

Плавка большинства алюминиевых сплавов не составляет затруднений. Легирующие компоненты, за исключением магния, цинка, а иногда и меди, вводят в виде лигатур. При выплавке небольших порций литейных сплавов в тигельных печах защитные флюсы, как правило, не применяют. Обязательной операцией является рафинирование от неметаллических включений и растворенного водорода. Наиболее сложными в плавке являются алюминиевомагниево- и многокомпонентные жаропрочные сплавы.

При плавке деформируемых сплавов особое внимание уделяется очистке печи от шлака и плен предшествующей плавки. При переходе на другую марку сплава, кроме переходных плавов, печь и миксеры промывают с целью удаления остатков старого сплава. Количество металла для промывки должно составлять не меньше четверти емкости печи. Температуру металла во время промывки поддерживают на 40—50 °С выше температуры разливки сплава до промывки. Для ускорения очистки металл в печи интенсивно перемешивают в течение 8—10 мин. Для промывки используют алюминий или переплав. В тех случаях, когда металл из печи сливается полностью, можно ограничиться промывкой флюсами. Плавку сплавов ведут под флюсом.

Шихтовые материалы загружают в такой последовательности: чушковый алюминий, крупногабаритные отходы, переплав, лигатуры (чистые металлы). В жидкий металл при температуре не выше 730 °С разрешается загружать сухую стружку и малогабаритный лом. Медь вводят в расплав при температуре 740—750 °С, кремний — при 700—740 °С с помощью колокольчика. Цинк загружают перед магнием, который обычно вводят перед сливом металла. Максимально допустимый перегрев для литейных сплавов 800—830 °С, а для деформируемых 750—760 °С.

При плавке на воздухе алюминий окисляется. Основными окислителями являются кислород и пары воды. В зависимости от температуры и давления этих газов, а также кинетических условий взаимодействия в результате окисления алюминия образуются оксид алюминия Al_2O_3 , а также Al_2O и AlO . Вероятность образования возрастает с увеличением температуры и уменьшением парциального давления кислорода в системе. В обычных условиях плавки термодинамически устойчивой фазой является твердый оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$, которая не растворяется в алюминии и не образует с ним легкоплавких соединений. При нагреве до 1200 °С $\gamma-Al_2O_3$ перекристаллизовывается в $\alpha-Al_2O_3$. По мере окисления на поверхности твердого и жидкого алюминия образуется плотная, прочная пленка оксида толщиной 0,1—10 мкм в зависимости от температуры и длительности выдержки. При достижении такой толщины окисление практически приостанавливается, так как диффузия кислорода через пленку резко замедляется.

Процесс окисления жидких сплавов алюминия очень сложен и недостаточно изучен. Имеющиеся литературные данные показывают, что интенсивность окисления составляющих сплава 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 окисной пленки. При одинаковой концентрации прежде всего окисляются наиболее активные элементы, у которых образование оксида связано с наибольшим уменьшением изобарно-изотермического потенциала. Большинство легирующих элементов (медь, кремний, марганец) не оказывают существенного влияния на процесс окисления алюминия и защитные свойства окисной пленки, так как обладают отношением $V_{Me}O/mV_{Me} \geq 1$. Окисная пленка на двойных сплавах алюминия с этими элементами при низкой их концентрации состоит из чистой $\gamma-Al_2O_3$. При значительных содержаниях этих элементов

образуются твердые растворы оксидов легирующих элементов в γ - Al_2O_3 и соответствующие шпинели.

Щелочные и щелочноземельные металлы (калий, натрий, барий, литий, кальций, стронций, магний), а также цинк (0,05—0,1 %) сильно увеличивают окисляемость алюминия. Причина этого — рыхлое и пористое строение оксидов этих элементов. Окисная пленка на двойных расплавах в этом случае обогащена оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Для нейтрализации вредного влияния цинка в алюминиевые расплавы вводят 0,1—0,15 % Mg.

Сплавы алюминия с магнием образуют окисную пленку переменного состава. При малом содержании магния 0,005 % (по массе) — окисная пленка имеет структуру γ - Al_2O_3 и представляет собой твердый раствор MgO в γ - Al_2O_3 ; при содержании 0,01—1,0 % Mg окисная пленка состоит из шпинели ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) переменного состава и кристаллов оксида магния; при содержании свыше 1,5 % Mg окисная пленка почти полностью состоит из оксида магния.

Бериллий и лантан замедляют окисление алюминиевых сплавов. Добавка 0,01 % бериллия или лантана снижает скорость окисления сплавов Al—Mg до уровня окисления алюминия. Защитное действие этих элементов объясняется уплотнением окисной пленки посредством заполнения образующихся пор оксидами бериллия и лантана.

Сильно снижают окисляемость алюминиевых расплавов фтор и газообразные фториды (SiF_4 , BF_3 , SF_6 и др.), присутствующие в печной атмосфере в количестве до 0,1 % (по массе). Адсорбируясь на поверхности окисной пленки, они уменьшают скорость проникновения кислорода к поверхности металла.

Перемешивание расплава в процессе плавки сопровождается нарушением целостности окисной пленки и замешиванием обрывков ее в расплав. Обогащение расплавов окисными 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.

