

УДК 669.714

ВПЛИВ ВОДНЮ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Д. Ф. Чернега, В. М. Рибак

Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут”

Досліджено вплив карбаміду на вміст водню в алюмінієвому сплаві АК5М2. Обробка карбамідом дозволяє збільшити в алюмінієвому розплаві вміст водню. Воднева обробка алюмінієвих сплавів покращує їх структуру сплаву та фізико-механічні характеристики.

Исследовано влияние карбамида на содержание водорода в алюминиевом сплаве АК5М2. Обработка карбамидом позволяет увеличить в алюминиевом сплаве содержание водорода. Водородная обработка алюминиевых сплавов улучшает их структуру и физико-механические характеристики.

The affection of carbamide on concentration of hydrogen in an aluminum alloy АК5М2 is explored. The treatment by carbamide allows multiplying concentration of hydrogen in an aluminum alloy. The hydrogen treatment of aluminum alloys improves the structure and physical-mechanical descriptions.

Як відомо, виникнення газової пористості в алюмінієвих виливках пояснюється різкою зміною розчинності водню при переході алюмінію із рідкого стану в твердий. Тому водень в алюмінієвих сплавах завжди вважався шкідливою домішкою і способам видалення водню з алюмінієвих розплавів присвячено велику кількість робіт як в Україні так і за її межами.

Наряду з цим, починаючи із середини ХХ століття почали з'являтися окремі дослідження, в яких відмічалися ті або інші аспекти позитивного впливу водню на процес формування виливок і злиwkів із промислових алюмінієвих сплавів. Було відмічено, що спливання пухирів водню під час кристалізації сприяє очищенню розплаву від неметалевих вкраплень. Після цього почали з'являтися повідомлення, що в деяких випадках пори не тільки погіршують, але й навпаки, дозволяють покращити деякі експлуатаційні характеристики литого

металу. Підтвердженням цьому стало відкриття в 50-х роках нового класу литого матеріалу – піноалюмінію. За останні роки було запропоновано велику кількість різноманітних способів отримання пористих сплавів.

Незважаючи на великий об'єм досліджень, багато аспектів ефективної водневої обробки алюмінієвих сплавів вивчені недостатньо. Також досі не мають пояснення деякі явища, пов'язані з позитивним впливом водню на структуру та властивості алюмінієвих сплавів.

Кінцевий результат впливу водню на утворення газової пористості в відливці визначається відношенням усього комплексу фізичних, фізико-хімічних і технологічних параметрів процесу формоутворення литого матеріалу.

До них, в першу чергу, відносяться: склад сплаву, вміст газів у шихтових матеріалах, часові і температурні параметри плавки, види обробки рідкого металу, режими твердіння виливки, параметри зовнішньої теплосилової дії на рідкий метал і метал, що знаходиться у процесі кристалізації.

Розчинність водню в алюмінії при 660°C в рідкому та твердому станах дорівнюють, відповідно, 0,69 та 0,036 $\text{cm}^3/100 \text{ г}$. При зростанні температури перегріву рідкого металу розчинність алюмінію тим більша, чим чистіше метал.

Легуючі домішки по-різному впливають на розчинність водню в рідкому алюмінії: нікель, марганець, хром, титан, магній та залізо її збільшують, а кремній, мідь, свинець та олово знижують. Найбільш різко розчинність водню зростає при введенні у розплав гідридоутворюючих елементів: титану або цирконію.

Характерно, що водяна пара в декілька разів ефективніше насичує рідкий розплав воднем а ніж сухий водень.

Чисельні дослідження свідчать про безпосередній зв'язок процесу газонасичення розплаву і наступного формування газової пористості від наявності у сплавах неметалевих вкраплень. Доведено, що повністю очищений від неметалевих вкраплень (насамперед оксиду алюмінію) розплав практично не насичується воднем. Але строгої залежності між вмістом водню і оксидних включень не встановлено. Існує думка, що вміст водню в розплаві зростає не за рахунок зростання загальної кількості неметалевих вкраплень, а тільки тоді, коли в металі зростає доля дрібнодисперсних неметалевих вкраплень розмірами 10...20 мкм, що пояснюється їх більш розвинутою активною поверхнею і підвищеною адсорбуючою здатністю.

