

УДК 669.714

**ВПЛИВ ВОДНЕВОЇ ТА ПОЗАПІЧНОЇ ОБРОБКИ РОЗПЛАВУ НА  
ВМІСТ ВОДНЮ У СПЛАВІ ТИПУ АК9***Д. Ф. Чернега, П. Д. Кудь, В. Ф. Сороченко**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»*

*Досліджено вплив водневмісних речовин на вміст водню в алюмінієвому сплаві типу АК9. Обробка розплаву водневмісними речовинами дозволяє збільшити вміст водню у сплаві на 40-75 %. Обробка розплаву гідридами металів з вмістом рідкоземельних металів сприяє більш суттєвому розчиненню водню у сплаві. Застосування позапічної обробки призводить до зниження вмісту водню у сплаві на 15-30%.*

*Исследовано влияние водородосодержащих веществ на содержание водорода в алюминиевом сплаве типа АК9. Обработка расплава водородосодержащими веществами позволяет увеличить содержание водорода в сплаве на 40-75 %. Обработка расплава гидридами металлов с содержанием редкоземельных металлов способствует более существенному растворению водорода в сплаве. Применение внепечной обработки приводит к снижению содержания водорода в сплаве на 15-30%.*

*The affection of hydrogenous matters on content of hydrogen in the aluminum alloy of type АК9 is explored. The treatment of fusion hydrogenous matters allows increasing content of hydrogen in an alloy on 40-75 %. The treatment of fusion of metals hydrides with content of rare-earth metals promote in more substantial dissolution of hydrogen in an alloy. The application of out-of-stove treatment results in the decline of content hydrogen in an alloy on 15-30%.*

**Вступ**

Розчинність водню в силумінах при стандартних умовах, в першу чергу, залежить від природи рідкого металу, тобто від його хімічного складу, та способів обробки розплаву. Різні легуючі домішки по різному впливають на розчинність водню у рідкому алюмінії: нікель, марганець, хром, титан, цирконій, магній та залізо її збільшують, а кремній, мідь,

свинець та олово знижують. Найбільш різко збільшується розчинність водню при введенні у розплав гідридоутворюючих елементів: титану, цирконію, рідкоземельних (церію, ітрію, лантану) або їх сполук.

В реальних умовах ведення процесу плавки вміст водню у закристалізованому сплаві визначається відношенням цілого комплексу фізичних, фізико-хімічних і технологічних параметрів процесу формоутворення литої заготовки. До них, крім хімічного складу сплаву та способу обробки розплаву, відносяться: стан шихтових матеріалів, матеріал та конструкція плавильної ємності, часові і температурні параметри плавки, режими твердіння відливок, параметри зовнішньої теплосилової дії на рідкий метал і метал, що знаходиться в процесі кристалізації.

В численних публікаціях останніх років простежується безпосередній зв'язок процесу наводнення розплаву з наступним формуванням газової пористості у виливку, деякою зміною структури закристалізованого сплаву та його механічних і експлуатаційних характеристик. Дослідження, проведені у ФТІМС НАН України, свідчать про те, що при наявності 1,5-2,0 % водневої пористості деякі алюмінієво-кремнієві сплави навіть підвищують свою пластичність, а обробка водневою парою розплаву евтектичного сплаву АК12М2 навіть знижує коефіцієнт лінійного розширення і сприяє додатковому модифікуванню литої структури, підвищуючи при цьому приріст міцності на 25-30 МПа, а пластичності на 15-45 % [1, 2]. Ці ж дослідники експериментально встановили, що воднева пористість у закристалізованому сплаві може відігравати і позитивну роль (прискорює час затвердіння відливки, знижує ймовірність появи усадкової раковини, утягнень і гарячих тріщин). Відмічається, що в деяких випадках пористість оброблених воднем алюмінієвих розплавів менша за пористість необроблених, а визначальним фактором утворення пор є наявність у розплаві неметалевих включень, особливо дисперсних, з розмірами меншими  $\leq 20$  мкм.

### **Постановка задачі дослідження**

В наших дослідженнях була зроблена спроба розробити методику водневої обробки розплаву алюмінію, системи алюміній-кремній-магній, різними водневмісними речовинами та з'ясувати ефективність водневої і позапічної (комплексної) обробки щодо зміни вмісту водню у закристалізованих дослідних зразках сплаву типу АК9. Наведені результати досліджень послужать для подальшого обґрунтування механізму дії водневої обробки, при визначенні коефіцієнтів дифузії водню, з'ясування її впливу на структуру та фізико-механічні властивості сплавів.

