

УДК 621.74.699

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

НИЗКОТОКСИЧНЫЙ ПРЕПАРАТ ДЛЯ РАФИНИРУЮЩЕЙ И РАФИНИРУЮЩЕ-МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Целью исследования является разработка низкотоксичного препарата, используемого для рафинирующей и рафинирующе-модифицирующей обработки расплавов на основе алюминия, обеспечивающего высокие технологические свойства получаемого сплава. Научная новизна работы состоит в создании оптимального состава низкотоксичного препарата на основе карбоната кальция и карбоната стронция для рафинирующе-модифицирующей обработки расплава на основе алюминия. Во введении содержится краткая информация по материалам, применяемым в качестве рафинирующих и модифицирующих препаратов. Показаны недостатки использования таких модифицирующих материалов, как солевые композиции на основе калия, натрия, фтора. В основной части описана методика проведения исследований по технологии обработки расплава низкотоксичными препаратами. Представлены результаты изучения технологических свойств сплава, полученного после предварительной рафинирующей и рафинирующе-модифицирующей обработки расплава низкотоксичным препаратом на основе карбоната кальция и карбоната стронция. Установлено, что с увеличением содержания SrCO_3 в составе рафинирующего препарата с 10 до 50 % время бурления расплава возрастает с 3,05 до 3,25 мин, т.е. увеличивается на 20 с. При использовании составов с содержанием в карбонатной смеси свыше 50 % SrCO_3 время реакции возрастает более существенно. Показано, что после обработки расплава составами, содержащими в карбонатной смеси свыше 50 % SrCO_3 , в колокольчике остается непрореагировавший остаток смеси в количестве 7,0 и 20,0 % от первоначальной массы навески, что связано с недостаточным количеством CaCO_3 . При использовании составов с меньшим содержанием SrCO_3 смеси расходуются в колокольчике без остатка. Результаты исследований будут полезны технологам при выборе рафинирующих и рафинирующе-модифицирующих препаратов, используемых во время обработки алюминиевого расплава, с целью повышения его механических свойств.

Ключевые слова: рафинирование, модифицирование, расплав алюминия, карбонат стронция, состав, плотность, прочность, пластичность.

Введение. В большинстве случаев для получения качественных литых заготовок из силуминов с заданными свойствами необходимо проведение комплексной рафинирующе-модифицирующей обработки расплава. В настоящее время самыми распространенными материалами для рафинирования и модифицирования силуминов являются солевые композиции (KCl , NaCl). При их применении серьезной проблемой становится загрязнение окружающей среды, что связано с традиционным наличием в составе указанных препаратов фтористых и хлористых соединений. Существующие экологически безвредные флюсовые композиции, как правило, не обеспечивают получение требуемых эксплуатационных свойств изделий или создают значительные технологические и экономические трудности при их использовании [1–5].

В связи с вышесказанным в настоящее время большое внимание со стороны исследователей уделяется поиску новых высокоэффективных, экологически безвредных

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

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

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

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

рафинирующих и рафинирующе-модифицирующих составов, обеспечивающих высокую стабильность получаемых результатов.

Методика проведения исследований. Для создания универсальной высокоэффективной экологически безвредной композиции на основе карбонатов кальция и стронция была исследована возможность рафинирующе-модифицирующей обработки силумина карбонатными смесями заданной степени дисперсности (карбонат кальция – 40 мкм, карбонат стронция – 60 мкм), составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Различные составы исследуемой композиции

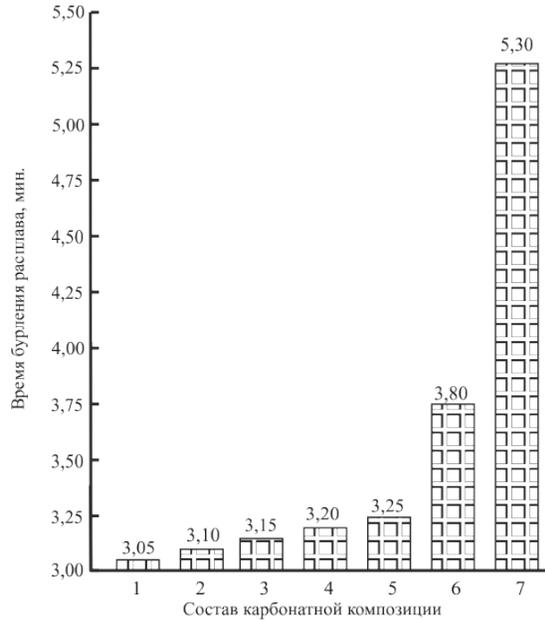
Номер состава композиции	Состав исследуемой композиции по массе
1	90 % CaCO ₃ + 10 % SrCO ₃
2	80 % CaCO ₃ + 20 % SrCO ₃
3	70 % CaCO ₃ + 30 % SrCO ₃
4	60 % CaCO ₃ + 40 % SrCO ₃
5	50 % CaCO ₃ + 50 % SrCO ₃
6	40 % CaCO ₃ + 60 % SrCO ₃
7	30 % CaCO ₃ + 70 % SrCO ₃

