

Т.Н. Нестеренко ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.
В.П. Грицай ⁽¹⁾, декан, к.т.н., профессор
Ю.В. Солдатова ⁽²⁾, инженер

ОСОБЕННОСТИ ФЛЮСОВОГО РАФИНИРОВАНИЯ СПЛАВА АК12

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ ОАО «Запорожский производственный алюминиевый комбинат»

Для выбора оптимальных условий рафинирования сплава АК12 исследовано влияние предварительной подготовки флюса и температуры рафинирования на выход и качество металла. Разработаны рекомендации щодо корегування складу флюсу залежно від хімічного складу криоліту, що використовують.

Для выбора оптимальных условий рафинирования сплава АК12 исследовано влияние предварительной подготовки флюса и температуры рафинирования на выход и качество металла. Разработаны рекомендации по корректировке состава флюса в зависимости от химического состава применяемого криолита.

Введение. Благодаря уникальному комплексу свойств алюминиевые сплавы успешно выдерживают конкуренцию со стороны традиционных металлических и неметаллических материалов и все чаще используются в транспорте, строительстве, изготовлении упаковки, электротехнике, машиностроении, химии и других отраслях.

Состояние вопроса. Характерной особенностью алюминиевых сплавов является их высокая химическая активность в расплавленном состоянии, что вызывает насыщение сплавов газообразными и твердыми неметаллическими включениями в процессе их приготовления. В необработанном алюминиевом расплаве суммарное содержание неметаллических примесей обычно составляет 0,005...0,010 %, но в отдельных случаях может достигать 0,05 % [1,2].

Из газообразных примесей наиболее отрицательно влияет на свойства алюминиевых сплавов водород. Так как при кристаллизации алюминия скачкообразно (в восемнадцать раз) снижается растворимость в нем водорода, последний не только способствует развитию макро- и микропористости в литом металле, но и препятствует завариванию несплошностей, образующихся при обработке давлением деформируемых сплавов. В последующем в результате диффузионного перераспределения при тепловой обработке полуфабрикатов водород развивает эти дефекты.

Металлографические исследования показывают, что большая часть твердых неметаллических включений в алюминиевых сплавах представлена оксидами алюминия различных модификаций, в частности, частицами глинозема (Al_2O_3) размером до 80 мкм, частицами магнезиальных шпинелей размером до 50...60 мкм, частицами оксида магния и карбида алюминия размером до 20 мкм, частицами различных нитридов размером порядка 10 мкм и др. [1,3].

В настоящее время рафинирование и модифицирование алюминиевых сплавов перед разливкой в слитки, особенно при производстве сплавов для литья изделий ответственного назначения, являются обязательными операциями. Затраты на эти операции намного ниже затрат на приобретение шихтовых материалов.

При выборе способов рафинирования необходимо руководствоваться принципами достаточности в зависимости от выбора реагентов для рафинирования расплава от металлических примесей, водорода и неметаллических включений, поскольку при

сложившихся на рынке ценах на шихтовые материалы (в том числе и на алюминиевое вторсырье) дополнительные затраты на производство могут увести его за пределы рентабельности.

Для применяемых в промышленной практике технологий флюсового рафинирования характерен значительный перегрев алюминиевого расплава для обеспечения приемлемых скоростей рафинирования, что влечет за собой дополнительный расход энергоресурсов и потерю времени на охлаждение расплава перед разливкой. Кроме того, применяемые технологии характеризуются большими затратами на процессы вмешивания или вдувания флюсов в расплав рафинируемого металла. Наблюдается также значительный перерасход флюсов против теоретически необходимого из-за некачественного их вмешивания в расплав при механизированной загрузке или вручную скребками, увлечения части флюсов пузырьками газов в атмосферу печи при вдувании их в расплав несущими газами.

Изучением флюсовых композиций для рафинирования алюминиевых сплавов занимались многие исследователи [4-6]. В настоящее время разработано более ста различных композиций флюсов и продолжают разрабатываться новые составы флюсов на основе фторидов и хлоридов. Многообразие составов флюсов обусловлено их многоцелевым назначением и большим разнообразием составов алюминиевых сплавов.

