



Тэхніка

Матэрыялазнаўства і тэхналогія матэрыялаў

УДК 621.745.56

Б. М. Неменёнок, С. П. Задруцкий, А. А. Пивоварчик, Г. В. Довнар

НИЗКОТОКСИЧНАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Целью данной работы является исследование эффективности дисперсных смесей на основе кальций-стронциевых карбонатов при рафинировании и модифицировании сплавов на основе алюминия. Научная новизна состоит в получении экспериментальных данных по изменению плотности расплава, индекса пористости сплава в зависимости от времени обработки расплава кальций-стронциевыми смесями в реальных производственных условиях при различных технологических режимах. Во введении содержится краткая информация по материалам, используемым в качестве модифицирующих и рафинирующих препаратов на технологическом этапе модифицирования расплава с целью повышения технологических свойств получаемых отливок. Описаны достоинства и недостатки использования таких модифицирующих веществ, как хлор, фтор, натрий и стронций. В основной части изложена методика проведения исследований по определению эффективности использования кальций-стронциевых карбонатов, применяемых в качестве модифицирующе-рафинирующей смеси при обработке расплава алюминия. Установлено, что использование модифицирующе-рафинирующей смеси на основе кальций-стронциевых карбонатов позволяет повысить плотность сплава с 2330 до 2420 кг/м³, а также способствует измельчению микроструктуры сплава. Показано, что длительность эффекта от модифицирования при обработке расплава смесью на основе кальций-стронциевых карбонатов составляет от 50 до 70 мин, в то время как при обработке жидким флюсом на основе гексахлорэтана эффект модифицирования сохраняется в течение 40 мин. Установлено, что после обработки расплава смесью на основе кальций-стронциевых карбонатов индекс плотности сплава снижается в среднем в 3 раза. Результаты исследований будут полезны технологам-металлургам при выборе модифицирующих и рафинирующих препаратов, применяемых в качестве модификаторов при обработке алюминиевого расплава с целью повышения механических свойств отливок, получаемых литьем под низким давлением, литьем в кокиль, а также при литье в песчано-глинистые формы.

Ключевые слова: рафинирование, модифицирование, карбонаты, пористость, микроструктура, механические свойства.

Введение. Важное место в развитии современного машиностроения принадлежит производству отливок из алюминиевых сплавов, которые обладают высокими механическими свойствами, малой плотностью и высокой коррозионной стойкостью. Вместе с тем при плавке и рафинировании силуминов выделяется много выбросов, содержащих

Неменёнок Болеслав Мечеславович, д-р техн. наук, проф., зав. каф. металлургии литейных сплавов БНТУ (Беларусь).

Адрес для корреспонденции: пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь; e-mail: nemenenok@tut.by

Задруцкий Сергей Петрович, канд. техн. наук, доц. каф. металлургии литейных сплавов БНТУ (Беларусь).

Адрес для корреспонденции: пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь; e-mail: zadrutskij@bntu.by

Пивоварчик Александр Антонович, канд. техн. наук, доц., доц. каф. машиноведения и технической эксплуатации автомобилей ГрГУ им. Янки Купалы (Беларусь).

Адрес для корреспонденции: ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь; e-mail: Pivovarchik_AA@grsu.by

Довнар Геннадий Витольдович, канд. техн. наук, доц. каф. металлургии литейных сплавов БНТУ (Беларусь).

Адрес для корреспонденции: пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь; e-mail: gvdoynar@bntu.by

хлориды, фториды, оксиды серы. В настоящее время во всех странах наблюдается тенденция к ужесточению предельно допустимых выбросов в атмосферу [1–3]. Решение проблемы оздоровления экологической ситуации в цехах алюминиевого литья может быть реализовано при помощи использования низкотоксичных, экологически чистых препаратов при плавке, рафинировании и модифицировании алюминиевых сплавов. Такими перспективными материалами представляются карбонаты кальция и стронция.

