

УДК 621.745.56:  
669.71

**N.V. Sletova, V.A. Chaikin,  
S.P. Zadruzkyi, V.A. Rozum**

## Низкотоксичная смесь для рафинирования Al-сплавов Low-Toxic mixture for the Aluminum Alloys Refining

**Н.В. Слетова, В.А. Чайкин, С.П. Задруцкий, В.А. Розум**

### Аннотация

Представлены результаты разработки низкотоксичной смеси для дегазации и рафинирования Al-сплавов на основе карбонатов. Описана разработанная методика определения дисперсности материалов. Показано, что разработанная дисперсная смесь карбонатов не уступает по эффективности традиционным рафинирующим препаратам, но обладает существенно меньшей токсичностью.

### Ключевые слова

Сплавы на основе алюминия, карбонаты, дегазация, рафинирование, токсичность, дисперсность.

### The Summary

Research of the development of the low-toxic mixtures for degassing and refining of aluminum alloys on the basis of carbonates are presented. The developed available method to determine the dispersion of the materials is described. It is shown, that the developed disperse mixture of carbonates is not less as effective as traditional refining preparation, but has considerably less toxicity.

### Key words

Alloys based on aluminum, carbonates, degassing, refining, toxicity, dispersion.

Снижение токсичности рафинирующей обработки сплавов на основе алюминия всегда актуально. Для создания малотоксичного рафинирующего препарата, обеспечивающего снижение газосодержания, уменьшение количества неметаллических включений (НМВ) в Al-сплавах и получения плотных, бездефектных литых заготовок изучили рафинирующее действие на металл дисперсной смеси кальция стронциевого карбонат (КСК). Смесь готовили на основе карбоната кальция (95%). Кальций обладает более высоким сродством к кислороду в Al-расплавах, по сравнению с другими щелочными и щелочноземельными металлами, что позволяет избежать его перехода в расплав и связанного с этим повышения доли рассредоточенной газоусадочной пористости<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Немененок Б.М., Задруцкий С.П., Галушко А.М. Усадочная пористость в модифицированных силуминах // Литейное производство. – 1998. – №5. – С. 15–17.

Термодинамические расчеты показали возможность протекания в Al-расплаве реакции  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ . Интенсивность образования оксида углерода – рафинирующей газовой фазы определяется кинетикой реакции. Длительностью барботажа расплава при протекании реакции можно управлять подбором степени дисперсности используемого  $\text{CaCO}_3$ . Для определения рациональных размеров карбонатов исследовали эффективность его добавок разной дисперсности. Использовали дробленый и просеянный карбонат фракцией 1...3, 0...1 мм, а также  $\text{CaCO}_3$ , подвергнутый тонкому вибропомолу.

Для определения степени дисперсности порошков разработали специальную методику вычисления средних размеров частиц материала, основанную на широко используемом в литейном производстве, регламентируемом ГОСТ 29334, способе, предусматривающем рассеивание частиц на стандартных ситах, когда зерновой состав исследуемых материалов не подчинялся нормальному за-

кону распределения частиц. Поэтому для определения среднего размера гранул воспользовались правилом Колмогорова, согласно которому при механическом измельчении плотность распределения частиц подчиняется нормально-логарифмическому закону. Доля гранул с размерами от 0 до  $r$  пропорциональна накопленной сумме, %. Расчеты вели по схеме, приведенной в **таблице**.

Размер ячеек, $r$ , мм	$\ln r$	Остаток на сите, %	Накопленная сумма, %
2,5	0,9	—	—
1,6	0,47	—	—
1	0	—	—
0,63	-0,46	$x_8$	$\sum(x_0, x_1, \dots, x_8) = 100\%$
0,4	-0,9	$x_7$	$\sum(x_0, x_1, \dots, x_7)$
0,315	-1,15	$x_6$	$\sum(x_0, x_1, \dots, x_6)$
0,2	-1,6	$x_5$	$\sum(x_0, x_1, \dots, x_5)$
0,16	-1,8	$x_4$	$\sum(x_0, x_1, \dots, x_4)$
0,1	-2,3	$x_3$	$\sum(x_0, x_1, \dots, x_3)$
0,063	-2,76	$x_2$	$\sum(x_0, x_1, x_2)$
0,05	-2,9	$x_1$	$\sum(x_0, x_1)$
Поддон	—	$x_0$	—

В 1-ой графе – размеры ячеек 11 сит, мм; 12-ая строка предназначена для поддона. Далее вычисляют натуральные логарифмы, соответствующие каждому размеру ячеек сит, которые вписывают во 2-ую графу. В 3-ей графе проставляют результаты ситового анализа порошка ( $x$ ), %.