Несмотря на многообразие флюсов, подавляющее большинство их содержит хлориды натрия и калия, эквимолярная смесь которых имеет невысокую температуру плавления (650...660 °С) [7].

На процесс рафинирования оказывают значительное влияние состав флюса и свойства входящих в него компонентов. Наиболее благоприятным соотношением термодинамических и кинетических условий флюсового рафинирования обладают флюсы систем, содержащих криолит и фторид алюминия [4].

Повышение температуры рафинирования увеличивает активность флюсов и уменьшает смачиваемость включений расплавом. Однако повышение температуры может привести и к нежелательным последствиям, таким как насыщение расплава водородом (особенно выше 780 °С) и увеличение окисляемости расплава [1,4].

Постановка задачи. Одним из способов снижения себестоимости производства алюминиевых сплавов является оптимизация норм расхода шихтовых и флюсовых материалов при сохранении качества выплавляемого металла.

Применение гранулированных и таблетированных флюсов позволяет снизить удельный расход флюса путем снижения его механических потерь при загрузке в печные агрегаты и пылеуноса в систему газоочистки по сравнению с традиционным приготовлением флюсов смешиванием солей. Снижение расхода флюса приводит к уменьшению количества образующегося шлака и, следовательно, механических потерь металла со шлаком.

Целью работы было исследование влияния предварительной подготовки флюса и температуры рафинирования на выход и качество металла для выбора оптимальных условий рафинирования алюминиевых сплавов флюсами.

Материалы и методика исследований. Для выплавки образцов сплава АК12 использовали технический алюминий марки А5 и алюминиево-кремниевую лигатуру (20 % кремния).

Для приготовления флюса (56 % $NaCl$; 22 % NaF ; 15 % KCl ; 7 % Na_3AlF_6) использовали технически чистые соли: хлориды натрия и калия, фторид натрия и искусственный криолит с различным криолитовым отношением (к.о.).

Сплав готовили в лабораторных шахтных электропечах сопротивления в графитовых тиглях. Для получения 2 кг сплава АК12 расчетное количество алюминия загружали в тигель и расплавляли. В расплав замешивали лигатуру и доводили ее до расплавления при периодическом перемешивании. Затем расплав прогревали и доводили его температуру до заданной, отбирали пробы для определения содержания водорода и на поверхность расплава наносили флюс из расчета 0,4 % от массы расплава. Флюс замешивали в расплав графитовой мешалкой в течение 3...5 мин. Расплав отстаивали 7...10 мин., снимали с поверхности шлак и отбирали пробы для определения содержания кремния, железа и водорода, анализа микроструктуры и наличия шлаковых включений. Металл разливали в изложницы, взвешивали с точностью $\pm 0,1$ г и определяли металлургический выход.

Содержание кремния и железа в сплаве определяли спектральным анализом. Содержание водорода в алюминиевом расплаве определяли методом первого пузырька по ГОСТ 21132.0–75.

Основная часть исследований. При проведении исследований изучали влияние подготовки флюса и температуры рафинирования в интервале 670...730 °С на металлургический выход, химический состав, газосодержание и загрязненность сплава АК12 шлаковыми включениями.

Параллельно проводили серии опытов для следующих видов флюса: сыпучий флюс, полученный смешиванием солей по традиционной технологии (флюс № 1); гранулированный флюс фракции $-4...+2$ мм (флюс № 2); гранулированный флюс фракции $-2...+1$ мм (флюс № 3); переплавленный и подробленный флюс фракции -10 мм (флюс № 4).

Установлено, что для всех видов подготовки флюса температура рафинирования не оказывает существенного влияния на химический состав сплава и металлургический выход. В исследованном интервале температур металлургический выход составляет от 97,78 до 98,10 % (табл. 1). Содержание железа (не превышает 0,17 % при литье в кокиль) и кремния соответствует требованиям стандарта.