Указанные в таблице 1 композиции вводили в расплав АК12оч, выплавленный в индукционной печи ИАТ-1 в количестве 0,01–3,0 % от массы металла при температуре 993 К с помощью погружного колокольчика. По окончании бурления расплава колокольчик извлекали, после чего металл подвергали 15-минутной изотермической выдержке при температуре 993 К. Затем при помощи шумовки скачивали образовавшийся на зеркале металла шлак и отбирали пробы с целью последующего определения плотности, прочности, пластичности и анализа микроструктуры сплава. При затвердевании расплава, необходимого для получения экспериментальных образцов, проводили термоанализ с целью определения величины переохлаждения сплава при кристаллизации.

Результаты исследований и их обсуждение. С увеличением содержания SrCO₃ с 10 до 50 % время бурления расплава возрастало с 3,05 до 3,25 мин, т.е. увеличивалось на 20 с (рисунок 1). При использовании составов 6 и 7 с содержанием в составе карбонатной смеси свыше 50 % SrCO₃, время реакции возрастало более существенно. Кроме того, после обработки расплава этими составами в колокольчике оставался непрореагировавший остаток смеси в количестве 7,0 и 20,0 % от первоначальной массы навески для составов 6 и 7 соответственно, что, вероятно, связано с недостаточным количеством CaCO₃ и, как следствие, неполной экстракцией карбоната стронция из колокольчика. При использовании составов с меньшим содержанием SrCO₃ смеси расходовались без остатка в колокольчике. Полученные данные свидетельствуют о нецелесообразности применения для обработки силумина карбонатных композиций с содержанием SrCO₃ свыше 50 %.

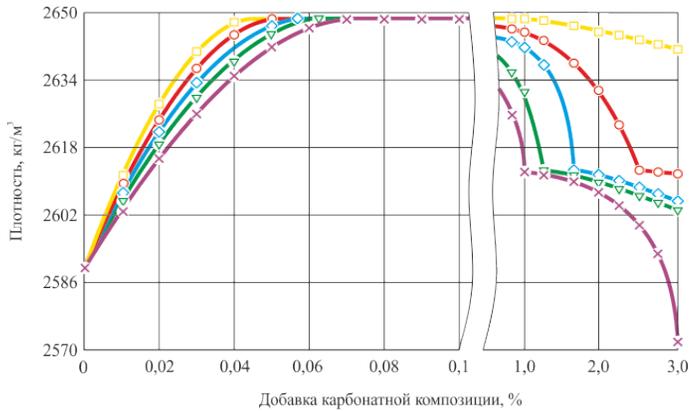
Оценка плотности образцов из сплава АК12оч, обработанного карбонатными смесями, отлитых в сухую песчаную форму (рисунок 2), показала, что в исследованных пределах концентраций для всех составов четко прослеживаются рациональные добавки, превышение которых приводит к уменьшению плотности образцов. Так, при плотности исходного сплава 2590 кг/м³ обработка металла составом 1 при увеличении добавки карбонатной смеси до 0,05 % обеспечивает повышение плотности образцов до 2648 кг/м³. При увеличении добавки смеси состава 1 свыше 1,0 % начинается падение плотности образцов. При расходе смеси 3,0 % от массы обрабатываемого расплава плотность образцов из сплава АК12оч составляет 2640 кг/м³. Для состава 5 увеличение плотности образцов до значения 2648 кг/м³ наблюдается до расхода смеси 0,07 % от массы обрабатываемого расплава, а при добавках карбонатной смеси 5 в количествах 1,0 и 3,0 % плотность образцов составляет соответственно 2610 кг/м³ и 2572 кг/м³. Увеличение плотности

образцов связано с высокой рафинирующей способностью исследуемых карбонатных смесей. Снижение плотности при увеличении расхода карбонатных композиций можно объяснить переходом и накоплением в расплаве стронция – модификатора эвтектического кремния. Причины снижения плотности при модифицировании силуминов щелочными и щелочноземельными металлами рассмотрены выше.