Окисная пленка шихты является также источником насыщения расплава водородом, так как на 30—60 % состоит из $\text{Al}(\text{OH})_3$. Химически связанная влага с трудом удаляется с поверхности шихтовых материалов даже при температуре 900 С. Гидроксид, попадая в расплав, сильно насыщает его водородом. По этой причине нежелательно вводить в шихту стружку, опилки, обрезь, сплесы и другие некомпактные отходы. Особое значение имеет организация хранения и своевременная переработка отходов и возврата собственного производства, предотвращающие окисление и коррозию с образованием гидроксидов. Введение в шихту собственных возвратов связано также с неизбежным накоплением в сплавах вредной примеси железа, образующего с компонентами сплавов сложные твердые интерметаллические соединения, снижающие пластические свойства и ухудшающие обработку отливок резанием.

Наряду с оксидами и интерметаллидами в расплаве могут присутствовать и другие неметаллические включения — карбиды, нитриды, сульфиды. Однако количество их по сравнению с содержанием оксидов мало. Фазовый состав неметаллических включений в алюминиевых сплавах разнообразен. Кроме оксидов алюминия, в них может содержаться оксид магния (MgO), магнезиальная 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. Основную массу включений составляют оксиды.

В зависимости от происхождения неметаллические включения, встречающиеся в

сплавах, можно подразделить на две группы: дисперсные включения и пленки. Основная масса дисперсных включений имеет размер 0,03—0,5 мкм. Они сравнительно равномерно распределены в объеме расплава. Наиболее вероятная толщина окисных пленок 0,1—1,0 мкм, а протяженность — от десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров. Концентрация таких включений сравнительно мала (0,1—1,0 мм²/см²), а распределение крайне неравномерно. При выстаивании расплавов крупные включения могут всплывать или осаждаться. Однако ввиду большой удельной поверхности пленок и малого отличия их плотности от плотности расплавов всплывание (осаждение) идет медленно, большая часть пленок остается в расплаве и при заполнении формы увлекается в отливку. Еще более медленно отделяются тонкодисперсные взвеси. Практически все количество их переходит в отливку.

Во время плавки алюминий насыщается водородом, содержание которого может достигать 1,0—1,5 см³ на 100 г металла. Основным источником водорода являются пары воды, парциальное давление которых в атмосфере газовых плавильных печей может достигать 8—16 кПа.

Влияние легирующих элементов и примесей на равновесную растворимость водорода в алюминии мало изучено. Известно, что медь и кремний уменьшают растворимость водорода, а магний — увеличивает. Растворимость водорода увеличивают также все гидрообразующие элементы (титан, цирконий, литий, натрий, кальций, барий, стронций и др.), Так, сплав алюминия с 2,64 % Ti может выделить до 25 см³ водорода на 100 г, а сплав алюминия с 5 % Zr — 44,5 см³ на 100 г. Наиболее активно увеличивают растворимость водорода и алюминия щелочные и щелочноземельные металлы (натрий, литий, кальций, барий), образующие гидриды.

Существенную долю растворенного в сплавах водорода составляет газ, вносимый лигатурами и электролитической медью. Так, например, лигатура алюминий—титан в зависимости от технологии выплавки может содержать до 10 см³ водорода на 100 г, а электролитическая медь с наростами — до 20 см³ 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 окисную пленку и в газовой среде. Наиболее существенное влияние на массоперенос оказывают состав сплава и содержание неметаллических включений, определяющих проницаемость окисной пленки, диффузионную подвижность водорода и возможность выделения его из расплава в виде пузырьков. На проницаемость пленки существенное влияние оказывает также состав газовой среды. Диффузионную подвижность водорода в алюминии уменьшают медь, кремний и особенно магний, марганец и титан. Тонко дисперсные неметаллические включения, обладая высокой адсорбционной способностью по отношению к водороду, сильно замедляют его диффузионную подвижность в алюминиевых расплавах.

Пленка оксида алюминия обладает малой проницаемостью для атомов водорода, она замедляет реакции взаимодействия расплава с влагой атмосферы. При толщине пленки 1—10 мкм газообмен между металлом и атмосферой практически прекращается. На проницаемость пленки большое влияние оказывает состав сплава. Все элементы, увеличивающие окисляемость алюминия (магний, литий, натрий, стронций, кальций), увеличивают проницаемость окисной пленки для водорода. Легирующие элементы (медь, цинк, кремний) мало влияют на газообмен. Они несколько разрыхляют окисную пленку и поэтому способствуют

более быстрому насыщению сплавов водородом.

На водородопроницаемость окисной 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 галоиды. Хлориды, обладая высоким сродством к алюминию, адсорбируются, проникают под окисную пленку и разрушают ее в результате образования газообразного хлорида алюминия. Фториды менее активно взаимодействуют с алюминием. Взаимодействуя с окисной пленкой, они способствуют дегидратации ее поверхности и десорбции молекул и атомов кислорода. Обладая высокой адсорбционной способностью, 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, делают пленку тонкой и проницаемой для водорода. Жидкие флюсы, содержащие фториды, также разрушают окисную пленку и облегчают дегазацию расплавов.

