор; 8 – слиток; 9 – электрические нагреватели; 10 – стопор; 11 – миксер; 12 – кольцевой электрод; 13 – пробка сливного отверстия; 14 – генератор тока; 15 – регулятор напряжения; 16 – переключатель