### Методика проведення експериментів

Дослідження вмісту водню проводилось на алюмінієвому сплаві типу АК9, який було отримано з використанням як первинних, так і вторинних шихтових матеріалів. Хімічний склад сплаву приведений в таблиці 1. В якості реагентів, що містять водень, було обрано п'ять водневмісних речовин, вміст водню в яких коливався в межах 3...14 %.

Алюмінієвий сплав типу АК9 (АК9-ДСТУ 2839-94) розплавляли в тигельній печі опору типу СШОЛ 11,6/12-М3 з чавунним тиглем. Розплав доводили до температури  $1013 \pm 10 \text{ K}$  ( $740 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ), проводили водневу обробку водневмісними речовинами та позапічну з використанням флюсової композиції, і відливали у металевий кокіль зразки для аналізу. Дослідження хімічного складу сплаву проводили за допомогою системи кількісного емісійного спектрального аналізу МФС-8 згідно з ГОСТ 7727-81. Визначення вмісту водню у дослідних зразках проводилось на газоаналізаторі RHEN-602 фірми «Лесо».

**Таблиця 1** Хімічний склад сплаву типу АК9

Основні компоненти, мас.%							Домішки, мас.% не більше				
Al	Si	Mg	Mn	Ti	Zr	Be	Fe	Cu	Cr	Ce	інші
основа	8,1	1,0	0,25	0,15	0,1	0,12	< 0,7	< 1,0	< 0,1	0,08	0,2

### Результати досліджень

В наших дослідженнях сплав типу АК9 містить тугоплавкі компоненти, що вводяться у рідкий метал як у складі шихтових матеріалів, так і в процесі позапічної обробки з використанням флюсової композиції. Наявність тугоплавких угруповань (комплексів), збагачених воднем, призводить до зменшення концентрації водню у розплаві. Зменшення концентрації водню на межі поділу твердих і рідких фаз перешкоджає зародженню, росту і видаленню пухирців водню; при цьому знімається «ефект гальмування» утворення центрів кристалізації, тобто збільшується кількість зародків  $\alpha$ -фази, що і призводить до здрібнення структури Al-Si-Mg сплаву [3].

При обробці розплаву водяним паром водень вводиться у розплав алюмінію у молекулярному і атомарному вигляді, і переважно більша його кількість видаляється на поверхню металу із розплаву, захоплюючи шляхом флотації усі неметалеві включення, що не змочуються металом, радіусом  $\geq 12 \text{ мкм}$  з утвореними на них газовими пухирцями, що позитивно відображається на змінні механічних характеристик сплаву. Незначна кількість водню, в момент інтенсивної водневої обробки, що супроводжується підвищенням тиску газів у рідкому металі, розчиняється у

розплаві, виконуючи роль легуючого елемента, і завдяки цьому змінює кількість, форму і характер розподілення алюмінідів і зменшує величину  $\alpha$ -зерен і евтектики ( $\alpha$ +Si) [3, 4]. Наявність у сплаві підвищеного вмісту магнію а також титану завжди стимулює процес наводнення розплаву, а тому у пробах, відібраних після наводнення рідкого металу водяним паром, спостерігається підвищений вміст водню в порівнянні з вихідним сплавом (рис. 1).

Обробка розплаву карбамідом навіть у невеликій кількості (до 0,2 мас. %) супроводжується значним газовиділенням, оскільки в процесі його дисоціації утворюється значна кількість газів, в тому числі і водень при взаємодії аміаку з рідким алюмінієм [5], що, мабуть, і призводить до дещо збільшеного вмісту водню у сплаві в порівнянні з водневою обробкою водяним паром.

Процес наводнення розплаву алюмінію з використанням гідридів металів, а саме:  $AlH_3$  і  $LaAlH_4$ , що містять зв'язаний водень, протікає менш інтенсивно. Домішки гідридів металів, які погано змочуються рідким алюмінієм, але містять 2-4 % зв'язаного водню, при температурі розплаву дисоціюють з виділенням атомарного водню в пограничних шарах мікроагрегатів, тоді як при обробці рідкого металу водяним паром або карбамідом молекулярний водень спочатку скупчується переважно в розупорядкованій зоні, що займає проміжний простір між комплексами (мікроагрегатами). В розупорядкованій зоні водень більш легко рухливий і дифузійний масоперенос прискорюється конвекційним перемішуванням, а це, в свою чергу, сприяє більш інтенсивному виносу водню із розплаву. Оскільки водень в процесі наводнення розплаву гідридами металів знаходиться уже переважно в помежованій зоні комплексів, то його значна кількість зразу дифундує у твердокластерні комплекси, збагачуючи їх вміст воднем. Після закінчення процесу наводнення водень продовжує видалятися як у навколишнє середовище із розупорядкованої зони, так і переходячи із неї в комплекси, в результаті чого вміст водню у розупорядкованій зоні зменшується, а в комплексах продовжує збільшуватись. В процесі швидкої кристалізації сплаву зв'язаний водень, що знаходиться у твердокластерних комплексах, не встигає виділитись із розплаву, чим і можна пояснити підвищений вміст водню у сплаві, що був підданий водневій обробці гідридами металів.