Количество порошка на поддоне принимают за нулевую отметку ( $x_0$ ). К ней последовательно прибавляют результаты отсева на следующих после поддона ситах, %. Накопленную сумму, %, проставляют в 4-ой графе, в конечном итоге она должна равняться 100%; 50% соответствует среднему размеру частиц. Средний размер гранул можно вычислять двумя способами – аналитическим и графическим, при этом, аналитический более точен и менее трудоемок.

Точность разработанной методи-

ки определения гранулометрического состава подтверждена проверкой средних размеров частиц на лазерном дифракционном микроанализаторе Analysette 22 Comfort фирмы Fritsch, одном из наиболее точных на сегодняшний день приборе.

Полученный расчетом средний размер частиц  $\text{CaCO}_3$ , просеянных через сито с ячейками 1 мм, равен 190,1 мкм, а подвергнутых тонко-

му помолу – 40 и 20 мкм. Расчеты показывают, что при введении в Al-расплав 0,05%  $\text{CaCO}_3$ , со средним размером кусочков 1,5 мм, в 1 см<sup>3</sup> металла попадает 0,58 частиц. При уменьшении размера карбоната до 0,190 мм количество его частиц составит 276,3 шт./см<sup>3</sup>. Если частицы  $\text{CaCO}_3$  имеют размер 0,04 мм, их количество в 1 см<sup>3</sup> увеличивается до 28426,11 шт./см<sup>3</sup>. И, наконец, при размере 0,02 мм их количество составит 236904 шт./см<sup>3</sup>.

Таким образом, подтверждается эффективность диспергирования  $\text{CaCO}_3$  для увеличения реакционной способности материала.

Уменьшение размеров частиц рафинирующей присадки вызывает увеличение количества образующихся пузырьков газовой фазы, что влечет за собой снижение диффу-

зионно-конвекционной возможности удаления газов и НМВ, что благоприятно сказывается на эффективности рафинирования. Увеличение длительности обработки расплава рафинирующим газом также положительно влияет на процесс удаления газов и НМВ из металла, так как способствует более полному протеканию процессов рафинирования.

В то же время, чрезмерное диспергирование рафинирующей газовой фазы, согласно закону Стокса, требует увеличения выдержки расплава после рафинирования для удаления мельчайших пузырьков, что недопустимо в производственных условиях. При увеличении времени рафинирующей обработки растут энергозатраты на поддержание температуры расплава, длительность цикла подготовки расплава и время контакта жидкого Al с погружным колокольчиком, что может повлечь за собой насыщение расплава железом, повышает окисление Al при длительных выдержках и др.

В связи с этим, время рафинирующей обработки в условиях литейного производства ограничено 3 мин. Оптимальные параметры рафинирования достигаются при размерах частиц КСК 40 мкм, которые и использовали в дальнейших исследованиях.

Изучали сравнительную эффективность КСК (препарат **1**) на основе  $\text{CaCO}_3$  и широко используемых рафинирующих препаратов: «Дегазер», Россия (**2**), «Degasal T-200», Германия (**3**), «ТПФ-1» (**4**) и «Таблетка деггазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия» (**5**), Респ. Беларусь. Расход деггазирующих материалов во всех случаях составлял 0,05% от массы расплава.

Плотность образцов из алюминия А5 равна 2610, 2687, 2685, 2688, 2687 и 2687 кг/м<sup>3</sup> для вариантов: без обработки и с обработкой по вариантам 1...5, соответственно (**см.**

выше).

Зависимость количества пленообразных НМВ в образцах от варианта рафинирующей обработки свидетельствует о снижении площади, занимаемой пленообразными НМВ с 0,32 для исходного сплава, не подвергавшегося рафинированию, до 0,08 мм<sup>2</sup>/см<sup>2</sup> (1, 2, 4 и 5) и 0,07 мм<sup>2</sup>/см<sup>2</sup> после обработки по варианту 3.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой рафинирующей эффективности CaCO<sub>3</sub>, практически такой же, как у традиционных препаратов.

Для улучшения экологической обстановки в литейном цехе сравнили составы и количества вредных выделений при обработке Al-сплавов перечисленными препаратами на пробах выделяющихся газов, отобранных в опытных плавках. Количество газов, выделяющихся в процессе обработки расплава, мг/м<sup>3</sup>, приведено ниже.

	Хлориды <sup>1</sup>	Оксиды азота
1.....	—	—
2.....	4,4	—
3.....	1,2	0,9
4.....	1,0	0,7
5.....	—	—

<sup>1</sup> В пересчёте на Cl-ионы

Примечание. Содержание, мг/м<sup>3</sup>, Cl – 1,1 для 2; фторидов (в пересчёте на F-ионы) – 0,01 для 4 и 0,02 для 5; оксидов серы – 8,0 для 5; CO<sub>2</sub> – 1,4 для 1.