Проведенные термодинамические расчеты вероятных химико-термических реакций, выполненные в работах [4; 5], показали, что в системе $\text{CaCO}_3\text{-Al-Si}$ при температурах рафинирующей обработки возможно протекание реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} = 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону образования оксида углерода. При температурах протекания реакции 700 и 900 °С изменение энергии Гиббса для реакции взаимодействия карбоната кальция с алюминием составляет –695,44 и –767,91 кДж/моль соответственно. Таким образом, при погружении карбоната кальция в расплав алюминия будет непрерывно протекать реакция взаимодействия карбоната кальция с алюминием с образованием пузырьков СО, которые, являясь вакуумными камерами для растворенного в расплаве водорода, будут, всплывая, рафинировать металл от водорода и неметаллических включений по классическому адсорбционно-флотационному механизму.

Для получения качественного литья, кроме эффективной рафинирующей обработки металла, зачастую необходимо обеспечить получение модифицированной структуры отливок. Общеизвестно, что радикальным средством измельчения зерна в отливках является модифицирование сплавов за счет введения в расплав малых количеств элементов-модификаторов [6–8]. Классическим модификатором эвтектики в силуминах является натрий. Вместе с тем применение натрия для модифицирования связано с рядом недостатков, самым существенным из которых является быстрое выгорание натрия, что требует возобновления модифицирования через каждые 30–45 мин [2; 6].

В связи с этим в последнее время большое распространение получают другие модификаторы, особенно стронций. Его преимущества перед натрием связаны, прежде всего, с более длительным сохранением модифицирующего эффекта, в том числе и после переплавов. Модифицирование кремниевой эвтектики в силуминах наблюдается уже при содержании стронция в расплаве свыше 0,008 % [6].

Полный термодинамический анализ реакции $\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$ однозначно свидетельствует о протекании ее в сторону образования оксидов углерода, причем с повышением температуры и снижением давления изучаемая реакция становится термодинамически более выгодной, так как сопровождается уменьшением DG (энергия Гиббса). Так, при температуре 943 К для давлений 103,33 кПа (на поверхности расплава) и 125,45 кПа (глубина погружения колокольчика 1,0 м) изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции взаимодействия карбоната стронция с алюминием составит соответственно –22,91 и –19,52 кДж/моль, а для температуры 1173 К соответствующие показатели будут –87,83 и –83,75 кДж/моль.

Необходимо отметить, что реакция взаимодействия карбоната стронция с кремнием в жидком силумине $\text{SrCO}_3 + \text{Si} = \text{Sr} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$ в диапазоне температур от 943 до 1163 К при давлениях, соответствующих глубине погружения SrCO_3 в расплав от 0 м до 1,0 м, сопровождается увеличением изменения энергии Гиббса, что говорит о нецелесообразности рассматривания Si в качестве восстановителя стронция из его карбоната для модифицирования эвтектического кремния в производственных условиях [4; 5].

Интенсивность газообразования при взаимодействии порошкообразных карбонатов с компонентами расплава силумина в значительной степени зависит от поверхности контакта частиц и жидкости, так как реакция диссоциации будет протекать на поверхности кусков CaCO_3 и SrCO_3 . По мере увеличения степени дисперсности карбоната газовыделение будет возрастать. С физико-химической точки зрения важнейшим следствием увеличения дисперсности является возрастание удельной реакционной способности твердых тел, называемой также активностью, что связано с увеличением доли молекул или атомов вещества, находящихся на поверхности раздела

фаз и имеющих избыточную свободную энергию из-за некомпенсированных связей при стремлении любой системы к минимизации общей энергии. Расчетным путем в работах [5; 6] показано, что диспергирование карбонатной составляющей системы $\text{CaCO}_3\text{-Al-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}$ повлечет за собой увеличение реакционной способности или физико-химической активности карбоната кальция, что выразится в изменении кинетических характеристик реакций $\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ и $\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$, и, таким образом, по мере увеличения степени дисперсности карбонатов газовыделение будет возрастать.