Домішки гідридів металів, що містять у складі рідкоземельні метали (показано на прикладі сполуки  $LaAlH_4$ ) сприяють більш суттєвому розчиненню водню у сплаві в порівнянні з гідридами менш активних металів (показано на прикладі  $AlH_3$ ).

Процес наводнення розплаву алюмінію водним розчином аміаку ( $NH_4OH$ ) схожий на процес наводнення рідкого металу карбамідом, оскільки

механізм як наводнення (насичення), так і виділення водню протікає по одній і тій же самій схемі, а тому вміст у закристалізованих пробах як у першому, так і другому випадку майже не відрізняється (рис. 1).

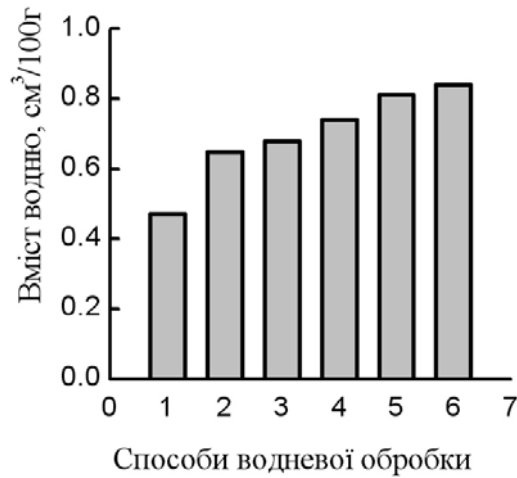


Рис. 1 Вплив водневої обробки на вміст водню в сплаві типу АК9

1-вихідний сплав типу АК9; 2-сплав, підданий водневій обробці водяним паром протягом 3-5 хвилин (проби відібрані після 10-хвилинного вистоювання розплаву); 3- сплав, підданий водневій обробці карбамідом (0,15 %), проби відібрані після 10-хвилинного вистоювання розплаву); 4-сплав, підданий водневій обробці водним розчином аміаку ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) протягом 3-5 хвилин (проби відібрані після 10-хвилинного вистоювання розплаву); 5- сплав, підданий водневій обробці гідридом алюмінію ( $\text{AlH}_3$ ) в кількості 0,15 % від маси розплаву (проби відібрані після 10-хвилинного вистоювання розплаву); 6- сплав, підданий водневій обробці сполукою  $\text{LaAlH}_4$  в кількості 0,15 % від маси розплаву (проби відібрані після 10-хвилинного вистоювання розплаву)

При комплексній обробці розплаву алюмінію кількість водню у сплаві незалежно від способу водневої обробки зменшується, Пояснюється це явище перед усім тим, що в процесі позапічної обробки та вистоювання розплаву у керамічному тиглі водень із наводненого сплаву продовжує видалятися, оскільки система рідкий метал-газ буде неупинно наближатись до своєї рівноваги.

У сплавах типу АК9, що пройшли водневу обробку водяним паром або карбамідом, вміст водню після позапічної обробки зменшується всього на 8-10 %, тоді як у сплавах, що пройшли водневу обробку гідридами металів ( $\text{AlH}_3$ ,  $\text{LaAlH}_4$ ), його вміст зменшується уже на 28-30 %.

Така розбіжність у видаленні водню в процесі виготовлення розплаву пояснюється як різною розчинністю водню у сплаві (в порівнянні з вихідним) після водневої обробки рідкого металу, так і, мабуть, зворотнім процесом

видалення водню із «твердокластерних комплексів» в міжкластерний простір, оскільки як відмічається у роботах [2, 4], в початковий момент часу, після закінчення водневої обробки основна його маса виноситься із розупорядкованої зони в навколишнє середовище, а друга, менша по об'єму, дифундує в комплекси (мікроутрупування), різко зменшуючи його концентрацію в розупорядкованій зоні, створюючи «своєрідний вакуум». Отже, можна передбачити, що через деякий час може початись зворотній процес – перенос водню в розупорядковану зону і з часом подальше видалення його в навколишнє середовище, що підтверджується результатами аналізу відібраних проб на вміст водню у сплаві типу АК9 (рис. 2).