Таблица 1 – Зависимость металлургического выхода от вида флюса и температуры рафинирования сплава АК12

| Температура рафинирования, °С | Металлургический выход после рафинирования, % | | | |
|-------------------------------|---|--------|--------|--------|
| | флюс 1 | флюс 2 | флюс 3 | флюс 4 |
| 670 | 98,01 | 97,99 | 97,99 | 97,96 |
| 680 | 97,79 | 98,00 | 97,90 | 97,82 |
| 690 | 97,78 | 98,02 | 98,01 | 98,08 |
| 700 | 98,01 | 98,10 | 97,99 | 97,92 |
| 710 | 97,90 | 97,90 | 97,79 | 97,85 |
| 720 | 97,85 | 97,94 | 97,90 | 97,82 |
| 730 | 97,82 | 97,94 | 97,87 | 97,88 |

Для оценки эффективности рафинирования металла ввели показатель ΔC , равный относительному уменьшению содержания водорода в металле после рафинирования по сравнению с величиной до рафинирования, выраженный в процентах. За величину относительного уменьшения содержания водорода при рафинировании (ΔC) принимали среднее значение трех измерений, проведенных при одной температуре для каждого вида флюса.

Зависимость уменьшения содержания водорода в сплаве после рафинирования по сравнению с его содержанием до рафинирования от вида подготовки применяемого флюса и температуры рафинирования приведена на рис. 1.