Методика проведения исследований. Эффективность дисперсных карбонатных смесей исследовали в промышленных условиях ОАО «АВТОВАЗ», где были проведены эксперименты по определению эффективности дегазирующей смеси на основе кальций-стронциевых карбонатов (далее – КСК). Дегазатор КСК представляет смесевую композицию на основе порошков карбонатов кальция и стронция с высокой дисперсностью частиц, позволяющей увеличить реакционную способность смеси. Специально подобранный гранулометрический состав создает оптимальный газовый режим и обеспечивает ярко выраженный классический адсорбционно-флотационный механизм рафинирования. Испытания проходили при изготовлении отливки «Головка цилиндров» из сплава АК6М2. Обработку расплава осуществляли в раздаточном ковше емкостью 900 кг при температуре 750 °С. Вначале проводили подшихтовку расплава металлическим магнием. Затем жидкий расплав обрабатывали сухим флюсом «Crystal 2000» в количестве 0,1 % от массы расплава, после чего расплав дегазировали смесью КСК последовательно двумя дегазаторами, в каждый из которых помещались пакеты с КСК в количестве 200 г. Количество КСК составляло 0,08 % от массы расплава в раздаточном ковше. Бурление на поверхности расплава после добавления КСК наблюдалось в течение 4 мин. Использование разработанного состава КСК проводилось взамен применяемой на предприятии таблетки на основе гексахлорэтана.

До обработки и после обработки расплава были взяты пробы на определение химического состава сплава, плотности, газовой пористости, механических свойств и микроструктуры.

Химический состав сплава АК6М2 до и после обработки представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сплава АК6М2 до и после обработки

Характеристика расплава	Массовая доля элементов, %							
	Fe	Si	Cu	Mg	Ti	Zn	Mn	Ni
До обработки	0,4	6,07	2,06	0,38	0,12	0,033	0,09	0,009
После обработки	0,41	6,02	2,06	0,41	0,12	0,032	0,09	0,008
СТП 37.101.7508	Не более 0,60	5,5–6,5	1,8–2,3	0,30–0,45	0,1–0,2	Не более 0,06	Не более 0,10	Не более 0,05

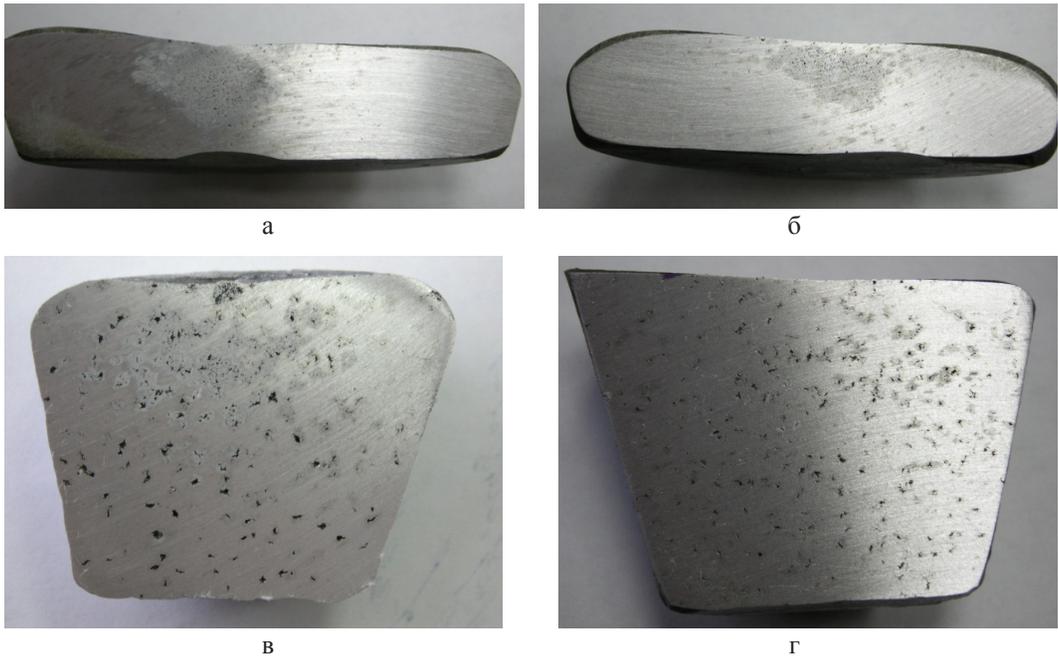
Как видно из таблицы 1, химический состав сплава до и после обработки соответствует требованиям, изложенным в стандарте предприятия СТП 37.101.7508-2009. Плотность сплава до обработки составляла $\rho = 2330 \text{ кг/м}^3$, после обработки – $\rho = 2420 \text{ кг/м}^3$. Увеличение плотности свидетельствует об эффективности дегазирующей смеси и уменьшении количества газов в отливке после обработки. Пористость и микроструктура сплава до и после обработки представлены на рисунке 1. Механические свойства полученного сплава также соответствовали требованиям нормативной технической документации.

