

90 лет
БНТУ

It is shown that the received complex of mechanical and technological characteristics of alloy AK9 after processing of melt with investigated fluxes and preparations can be recommended for use in plant conditions that will enable the increase of ecological safety of color-founding production.

Г. А. РУМЯНЦЕВА, Б. М. НЕМЕНЕНОК, С. П. ЗАДРУЦКИЙ, А. М. МУРАВИЦКИЙ, БНТУ

УДК 621.74.021

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВАНИЯ СИЛУМИНОВ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НИЗКОТОКСИЧНЫХ ФЛЮСОВ И ПРЕПАРАТОВ

Основными источниками загрязнения окружающей среды при плавке и рафинировании алюминиевых сплавов являются дегазирующие препараты, флюсы, испаряющиеся в процессе плавки и рафинирующей обработки, алюминиевая пыль, выделяющаяся при завалке шихты, а также частицы сажи, образующиеся при неполном сгорании некоторых органических веществ в печи.

Существует несколько направлений сокращения выбросов загрязняющих веществ, выделяющихся при плавке и рафинировании алюминиевых литейных сплавов, комплексная реализация которых обеспечит экологическую безопасность производства:

1. Снижение в составе шихты потенциально опасных для окружающей среды компонентов путем их предварительной подготовки (сушка, прокатка, снятие лакокрасочных покрытий).

2. Совершенствование технологии плавки и рафинирующей обработки с целью уменьшения количества образующихся вредных веществ и объемов отходящих газов.

3. Применение эффективной газоочистки.

При выборе аспирационных систем и газоочистки необходимо учитывать тот факт, что до настоящего времени не существует экономичного универсального способа очистки и удаление почти каждого из вредных компонентов дымовых газов представляет собой самостоятельную задачу, которая сводится к снижению до допустимых норм содержания в газах основных специфических для плавки и рафинирования алюминиевых сплавов вредных примесей: летучей золы (пыль, частицы); кислых примесей (HCl, HF, SO₂); оксидов азота; тяжелых металлов; полихлорированных диоксинов и фуранов.

Значительный вклад в загрязнение окружающей среды вносят процессы дегазации расплава хлорсодержащими соединениями и обработка силуминов флюсами системы NaCl-KCl-Na₃AlF₆. Поэтому постоянно ведется поиск экологически чистых флюсов, содержащих малое количество фторидов и хлоридов.

В работе [1] указывается, что наилучшими рафинирующе-модифицирующими свойствами обладает оксидный флюс, содержащий в своем составе 32% Na₂O; 22% K₂O; 36% B₂O₅; 10% SiO₂. Обработка силуминов указанным составом значительно снижает количество включений Al₂O₃ и способствует повышению механических свойств. Для рафинирования алюминиевых сплавов авторами работы [2] предложен флюс: 66–91% NaNO₃; 0,5–10% NaNO₂; 15–35% SiO₂ (диатомит), а также флюс, содержащий 10–20% буры, 10–30% углекислого натрия и остальное – кремнезем [3]. Следует также отметить значительно более низкий расход флюсов, содержащих карбонаты, для обеспечения рафинирующего эффекта, что также будет способствовать улучшению экологической ситуации.

Авторы работ [4, 5] для рафинирования алюминиевых сплавов предлагают комбинированные флюсы на основе SiO₂ или метакаолинита (Al₂O₃·2SiO₂) с небольшими добавками KCl, NaCl и Na₃AlF₆, которые обеспечивают увеличение предела прочности при растяжении сплава АК12 на 9,7% и относительного удлинения на 43%. При этом содержание водорода в расплаве снижается на 25–50%, а пористость уменьшается на 1 балл по шкале ВИАМ [4, 5].

Исходя из имеющейся информации, для дальнейших исследований были выбраны рафинирующие препараты, содержащие серу с добавками

Na_2CO_3 и Na_3AlF_6 , а также составы с NaNO_3 в качестве основного рафинирующего средства. Для выбора рафинирующих флюсов в качестве основы использовали солевую систему $\text{NaCl-KCl-Na}_3\text{AlF}_6$ с добавками карбонатов, а также флюс на основе SiO_2 , предлагаемый авторами работ [4, 5].

