



УДК 621.74:517.977

Поступила 03.06.2013

В. А. ПУМПУР, В. М. ИЛЬЮШЕНКО, Г. П. КОРОТКИН, ИТМ НАН Беларуси

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ СВИНЦОВЫХ ДЕТАЛЕЙ И ЛИСТОВ ДЛЯ ПРИБОРОВ И СРЕДСТВ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Кратко обосновывается актуальность использования вторичных свинцовых материалов и создания соответствующих технологий для производства свинцовых деталей и листов для приборов и средств радиационной защиты. Представлены методика и основные результаты исследований по разработке технологий получения из вторичного сырья свинцовых деталей и листов для приборов и средств радиационной защиты.

Urgency of use of secondary lead materials and creation of appropriate technologies for production of lead parts and sheets for devices and means of radiation protection is briefly grounded. The methodology and the main results of investigations on development of technologies of production of lead parts and sheets for devices and means of radiation protection out of secondary raw materials are presented.

Введение. В настоящее время рециклинг цветных и черных металлов экономически, экологически и производственно необходим. Свинцовые заготовки производят как из рудного сырья, так и вторичных ресурсов. Для свинца это особенно актуально, так как монометаллических руд свинца практически нет, а при переработке полиметаллического сырья выделение качественных свинцовых концентратов является процессом технологически трудоемким и дорогостоящим. Более высокая концентрация свинца в ломе и его относительно низкая стоимость определяют экономичность переработки вторичного сырья. Сегодня из вторичного сырья в мире производится около 60% потребляемого свинца. По данным специалистов ЗАО КПВР «Сплав» (г. Рязань, РФ), энергозатраты при переработке аккумуляторных батарей с извлечением свинца в 3,5–4,0 раза меньше, чем при металлургическом переделе концентратов, полученных из природных свинцовых руд.

Свинец – один из основных материалов, применяемых для защиты от радиационного излучения. Для изготовления приборов радиационного контроля и средств радиационной защиты в качестве комплектующих применяются свинцовые детали и листы. В Республике Беларусь работают несколько предприятий, производящих изделия из свинца и его сплавов. Годовой объем потребления свинца этими предприятиями составляет пример-

но 29 т. Свинцовые изделия на сумму примерно 5 млн руб. импортируют из России, так как в республике отсутствует их специализированное производство. Поэтому актуальной задачей является использование свинцового лома, заготавливаемого в Республике Беларусь, для изготовления деталей и листов.

Из свинца изготавливаются элементы защиты для аппаратуры радиационного контроля и ядерных измерений, которые производятся научно-производственным унитарным предприятием «Атомтех» (г. Минск). Сферы применения аппаратуры очень обширны: атомная промышленность, радиоэкология, чрезвычайные ситуации, гражданская оборона, таможенный и пограничный контроль, специальная техника, ядерная медицина, радиология, контроль рентгеновской техники, геофизика, метрология, радиационный контроль и др. Для этой аппаратуры нужны свинцовые детали в виде дисков, колец и пластин разных диаметров и размеров.

Кроме того, свинцовые изделия широко используются для обеспечения безопасности работы в рентгеновских кабинетах медицинских учреждений, посредством применения их в стационарных, передвижных и индивидуальных средствах радиационной защиты персонала, пациентов и населения. Предприятие ООО «Тисса» (г. Молодечно), изготавливает для этих целей ряд всевозможных

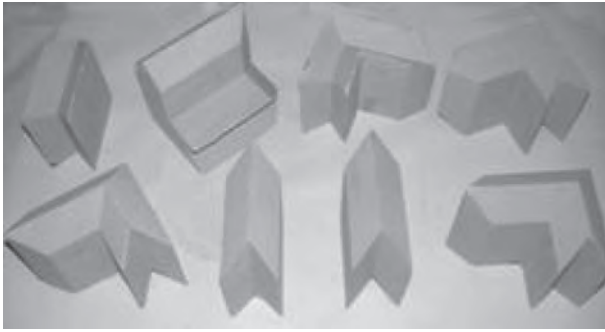


Рис. 1. Свинцовые защитные блоки для сборки домиков

защитных изделий, таких, как двери рентгенозащитные, окна смотровые, ставни, ширмы, средства индивидуальной защиты в виде фартуков, жилетов, накидок воротников, юбок и т. п. Для защиты помещений, смежных с рентгенкабинетами, выпускаются гипсокартонные панели со свинцом. Во всей этой продукции в качестве защитного материала используется лист свинцовый различной толщины. Для проведения замеров уровня радиоактивности в продуктах и других предметах используются свинцовые домики, собираемые из свинцовых блоков разной конфигурации. Несколько видов таких свинцовых блоков показаны на рис. 1.