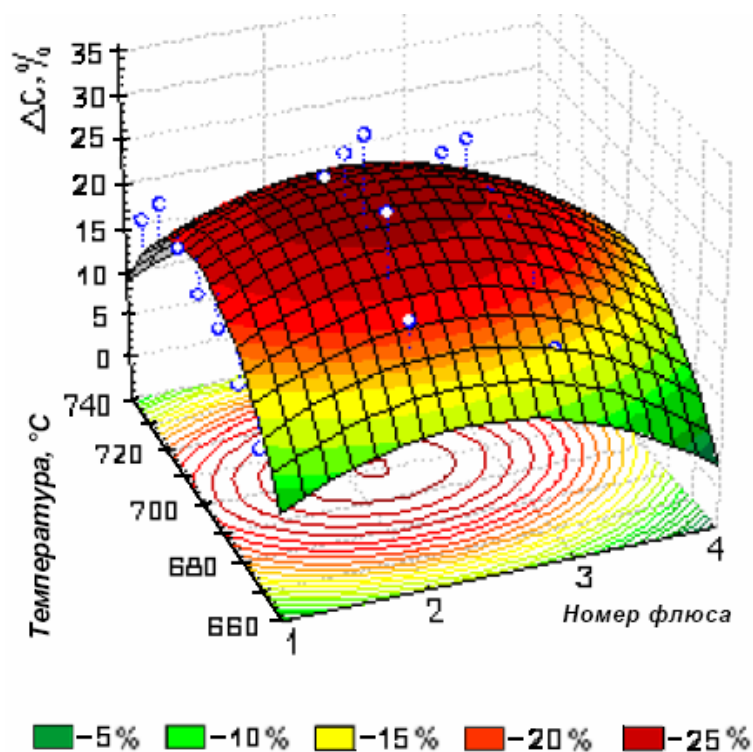
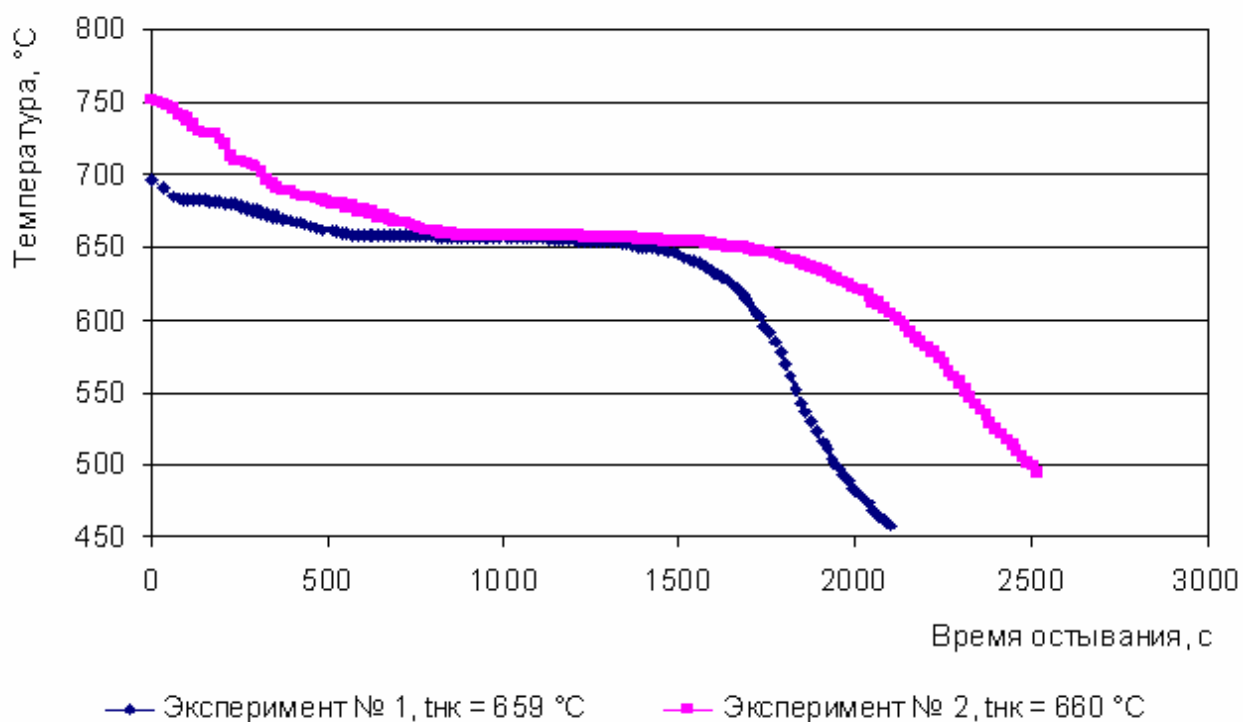
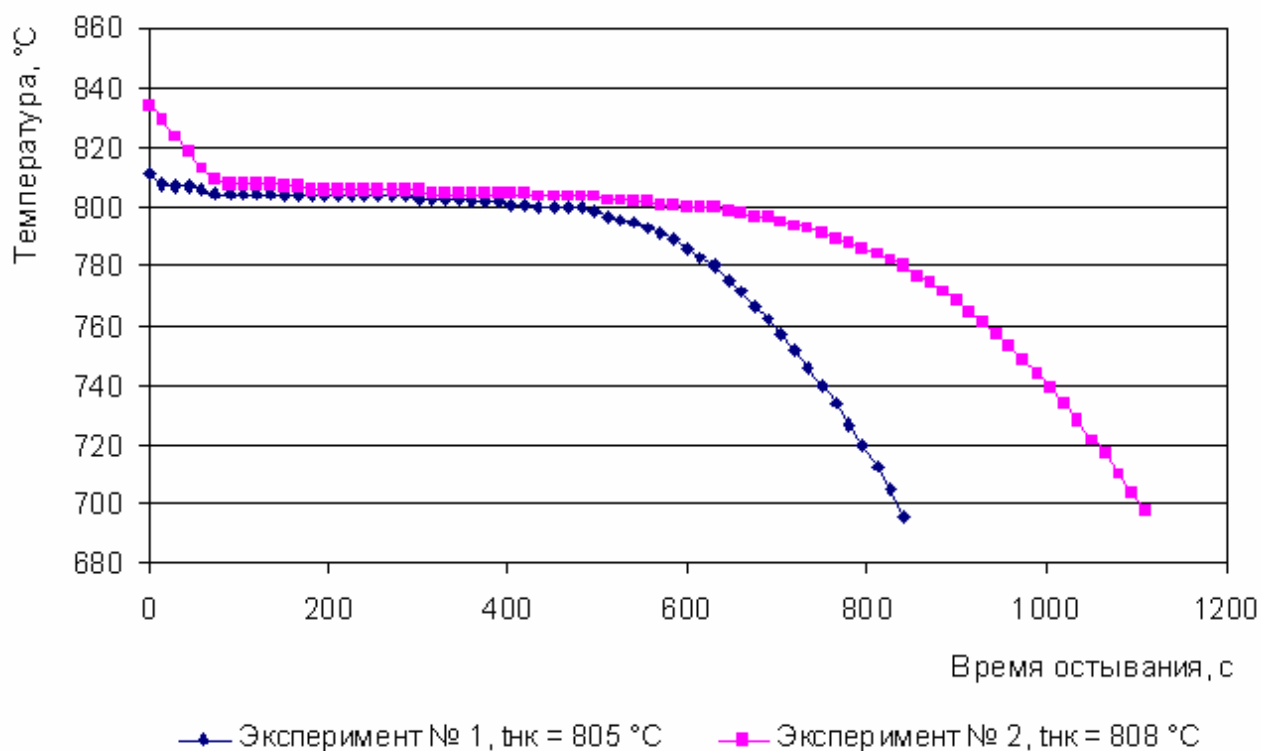