Пояснения: номера составов соответствуют таблице 1.

Рисунок 1 – Зависимость времени бурления расплава АК120ч от состава рафинирующе-модифицирующей карбонатной композиции

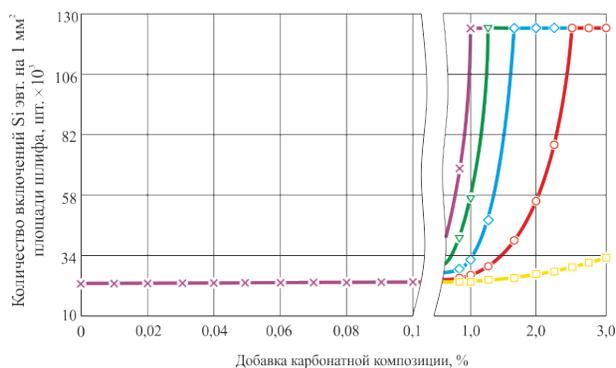


Пояснения: ■ состав 1; ● состав 2; ◆ состав 3; ▼ состав 4; × состав 5.

Рисунок 2 – Зависимость плотности образцов из АК120ч от величины добавки карбонатных композиций различных составов

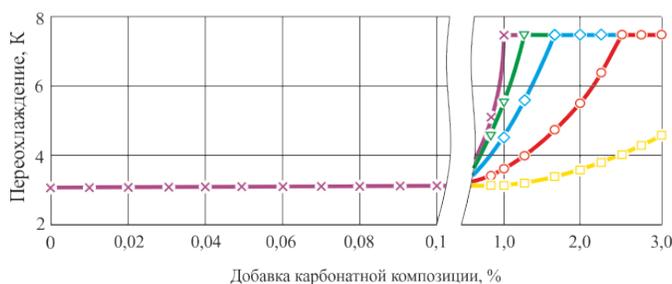
Результаты металлографического и термического анализов, представленные на рисунках 3 и 4, свидетельствуют о том, что все исследованные карбонатные композиции обеспечивают получение модифицированной структуры эвтектического

кремния. Так, состав 5 обеспечивает получение полностью модифицированной структуры эвтектического кремния, соответствующей 125×10^3 включений Si эвтектического на 1 мм^2 площади шлифа и переохлаждению $7,5 \text{ К}$, при добавке не менее $1,0 \%$ от массы обрабатываемого расплава. Аналогичные показатели для составов 2–4 равны соответственно $2,5$, $1,67$, $1,25 \%$, а добавка карбонатной композиции состава 1 в количестве $3,0 \%$ от массы расплава обеспечивает лишь незначительное диспергирование включений эвтектического кремния, что связано с недостаточным количеством вводимого модификатора, а именно стронция.



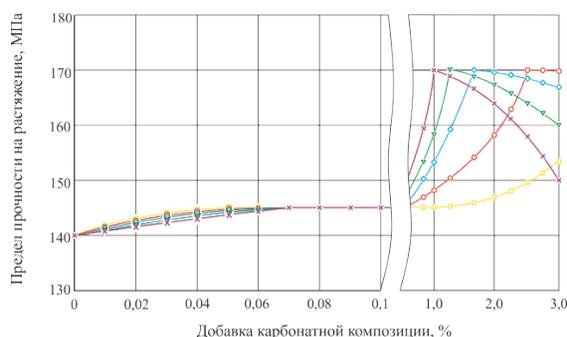
Пояснения: ■ состав 1; ● состав 2; ◆ состав 3; ▼ состав 4; ✕ состав 5.

Рисунок 3 – Зависимость количества включений эвтектического кремния на 1 мм^2 площади шлифа сплава АК120ч от величины добавки карбонатной композиции



Пояснения: ■ состав 1; ● состав 2; ◆ состав 3; ▼ состав 4; ✕ состав 5.