Залежність властивостей від пористості литого матеріалу неоднозначна, тому що треба враховувати не тільки загальний об'єм пор, але й їх характер, форму, кількість і характер розподілу в об'ємі виливки. Тому така багатофакторність процесу формування структури і властивостей литого

матеріалу – причина того, що технічна література містить багато суперечливих відомостей про вплив водню на властивості алюмінієвих сплавів.

Існують відомості, що збільшення кількості та розмірів мікропор супроводжується зниженням тимчасового опору розриву на 10%, а відносного подовження з 12 до 2% у порівнянні з безпористим матеріалом. У цей же час відмічається, що при збільшенні пор з 0,8 до 2,9% тимчасовий опір розриву зменшується усього на 1,6%, а відносно подовження – з 2 до 1,7%. Всупереч очікуванням, ступінь пористості практично не впливає на характеристики утоми, межі плинності і пружності. Більш того, деякі дослідження свідчать про те, що при наявності 1,5...2% водневої пористості деякі сплави на алюмінієвій основі навіть підвищують свою пластичність, а попередня обробка водяною парою рідкого евтектичного сплаву алюмінію з міддю і берилієм знижує коефіцієнт лінійного розширення і сприяє додатковому модифікуванню, забезпечуючи додатковий приріст міцності на 20...30 МПа, а пластичності на 15...45% [1].

Як свідчить аналіз багатьох літературних джерел, найбільш шкідливий вплив на алюмінієві сплави має не водень, а неметалеві вкраплення – наприклад оксиди алюмінію. Негативний вплив оксиду алюмінію на властивості кінцевих деталей – причина того, що сьогодні 100% рідких алюмінієвих розплавів рафінують, використовуючи для цього флюси, продувку інертними газами, фільтрацію, електромагнітні поля або комплексну обробку. Кожна з цих технологій в деякій мірі вирішує проблему очищення розплаву від неметалевих вкраплень, але має й свої негативні сторони. Так, використання флюсів або хлору погіршує екологію. Здатність фільтрів очищувати поступово знижується. Використання зовнішньої фізичної дії на розплав потребує спеціального, складного і дорогого обладнання.

При відмічених обставинах доволі актуальним є пошук нових економічно і екологічно вигідних а також ефективних методів рафінування алюмінієвих сплавів від неметалевих вкраплень. І в даному випадку в нагоді може стати саме водень.

Сутність методу видалення неметалевих вкраплень за допомогою водню базується на відомій схильності останнього адсорбуватися на поверхні неметалевих вкраплень, що знаходяться у розплаві. Задача полягає в створенні таких термодинамічних умов, при яких стало б можливим видаляти неметалеві вкраплення тільки великих розмірів і не видаляти такі, які в наступному процесі кристалізації могли б стати базою для утворення зародків кристалів. Експериментально доведено, що ефективність водневого рафінування розплаву від неметалевих вкраплень пропорційна ступеню його насиченості воднем.

Експериментально встановлено, що в деяких випадках пористість оброблених воднем алюмінієвих розплавів менша за пористість необроблених. З цього можна зробити висновки про те, що концентрація водню в розплаві – необхідна, але не достатня умова формування газової пористості. Визначним фактором у цьому процесі є наявність в розплаві неметалевих вкраплень, які ініціюють утворення пор.

Чим вища ступінь пересичення розплаву воднем, тим більш дрібні частки неметалевих вкраплень стають центрами утворення пухирів, які підіймаються на поверхню і видаляють ті неметалеві вкраплення, які ініціювали зародження цих пухирів.

Із наведеного вище випливає, що пересичення розплаву воднем при водневій обробці сприяє видаленню із розплаву більш дрібніших неметалевих вкраплень, чим в розплаві, який не піддається водневій обробці. У підсумку, до моменту досягнення температури кристалізації в наводненому розплаві залишиться набагато менше неметалевих вкраплень, здатних виступити у ролі центрів газових пор.