Базуючись на результатах експериментальних досліджень слід відмітити, що розчинність водню в алюмінієвому сплаві типу АК9 буде визначатись не тільки його хімічним складом, використаними водневмісними речовинами, способом водневої та комплексної обробки, а також в значній мірі структурними дефектами кристалічної решітки та пористістю даного матеріалу. В зв'язку з цим в подальших дослідженнях виникає необхідність дослідження і теоретичного обґрунтування механізму взаємодії водню з рідким металом в процесі водневої та комплексної обробки розплаву алюмінієвих сплавів.

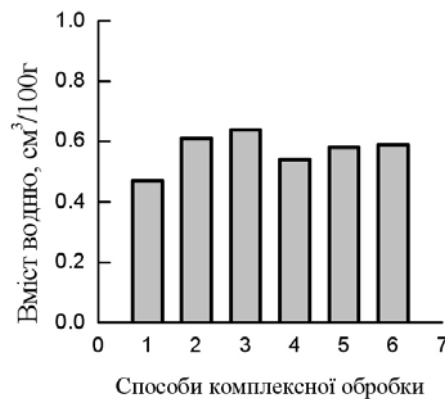


Рис. 2 Вплив комплексної обробки на вміст водню в сплаві типу АК9  
 1-вихідний сплав типу АК9; 2-сплав, підданий комплексній обробці (водняним паром протягом 3-5 хвилин та позапічній обробці флюсовою композицією); 3- сплав, підданий комплексній обробці (карбамідом в кількості 0,15 % від маси розплаву та позапічній обробці флюсовою композицією); 4- сплав, підданий комплексній обробці (гідридом алюмінію ( $AlH_3$ ) в кількості 0,15 % від маси розплаву та позапічній обробці флюсовою композицією); 5- сплав, підданий комплексній обробці (сполукою  $LaAlH_4$  в кількості 0,15 % від маси розплаву та позапічній обробці флюсовою композицією); 6- сплав, підданий комплексній обробці (водним розчином аміаку ( $NH_4OH$ ) протягом 3-5 хвилин та позапічній обробці флюсовою композицією)

### **Висновки**

Результати проведених досліджень підтверджують той факт, що зазначені водневмісні речовини можуть ефективно використовуватись в процесі водневої обробки ливарних алюмінієвих сплавів, оскільки вміст водню в закристалізованих пробах значно збільшується в порівнянні з вихідним сплавом.

Встановлено, що обробка розплаву гідридами металів, особливо з вмістом рідкоземельних металів, сприяє більш суттєвому розчиненню водню у сплаві в порівнянні з іншими водневмісними речовинами.

Застосування комплексної обробки розплаву призводить до зниження вмісту водню у сплаві на 15-30 %, оскільки з витримкою рідкого металу відбувається зворотній процес – видалення водню з розплаву.

Наведені результати досліджень показують, що вміст водню у сплаві визначається не тільки його хімічним складом, а також способом водневої обробки, причому кожний наведений спосіб характеризується своїми технологічними особливостями.

Одержані дані можуть бути використані, в деякій мірі, при вивченні механізму дії водню на рідкий метал, та метал, що кристалізується, а також дифузійної рухливості водню та структури ливарних алюмінієвих сплавів.

### **Література**

1. Борисов Г.П. О роли водорода в формировании структуры и свойств алюминиевых сплавов // Металлургия машиностроения.-2005.-№ 5.-С. 11-20.
2. Котлярский Ф.М., Борисов Г.П. О двойственной роли водорода в процессах формирования отливок из алюминиевых сплавов // Труды ФТИМС НАН Украины посвященные 50-летию института.-Киев.-сентябрь 2008.-С. 435-461.
3. Никитин В.И. Наследственность в литейных сплавах.- Самара, СГТУ, 1995.-248 с.
4. Котлярский Ф.М. Формирование отливок из алюминиевых сплавов.-Киев, Наукова думка, 1990.-216 с.
5. Чернега Д.Ф., Рибак В.М. Вплив водню на структуру та властивості алюмінієвих сплавів // Збірник праць співробітників та студентів кафедри ФХОТМ «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра».-ІФФ, НТУУ «КПІ».-2008.- С.117-125.