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

Предрасположенность алюминиевых сплавов к газовой пористости определяется степенью пересыщенности твердого раствора водородом, которая выражается отношением $\eta = (C_{ж} - C_{тв}) / C_{тв}$, где $C_{ж}$ и $C_{тв}$ — концентрации водорода в жидком и твердом сплаве, $см^3/100 г$. Газовая пористость не образуется, когда $C_{тв} = C_{ж}$. Степень пересыщения твердого раствора увеличивается с увеличением скорости охлаждения.

Для каждого сплава имеются предельные концентрации водорода, ниже которых не происходит образование газовых пор в отливках при заданных скоростях охлаждения. Так, например, для того чтобы предотвратить образование газовых пор при затвердевании толстостенных отливок из сплава $Al - 7 \% Si$, содержание водорода в расплаве не должно превышать $0,15 см^3$ на $100 г$. Предельным содержанием водорода в дуралюминах считается $0,12 - 0,18 см^3$ на $100 г$ в зависимости от интенсивности охлаждения при кристаллизации.

Предохранение алюминиевых расплавов от окисления и поглощения водорода достигается плавкой под флюсами в слабоокислительной атмосфере. В качестве покровного флюса при плавке большинства сплавов, содержащих не более $2 \% Mg$, 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 $660 ^\circ C$. Для этой цели рекомендуют также и более сложный по составу флюс (табл. 12).

Таблица 12. Состав покровных флюсов для алюминиевых сплавов

Покр. флюс	Содержание компонентов, %	Область применения
1	45 NaCl; 55 KCl	Для большинства сплавов, кроме алюминиевомагниевого
2	37 NaCl; 50 KCl; 6,6 Na_3AlF_6 ; 6,4 CaF_2	То же
3	46—42 NaCl; 47—43 KCl; 7—15 Na_3AlF_6	Для деформируемых сплавов, кроме алюминиевомагниевого
4	100 $MgCl_2 \cdot KCl$	Для алюминиевомагниевого сплава
5	85 $MgCl_2 \cdot KCl$; 15 CaF_2	То же
6	85 $MgCl_2 \cdot KCl$; 15 MgF_2	»
7	55—50 KCl; 45—50 LiCl	Для алюминиеволитиевого сплава

Для алюминиевомагниевого сплава в качестве покровного флюса используют карналлит ($MgCl_2 \cdot KCl$) и смеси карналлита с $40 - 50 \%$ хлористого бария или $10 - 15 \%$ фтористого кальция. Если применение флюса невозможно, защиту от окисления осуществляют введением бериллия ($0,03 - 0,05 \%$). Защитные флюсы широко используют при плавке сплавов в отражательных печах.

Для предотвращения взаимодействия с влагой принимают меры к удалению ее из

футеровки плавильных печей и разливочных устройств, из рафинирующих и модифицирующих флюсов; подвергают прокатке и окраске плавильно-разливочный инструмент, производят подогрев, очистку и сушку шихтовых материалов.

Однако как бы тщательно не защищали расплав, при плавке на воздухе он всегда оказывается загрязненным оксидами, нитридами, карбидами, включениями шлака и флюса, водородом, поэтому перед заливкой в формы его необходимо очищать.

Рафинирование расплавов

Для очистки алюминиевых сплавов от взвешенных неметаллических включений и растворенного водорода применяют отстаивание, продувку инертным и активным газами, обработку хлористыми солями и флюсами, вакуумирование, фильтрование через сетчатые и зернистые фильтры, электрофлюсовое рафинирование.

Как самостоятельный процесс отстаивание может быть применимо в тех случаях, когда разность плотностей достаточно велика и размер частиц не слишком мал. Но и в этих случаях процесс идет медленно, требуется повышенный расход топлива и он оказывается малоэффективным.

Очистка расплавов продувкой инертными или активными газами основана на протекании двух процессов диффузии растворенного газа в пузырьки, продуваемого и флотирующего действия пузырьков по отношению к включениям и мельчайшим газовым пузырькам. Рафинирование осуществляется тем успешнее, чем меньше размер пузырьков продуваемого газа и равномернее распределение их по объему расплава. В этой связи заслуживает особого внимания способ обработки расплавов инертными газами с использованием пористых керамических вставок. Но сравнению с другими способами введения инертных газов в расплавы продувка через пористые вставки наиболее эффективна.

Продувку расплавов газами широко используют в литейных цехах по производству слитков. Ее осуществляют в специальных футерованных коробах, установленных на пути перелива металла из миксера в кристаллизатор. Для рафинирования алюминиевых расплавов используют азот, аргон, гелий, хлор и смесь его с азотом (90 %), очищенные от влаги и кислорода.

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 0,3—1 % от массы расплава. Такая обработка позволяет снизить содержание неметаллических включений до 1,0—0,5 мм²/см² по технологической пробе В.И. Добаткина и ВК. Зиновьева, а содержание водорода — до 0,2—0,15 см³ на 100 г металла.