Методика и результаты исследований. Целью проводимых исследований является создание материалов радиационной защиты на основе вторичного свинца и разработка технологий их изготовления специальными методами литья и прокатки.

Можно констатировать, что первая группа деталей из свинца – это детали для аппаратуры радиационного контроля и ядерных измерений. В основном это детали массой от 5 до 60 кг, которые могут изготавливаться литьем в металлические формы (кокили) [1]. В частности, предприятие «Атомтех» выпускает дозиметрические установки гамма-излучения, в состав которых входит коллиматор, состоящий из шести или восьми свинцовых элементов защиты для прибора УДГ-АГ110. Вторая группа – это листы свинцовые толщиной 0,5–5,0 мм, которые используются в качестве защитного материала. Такие листы можно изготавливать прокаткой слитков, полученных относительно недорогим и простым способом – литьем в открытые горизонтальные изложницы, и последующей обрезкой размером 1000×500 мм в соответствии с ГОСТ 9559-89 [2].

Согласно техническим условиям ГОСТ 1292-81 «Сплавы свинцово-сурьмянистые» (прил. 1), для производства деталей радиационной защиты допускается применять свинцово-сурьмянистые сплавы с содержанием сурьмы до 5% и свинец марки не ниже СЗ. Требованиям по химическому составу

после соответствующей обработки может соответствовать лом свинца группы 1 классов А и Б сортов 1, 2, 3 [3]. Такой лом в основном образуют свинцовые пломбы, кабельная оболочка и отходы рольного свинца, применяемого в гальванических ваннах. Кабельная оболочка почти всегда содержит хлопчатобумажную оплетку и битумную изоляцию. И использованные пломбы имеют остатки пломбировочной хлопчатобумажной нити или проволоки, отходы рольного свинца – изъязвления на поверхностях, которые контактировали с электролитом. На этих поверхностях содержатся продукты взаимодействия свинца и электролитов в виде шлама.

С учетом особенностей свинцового лома и требований, предъявляемых к свинцу, как литейному материалу, создана технология переработки свинцового лома с целью получения расплава свинца необходимого химического состава. В результате при переработке лома, состоящего из свинцовой кабельной оболочки с остатками бумажной изоляции и битумной гидроизоляции, выход годного составил около 86%, а при переработке лома рольного свинца – около 83%.

Детали первой группы – свинцовые блоки различаются по размерам и массе. Так, блоки для возведения защитных колодцев имеют массу от 5 до 10 кг, а блоки для сооружения защитных стен могут достигать до 60 кг. Условия затвердевания отливок, значительно отличающихся по массе, имеют существенные различия. Это учитывалось при разработке конструкций кокилей и технологии литья. Размеры блоков должны соответствовать 6-му классу точности по ГОСТ 26645-85, который устанавливает предельные отклонения в зависимости от геометрических размеров отливок.

Структура свинцовых блоков должна быть однородной, без внутренних дефектов в виде неслитин, пор, раковин и посторонних включений. Поверхность блоков должна быть ровной, без поверхностных дефектов в виде усадочных раковин, каверн и царапин. Допускается наличие посторонних включений с максимальными размерами не более 1,25 мм и поверхностных дефектов глубиной не более 1,2 мм общей площадью не более 5% от площади поверхности блока.

Одной из важнейших задач на этапе разработки опытного кокиля для литья защитных свинцовых блоков является определение такой его конструкции, которая обеспечивала бы оптимальные условия теплообмена и питания отливки в течение всего процесса ее формирования. Разработка технологии получения качественных отливок из свинца в кокилях требует проведения исследований по определению скорости затвердевания отливок, ин-

тенсивности охлаждения заливаемого расплава, а также продолжительности затвердевания отливок до момента выбивки для различных условий их теплообмена с кокилем [4]. Для решения этих задач проведено компьютерное моделирование теплообмена при затвердевании и охлаждении отливок в кокиле на основе экспериментальных данных.