При обработке дегазирующей смесью КСК отмечены следующие положительные аспекты:

- отсутствовали дымовыделение и неприятные запахи;
- сократилось время дегазирующей обработки расплава;

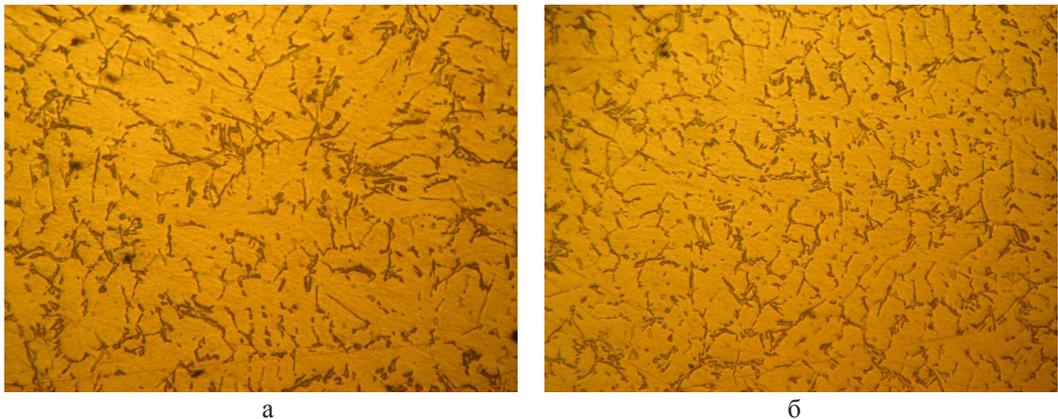
– обработка расплава КСК способствовала дополнительному модифицированию сплава.

Таким образом, дегазирующую смесь КСК для алюминиевых сплавов можно рассматривать как альтернативный материал гексахлорэтана.



Пояснения: а – до обработки; б – после обработки; в – до обработки, плотность 2330 кг/м^3 ; г – после обработки, плотность 2420 кг/м^3 .

Рисунок 1 – Пористость сплава до и после обработки КСК



Пояснения: а – до обработки, сплав слабо модифицирован; б – после обработки, сплав модифицирован.

Рисунок 2 – Микроструктура сплава АК6М2 до и после обработки КСК

В дальнейшем определяли эффективность дегазирующей смеси КСК с модифицирующим эффектом ТУ-171700-003-520446233-2006 при обработке алюминиевого сплава АК8ч, используемого для производства отливок «Головка цилиндров» в условиях ООО «РосАлит» г. Заволжье. В плавильной печи приготавливали сплав АК8ч и обрабатывали его по действующей на заводе технологии рафинирующим

флюсом № 1. Затем сплав переливали в раздаточную печь. В процессе переливания расплава изменился существующий технологический процесс и обработку сплава жидким универсальным флюсом № 2 не производили. Не производили также и дегазацию расплава аргоном в раздаточных печах. Вместе с тем при температурах сплава 726 °С в первой и 730 °С во второй печи обработку расплава в два приема провели дегазирующей смесью КСК с модифицирующим эффектом в количестве 1 % с использованием колокольчика. Колокольчик с дегазирующим препаратом погружали на дно тигля с металлом и производили медленное помешивание. После прекращения бурления колокольчик извлекли из расплава. Затем осуществляли выдержку расплава в течение 10 мин, после чего снимали сухой шлак с зеркала металла в раздаточной печи.