Видим, что обработка Al-расплава КСК сопровождается выделением CO<sub>2</sub>, относящегося к 4 кл. опасности, тогда как при рафинировании металла остальными препаратами образуются высокотоксичные соединения, такие, как Cl элементарный, хлориды и фториды металлов, серный и сернистый ангидриды, оксиды азота, относящиеся ко 2 кл. опасности. Количество газов, выделяющихся во время обработки 1 т Al-расплава при использовании 0,05% КСК в окружающую среду составляет 1,4 мг/м<sup>3</sup>, что меньше, чем при обработке другими препаратами (см. выше) с аналогичными расходными характеристиками. Отсутствие угарного газа в печной атмосфере связано с окислением выделяющегося CO при контакте с кислородом воздуха над зеркалом расплава. Таким образом, с экологической точки зрения, рафинирующая обработка Al-расплава КСК – более предпочтительна, по сравнению с традиционными рафинирующими технологиями.

Эффективность КСК измеряли в промышленных условиях ОАО «АВТОВАЗ». Испытания проводили на отливке головки цилиндров из сплава АК6М2. Сплав обрабатывали в раздаточном 900-кг ковше при 750°C. Вначале провели подшихтовку расплава металлическим Mg. Затем расплав обработали сухим флюсом «Crystal 2000» (0,1% от массы расплава), после чего его дегазировали смесью

КСК, последовательно двумя дегазаторами, в каждый из которых помещали 200-г пакеты с КСК. Количество КСК – 0,08% от массы расплава. Им заменяли таблетки высокотоксичного гексахлорэтана. Бурление наблюдали в течение 4 мин. До и после обработки расплава взяли пробы для определения химсостава сплава, плотности, газовой пористости, механических свойств и микроструктуры. Химсостав до (числитель) и после (знаменатель) обработки, %: Fe – 0,4/0,41; Si – 6,07/6,02; Cu – 2,06/2,06; Mg – 0,38/0,41; Ti – 0,12/0,12; Zn – 0,033/0,032; Mn – 0,09/0,09; Ni – 0,009/0,008. Химсостав по СТП 37.101.7508, %: ≤ 0,60 Fe; 5,5...6,5 Si; 1,8...2,3 Cu; 0,30...0,45 Mg; 0,1...0,2 Ti; ≤ 0,06 Zn; ≤ 0,10 Mn; ≤ 0,05 Ni.

Видим, что химсостав сплава до и после обработки соответствует СТП 37.101.7508-2009. До обработки плотность сплава ρ = 2330, после – 2420 кг/м<sup>3</sup>. Увеличение плотности свидетельствует об эффективности дегазирующей смеси и об уменьшении количества газов в отливке после обработки. Пористость и микроструктура сплава до (а) и после (б) обработки представлены на рисунках 1, 2. Механические свойства соответствовали требованиям нормативной документации.

При обработке сплава смесью КСК отмечены следующие результаты:

- отсутствовали дымовыделение и неприятные запахи;
- сократилось время дегазирующей обработки расплава;
- сплав был дополнительно модифицирован.

Таким образом, для Al-сплавов дегазирующую смесь КСК можно рассматривать как альтернативный гексахлорэтану материал.

В дальнейшем определяли эффективность смеси КСК с модифицирующим эффектом (ТУ-171700-003-520446233-2006) при обработке АКвч для отливок головки цилиндров в условиях ООО «РосАлит», г. Заволжье. После приготовления сплав обработали по действующей на заводе технологии рафинирующим флюсом, после чего его перелили в раздаточную печь. При этом, изменили существующий техпроцесс и обработку сплава жидким универсальным флюсом и дегазацию аргоном в раздаточных печах не проводили. Вместе с тем, при температурах сплава 726°C в первой и 730°C во второй печи расплав обработали смесью КСК с модифицирующим эффектом (1% от массы расплава). Препарат в колокольчике погружали на дно тигля с металлом и медленно помешивали, после чего расплав выдержали 10 мин и сняли сухой шлак с зеркала металла.

В процессе обработки наблюдали активное бурление. Дымовыделение и неприятные запахи отсутствовали. После обработки расплавом залили 16 отливок. Для определения механических свойств, химсостава, микроструктуры и индекса плотности сплава отбирали образ-