При определении соотношения ингредиентов в рафинирующих препаратах или флюсах исходили из того условия, чтобы при температурах обработки расплавов реагенты находились в жидком состоянии или спокойно разлагались в расплаве.

Эффективность действия рафинирующих препаратов во многом определяется способом их ввода. При использовании препаратов в виде флюса его летучесть при рабочих температурах должна быть минимальной, а рафинирующая способность – по возможности высокой. В этом случае обеспечивается постоянство состава флюса и его можно использовать достаточно долго без опасности зарастания аспирационных систем испаряющимися компонентами. Высокая летучесть рафинирующих реагентов исключает их применение в качестве флюсов и предполагает ввод в расплав при помощи колокольчика.

Для выбора наиболее оптимального способа ввода рафинирующих препаратов в расплав исследуемые составы засыпали в прокаленные алундовые тигли и помещали в муфельную печь, нагретую до 750°C , где их выдерживали от 30 до 120 мин и по потере массы определяли летучесть (рис. 1). Как следует из рис. 1, а, флюс с карбонатами имеет более высокую летучесть по сравнению с традиционным рафинирующим флюсом системы $\text{NaCl-KCl-Na}_3\text{AlF}_6$. При этом максимальная потеря массы (10,6%) обеспечивается в течение первых 30 мин выдержки при 750°C , что объясняется диссоциацией карбонатов и выделением CO_2 . Дальнейшая выдержка флюса сопровождается его не-

значительной летучестью и при 120 мин составляет 11,39%. Флюс системы $\text{NaCl-KCl-Na}_3\text{AlF}_6$ имеет при такой выдержке летучесть на уровне 2,64%.

Анализ летучести рафинирующих препаратов (рис. 1, б) показывает, что ее пик обеспечивается также в первые 30 мин. Это объясняется испарением из составов серы, криолита и разложением NaNO_3 . При этом в процессе дальнейшей выдержки летучесть составов с NaNO_3 и серы с криолитом практически не изменяется и остается на уровне ~ 57 и 54% соответственно. Иначе ведет себя смесь серы с Na_2CO_3 . Если при 30-минутной выдержке летучесть достигает максимума в 20%, что объясняется диссоциацией Na_2CO_3 и испарением серы, то в процессе дальнейшей выдержки отмечается стабильное снижение летучести и в тигле наблюдаются небольшие языки пламени с синим оттенком. Это может быть связано с образованием сульфидов натрия или его тиосульфата, что и приводит к увеличению массы. Исследование летучести флюса на основе SiO_2 показало, что она в первые 30 мин не превышает 0,25%, а далее сохраняется практически без изменений на этом же уровне.

Оценку рафинирующего действия выбранных препаратов и определение их оптимальной добавки проводили на сплаве АК9 следующего состава: 9,0% Si; 0,2% Mg; 0,25% Mn; 0,43% Fe; Al – остальное.

В качестве шихтовых материалов использовали чушковый силумин АК12пч, алюминий А5, магний Мг96, лигатуру алюминий – 10% марганца и пресс-остатки сплава АК9 в количестве 30%.

Плавку вели в силитовой печи сопротивления в графитошамотном тигле марки ТГ30. Рафинирующие препараты в виде смеси, завернутой в алюминиевую фольгу, вводили в расплав при температуре 750°C при помощи колокольчика или в виде флюса. При флюсовой обработке навеску рафини-