Разработаны математическая модель, описывающая процесс затвердевания и охлаждения в кокиле заготовок свинцовых блоков, и соответствующий программный комплекс, позволяющий адекватно моделировать процесс теплообмена при формировании свинцовой отливки. Программный комплекс использовали для расчета и оценки параметров и режимов литья в кокиль защитных свинцовых элементов. В ходе расчетов определяли среднюю, максимальную и минимальную температуры в отливке и стенках кокиля для заданных моментов времени их теплового взаимодействия; долю твердой фазы в отливке по мере ее образования; толщину затвердевшей корки, образующуюся на гранях кокиля в процессе затвердевания; толщину корки и скорость ее роста в центре рабочих поверхностей стенок кокиля; время снятия перегрева расплава и продолжительность затвердевания отливки; кинетику изменения температуры в центре рабочих поверхностей металлических стенок кокиля и скорость их нагрева в заданные моменты времени; среднюю калориметрическую температуру в стенках кокиля и скорость ее изменения в процессе формирования отливки.

На рис. 2 представлено изменение доли затвердевшей части отливки Ψ , %, т. е. отношение объема затвердевшей отливки ко всему ее геометрическому объему, в ходе процесса затвердевания при различных начальных температурах расплава $T_{зал}$ и формы T_{ϕ} и при продолжительности заливки расплава $\tau_{зал} = 5$ с. Сделаны выводы о степени влияния начальных условий литья на кинетику формирования отливки и продолжительность затвердевания.

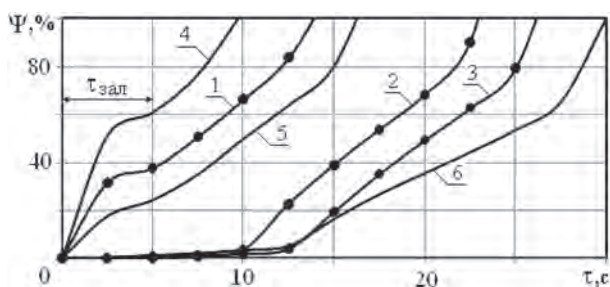


Рис. 2. Кинетика затвердевания отливки при различных температурах заливки расплава и начальных температурах формы: 1 – $T_{зал} = 380$ °С; $T_{\phi} = 80$ °С; 2 – $T_{зал} = 450$ °С; $T_{\phi} = 80$ °С; 3 – $T_{зал} = 500$ °С; $T_{\phi} = 80$ °С; 4 – $T_{зал} = 380$ °С; $T_{\phi} = 25$ °С; 5 – $T_{зал} = 380$ °С; $T_{\phi} = 110$ °С; 6 – $T_{зал} = 380$ °С; $T_{\phi} = 200$ °С

Исходя из показаний термопар, установленных в днище кокиля, определяли величину линейного расширения в его поперечном сечении. Для регистрации динамики температур в днище кокиля по показаниям термопар во время заливки расплава, затвердевания и охлаждения отливки (рис. 3) применяли измерительный комплекс, состоящий из логического контроллера «LG Programmable Logic Controller», блока бесперебойного питания «UPS IPPON Beck Office 600» и персонального компьютера (ноутбука) «HP Pavilion».

В результате проведенных исследований определены режимы литья, условия теплообмена и параметры кокилей для получения опытных партий отливок свинцовых защитных блоков. В частности, для получения свинцового блока БЗ-02-100 размерами $250 \times 150 \times 100$ мм необходим свинец марки С2 по ГОСТ 3778-98 с содержанием свинца не менее 99,95%, температура заливаемого расплава – 400 °С, средняя температура кокиля при заливке – 100 °С. Днище кокиля – стальное, толщиной не менее 40 мм, боковые стенки – из серого чугуна, толщиной не менее 30 мм. Для предотвращения усадочных дефектов в крышке кокиля следует расположить три питателя диаметром до 60 мм.

Для проведения работ по получению опытных партий свинцовых защитных блоков изготовлены кокили для литья рядных (рис. 4, а) и угловых (рис. 4, б) свинцовых блоков.