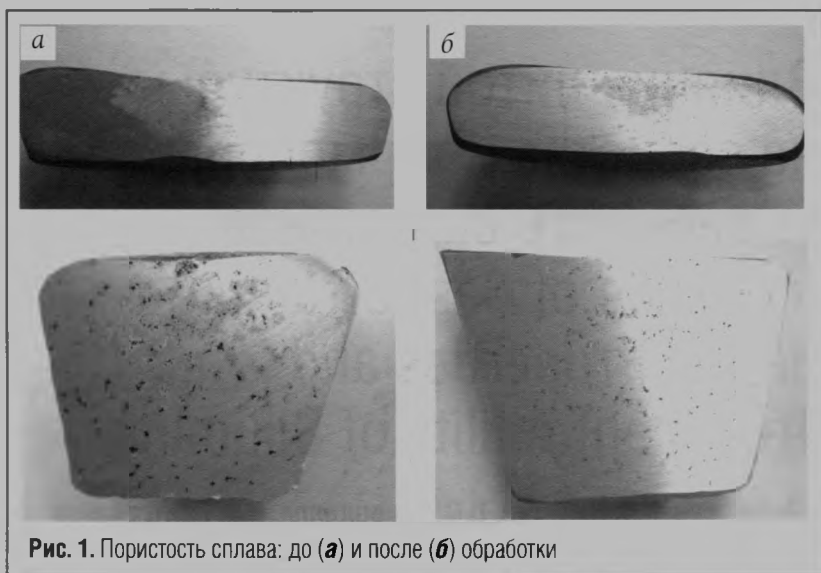


Рис. 1. Пористость сплава: до (а) и после (б) обработки

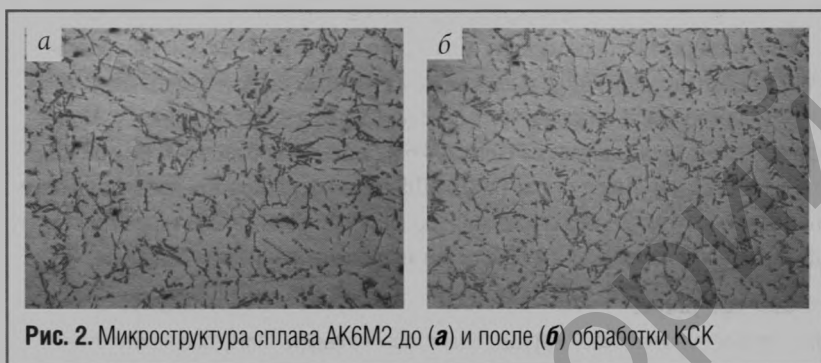


Рис. 2. Микроструктура сплава АК6М2 до (а) и после (б) обработки КСК

цы с каждой раздаточной печи до и после обработки и после 10-мин выдержки, а затем через каждые 10 мин после заливки. После обработки КСК содержание Mg в сплаве снизилось на 0,02...0,03%. Концентрации остальных элементов практически не изменились.

Механические свойства сплава, обработанного смесью, соответствовали требованиям СТП 37.304.787-2009 и находились на уровне свойств, получаемых по действующей технологии модифицирования. Индекс плотности сплава после обработки снизился, в среднем, в 3 раза. Результаты микроструктурного анализа показали, что эффект модифицирования при обработке смесью КСК составил 50...70 мин, в то время, как по действующей технологии эффект модифицирования сохранялся лишь до 40 мин.

Опытная партия отливок прошла весь цикл обработки и контроля в литейном и механическом цехах. Окончательный внешний и внутренний брак отливок, залитых в ходе экспериментов, отсутствовал. Места возникновения и характер дефектов исправимого брака не изменились, но размер и количество дефектов значительно уменьшились, по сравнению с действующей технологией. *Результаты испытаний дегазирующей смеси КСК с модифицирующим эффектом признаны положительными.*

Дегазирующая смесь КСК с рафинирующим эффектом освоена в ОАО «Теплоконтроль», г. Сафоново, взамен токсичных покровно-рафинирующего флюса и дегазирующей таблетки производства ОДО «Эвтектика». КСК применяют для всей номенклатуры отливок, получаемых: литьем под давлением, в

кокиль и песчаные формы. Наряду с оздоровлением экологии на плавильном участке, получен экономический эффект 567 руб. на 1 т расплава.

### Выводы

- Универсальные препараты серии КСК на основе кальций-стронциевых карбонатов ТУ-171700-003-20446233-2006 производства смоленского регионального отделения РАЛ, г. Сафоново – высокоэффективные, экологически безвредные, недорогие материалы 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 назначения.

### Сведения об авторах

**Слетова Наталья Владимировна** – инженер-исследователь 2 кат., СРО РАЛ. Тел.: (495) 301-09-44. E-mail: natch1984@mail.ru

**Чайкин Владимир Андреевич** – д-р техн. наук, зам. директора филиала ВГБОУ ВПО «Московский государственный открытый университет им. В.С. Черномырдина», г. Сафоново Смоленской обл. Тел./факс: (48143) 5-37-80. E-mail: sro\_ral@mail.ru

**Задруцкий Сергей Петрович** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Металлургия литейных сплавов» БНТУ, г. Минск.

**Розум Владимир Александрович** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры.