

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15801**

(13) **С1**

(46) **2012.04.30**

(51) МПК

C 22B 9/10 (2006.01)

C 22B 21/06 (2006.01)

(54) **РАФИНИРУЮЩИЙ ФЛЮС ДЛЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ**

(21) Номер заявки: а 20100619

(22) 2010.04.23

(43) 2011.12.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Немененок Болеслав Мечеславович; Румянцева Галина Анатольевна; Зыкович Ирина Леонидовна; Задруцкий Сергей Петрович; Бежок Александр Павлович; Довнар Геннадий Витольдович; Михальцов Александр Миронович; Розум Владимир Александрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) PL 115580, 1983.

CN 1362533 A, 2002.

CN 1280203 A, 2001.

RO 95540 A2, 1988.

GB 902626 A, 1962.

RU 2318029 C1, 2008.

UA 58793 A, 2003.

SU 569627, 1977.

(57)

Рафинирующий флюс для алюминия или его сплава, содержащий гексафторалюминат натрия, хлорид калия и хлорид натрия, **отличающийся** тем, что дополнительно содержит карбонаты натрия, кальция и магния при следующем соотношении компонентов, мас. %:

гексафторалюминат натрия	10-35
хлорид калия	10-14
карбонат натрия	5-15
карбонат кальция	5-15
карбонат магния	5-15
хлорид натрия	остальное.

Изобретение относится к цветной металлургии, в частности к литейному производству, и касается защиты расплава на основе алюминия от окисления и насыщения водородом при контакте с печной атмосферой, рафинирования металла от неметаллических включений и газов, минимизации потерь алюминия со шлаком, снижения зарастания и облегчения очистки футеровки плавильных и раздаточных печей от наростов шлакового происхождения при помощи флюса.

Известен флюс для рафинирования алюминия и его сплавов [1], содержащий, мас. %:

хлориды бария и/или кальция	35-45
сульфат алюминия	5-15
хлорид магния	остальное.

Повышение рафинирующих свойств флюса обеспечивается разложением сульфата алюминия с выделением активного окислителя натрия - серого ангидрида. Хлориды бария и/или кальция в смеси с хлоридом магния позволяют поддерживать невысокую температуру плавления флюса, что не требует применения калийсодержащих компонентов.

ВУ 15801 С1 2012.04.30

Однако в указанном флюсе содержание хлоридов составляет не менее 35 %, что будет способствовать введению в печную атмосферу соединений хлора и неблагоприятно отразится на экологической безопасности процесса плавки либо потребует строительства дорогостоящих очистных сооружений. Кроме того, данный флюс нежелательно использовать при получении литых заготовок с модифицированной структурой эвтектического кремния, так как указанный препарат связывает в оксид натрия, являющийся модификатором структуры эвтектики.

Известен покровный флюс для алюминия и его сплавов [2], содержащий фтористые и хлористые соли щелочных металлов и угольную пену при следующем соотношении компонентов, мас. %:

угольная пена	10-15
сульфат алюминия	5-15
фтористые и хлористые соли щелочных металлов	остальное.

Введение в состав предлагаемого покровного флюса сульфата алюминия в заданных интервалах позволяет повысить рафинирующие свойства флюса и сократить потери металла от окисления расплава. Повышение указанных свойств флюса обеспечивается в результате разложения сульфата алюминия с образованием полезных составляющих: дисперсной окиси алюминия, оксида углерода в присутствии угольной пены, которые способствуют получению мелкозернистой структуры и снижению газонасыщенности сплава. Полученный оксид серы четырехвалентной экранирует поверхность расплава от атмосферы, что способствует сокращению потерь металла при окислении расплава.

Недостатком данного флюса является сложность проведения модифицирующей обработки эвтектического кремния в расплаве модификаторами второго рода из-за их окисления и потери модифицирующих свойств. Использование указанных модификаторов первого рода (дисперсной окиси алюминия и др.) обеспечит измельчение зерна алюминия твердых растворов на основе алюминия и практически не скажется на диспергировании эвтектических составляющих. Серный и сернистый ангидриды, ионы хлора, выделяющиеся в процессе обработки расплава указанным флюсом, относятся ко второму классу опасности, что делает необходимым использование дорогостоящих очистных сооружений. Кроме того, повышенное содержание ряда углеродсодержащих материалов (графита, сажи, молотого угля) требует дополнительной продувки расплава осушенными азотом и аргоном перед разливкой металла.

Известен флюс для рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов [3], содержащий, мас. %:

гексафторцирконат калия	30-60
марганец хлористый	10-40
полистирол	3-25
тетрафторборат калия	остальное.

При введении флюса в расплав повышается эффективность очистки сплава флюсом, достигается повышение плотности на 0,15 %, предела прочности на 11 %, относительного удлинения в 2,5 раза, что способствует повышению физико-механических свойств сплава.