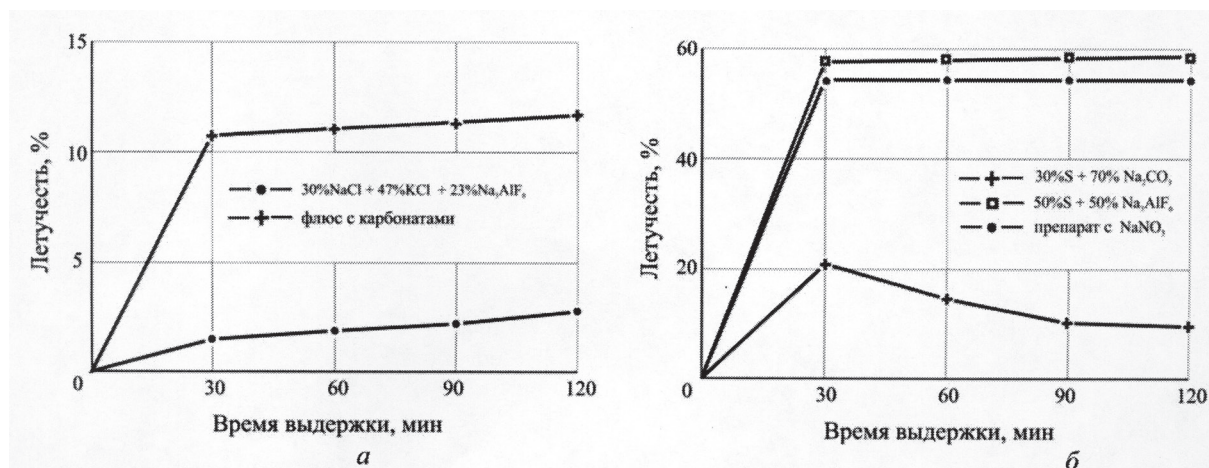


Рис. 1. Летучесть флюсов (а) и рафинирующих препаратов (б) при 750°C в зависимости от времени выдержки

рующего препарата высыпали на зеркало металла, выдерживали 5 мин и после его расплавления замешивали в расплав. Спустя 10 минут с поверхности металла снимали шлак и при 720 °С заливали в кокиль образцы для определения механических свойств и пробы для оценки формозаполняемости и балла пористости. Добавка рафинирующих флюсов составляла 0,5–3,0%, а препаратов, вводимых колокольчиком, – 0,05% от массы обрабатываемого расплава.

Учитывая небольшие объемы расплава и добавки рафинирующих препаратов, определение объемов и состава пылегазовых выбросов не представлялось возможным, поэтому в процессе рафинирующей обработки визуально оценивали интенсивность бурления, цвет и запах выделяющихся газов.

На первом этапе исследований оценивали влияние добавок флюса с SiO₂, предлагаемого авторами работ [4, 5], и флюса с карбонатами¹. Как видно из рис. 2, оба флюса оказывают положительное влияние на относительное удлинение (рис. 2, а) и на предел прочности при растяжении (рис. 2, б). При этом флюс с карбонатами обеспечивает увеличение относительного удлинения от 5,2 до 7,5% уже при добавке 0,5% от массы расплава, а предел прочности при растяжении возрастает от 191 до 215 МПа, что значительно превышает показатели механических свойств сплава, обрабатываемого флюсом с кремнеземом в количестве 1,0–3,0% от массы расплава. Положительная тенденция в изменении механических свойств сплава АК9 наблюдается и при увеличении добавки флюса с карбонатами до 2,0%.

Такое влияние исследованных флюсов на механические свойства сплава АК9 связано с рядом процессов, протекающих в расплаве при флюсовой обработке. Эффект рафинирования данными флюсами обусловлен адсорбционными и адгезионными процессами. В основе очистки алюминиевых расплавов от газовых включений находится взаимодействие между оксидными включениями и водородом, заключающееся в адсорбции поверхностью оксидных включений молекул водорода или в образовании комплексных соединений типа $xAl_2O_3-yH_2$ [6–9]. Решающая роль в удалении неметаллических включений принадлежит адгезионным процессам, протекающим одновременно. Изучение адсорбционного и адгезионного взаимодействия огнеупорных материалов с Al₂O₃ и водородом, проведенное авторами работы [8], подтвердило, что значительная часть работы адгезии включений

¹ Состав флюса с карбонатами не приводится в связи с его патентованием.

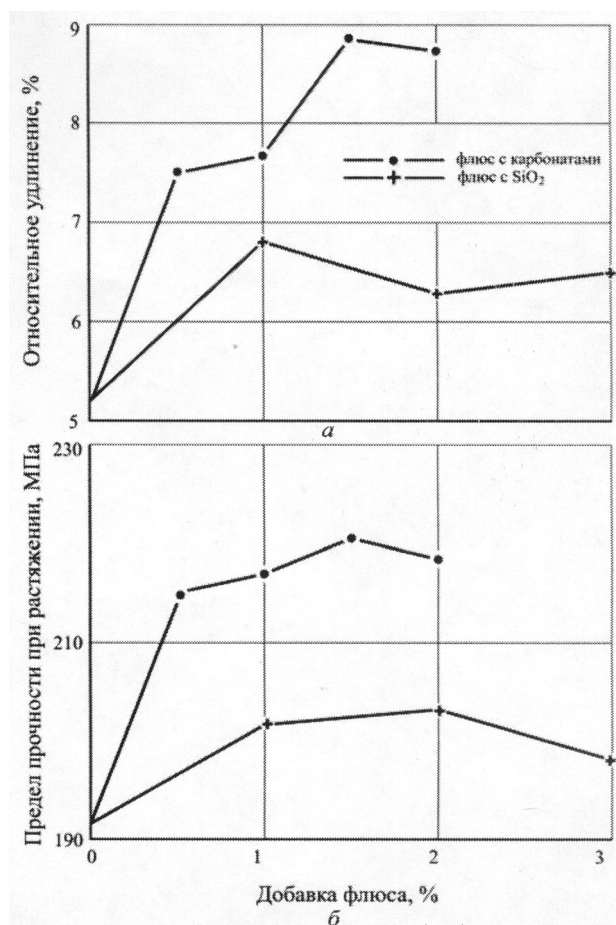


Рис. 2. Влияние флюсовой обработки на относительное удлинение (а) и предел прочности при растяжении (б) сплава АК9 в литом состоянии

Al₂O₃ к огнеупорным составляющим флюсов (SiO₂, MgO) обусловлена, прежде всего, большим поверхностным натяжением расплава и несмачиванием им огнеупорной составляющей флюса.

Анализ адгезионного взаимодействия включений и составляющих флюса, проведенный авторами работы [4], показал, что для достижения наиболее эффективной очистки расплавов от дисперсных включений и плен необходимо, во-первых, использовать в составе рафинирующего реагента материалы, несмачиваемые расплавом, и, во-вторых, вводить в состав флюса мелкодисперсные частицы для увеличения его удельной поверхности.

Поэтому присутствие в составе флюса мелкодисперсных или шероховатых частиц облегчает процесс зарождения на них пузырьков водорода и способствует одновременному удалению дисперсных оксидных включений в виде комплексов $xAl_2O_3-yH_2$, что в итоге положительно сказывается на увеличении механических свойств рафинируемого сплава.

В случае использования флюсов с карбонатами эффект положительного воздействия на механические свойства сплава АК9 усиливается за счет бо-

лее полного удаления оксидов алюминия из расплава и модифицирования включений эвтектического кремния, что подтверждается авторами работ [10, 11] и результатами металлографического анализа, который показывает, что обработка сплава АК9 1,0% флюса с карбонатами обеспечивает одновременно и получение хорошо модифицированной структуры.

Рафинирование сплава 1,0% традиционного тройного флюса (30% NaCl; 47% KCl; 23% Na₃AlF₆) практически не повлияло на уровень механических свойств ($\sigma_B = 193$ МПа, $\delta = 5,5\%$), но при этом ощущался запах хлоридов в рабочей зоне.

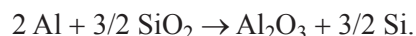
Анализ проб на балл пористости по шкале ВИАМ показал, что обработка расплава флюсом с SiO₂ снижает балл пористости с увеличением добавки флюса до 3,0% в среднем на 0,8 балла (рис. 3).

Флюс с карбонатами оказывает более сложное влияние на характер изменения балла пористости. При добавках карбонатного флюса до 1,0% наблюдается устойчивое снижение балла пористости в среднем на 1 балл, а при увеличении добавки флюса более 1,5% отмечается незначительное повышение балла пористости (в среднем на 0,2 балла). Такое явление, очевидно, можно объяснить изменением характера затвердевания сплава, происходящего в результате модифицирования эвтектики.

Из литературы известно [10–12], что в результате модифицирования эвтектического кремния металлическим натрием или его соединениями расширяется интервал затвердевания ликвидус-солидус за счет смещения температуры эвтектического превращения в область более низких температур на 8–12 °С и происходит изменение характера затвердевания с последовательного на объемно-последовательный, что и приводит к увеличению доли усадочной пористости в общей усадке сплава [10, 13]. Это, по всей ви-

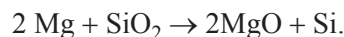
димости, и является основной причиной более низкого уровня формозаполняемости сплава АК9, обработанного карбонатсодержащим флюсом по сравнению с флюсом на основе SiO₂ (рис. 4).