Результаты исследований и их обсуждение. При обработке расплава смесью КСК было отмечено, что в процессе реакции препарата с расплавом наблюдалось активное бурление, видимые дымовые выделения и посторонний запах отсутствовали. Произвели заливку отливок «Головка цилиндров» в количестве 16 штук. В процессе заливки замечаний не было.

В течение работы были залиты образцы:

- для проверки химического состава сплава с каждой раздаточной печи до и после обработки;
- для исследования микроструктуры с каждой раздаточной печи до обработки, сразу после обработки и через каждые 10 мин заливки;
- для определения индекса плотности с каждой раздаточной печи до и после обработки и через каждые 10 мин заливки;
- для определения механических свойств 6 образцов из первой раздаточной печи.

Отливки, залитые в процессе работы, прошли весь цикл обработки и контроля в цехе и в дальнейшем были направлены на механическую обработку. После обработки КСК в химическом составе сплава содержание магния снизилось на 0,02–0,03 %. Концентрации остальных элементов практически не изменились.

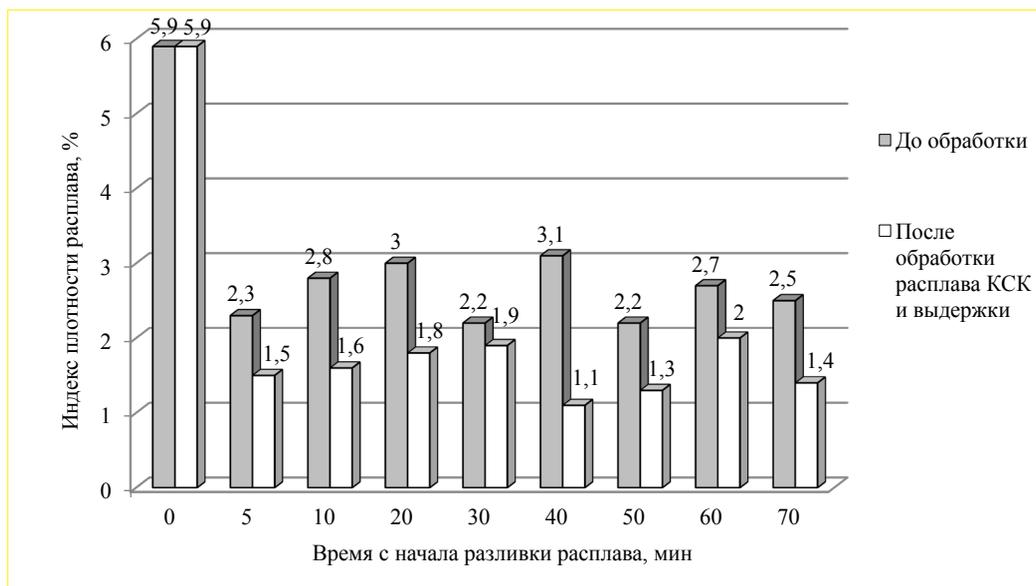


Рисунок 3 – Индекс плотности расплава

Результаты микроструктурного анализа показали, что размер пор, образующихся в отливке после кристаллизации сплава, при обработке жидкого расплава смесью КСК уменьшился в среднем в 1,2–1,6 раза (рисунки 1в, г). Кроме того, при использовании смеси КСК наблюдается измельчение микроструктуры в сплаве (рисунок 2). Также установлено, что длительность эффекта модифицирования при обработке смесью

КСК составила от 50 до 70 мин. По действующей технологии при обработке жидким флюсом эффект модифицирования сохраняется до 40 мин. Значения индекса плотности расплава, определенные по разности плотностей образцов, закристаллизовавшихся под вакуумом и под атмосферным давлением, приведены на рисунке 3.

На рисунке 3 можно видеть, что после обработки расплава индекс плотности сплава снизился в среднем в 3 раза. Механические свойства сплава, обработанного смесью, соответствовали требованиям СТП 37.304.787-2009 и находились на уровне свойств, получаемых по действующей технологии модифицирования. Окончательный внешний и внутренний брак отливок, залитых в ходе проведения исследований, отсутствовал.

Можно видеть (рисунки 1а, б), что места возникновения ситовидной пористости в изготавливаемых отливках и характер дефектов исправимого брака не изменились, но отмечено, что размер и количество дефектов значительно уменьшились по сравнению с действующей технологией. Установлено (рисунок 1б), что площадь поверхности отливки пораженной ситовидной пористостью при обработке смесью КСК меньше в среднем на 32 %, чем в случае, когда жидкий расплав обрабатывали универсальным флюсом. Результаты испытаний смеси дегазирующей КСК с модифицирующим эффектом на предприятии были признаны положительными.

Заключение. Дегазирующая смесь КСК с рафинирующим эффектом внедрена в ОАО «Теплоконтроль» г. Сафоново взамен токсичных покровно-рафинирующего флюса и дегазирующей таблетки производства ОДО «Эвтектика». КСК применяется на всей номенклатуре отливок, получаемых литьем под давлением, в кокиль и песчано-глинистые формы. Наряду с оздоровлением экологии на плавильном участке получен экономический эффект 567 руб. на одну тонну жидкого расплава.

Карбонатные универсальные препараты серии КСК на основе кальций-стронциевых карбонатов являются высокоэффективными, экологически безвредными, недорогостоящими материалами рафинирующе-дегазирующего и рафинирующе-модифицирующего действия. Принцип их работы основан на протекании в системе «КСК-расплав» химических реакций с выделением рафинирующей газовой фазы и переходом элемента-модификатора в расплав. Разработанная серия препаратов не уступает по эффективности распространенным флюсовым и таблетированным материалам аналогичного зарубежного и отечественного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Румянцева, Г. А. Низкотоксичные флюсы и препараты, обеспечивающие экологическую безопасность процессов плавки и рафинирования силуминов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / Г. А. Румянцева ; Бел. нац. техн. ун-т. – Минск, 2012. – 23 с.
2. Неменёнок, Б. М. Проблемы пористости при модифицировании силуминов стронцием / Б. М. Неменёнок [и др.] // Литье Украины. – 2014. – № 3. – С. 13–17.
3. Бежок, А. П. Совершенствование технологии модифицирования силуминов стронцием : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / А. П. Бежок ; Бел. гос. политехн. акад. – Минск, 1999. – 19 с.
4. Неменёнок, Б. М. Термодинамика модифицирования силуминов карбонатом стронция / Б. М. Неменёнок [и др.] // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка. – 2017. – Т. 7, № 1. – С. 6–14.
5. Задруцкий, С. П. Технология модифицирования силуминов дисперсным карбонатом стронция / С. П. Задруцкий [и др.] // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка. – 2017. – Т. 7, № 1. – С. 15–23.
6. Чайкина, Н. В. Карбонаты – перспективные материалы для изготовления рафинирующих присадок для силуминов / Н. В. Чайкина [и др.] // Литье и металлургия. – 2010. – № 3 (57). – С. 33–39.
7. Ганиев, И. Н. Модифицирование силуминов стронцием / И. Н. Ганиев [и др.] ; под ред. К. В. Горева. – Минск : Наука и техника, 1985. – 143 с.
8. Чайкина, Н. В. Рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом на основе карбонатов / Н. В. Чайкина [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. – 2012. – № 1. – С. 3–7.

“Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 6. Engineering Science”

Vol. 8, No. 1, 2018, pp. 6–12

© Yanka Kupala State University of Grodno, 2018

Low-toxic mixture for processing aluminum alloys

B. M. Nemenenok¹, S. P. Zadrutski², A. A. Pivovarchik³, G. V. Dovnar⁴

¹ *Belarusian National Technical University (Belarus)*

Nezavisimosti Ave., 65, 220013, Minsk, Belarus; e-mail: nemenenok@tut.by

² *Belarusian National Technical University (Belarus)*

Nezavisimosti Ave., 65, 220013, Minsk, Belarus; e-mail: zadrutskij@bntu.by

³ *Yanka Kupala State University of Grodno (Belarus)*

Ozheshko St., 22, 230023, Grodno, Belarus; e-mail: Pivovarchik_AA@grsu.by

⁴ *Belarusian National Technical University (Belarus)*

Nezavisimosti Ave., 65, 220013, Minsk, Belarus; e-mail: gvdoynar@bntu.by

Abstract. The aim of this work is to study the effectiveness of dispersed mixtures based on calcium-strontium carbonates in the refining and modification of aluminum-based alloys. The scientific novelty consists in obtaining experimental data on the change in the melt density, the porosity index of the alloy, depending on the time of processing of the calcium melt by strontium mixtures in real production conditions under various technological regimes. In the introduction a brief information on the materials used as modifying and refining preparations at the stage of melt modification technology in order to improve the technological properties of the resulting castings is noted. The advantages and disadvantages of using such modifying materials as chlorine, fluorine, sodium and strontium are defined. In the main part it is described the methodology for conducting studies to determine the effectiveness of the use of calcium-strontium carbonates used as a modifying-refining mixture in the processing of aluminum melt. It is established that the use of a modifying-refining mixture based on calcium-strontium carbonates makes it possible to increase the density of the alloy from 2330 to 2420 kg/m³, and also contributes to the refinement of the microstructure of the alloy. It is shown that the duration of the modification effect when treating the melt with a mixture of calcium strontium carbonates is from 50 to 70 min, while when treated with a flux based on hexachloroethane, the effect of the modification is retained for 40 minutes. It is established that after treatment of the melt with a mixture of calcium-strontium carbonates, the density index of the alloy is reduced by an average of 3 times. The results of the research will be useful for metallurgical technologists in the selection of modifying and refining preparations used as modifiers in the processing of aluminum melt in order to improve the mechanical properties of castings obtained by low-pressure casting, casting into chill molds and also into sandy-clay molds.

Keywords: refining, modification, carbonates, porosity, microstructure, mechanical properties.

References

1. Rumiantseva G. A. Low-toxic fluxes and preparations ensuring ecological safety of processes of smelting and refining of silumin [Nizkotoksichnye fliusy i preparaty, obespechivaiushchie ekologicheskuiu bezopasnost' protsessov plavki i rafinirovaniia siluminov : avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk]. Minsk, 2012, 23 p.
2. Nemenenok B. M. [et al.]. Problems with porosity modifying strontium silumins [Problemy poristosti pri modifitsirovaniia siluminov strontsiem]. *Casting of Ukraine*, 2014, No. 3, pp. 13-17.
3. Bezhok A. P. Improving the technology of modifying strontium silumins [Sovershenstvovanie tekhnologii modifitsirovaniia siluminov strontsiem : avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk]. Minsk, 1999, 19 p.
4. Nemenenok B. M. [et al.]. Thermodynamics of modification of silumin with strontium carbonate [Termodinamika modifitsirovaniia siluminov karbonatom strontsiia]. *Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 6. Engineering Science*, 2017, vol. 7, No. 1, pp. 6-14.
5. Zadrutski S. P. [et al.]. Technology of modification of silumin with dispersed carbonate of strontium [Tekhnologiia modifitsirovaniia siluminov dispersnym karbonatom strontsiia]. *Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 6. Engineering Science*, 2017, vol. 7, No. 1, pp. 15-23.
6. Chaikina N. V. [et al.]. Carbonates - promising materials for the manufacture of additives for refining silumins [Karbonaty - perspektivnye materialy dlia izgotovleniia rafiniruiushchikh prisadok dlia siluminov]. *Foundry production and metallurgy*, 2010, No. 3 (57), pp. 33-39.
7. Ganiev I. N. [et al.]. Modifying silumins with strontium [Modifitsirovanie siluminov strontsiem]; Ed. K. V. Gorev. Minsk, 1985, 143 p.
8. Chaikina N. V. [et al.]. Refining mixture with a modifying effect based on carbonates [Rafiniruiushchaia smes' s modifitsiruiushchim efektom na osnove karbonatov]. *Blank production in mechanical engineering*, 2012, No. 1, pp. 3-7.