Однако необходимо заметить, что гексафторцирконат калия и тетрафторборат калия не производятся в Республике Беларусь и являются дорогостоящими материалами. Использование указанного флюса, несмотря на его высокую эффективность и универсальность, вызовет значительное удорожание процесса рафинирующей и модифицирующей обработки расплава и, как следствие, повышение стоимости литых заготовок, что делает целесообразным использование указанного флюса для изготовления ограниченного ряда дорогих особо ответственных отливок.

Флюс для алюминия и его сплавов [4], содержащий смесь хлоридных и фторидных солей при следующем соотношении компонентов, мас. %:

хлоридные соли	81-99
фторидные соли	1-19.

BY 15801 C1 2012.04.30

Флюс может характеризоваться следующим составом, мас. %: натрия хлорид 10-15; магния хлорид 5-10; кальция хлорид 0,5-1,0; натрия фторид 12-15; алюминия фторид 5-6; кальция фторид 0,5-1,0; магния фторид 0,5-1,0; вода - не более 3; калия фторид - остальное.

Техническим результатом является снижение выхода шлака и его металлоемкости, а также повышение качества производимого алюминия за счет снижения примесей и получения плотной мелкодисперсной структуры.

Недостатком использования указанного материала является высокая токсичность выделяющихся при флюсовой обработке расплавов хлористых и фтористых соединений. При промышленном применении указанного флюса наблюдается зарастание футеровки плавильных и раздаточных агрегатов трудноудаляемыми наростами шлакового происхождения. Необходимо также отметить, что ряд компонентов, используемых во флюсе, не производится в Республике Беларусь и является дорогостоящим материалом.

Известен покровно-рафинирующий флюс для алюминия и его сплавов [5], содержащий, мас. %:

натрий углекислый	45
Na_2CO_3	40
кремния оксид	12
натрия гексофторалюминат	3.

Предлагаемый флюс обладает высокой рафинирующей способностью благодаря большой растворимости окиси алюминия в образующихся шлаковых оксидных системах. При этом данный флюс является экологически безвредным препаратом, содержащим небольшое количество фторидов и хлоридов. К недостаткам указанного флюса следует отнести интенсивное зарастание футеровок плавильных и раздаточных агрегатов трудноочищаемыми оксидными наростами шлакового происхождения.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к изобретению является покровно-рафинирующий флюс для алюминия и его сплавов [6], содержащий, мас. %:

натрия гексофторалюминат	15-30
фтористый кальций	10-30
натрия хлорид	10-40
калия хлорид	10-40
обоженный доломит	2-20.

Указанный флюс обладает высокими покровными и рафинирующими свойствами. Высокую степень защиты расплава от окисления обеспечивает присутствие в составе флюса классических покровных солей NaCl и KCl. Натриевый криолит и плавиковый шпат обладают высокими рафинирующими свойствами по отношению к комплексам $\text{xAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{yH}_2\text{O}$, а обоженный доломит обеспечит невысокое зарастание футеровки плавильных и раздаточных агрегатов за счет образования сложных комплексных соединений CaO-MgO-Al₂O₃ с высокими внутренними напряжениями и низкой прочностью.

Однако следует отметить, что в указанном флюсе содержание карбонатов неблагоприятно отразится на экологической безопасности процесса плавки. Кроме того, некоторые компоненты, используемые во флюсе, не производятся в Республике Беларусь и являются дорогостоящими материалами.

Задачей изобретения является повышение рафинирующей способности и покровно-защитных свойств флюсового препарата для алюминия и алюминиевых сплавов, снижение содержания алюминия в снимаемом шлаке, минимизация зарастания и облегчение очистки футеровок плавильных и раздаточных агрегатов от наростов шлакового происхождения при повышении экологической чистоты процесса флюсовой обработки.

Задача решается следующим образом. Покровно-рафинирующий флюс для алюминия и его сплавов, содержащий гексафторалюминат натрия, калия хлорид и натрия хлорид, дополнительно содержит карбонаты натрия, кальция и магния при следующем соотношении компонентов, мас. %:

ВУ 15801 С1 2012.04.30

гексафторалюминат натрия	10-35
кальций углекислый	5-15
магний углекислый	5-15
натрий углекислый	5-15
калия хлорид	10-14
натрия хлорид	остальное.

Гексафторалюминат натрия является высокоэффективным реагирующим элементом, обеспечивающим удаление из расплавов на основе алюминия газов и неметаллических включений по адсорбционному механизму рафинирования. Он же способствует снижению содержания алюминия в снимаемом шлаке за счет разрушения окисных пленок на поверхности корольков на поверхности алюминия, что позволяет им коагулировать и стекать из шлака в расплав. Нижний предел содержания гексафторалюмината натрия (10 %) в покровно-рафинирующем флюсовом препарате установлен исходя из необходимости обеспечения эффективного протекания процесса рафинирования расплава и минимизации содержания алюминия в снимаемом шлаке. Превышение верхнего предела содержания гексафторалюмината натрия (40 %) приводит к возникновению пироэффекта в шлаковой фазе за счет чрезмерно эффективной реакции удаления защитной оксидной пленки с высокодисперсных включений алюминия и, соответственно, облегчения доступа газоокислителя к поверхности алюминия. Магний углекислый и натрий углекислый претерпевают в расплаве термическую диссоциацию с образованием оксидов кальция и магния и рафинирующе-защитной газовой окиси CO-CO₂. Оксиды кальция и магния вступают во взаимодействие с оксидом алюминия - основой наростов шлакового происхождения на футеровках плавильных и раздаточных агрегатов - с образованием сложных комплексных соединений Ca-Mg-Al-O, превосходящих их прочностные характеристики. В результате шлаковые наросты разрушаются и их удаление с футеровок облегчается.

Согласно термодинамическим расчетам образования комплексных окислов магний углекислый и натрий углекислый должны содержаться в покровно-рафинирующем флюсовом препарате в равных количествах. Нижний (10 %) и верхний (30 %) пределы содержания солевой смеси карбонатов магния и кальция в покровно-рафинирующем флюсовом препарате установлены опытным путем, исходя из необходимости удаления образующихся шлаковых наростов при плавке соответственно чистых (первичных) шихтовых материалов и сильнозагрязненной шихты (высокодисперсных стружечных отходов). Карбонат натрия также претерпевает в расплаве термическую диссоциацию с образованием оксида натрия и рафинирующе-защитной окиси CO-CO₂. Оксид натрия повышает рафинирующую способность флюсовой композиции за счет увеличения растворения комплексов $xAl_2O_3 \cdot yH$ в шлаковой фазе и дополнительно снижает содержание металлического алюминия в шлаке. Нижний предел содержания карбоната натрия (5 %) в покровно-рафинирующем флюсовом препарате установлен исходя из необходимости обеспечения сыпучего не содержащего алюминий шлака и обеспечения эффективного рафинирования расплава от газов и неметаллических включений. Превышение верхнего предела содержания карбоната натрия (20 %) приводит к сдвигу температурного интервала эффективной работы флюсового препарата в область более высоких температур, что влечет за собой повышенный расход энергоносителей и увеличение длительности плавки.

Установленные пределы содержания натрия хлорида определяются необходимыми пределами содержания гексафторалюмината натрия, натрия карбоната, кальция карбоната, магния карбоната и калия хлорида в покровно-рафинирующем флюсовом препарате. Таким образом, покровно-рафинирующий флюсовый препарат, содержащий в своем составе гексафторалюминат натрия, натрия карбонат, кальция карбонат, магния карбонат и калия хлорид, обеспечивает высокоэффективное рафинирование расплавов на основе алюминия от газов и неметаллических включений, защиту оксида металла от окисления и насыщения водородом при контакте с печной атмосферой, уменьшение потерь алюминия со шлаком,

BY 15801 C1 2012.04.30

минимизацию зарастания и обеспечение очистки футеровки плавильных и раздаточных агрегатов от наростов шлакового происхождения. Натрия хлорид и кальция хлорид являются классической покровно-защитной композицией, которая обеспечивает надежную изоляцию расплава от контакта с печной атмосферой за счет создания на поверхности металлосолевого слоя и минимизацию содержания алюминия в снимаемом шлаке.

По окончании выдержки шлак с зеркала металла удалялся, производилась заливка проб и образцов. В процессе флюсовой обработки расплава проводился отбор и анализ выделяющихся газов.

Составы покровно-рафинирующего флюсового препарата для алюминия и сплавов на его основе приведены в табл. 1.

Таблица 1

Компоненты	Содержание, мас. %					
	Прото-тип	Состав	Состав	Состав	Состав	Состав
		1	2	3	4	5
Натрия гексофторалюминат	17	7	10	22,5	35	36
Кальций фтористый	20	-	-	-	-	-
Натрия хлорид	5	3	70	62	6	1
Калия хлорид	5	7	10	9,5	14	15
Обожженный доломит	13	-	-	-	-	-
Кальций углекислый	-	3	5	10	15	16
Магний углекислый	-	3	5	10	15	16
Натрий углекислый	-	3	5	10	15	16

Пример изготовления покровно-рафинирующего флюсового препарата для алюминия и сплавов на его основе.