Тем не менее, флюсовая обработка обеспечила более высокие показатели формозаполняемости по сравнению с исходным сплавом АК9. Еще одной причиной повышения формозаполняемости сплава АК9 после его рафинирования флюсом на основе SiO₂ является возможность восстановления кремния из его оксида алюминием, так как последний имеет большее сродство к кислороду:



Изобарный потенциал реакции составляет – 205,163 кДж/моль.

Аналогично возможно протекание реакции восстановления магнием:



Эта реакция будет протекать более интенсивно, так как ее изобарный потенциал составляет –330,773 кДж/моль.

По данным авторов работы [5], количество восстановленного магнием кремния может достигать 0,5% и более, а, как известно [14], увеличение концентрации кремния в силуминах способствует повышению их жидкотекучести, а, следовательно, и формозаполняемости.

Следует отметить, что при обработке расплава указанными флюсами не наблюдалось бурления расплава и отсутствовали резкие запахи, поэтому оба состава могут быть использованы для рафинирования алюминиевых сплавов в зависимости от их требуемого уровня механических свойств, плотности и особенностей конфигурации отливки без опасности загрязнения рабочей зоны выделяющимися газами.

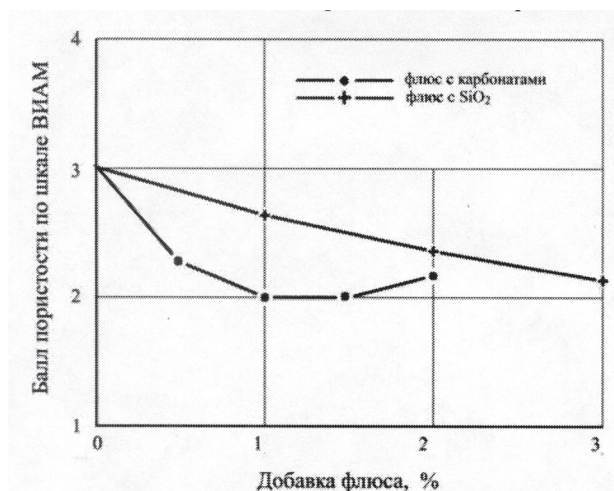


Рис. 3. Влияние флюсовой обработки сплава АК9 на балл пористости по шкале ВИАМ

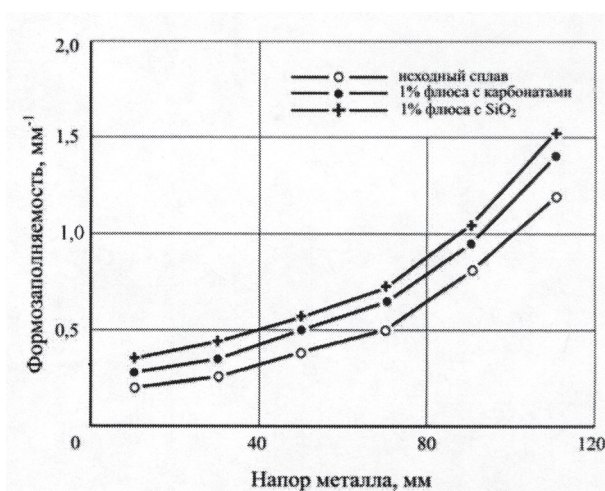


Рис. 4. Влияние флюсовой обработки и напора металла на формозаполняемость сплава АК9 при температуре заливки 720 °С

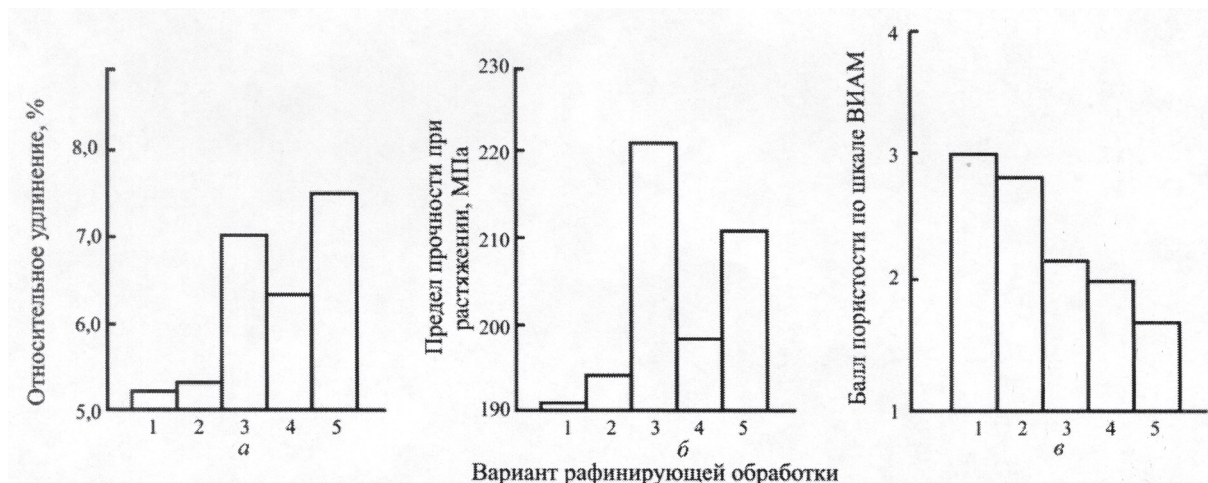


Рис. 5. Влияние рафинирующих препаратов, вводимых в колокольчике, на относительное удлинение (а), предел прочности при растяжении (б) и балл пористости по шкале ВИАМ сплава АК9 в литом состоянии: 1 – исходный сплав; 2 – 1,0% флюса с SiO₂; 3 – 0,05% (30%S + 70% Na₂CO₃); 4 – 0,05% (50%S + 50% Na₃AlF₆); 5 – 0,05% препарата с NaNO₃

Ввод в расплав рафинирующих реагентов при помощи колокольчика оказал различное влияние на механические свойства сплава АК9 (рис. 5, а, б) и балл пористости по шкале ВИАМ (рис. 5, в).

Обработка расплава флюсом на основе SiO₂ при вводе его в колокольчике практически не сказывается на относительном удлинении и незначительно повышает предел прочности при растяжении, что можно объяснить слабым взаимодействием рафинирующего препарата с расплавом. После извлечения колокольчика из расплава основная масса флюса оставалась в колокольчике, так как малое количество солевых составляющих не обеспечило его расплавление, а, следовательно, и процесс рафинирования (рис. 5, в).

При вводе в расплав 0,05% смеси, состоящей из 30% S и 70% Na₂CO₃, относительное удлинение возросло до 7,0% (рис. 5, а), а предел прочности при растяжении достиг более 220 МПа (рис. 5, б). Такую эффективность обработки можно объяснить комплексным воздействием составляющих препарата на структуру и свойства сплава АК9. Во-первых, испаряющиеся из колокольчика сера и углекислый газ, образующийся в процессе диссоциации Na₂CO₃, обеспечили эффективное рафинирование расплава, что подтверждается снижением балла пористости по шкале ВИАМ в среднем на 0,8 балла. Во-вторых, натрий, восстановленный алюминием из Na₂O, обеспечил модифицирование эвтектики, что и способствовало достижению высокой прочности и пластичности. При вводе препарата в расплав ощущался легкий запах серы и наблюдалось спокойное бурление расплава в результате разложения Na₂CO₃ и испарения серы.

Обработка расплава присадкой серы с криолитом в количестве 0,05% от массы расплава обеспечила меньший прирост относительного удлине-

ния (рис. 5, а), предела прочности при растяжении (рис. 5, б), но в большей степени отмечается снижение балла пористости по шкале ВИАМ (рис. 5, в). Данный показатель в среднем снизился на 1 балл. Причиной такого эффекта является рафинирующее действие серы, входящей в состав препарата. В отличие от Na₂CO₃ из криолита (Na₃AlF₆) натрий не восстанавливается, поэтому нет модифицированной структуры, а, следовательно, и не проявляется негативное влияние натрия на пористость и вязкость расплава. Подтверждением этому является более высокий показатель формозаполняемости сплава АК9 при напоре металла 110 мм по пробе Энглера-Эллерброка (рис. 6).