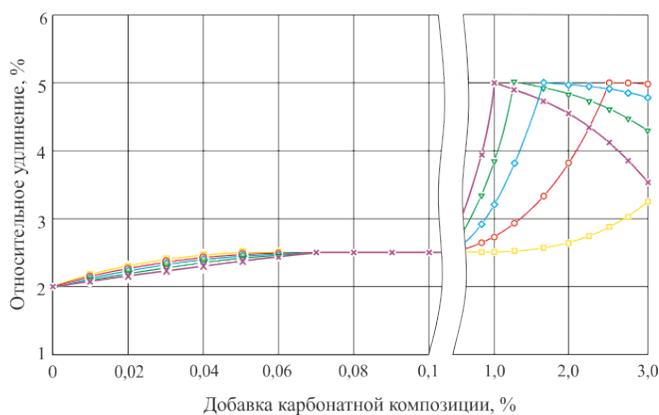
Рисунок 4 – Зависимость переохлаждения сплава АК120ч при кристаллизации от величины добавки карбонатной композиции



Пояснения: ■ состав 1; ● состав 2; ◆ состав 3; ▼ состав 4; ✕ состав 5.

Рисунок 5 – Зависимость предела прочности на растяжение сплава АК120ч от величины добавки карбонатной композиции

Данные плотности и степени модифицирования эвтектического кремния хорошо коррелируют с показателями предела прочности на растяжение (рисунок 5) и относительного удлинения (рисунок 6) образцов из сплава АК12оч, обработанного различными составами карбонатных композиций.



Пояснения: ■ состав 1; ● состав 2; ◆ состав 3; ▼ состав 4; ✕ состав 5.

Рисунок 6 – Зависимость относительного удлинения сплава АК12оч от величины добавки карбонатной композиции

Так, сначала при небольшой величине добавки с увеличением расхода карбонатных композиций наблюдается плавный рост значений прочностных и пластических характеристик, что объясняется рафинированием и повышением плотности металла. Затем рост прочности и пластичности практически прекращается, что соответствует отсутствию адекватного прироста плотности образцов. При дальнейшем увеличении расходных характеристик карбонатных композиций включения эвтектического кремния диспергируются, что обеспечивает дальнейший значительный прирост прочности и пластичности. Проходя через максимум, значения прочности и пластичности металла начинают уменьшаться, что связано с увеличением пористости образцов при увеличении содержания щелочных и щелочноземельных металлов при модифицировании силуминов. Указанные зависимости хорошо просматриваются для карбонатных смесей составов 3–5. Для составов 1 и 2 аналогичные зависимости менее явные. Это объясняется отсутствием части кривых зависимостей σ_B и δ от величины добавки карбонатных композиций в области концентраций стронция, обеспечивающих модифицирование сплава, что связано с низким содержанием в карбонатных композициях составов 1, 2 SrCO_3 – до 20 % и, соответственно, выходом части кривых за исследуемый диапазон величин добавок смесей.

Так, при исходной плотности сплава АК12оч 2590 кг/м^3 , пределе прочности на разрыв 140 МПа, относительном удлинении 2,0 % добавки карбонатной композиции состава 5 от 0,01 до 0,07 % обеспечивают плавный рост указанных показателей до следующих значений: плотность – 2648 кг/м^3 , предел прочности на разрыв – 145 МПа, относительное удлинение – 2,5 %. При последующем увеличении величины добавки карбонатной смеси рост указанных показателей приостанавливается. Дальнейшее увеличение прочностных и пластических показателей объясняется модифицированием структуры эвтектики. Так, для состава 5 максимальные значения предела прочности на разрыв 170 МПа и относительного удлинения 5,0 % при некотором снижении плотности металла до 2610 кг/м^3 обеспечиваются при получении полностью модифицированной структуры эвтектического кремния – 125×10^3 включений Si эвтектического на 1 мм^2 площади шлифа и переохлаждении 7,5 К, что соответствует добавке карбонатной

смеси 1,0 % от массы обрабатываемого расплава. Дальнейшее увеличение значения добавки карбонатной композиции состава 5 вызывает снижение прочностных и пластических характеристик сплава при сохранении модифицированной структуры в результате снижения плотности металла. Так, обработка расплава АК12оч карбонатной композицией состава 5 в количестве 2,0 и 3,0 % при полностью модифицированной структуре эвтектического кремния – 125×10^3 включений Si эвтектического на 1 мм² площади шлифа и переохлаждении 7,5 К – вызывает снижение предела прочности на разрыв до 163 и 150 МПа и относительного удлинения до 4,2 и 3,5 % при снижении плотности образцов до 2605 и 2572 кг/м³ соответственно.

Заключение. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наиболее рациональной карбонатной композицией для проведения рафинирующей или рафинирующе-модифицирующей обработки расплавов силуминов с точки зрения повышения прочностных, пластических свойств литых заготовок, их плотности и степени модифицирования при минимальном расходе является композиция 50 % CaCO₃ + 50 % SrCO₃. Для получения рафинирующего эффекта рациональной величиной расхода карбонатной смеси 50 % CaCO₃ + 50 % SrCO₃ является 0,07 % от массы обрабатываемого расплава. Для рафинирующе-модифицирующей обработки силумина рациональной добавкой указанной карбонатной композиции является 1,0 % от массы обрабатываемого металла.

Разработанная рафинирующе-модифицирующая карбонатная композиция 50 % CaCO₃ + 50 % SrCO₃ является современным высокоэффективным экологически безопасным, технологичным, перспективным материалом. Ее применение обеспечивает:

1. Создание восстановительной печной атмосферы за счет протекания реакций взаимодействия карбонатов с компонентами расплава, что позволяет снизить окисление расплава и получить чистый металл по неметаллическим включениям и газам.

2. Высокий уровень дегазации и очистки расплава от неметаллических включений, получение плотных литых заготовок за счет образования в процессе протекания реакций взаимодействия карбонатов с компонентами расплава высокодисперсных пузырьков рафинирующей газовой фазы (CO–CO₂) и дальнейшего протекания адсорбционно-флотационных рафинирующих процессов.

3. Получение модифицированной структуры эвтектики в силуминах с равномерно распределенным мелкодисперсным эвтектическим кремнием за счет восстановления стронция с последующим переходом его в расплав.

4. Длительное сохранение устойчивого модифицирующего эффекта – не менее 6 часов, что позволяет не регламентировать время разливки модифицированного металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *Неменёнок, Б. М.* Проблемы пористости при модифицировании силуминов стронцием / Б. М. Неменёнок [и др.] // *Литье Украины*. – 2014. – № 3. – С. 13–17.
3. *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.
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.

“Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 6. Engineering Science”
Vol. 8, No. 1, 2018, pp. 13–19
© Yanka Kupala State University of Grodno, 2018

Low-toxic preparation for refining and refining-modifying melts processing based on aluminum

S. P. Zadrutski ¹, B. M. Nemenenok ², G. V. Dovnar ³, A. A. Pivovarchik ⁴

¹ Belarusian National Technical University (Belarus)

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

² Belarusian National Technical University (Belarus)

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

³ Belarusian National Technical University (Belarus)

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

⁴ Yanka Kupala State University of Grodno (Belarus)

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

Abstract. The aim of this work is to develop a low-toxic preparation used for refining and refining-modifying melts processing based on aluminum, ensuring high technological properties of the resulting alloy. The scientific novelty of this work is to develop an optimal composition of a low-toxic preparation based on calcium carbonate and strontium carbonate for refining-modifying processing of melt based on aluminum. In the introduction a brief information on the materials used as refining and modifying preparations is noted. The disadvantages of using such modifying materials as salt compositions based on potassium, sodium, and fluorine are defined. In the main part it is described the methodology for conducting studies on the technology of melt processing with a low-toxic preparations. The results of a study of the technological properties of an alloy obtained after a preliminary refining and refining-modifying processing of melt with a low-toxic preparation based on calcium carbonate and strontium carbonate are shown. It is found that with the increase in the content of SrCO₃ in the composition of the refiner from 10 % to 50 %, the melt drilling time increased from 3.05 to 3.25 min, i.e. increases by 20 s. When using compositions with a content of more than 50 % SrCO₃ in the carbonate mixture, the reaction time increased more significantly. It is shown that after processing of the melt with compositions containing more than 50 % SrCO₃ in the carbonate mixture, the unreacted residue of the mixture in an amount of 7.0 and 20.0 % of the initial mass of the sample remains in the bell, which is due to the insufficient amount of CaCO₃. When using compositions with a lower SrCO₃ content, the mixtures are consumed in the bell without residue. The research results will be useful for technologists in selecting refining and refining-modifying preparations used in the processing of aluminum melt, in order to increase its mechanical properties.

Keywords: refining, modification, aluminum melt, strontium carbonate, composition, density, strength, ductility.

References

1. Bezhok A. P. Improving the technology of modifying strontium silumins [Sovershenstvovanie tekhnologii modifitsirovaniia siluminov strontsiem : avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk]. Minsk, 1999, 19 p.
2. Nemenenok B. M. [et al.]. Problems with porosity modifying strontium silumins [Problemy poristosti pri modifitsirovanii siluminov strontsiem]. *Casting of Ukraine*, 2014, No. 3, pp. 13-17.
3. 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.
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 [Tekhnologia 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.