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 108—118 кПа составляет 10—12 мин; расход хлора — 0,2—0,8 % от массы 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 осушкой, существенно ограничивают применение хлорирования расплавов в промышленных условиях. Замена хлора смесью его с азотом (90 %) обеспечивает достаточно высокий уровень очистки, но не позволяет решить проблемы, связанные с токсичностью и осушкой.

Дегазация продувкой сопровождается потерями магния: при обработке азотом теряется 0,01 % магния; при обработке хлором эти потери увеличиваются до 0,2 %.

Рафинирование хлоридами широко используют в фасонно-литейном производстве. Для этой цели применяют хлористый цинк, хлористый марганец, гексахлорэтан, четыреххлористый титан и ряд других хлоридов. Ввиду гигроскопичности хлоридов их подвергают сушке ($MnCl_2$, $SrCl_2$) или переплавке ($ZnCl_2$). Технология рафинирования хлоридами состоит во введении их в расплав при непрерывном помешивании колокольчиком до прекращения выделения газообразных продуктов реакции. Хлористые цинк и марганец вводят в количестве 0,05—0,2 % при температуре расплава 700—730 °С; гексахлорэтан — в количестве 0,3—0,7 % при 740—750 °С 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 расплава. В настоящее время в цехах фасонного литья для рафинирования широко используют таблетки препарата «Дегазер», состоящие из гексахлорэтана и 10 % (по массе) хлористого бария, которые вводят в расплав без применения «колокольчиков». Обладая большей, чем расплав, плотностью, таблетки опускаются на дно емкости, обеспечивая проработку всего объема расплава. Хлористые соли взаимодействуют с алюминием по реакции: $3MnCl_2 + 2Al \rightarrow 2AlCl_3 + 3Mn$.

Пузырьки хлористого алюминия, поднимаясь на поверхность расплава, увлекают взвешенные неметаллические включения; внутри пузырьков диффундирует растворенный в металле водород, происходит очистка расплава. По окончании перемешивания расплаву дают отстояться в течение 10—45 мин при 720—730 °С для удаления мелких пузырьков газа.

Рафинирование хлоридами ведут в печах или ковшах с малой удельной поверхностью расплава. В печах с небольшим по высоте слоем расплава рафинирование хлоридами малоэффективно. По уровню очистки от неметаллических включений и газа обработка хлоридами уступает продувке хлором.

Очистка алюминиевых расплавов флюсами применяется при плавке литейных и деформируемых сплавов. Для рафинирования используют флюсы на основе хлористых солей щелочных и щелочноземельных металлов с добавками фтористых солей — криолита, плавикового шпата, фтористых натрия и калия (табл. 13).

Т а б л и ц а 13. Составы флюсов для рафинирования алюминиевых сплавов

Номер флюса	Содержание компонентов, %	Область применения
1	47 KCl; 30 NaCl; 23 Na_3AlF_6	Для всех алюминиевых сплавов, не содержащих магний
2	35 KCl; 50 NaCl; 15 Na_2SiF_6	
3	60 $MgCl_2 \cdot KCl$; 40 CaF_2	Для сплавов, содержащих магний
4	по 15 KCl; 80 $MgCl_2 \cdot KCl$; 5—8 BaCl ₂	
5	80 $MgCl_2 \cdot KCl$; 20 CaF_2	
6	85 $MgCl_2 \cdot KCl$; 15 MgF_2	
7	90 $MgCl_2 \cdot KCl$; 10 K_2AlF_6	
8	90 $MgCl_2 \cdot KCl$; 10 KF	
9	90 $MgCl_2 \cdot KCl$; 10 AlF_3	
10	11,5 KCl; 56,5 NaCl; 7 Na_3AlF_6 ; 25 NaF	Универсальные (рафинирующие и модифицирующие) флюсы для сплавов системы Al—Si
11	10 KCl; 50 NaCl; 10 Na_3AlF_6 ; 30 NaF	
12	45 NaCl; 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.

Для очистки сплавов алюминия с магнием применяют флюсы на основе карналлита — 80—90 % $MgCl_2 \cdot KCl$, 10—20% CaF_2 , MgF_2 или K_3AlF_6 .

Предварительно переплавленные и высушенные флюсы в количестве 0,5—1 % от массы металла засыпают на поверхность расплава при 700—750 °С. Затем в

течение 3—5 мин флюс энергично замешивают в расплав, удаляют шлак и дают расплаву отстояться 30—45 мин. После повторного удаления шлака расплав используют для заполнения литейных форм. При обработке больших объемов металла флюс вводят на дно расплава с помощью «колокольчика».

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 % (по массе) и энергично замешивают. Они способствуют разрушению пены, образующейся при наполнении раздаточных ковшей, и обогащают расплавы натрием.

Высокий уровень дегазации получают при вакуумировании. Этот способ очистки применяют преимущественно в фасоннолитейных цехах. Сущность его состоит в том, что выплавленный по стандартной технологии в обычных печах металл переливают в ковш, который затем помещают в вакуумную камеру. Металл в камере выдерживают при остаточном давлении 1330 Па в течение 10—30 мин; температуру расплава при этом поддерживают в пределах 720—740 °С. В тех случаях, когда вакуумирование ведут без подогрева, расплав перед обработкой перегревают до 760—780 °С. Схема установки для вакуумной дегазации приведена на рис. 93.