Исходные порошкообразные составляющие: гексафторалюминат натрия, кальций углекислый, магний углекислый, натрий углекислый, калия хлорид, натрия хлорид в соответствии с составами, приведенными в табл. 1, просушивали при 150 °С в течение 4 часов, взвешивали, тщательно перемешивали и помещали в полиэтиленовый пакет, который тщательно запаивали во избежание насыщения флюса влагой. В результате получали покровно-рафинирующий флюсовой препарат следующего состава: гексафторалюминат натрия, кальций углекислый, магний углекислый, натрий углекислый, калия хлорид, натрия хлорид в соответствии с содержанием (мас. %), указанным в табл. 1, развесом 1 кг, исходя из массового расхода препарата 0,1 % от массы обрабатываемого расплава. Покровно-рафинирующий флюсовой препарат закрепили на поверхность расплава алюминия марки А7 при температуре 710...760 °С, после чего проводили интенсивное замешивание флюсового препарата в расплав. Масса обрабатываемого металла - 1000 кг, печь - ИАТ. Время замешивания флюсового препарата в расплав составило 1 мин, после чего замешивание прекращалось и металл подвергался изотермической выдержке при температуре 710...760 °С в течение 10 мин для всплывания в шлаковую фазу продуктов реакции и дисперсных частиц флюса. Полученные данные по механическим, технологическим и электрическим свойствам алюминия, обработанного известным и предлагаемым флюсовыми препаратами, свидетельствуют о превосходстве последнего по ряду показателей.

Таблица 2

Состав, № п/п	Механические свойства		Плотность, г/см ³	Удельное электро- сопротивление, 10 ⁻⁷ Ом · м	Газосо- держа- ние сплава, см ³ / 100 г металла	Содер- жание алюми- ния в шла- ке, %	Конси- стенция шлака	Толщи- на на- ростов шлако- вого проис- хожде- ния после 10 плавов, мм	Наличие пиро- эффекта	Технологические свойства		Количество газов, выделяющихся в процессе обработ- ки расплава, мг/л	
	Предел прочно- сти при растя- жении, МПа	Отно- ситель- ное удлине- ние, %								Жидко- теку- честь (проба Нехен- дзи- Самари на 750 °С), мм	Формоза- полняемость (проба Энглера- Эллерброка при гидр. напоре 500 мм), мм ⁻¹	Хло- риды метал- лов в пере- расче- те на Сl- ионы	Фтори- ды метал- лов в пере- расче- те на F-ионы
1 (про- тотип)	75	49	2,680	0,265	0,105	22	"комкова- тый, сы- рой"	5	нет	480	0,65	0,031	0,0175
2	72	45	2,675	0,267	0,110	31	"сметано- образный, сырой"	15	нет	420	0,65	0,035	0,0020
3	77	52	2,682	0,260	0,102	20	"сыпучий, сухой"	5	нет	420	0,65	0,031	0,0022
4	80	54	2,689	0,258	0,098	15	"сыпучий, сухой"	3	нет	425	0,70	0,029	0,0035
5	78	50	2,685	0,259	0,100	17	"сыпучий, сухой"	2	слабый	422	0,68	0,014	0,0051
6	74	47	2,678	0,265	0,105	25	"сметано- образный, сырой"	1	сильный	420	0,65	0,007	0,0055

BY 15801 C1 2012.04.30

Предлагаемый препарат составов 2, 6 (за оптимальными пределами содержание ингредиентов) менее эффективен.

Использование предлагаемого покровно-рафинирующего флюсового препарата для алюминия и алюминиевых сплавов позволяет на 4-7 % повысить предел прочности при растяжении на 7-10 %, увеличить относительное удлинение при сохранении высоких технологических свойств расплава, повысить плотность алюминия за счет снижения газосодержания металла на 30 %, уменьшить содержание алюминия в шлаковой фазе, при этом наблюдается также снижение удельного электрического сопротивления, что свидетельствует о высоких покровно-рафинирующих свойствах флюсового препарата. Следует отметить также более высокую экологическую чистоту процесса обработки расплава покровно-рафинирующим флюсовым препаратом по сравнению с прототипом.

Источники информации:

1. А.с. СССР 1705385, МПК С 22С 1/06, С 22В 9/10, опубл. 15.01.92 // БИ № 2.
2. А.с. СССР 1617024, МПК С 22В 9/10, С 22С1/06; опубл. 30.12.90 // БИ № 48.
3. А.с. СССР 1705385, МПК С 22С 1/06, С 22В 9/10; опубл. 07.05.90 // БИ № 17.
4. Патент RU 2203337, МПК С 22В 9/10, 21/06, С 22С 1/06, опубл. 31.10.01 // БИ № 12.
5. Патент ПНР 127297, МПК С 22С 1/06, опубл. 30.07.1985.
6. Патент ПНР 115580, МПК С 22С 1/06, опубл. 15.01.83.