Таким чином, попередня воднева обробка алюмінієвих розплавів від неметалевих вкраплень при деяких умовах може виявитися доволі ефективною і в боротьбі з газовою пористістю в відливках.

Деякі дослідники відзначають деякі специфічні особливості розвитку процесів кристалізації газонасичених розплавів. Так, відмічається, що водень, який є поверхнево активною речовиною, в заевтектичних силумінах сприяють зменшенню критичного зародку кремнію і збільшенню швидкості зародження і центрів кристалізації.

Водень також впливає і на зростання кристалів первинного кремнію, уповільнюючи або прискорюючи його в залежності від концентрацію водню в розплаві. В системах „метал-водень” останній приймає участь в процесах кристалізації як самостійна газова фаза нарівні з кристалічною, що дозволяє використовувати його у якості легуючого елемента.

Також відомо, що у процесі кристалізації водень, що виділяється у вигляді пухирів, створює всередині відливки надлишковий тиск, який дозволяє суттєво скоротити час на її твердіння за рахунок зменшення зазорів між відливкою і формою.

Насичена воднем відливка після кристалізації не має усадкової раковини, на відміну від ненасиченої. Ймовірність появи гарячих тріщин у таких виливках у декілька разів менша [1].

Підвищення фізико-механічних властивостей за рахунок комплексної обробки алюмінієвих розплавів реагентом, що містить водень, спостерігалось у

роботах [2] і [3]. Так, наприклад, за рахунок насичення розплавів воднем вдалося підвищити тимчасовий опір розриву сплавів АК5М2, АК9ч і АК12М2 на 10...35 %, а відносне подовження – на 20...240 %.

В продовженні з'ясування механізму дії реагенту, що містить водень на фізико-механічні властивості алюмінієвих сплавів, в даній статі наведені результати досліджень структур ливарного алюмінієвого сплаву а також надано зв'язок відповідних характеристик від кількості введеного в розплав водню.

Методика та об'єкти дослідження

Дослідження структури проводилося на алюмінієвому сплаві АК5М2, який було отримано методом вторинного переплаву відходів. Хімічний склад сплаву наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сплаву АК5М2

Масова частка елементів, %								
Al	Mg	Si	Mn	Cu	Ti	Fe	Zn	Ni
основа	0,85	4,50	0,27	2,40	0,05	0,81	1,10	0,06

У якості реагенту, що містить водень, було обрано карбамід. Як відомо, карбамід містить у своєму складі 6,7% водню, який виділяється в результаті розкладання сполуки при температурі 350...400 °С.

Алюмінієвий сплав АК5М2 (ДСТУ 2839-94) розплавляли в тигельній печі опору типу СШОЛ з чавунним тиглем. Розплав доводили до температури 750 ±5 °С, обробляли відповідною кількістю карбаміду і відливали у кокіль зразки для аналізу. Дослідження хімічного складу сплаву проводили за допомогою системи кількісного емісійного спектрального аналізу МФС-8 згідно з ГОСТ 7727-81. Дослідження хімічного складу, структури та механічних властивостей проводили згідно з ДСТУ 2839-94.

Експериментальна частина

Як видно із графіку, представленого на рис.1, збільшення кількості доданого у розплав карбаміду до 1% від маси розплаву призводить до збільшення вмісту водню в розплаві з 0,76 см³/100 г до 1,73 см³/100 г.

Як видно з наведеного графіку, насичення розплаву воднем описується майже лінійною залежністю, що свідчить про можливість використання карбаміду у якості стабільного джерела водню в алюмінієвому розплаві.

Вплив водню на макроструктуру сплаву АК5М2 показано на рис.1 і 2.

Як видно із наведених рисунків, середній розмір зерна сплаву АК5М2

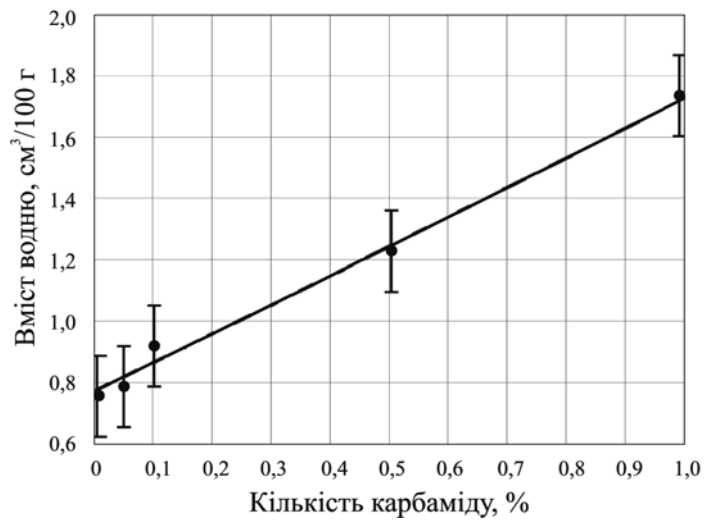


Рис. 1. Залежність вмісту водню в сплаві АК5М2 від кількості введеного в розплав карбаміду

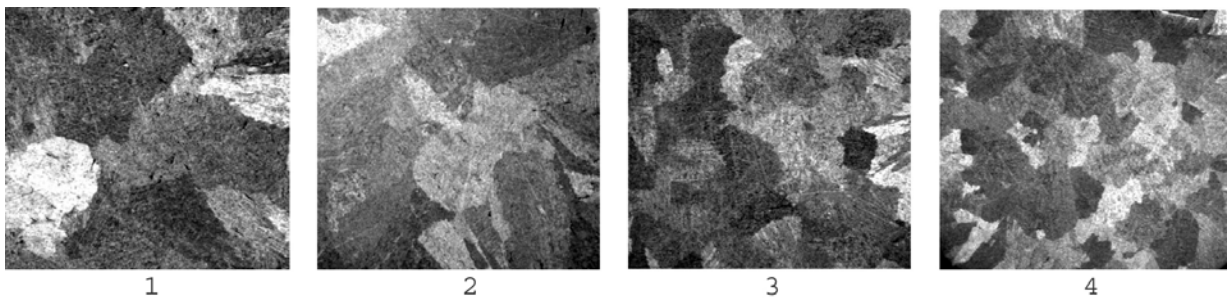


Рис. 2. Макроструктура сплаву АК5М2: 1 – без обробки; 2 – 0,01 % карбаміду; 3 – 0,5 % карбаміду; 4 – 1 % карбаміду

зменшується з 1702 мкм (без обробки) до 809 мкм (1 % карбаміду), тобто практично у 2 рази.

Явище подрібнення зерна за допомогою водню можна пояснити наступною гіпотезою:

При охолодженні розплаву стійкість дільниць рідини з підвищеним вмістом водню збільшується, і саме в ці дільниці зміщуються атоми найбільш тугоплавких компонентів розплаву.

Далі настає стадія утворення та росту зародків – скупчень атомів найбільш тугоплавких компонентів на базі раніш утворених дільниць з підвищеним вмістом водню – стадія утворення кластерів.

При наступному зростанні зародків у зв'язку з різною розчинністю водню в твердому кристалі та навколишньої рідиною, водень починає накопичуватися по фронту зростання.

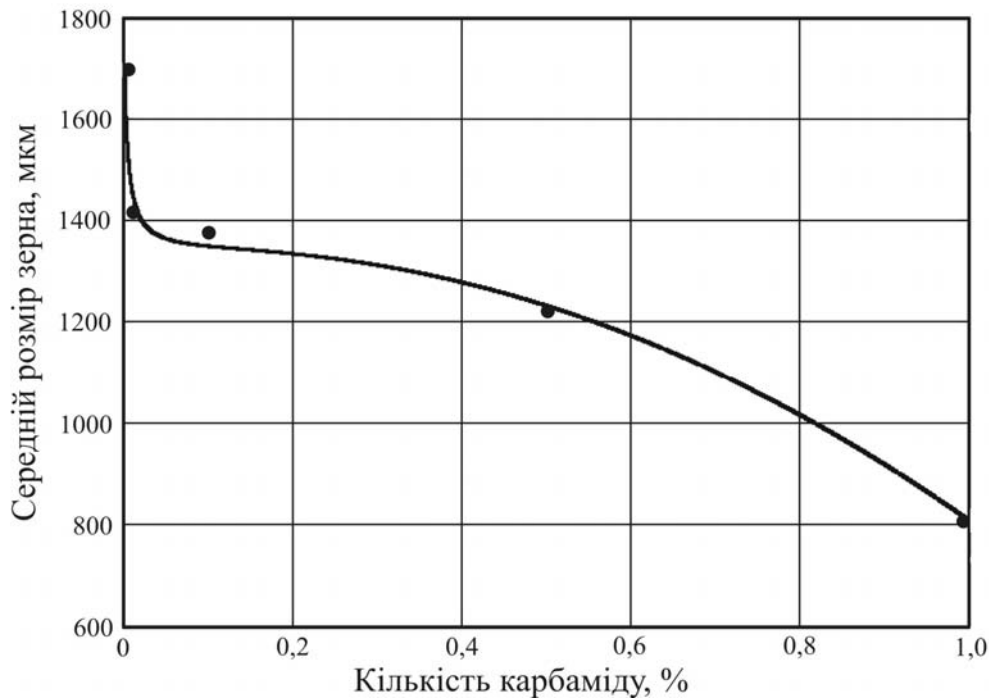


Рис.3. Залежність середнього розміру зерна алюмінію АК5М2 від кількості введеного в розплав карбаміду

Таким чином, відбувається збільшення центрів кристалізації, подрібнення зерна, і в наслідок чого підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

Але окрім впливу на макроструктуру, водень також впливає і на мікроструктуру. Це можна побачити на рис.4.

З наведених мікроструктур можна чітко побачити ефект модифікації воднем алюмінієво-кремнієвої евтектики, що, в свою чергу, також не може не вплинути на фізико-механічні характеристики кінцевого сплаву.

Що ж стосується розповсюдженої думки про те, що водень в алюмінієвих сплавах знаходиться у вигляді пухирів і значно знижує густину сплаву, то і тут не обійшлося без „сюрпризів”. Як можна побачити на графіку рис. 5, водень не тільки не знижує густини кінцевого сплаву, а навпаки – підвищує її.

Дані графіку свідчить про те, що водень при концентраціях 1...2 см³/100 г не знаходиться у вигляді пухирів, а знаходиться у вигляді твердого розчину або у вигляді гідридів, що також підвищує корисні властивості сплаву.

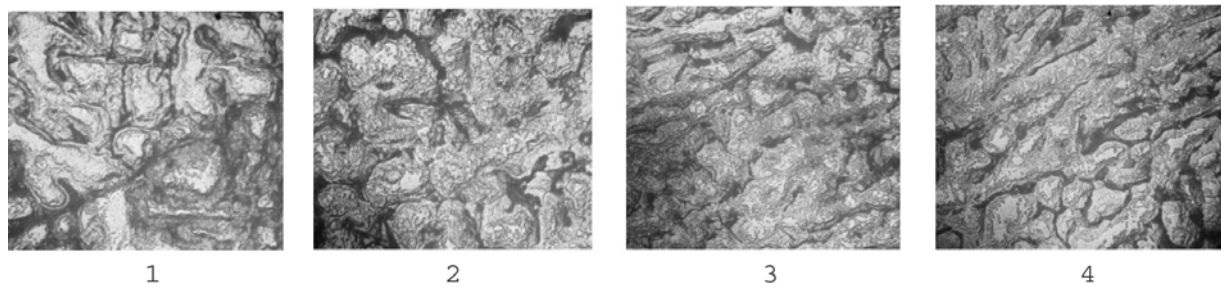


Рис. 4. Мікроструктура сплаву АК5М2 (збільшення x500): 1 – без обробки; 2 – 0,01 % карбаміду; 3 – 0,5 % карбаміду; 4 – 1 % карбаміду

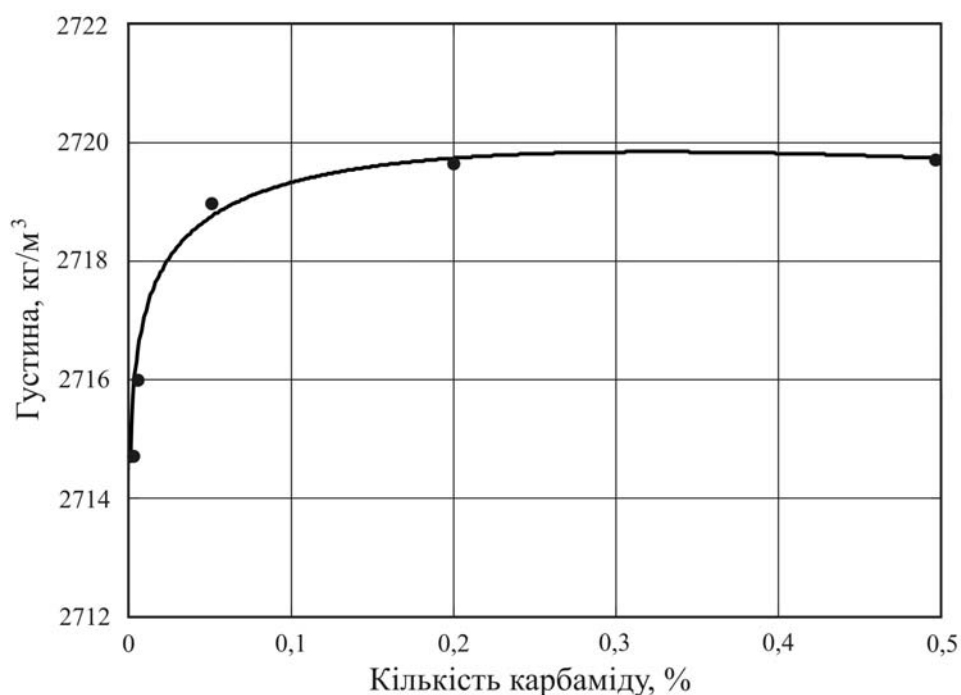


Рис. 5. Залежність середнього розміру зерна алюмінію АК5М2 від кількості введеного в розплав карбаміду

Висновки

Результати проведених досліджень підтверджують той факт, що водень при деяких умовах може використовуватися у якості високоефективного модифікатора структури ливарних алюмінієвих сплавів, а в наслідок чого – підвищення їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

Доведено, що карбамід може використовуватися у якості ефективною і стабільною речовини при введенні в алюмінієві розплави водню. На відміну від існуючих технологій введення водню через продувку розплаву сухим

воднем або водневим паром, даний спосіб відрізняється високою зручністю і малою собівартістю процесу.

Очевидно, що механізм дії водню на рідкий алюмінієвий розплав та розплав який знаходиться у процесі кристалізації є багатогранним і недостатньо вивченим. Тож наступні дослідження треба зосередити саме на дослідження механізмів впливу водню, що, без сумніву, приведе до відкриття нових цікавих явищ та ефектів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Борисов Г. П. О роли водорода в формировании структуры и свойств алюминиевых сплавов // *Металлургия Машиностроения*. – 2005. – № 5. – С. 11-20.
2. Рибак В. М. Вплив органічних речовин на властивості ливарних алюмінієвих сплавів // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2003. – № 1. – С. 38-39.
3. Чернега Д. Ф., Рибак В. М. Вплив карбаміду на структуру та властивості алюмінієвих сплавів // *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. – 2003. – № 3. – С. 82-85.