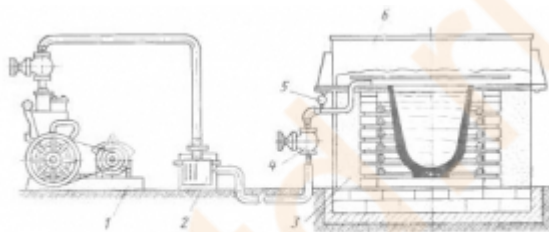


Рис. 93. Схема установки для вакуумной дегазации алюминиевых расплавов: 1 — вакуумный насос; 2 — фильтр; 3 — печь сопротивления; 4 — вакуумный ковш; 5 — вакуумметр; 6 — герметизированная крышка

В последние годы для очистки алюминиевых расплавов от неметаллических включений все в больших масштабах применяют фильтрование через сетчатые, зернистые и пористые керамические фильтры. Сетчатые фильтры широко используют для очистки расплавов от крупных включений и пленок. Они отделяют те включения, размер которых больше ячейки сетки. Для изготовления сетчатых фильтров используют стеклоткань различных марок с размерами ячейки от 0,5х0,5 до 1,5х1,5 мм и металлические сетки (из титана). Фильтры из стеклоткани устанавливают в распределительных коробках и кристаллизаторах, в литниковых каналах и раздаточных тиглях (рис. 94), применение их позволяет в 1,5—2 раза снизить содержание крупных неметаллических включений и пленок; они не оказывают влияния на содержание дисперсных включений и водорода.

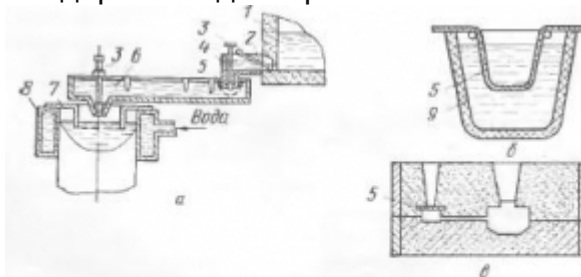


Рис. 94. Схемы расположения сетчатых фильтров при непрерывном литье слитков (а), при литье в ковш и под давлением (б) и при литье в песчаные формы (в):

1 — миксер; 2 — лоник; 3 — регулирующий стопор; 4 — литейная коробка; 5 — фильтр; 6 — распределительная коробка; 7 — фильтр; 8 — кристаллизатор; 9 — тигель

Значительно больший эффект очистки дают зернистые фильтры. Отличительная особенность их состоит в большой поверхности соприкосновения с металлом и наличии длинных тонких каналов переменного сечения. 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 пленок, вторым — при отделении тонкодисперсных включений. За счет сеточного эффекта зернистые фильтры задерживают лишь те включения, размер которых превышает эффективный диаметр межзеренных каналов. Чем меньше диаметр зерен фильтра и плотнее укладка их, тем выше достигаемый уровень очистки расплавов от крупных включений и пленок (рис. 95).

С увеличением толщины слоя фильтра эффективность очистки увеличивается. Фильтры, смачиваемые расплавами, более эффективны, чем несмачиваемые.

Фильтры из сплава фторидов кальция и магния позволяют получать отливки из сплавов АЛ4, АК6 и АМг6 в 1,5—3 раза менее загрязненными крупными включениями, чем фильтры из магнезита.

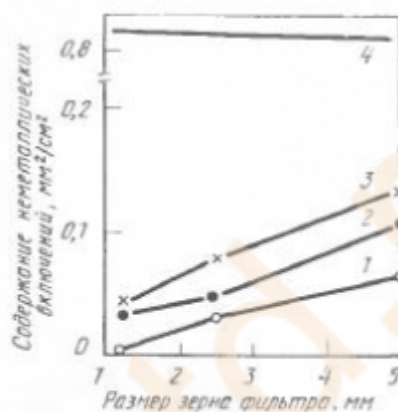


Рис. 95. Влияние размера зерна фильтра на содержание неметаллических включений в отливках сплава АК6 (толщина фильтра 70 мм):

1 — фильтр из сплава фторидов кальция и магния, 2 — из графита, 3 — из магнезита; 4 — содержание включений в исходном сплаве

Существенное влияние на полноту отделения крупных включений и пленок оказывают скорость и режим течения расплава по межзеренным каналам фильтра. С увеличением скорости уменьшается возможность осаждения включения из движущегося потока под действием силы тяжести и увеличивается вероятность смыва уже осевших включений в результате гидродинамического воздействия, степень которого пропорциональна квадрату скорости фильтрования.

Эффективность очистки алюминиевых расплавов от тонкодисперсных включений зернистыми фильтрами возрастает по мере ухудшения смачивания фильтра и включений расплавом.

Для изготовления фильтров используют шамот, магнезит, алунд, кремнезем, сплавы хлористых и фтористых солей и другие материалы. Полнота удаления взвешенных неметаллических включений зависит от природы материала фильтра. Наиболее эффективны фильтры, изготовленные из фторидов (активных материалов) (рис. 95 и 96).

Активные материалы наряду с крупными включениями и пленками позволяют отделить до 30—40 % тонкодисперсных взвесей и на 10—20 % снизить содержание водорода в сплавах, прошедших рафинирование флюсом или хлоридами. По мере удаления тонкодисперсных взвесей увеличивается размер зерна в отливках, снижается газосодержание, растут пластические свойства сплавов (рис. 97). Высокий уровень очистки сплавов АК6 и АЛ4 от включений и водорода

Заливку ведут таким образом, чтобы верхний уровень фильтра был покрыт слоем металла в 10—15 мм, а истечение металла после фильтра происходило под затопленный уровень. При соблюдении этих условий остаточное содержание неметаллических включений и пленок в отливке может быть доведено до 0,02—0,08 мм²/см² по технологической пробе В.И. Добаткина и В.К. Зиновьева, т. е. в 2—4 раза снижено по сравнению с фильтрованием через сетчатые фильтры. Самый эффективный способ очистки алюминиевых расплавов от пленок и крупных неметаллических включений — электрофлюсовое рафинирование. Сущность этого процесса состоит в пропускании тонких струй расплава через слой жидкого флюса с одновременным наложением на металл и флюс поля постоянного или переменного тока, создающего более благоприятные условия для адсорбции включений флюсом в результате снижения межфазного натяжения на границе с металлом. С увеличением удельной поверхности и длительности контакта металла с флюсом эффективность очистки возрастает. Поэтому конструкции устройств для флюсового и электрофлюсового рафинирования предусматривают дробление струи (рис. 99).

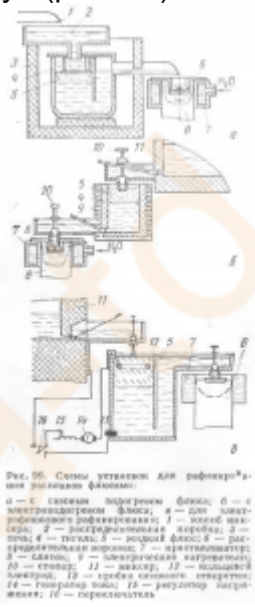


Рис. 99. Схемы устройств для электрофлюсового рафинирования сплавов алюминия:

1 — с сетчатым подфильтром; 2 — с электрофлюсовым флюсом; 3 — для электрофлюсового рафинирования; 4 — анод; 5 — катод; 6 — электрод; 7 — электрод; 8 — электрод; 9 — электрод; 10 — электрод; 11 — электрод; 12 — электрод; 13 — электрод; 14 — электрод; 15 — электрод; 16 — электрод; 17 — электрод.

Оптимальный режим электрофлюсового рафинирования предусматривает пропускание струи металла диаметром 5—7 мм, нагретого до 700—720 °С, через слой расплавленного флюса толщиной 20—150 мм с наложением поля постоянного тока силой 600--800 А и напряжением 6—12 В с катодной поляризацией металла. При расходе флюса (карналлитового с 10—15 % CaF₂, MgF₂ или K₃AlF₆ для сплавов Al — Mg и Al — Mg — Si и криолитового для других алюминиевых сплавов) 4—8 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 мм²/см² по технологической пробе.

В отличие от зернистых фильтров электрофлюсовое рафинирование не оказывает влияния на макроструктуру сплавов, что указывает на меньшую эффективность его по очистке от дисперсных неметаллических включений. Деформируемые и литейные сплавы подвергают рафинированию и от металлических примесей: натрия, магния, цинка и железа.

Удаление натрия из алюминия и алюминиевомагниевого деформируемых сплавов АМг2, АМг6 осуществляют продувкой расплавов хлором или парами хлоридов (С2Сl6, ССl4, ТiСl4), фреона (ССl2F2) и фильтрованием через зернистые фильтры

из AlF_3 с размером зерна 4—6 мм. Использование этих методов позволяет довести остаточное содержание натрия в расплаве до $2/3 \cdot 10^{-4}$ %. Вредное влияние натрия на технологические свойства сплава может быть подавлено введением в расплав присадок висмута, сурьмы, теллура или селена [0,2—0,3 % (по массе)], образующих с натрием тугоплавкие интерметаллиды.

Вторичные алюминиевые сплавы в ряде случаев подвергают очистке от примесей магния, цинка и железа методами флюсования, вакуумной дистилляции и отстаивания с последующим фильтрованием. Удаление магния флюсом основано на реакции $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{Mg} \rightarrow 6\text{NaF} + 3\text{MgF}_2 + 2\text{Al}$. Поверхность расплава покрывают флюсом, состоящим из 50 % криолита и 50 % хлористого натрия. Затем сплав нагревают до 780—800 °С и интенсивно перемешивают вместе с флюсом в течение 10—15 мин. Продукты реакции, всплывшие на поверхность расплава, удаляют; при высоком содержании магния (1—2,5 %) процесс рафинирования повторяют несколько раз. При помощи криолита содержание магния в расплаве может быть снижено до 0,1 %. Рафинирование вторичных алюминиевых сплавов от магния можно успешно осуществлять флюсом, состоящим из 50 % Na_2SiF_6 , 25 % NaCl и 25 % KCl . Для этих целей можно использовать кислородсодержащие флюсы, например хлорат калия (KClO_3).

Очистку расплавов от магния и цинка производят в вакуум-дистилляционных печах при 950—1000 °С. В результате такой обработки получают сплавы, содержащие 0,1—0,2 % Mg и 0,02—0,05 % Zn . Очистку расплавов от магния способом дистилляции производят в тех случаях, когда содержание его в сплаве велико и применение очистки флюсованием становится невыгодным.

Отстаиванием можно снизить содержание железа в алюминиевом сплаве до 1,7 %, т. е. почти до эвтектического содержания, согласно равновесной диаграмме состояния алюминий — железо. Дальнейшее снижение достигается совмещением процесса отстаивания с введением в сплав хрома, марганца или магния. Присадка этих элементов сдвигает эвтектическую точку в сторону алюминия и способствует отделению избытка железа. При введении в расплав 1—1,5 % Mn содержание железа в нем может быть снижено до 0,7 %. Присадка магния в количестве 25—30 % позволяет довести содержание железа до 0,1—0,2 %. Процесс отделения интерметаллидов железа ускоряется при совмещении отстаивания с фильтрованием. Фильтрование осуществляют через нагретый до 700 °С базальтовый фильтр с применением вакуума. Рафинирование от железа при помощи магния применимо для сплавов, содержащих не более 1,0 % Si . При более высоком содержании кремния образуются силициды, сильно затрудняющие фильтрацию и выводящие из цикла значительное количество магния. Кроме того, сплав обедняется кремнием.

Модифицирование сплавов

Измельчение макрозерна в отливках достигают введением в расплав небольших количеств (0,05—0,15 % от массы расплава) модифицирующих добавок (Ti , Zr , V , V и др.). Этот способ используют для модифицирования деформируемых сплавов (B95 , Д16 , AK6 и др.); при литье фасонных отливок он не нашел широкого применения. Модификаторы вводят в виде лигатур с алюминием или медью при 720—750 °С.

Применительно к деформируемым сплавам наиболее широкое распространение для измельчения макроструктуры получил титан. При введении его в расплавы в количестве 0,05—0,15 % макрозерно сплавов в поперечнике измельчается до 0,5 мм. Центрами кристаллизации при этом служат частицы интерметаллического соединения TiAl_3 . Для введения титана используют лигатуру Al—Ti , содержащую 2—5 % Ti .

Еще большая степень измельчения макрозерна деформируемых сплавов может быть получена при совместном введении титана и бора в соотношении $Ti : B = 5 : 1$. Центрами кристаллизации в этом случае служат сложные интерметаллиды, включающие соединения $TiAl_3$, TiB_2 , AlB_2 с размерами зерен 2—6 мкм. Такое модифицирование позволяет получать однородную макроструктуру с размером зерна 0,2—0,3 мм в слитках диаметром более 500 мм. Для введения титана и бора используют лигатуру алюминий — титан — бор, препарат «зернолит» или флюс, содержащий фторборат и фтортитанат калия. Составы указанных модификаторов и режимы модифицирования приведены в табл. 14. Наибольшая степень усвоения титана и бора наблюдается при использовании флюса, который наряду с модифицирующим оказывает и рафинирующее воздействие. Модифицирование макроструктуры алюминиевых деформируемых сплавов повышает технологическую пластичность слитков и однородность механических свойств в поковках и штамповках.

Таблица 14. Составы модификаторов для алюминиевых сплавов

Состав модификатора	Количество модификатора, % (по массе)	Расходное количество модификатора при прокатке, % (по массе)	Температура проката, °С	Применение
Лигатура Al—Ti (5—5% Ti)	1—3	0,05—0,15 Ti	730—750	Для измельчения макрозерна деформируемых сплавов
Лигатура Al—Ti—B (5% Ti, 1% B)	1—2	0,05—0,1 Ti; 0,01—0,02 B	730—750	
«Синклет» (25% K_2TiF_6 ; 3% K_2SO_4 ; 37% KBF_4 ; 15% CaF_2)	0,2—0,3	0,01—0,02 B; 0,01—0,02 Ti	730—750	
Флюс (35% $NaCl$ + 36% KCl + 30% K_2TiF_6 + 10% KBF_4)	0,5—1,0	0,01—0,02 B; 0,05—0,1 Ti	730—750	
Металлический натрий	0,05—0,1	0,05—0,1 Na	730—750	Для модифицирования легкого деформируемого алюминий-магний-марганцевых сплавов
Флюс (67% NaF + 33% $NaCl$)	1—2	0,05—0,1 Na	730—750	
Флюс (62,5% $NaCl$ + 25% NaF + 12,5% KCl)	1—2	0,05—0,1 Na	730—750	
Флюс (50% $NaCl$ + 30% NaF + 15% KCl + 10% CaF_2)	0,5—1,0	0,05—0,1 Na	730—750	
Лигатура Al—Si (10% Si)	0,5—0,8	0,05—0,08 Si	730—750	
Лигатура Si—P (5—11% P)	—	0,05—0,1 P	—	Для эвтектических сплавов
Смесь 30% эвтектического флюса + 10% K_2SO_4 + 30% KCl	0,5—2	0,05—0,1 P	730—800	
Смесь (8% CaF_2 + 10% $CaCl_2$ + 34% окислы алюминия и 5% окислы фтора)	0,25—0,4	0,05—0,1 P	730—800	
Фторорганические вещества (фториды, гетероциклические)	0,1—0,5	0,05—0,1 P	730—750	

Литейные доэвтектические и эвтектические сплавы (АЛ2, АЛ4, АЛ9, АК7, АК9, АЛ30, АЛ34) для измельчения выделений эвтектического кремния модифицируют натрием или стронцием (см. табл. 14). Металлический натрий вводят при 780—800 °С на дно расплава с помощью колокольчика. Ввиду низкой температуры кипения (880 °С) и большой химической активности натрия его ввод связан с некоторыми затруднениями — большим угаром модификатора и газонасыщением расплава, поскольку натрий хранят в керосине. Поэтому в производственных условиях расплавы модифицируют солями натрия.

Модифицирование двойным модификатором (смесью 67 % NaF и 33 % $NaCl$) ведут при 780—810 °С. Применение тройного модификатора (62,5 % $NaCl$, 25 % NaF и 12,5 % KCl) позволяет осуществлять модифицирование при 730—750 °С. Для модифицирования сплав из плавильной печи переливают в ковш, который устанавливают на обогреваемый стенд, металл нагревают до нужной температуры, снимают шлак и на поверхность расплава ровным слоем засыпают молотый и обезвоженный модификатор (1—2 % от массы металла). Расплав с нанесенными солями выдерживают при температуре модифицирования 12—15 мин при использовании двойного модификатора и 6—7 мин при применении тройного. При этом происходит взаимодействие по реакции $6NaF + Al \rightarrow Na_3AlF_6 + 3Na$. Выделяющийся натрий оказывает модифицирующее действие. Для ускорения реакции и обеспечения диффузии натрия в расплав корочку солей рубят и замешивают на глубину 50—100 мм. Образующийся шлак сгущают посредством добавления фторида или хлорида натрия и удаляют с поверхности расплава. Контроль качества модифицирования ведут по изломам проб и микроструктуре (рис. 100). Модифицированный сплав должен быть разлит по формам в течение 25—30 мин, так как более длительная выдержка сопровождается снятием эффекта модифицирования.



Рис. 100. Микроструктура доэвтектического силумина (сплав А4) ×90:
а — немодифицированный; б — модифицированный натрием

Целесообразно модифицировать силумины универсальным флюсом (50 % NaCl; 30 % NaF; 10 % KCl; 10 % Na₃AlF₆). Сухой порошкообразный флюс в количестве 0,5—1,0 % от массы расплава засыпают под струю металла во время перелива из плавильной печи в ковш. Струя энергично перемешивает флюс с расплавом. Процесс идет успешно, если температура расплава не ниже 720 °С. При применении универсального флюса не требуются высокие температуры, уменьшается время обработки расплава, снижается расход флюса и сплав оказывается модифицированным и очищенным от металлических включений. Модифицирование натрием не обеспечивает необходимой длительности сохранения эффекта модифицирования и сопровождается повышением склонности сплавов к окислению, к поглощению водорода и образованию газовой пористости.

Хорошими модифицирующими свойствами обладает стронций. В отличие от натрия этот элемент медленнее выгорает из алюминиевых расплавов, что позволяет сохранять эффект модифицирования до 2—3 ч, и не увеличивает в такой мере, как натрий, окисляемость сплавов и их склонность к газопоглощению. Для введения стронция используют лигатуру алюминий — стронций с 10 % Sr в качестве модификаторов длительного действия используют также иттрий и сурьму.

Заэвтектические силумины (13 % Si) кристаллизуются с выделением крупных частиц кремния, снижающих механические свойства сплавов (особенно пластичность) и затрудняющих механическую обработку из-за повышенной твердости. Измельчение первичных кристаллов кремния осуществляют посредством введения в расплав фосфора (0,05—0,1 %) — поверхностно-активного в отношении кремния материала (рис. 101). Для модифицирования используют модификаторы, приведенные в табл. 14.

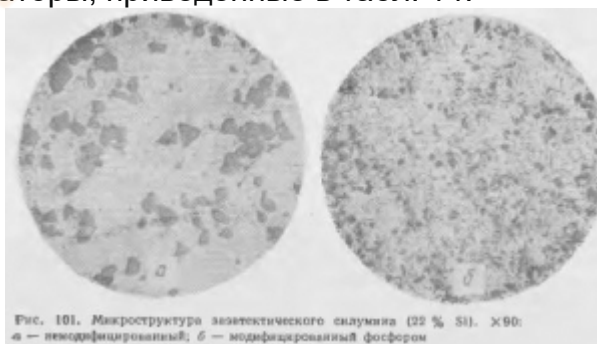


Рис. 101. Микроструктура заэвтектического силумина (22 % Si). ×90:
а — немодифицированный; б — модифицированный фосфором