Детали второй группы – свинцовые листы получали прокаткой литых заготовок толщиной 10 мм, полученных в специальных изложницах. С целью определения оптимальных режимов литья и усло-

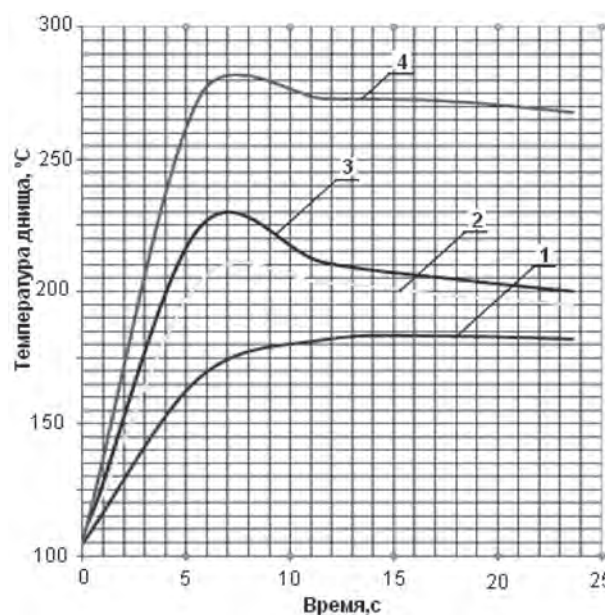


Рис. 3. Динамика температуры днища кокиля по показаниям термопар: 1 – 8,25 мм от поверхности; 2 – 3,15 мм; 3 – 1,10 мм; 4 – на поверхности



Рис. 4. Кокили для литья рядных (а) и угловых (б) свинцовых блоков

вий теплообмена проводили экспериментальные и численные исследования. В середине днища изложницы устанавливали хромель-алюмелевую термопару на расстоянии 1 мм от рабочей поверхности, вторая термопара устанавливалась над первой в центре рабочей полости изложницы на расстоянии 8 мм от днища.

При моделировании процесса затвердевания свинцовой отливки в виде прямоугольного бруса в стальной изложнице учитывали этап заливки расплава в форму со скоростью 2 мм/с исходя из того, что время заполнения отливки $\tau_{\text{зал}}$ толщиной 10 мм составило 5 с. Для повышения точности математической модели осуществляли ее адаптацию к условиям реального процесса затвердевания на основе полученных экспериментальных данных о динамике температуры расплава вблизи его поверхности и формы, на расстоянии 1 мм от поверхности контакта с отливкой, а также о времени полного затвердевания отливки. С этой целью проводили параметрическую идентификацию модели [5], т. е. отыскивали оптимальные значения параметров контактного теплообмена между отливкой и формой, обеспечивающие минимальное значение глобального критерия идентификации, учитывающего суммарные среднеквадратические отклонения расчетных и экспериментальных значений по времени полного затвердевания, а также температур отливки и формы в месте установки термопар.

На рис. 5 показана полученная в результате идентификации расчетная динамика температур в отливке и форме в сравнении с экспериментальными значениями показаний термопар для условий затвердевания заготовки свинцового листа размерами 10×410×525 мм при температуре заливки расплава 380 °С и начальной температуре кокиля 80 °С. На основании полученных результатов определены адаптивные параметры – коэффициенты контактного теплообмена отливки с формой, значения которых приняты равными примерно 600 Вт/(м²·К).

Созданная математическая модель и соответствующее программное обеспечение были исполь-

зованы для оценки влияния температуры заливаемого расплава, начальной температуры формы на динамику температур отливки и формы, а также кинетику формирования свинцовой отливки в процессе литья. Это позволило определить оптимальные значения указанных параметров для литья свинцовых заготовок листов различной номенклатуры, в частности, разной толщины. К примеру, как показали расчеты, время полного затвердевания отливок сечением 410×525 мм и толщиной 10 мм составило 13,2 с, 14 мм – 22,3, 16 мм – 27,3, 20 мм – 38,1 с, т. е. при увеличении объема отливки в 2 раза продолжительность затвердевания увеличивается почти в 3 раза. Оптимальной начальной температурой изложницы является температура от 80 до 110 °С, так как при более высоких температурах на отлитых листах появляются литейные дефекты в виде утяжин с некоторым количеством трещин. Температура заливаемого расплава должна быть в пределах 380–400 °С. Во избежание коробления формируемой отливки в начальный период затвердевания на рабочую поверхность стальной изложницы наносили слой коллоидно-графитовой краски толщиной 0,2 мм. На основе полученных результатов изготовлены экспериментальные изложницы для литья заготовок под прокатку опытных партий свинцовых листов.

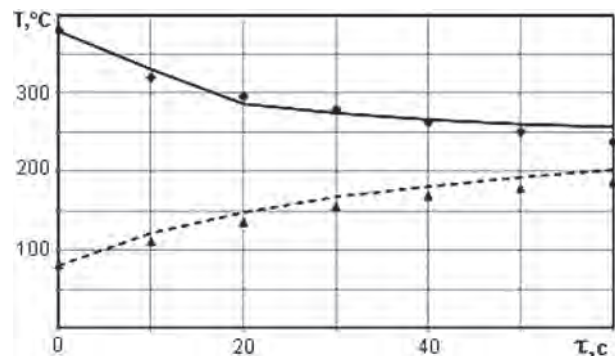


Рис. 5. Динамика температур отливки (сплошная линия) и формы (штриховая) в сравнении с экспериментальными данными

В ломе, который предполагается использовать для прокатки свинцовых листов, желательно иметь как можно меньше сурьмы, так как лучше всего прокатывается чистый свинец. Для изготовления листов толщиной от 1 до 2,5 мм в специальных изложницах отливали заготовки толщиной 10 мм, которые в соответствии с разработанной технологией прокатывали до необходимой толщины.

Свинец и сплавы на его основе допускают при холодной прокатке значительную суммарную степень деформации. Однако при прокатке в холодном состоянии резко снижается относительное удлинение и значительно увеличивается сопротивление деформации, что может привести к появлению трещин на кромках полосы. Для восстановления пластических свойств полосу надо подвергать рекристаллизационному отжигу. Рекристаллизация свинца может происходить в течение некоторого времени при комнатной температуре [6].

Проведены экспериментальные исследования параметров прокатки свинцовых листов толщиной 8, 6, 4, 3, 2,5 и 2 мм. Прокатку свинцовых листов осуществляли на двухвалковом стане с горизонтальным расположением валков. Для определения влияния процесса рекристаллизации свинца на удельный расход энергии проводили прокатку литых заготовок через 3, 24, 48, 96 и 120 ч. Результаты расчета удельного расхода электроэнергии для получения листов различной толщины из заготовок с разным периодом рекристаллизации

приведены в таблице. Установлено, что расход энергии при прокатке вторичного свинца после рекристаллизации ниже, в среднем на 10%, чем без нее.

Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т

Толщина ленты, мм	Период рекристаллизации, ч				
	3	24	48	96	120
с 10 на 8	0,612	0,612	0,609	0,610	0,609
с 10 на 6	2,323	2,207	2,091	2,087	2,090
с 10 на 4	3,631	3,449	3,268	3,264	3,264
с 10 на 3	5,340	5,180	4,806	4,800	4,798
с 10 на 2,5	7,956	7,772	7,320	7,318	7,315
с 10 на 2	11,269	10,931	10,480	10,481	10,478

В результате проведенных исследований разработаны технологии получения из вторичного сырья свинцовых деталей и листов, включающие в себя технологию переплава свинцовых отходов в зависимости от их класса, группы и сортности; технологию литья свинцовых заготовок; технологию прокатки свинцовых листов. Определены допуски на вредные примеси в получаемом свинце. Изготовлена экспериментальная литейная оснастка для литья свинцовых деталей и листов, определены параметры и создано оборудование для прокатки свинцовых листов. Получены опытные образцы свинцовых рядных и угловых блоков, а также листов толщиной от 1 до 3 мм, изготовлены опытные партии.

Литература

1. Вейник А. И. Кокиль. Мн.: Наука и техника, 1972.
2. Берман С. И. Прокатка листов и лент из тяжелых цветных металлов. М.: Metallurgia, 1977.
3. ГОСТ 1292-81 Сплавы свинцово-сурьмянистые. Технические условия.
4. Чичко А. Н., Соболев В. Ф., Марков Л. В. О перспективах разработки методов расчета кокилей на основе компьютерных технологий // Литье и металлургия. 2004. № 2. С. 19–21.
5. Барановский Э. Ф., Севастьянов П. В. Идентификация теплообмена при литье металлов и сплавов. Минск: Наука и техника, 1989.
6. Серебрянников В. Н., Мельников А. Ф. Горячая прокатка тяжелых цветных металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1969.