При вводе данного препарата в расплав также ощущался слабый запах серы и наблюдалось незначительное колебание поверхности расплава в ре-

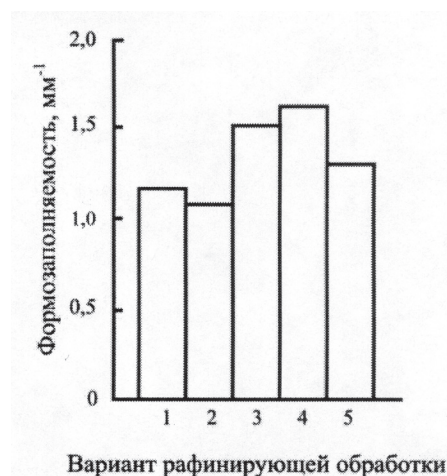


Рис. 6. Влияние рафинирующих препаратов на формозаполняемость сплава АК9 при температуре заливки 720 °С и напоре металла 110 мм: 1 – исходный сплав; 2 – 1,0% флюса с SiO₂; 3 – 0,05% (30% S + 70% Na₂CO₃); 4 – 0,05% (50% S + 50% Na₃AlF₆); 5 – 0,05% препарата с NaNO₃

зультате испарения серы. Рафинирование расплава 0,05% препарата, содержащего NaNO_3^2 , способствовало получению сочетания высокой пластичности, хорошей прочности, минимального балла пористости по шкале ВИАМ, достаточной формозаполняемости и частично модифицированной структуры. Высокий уровень относительного удлинения (7,6%) и пористость менее 2-го балла по шкале ВИАМ можно объяснить рафинирующим

² Состав препарата с NaNO_3 не приводится в связи с его патентованием.

эффектом от разложения NaNO_3 , а также повышенной растворимостью Al_2O_3 в криолите с добавками Na_2O [6]. В процессе рафинирующей обработки отмечалось незначительное колебание поверхности расплава и слабый запах оксидов азота.

Учитывая полученный комплекс механических и технологических свойств сплава АК9 после обработки расплава исследованными флюсами и препаратами, их можно рекомендовать к использованию в производственных условиях, что будет способствовать повышению экологической безопасности цветной металлургии.

Литература

1. Флюсы для обработки алюминиево-кремниевых сплавов / С. М. Петров [и др.] // Высокопрочные цветные сплавы и прогрессивные методы производства отливок: Сб. научн. тр. М.: МЛНТП, 1983. С. 53–55.
2. Srodek rafinujacy dla aluminium lub stopow aluminium: пат. 149590 ПНР, МКИ С 22 С 1 / 06.
3. Флюс для обработки алюминиевых сплавов: а. с. 1067071 СССР, МКИ С 22 В 9 / 10.
4. Б р а н ч у к о в, Д. Н., П а н ф и л о в А. В. О новых комбинированных флюсах для рафинирования алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2009. № 1. С. 2–5.
5. Б р а н ч у к о в, Д. Н., П а н ф и л о в А. В. Исследование физико-механических свойств сплава АК12, обработанного новыми комбинированными флюсами // Литейное производство. 2007. № 7. С. 13–14.
6. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А. В. Курдюмов и др. М.: МИСИС, 1996.
7. Плавка и литье алюминиевых сплавов / М. Б. Альтман и др. М.: Metallurgia, 1983.
8. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А. В. Курдюмов и др. М.: Metallurgia, 1980.
9. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В. И. Добаткин и др. М.: Metallurgia, 1976.
10. Н е м е н е н о к, Б. М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Мн.: Технопринт, 1999.
11. З а д р у ц к и й, С. П. Создание экологически чистых технологий модифицирования и рафинирования силуминов, обеспечивающих получение плотных отливок: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Мн., 1999.
12. Металлические примеси в алюминиевых сплавах / А. В. Курдюмов и др. М.: Metallurgia, 1988.
13. Усадочная пористость в модифицированных силуминах / Б. М. Немененко и др. // Литейное производство. 1998. № 5. С. 15–17.
14. К о р о л ь к о в, А. М. Литейные свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1967.