Рисунок 1 – Зависимость величины уменьшения содержания водорода (ΔC) в сплаве АК12 от вида подготовки флюса и температуры рафинирования

Для снижения газосодержания в сплаве АК12 наиболее эффективным является рафинирование флюсом № 2. Использование гранулированного флюса фракции $-4...+2$ мм при температуре рафинирования $680...700$ °С снижает содержание водорода на $25,5...31,0$ % и обеспечивает получение более качественного металла ($0,15$ см³/100 г). При использовании традиционного флюса № 1 при температурах $700...730$ °С содержание водорода снижается на $13,6...18,3$ % ($0,18$ см³/100 г).



a)



б)

Рисунок 2 – Кривые охлаждения четырехкомпонентного флюса (а) и хлорида натрия (б)

Такое влияние исследованных флюсов на свойства сплава АК12 связано с рядом процессов, протекающих в расплаве при флюсовой обработке. Эффект рафинирования данными флюсами обусловлен адсорбционными и адгезионными процессами. В основе очистки алюминиевых сплавов от газовых включений находится взаимодействие между

оксидными включениями и водородом, заключающееся в адсорбции поверхностью оксидных включений молекул водорода или в образовании комплексных соединений типа $xAl_2O_3 \cdot yH_2$ [8]. Решающая роль в удалении неметаллических включений принадлежит адгезионным процессам, протекающим одновременно.

Анализ адгезионного взаимодействия включений и составляющих флюса позволяет сделать вывод, что для достижения наиболее эффективной очистки расплавов от дисперсных включений и плён необходимо использовать в составе флюса компоненты, не смачиваемые расплавом, и вводить флюс в виде мелкодисперсных частиц для увеличения его удельной поверхности. Применение флюса в виде мелкодисперсных и шероховатых частиц облегчает процесс зарождения на них пузырьков водорода и способствует одновременному удалению дисперсных оксидных включений в виде комплексов $xAl_2O_3 \cdot yH_2$, что в итоге сказывается на снижении газонасыщенности рафинируемого сплава.

Для определения температуры плавления (начала кристаллизации) $t_{нк}$ флюса строили кривые охлаждения в координатах «температура-время». Установлено, что температуры $t_{нк}$ для четырехкомпонентных флюсов различного вида подготовки (сыпучий, гранулированный, переплавленный), имеющих одинаковый химический состав, практически совпадают. Температура $t_{нк}$ в большей степени зависит от постоянства химического состава флюса. Температура плавления флюса, приготовленного из южно-уральского криолита (к.о. = 1,52) составляет 659,5 °С (рис. 2,а), а флюса с венгерским криолитом (к.о. = 2,55) – 667 °С.

Для оценки точности определения температуры $t_{нк}$ используемым методом провели измерение $t_{нк}$ хлорида натрия технической чистоты. Среднее значение $t_{нк}$ соли составило 806,5 °С (рис. 2,б), что близко к справочному значению 801 °С [9] и подтверждает достаточно высокую точность используемого метода определения $t_{нк}$.

Выводы. Применение гранулированного флюса фракции –4...+2 мм позволяет снизить на 25...30 °С температуру рафинирования (до 690 °С), уменьшить удельный расход флюса с 5 до 3,5...4 кг/т и сохранить качество металла на уровне качества металла, полученного по традиционной технологии. Снижение температуры перегрева флюса при его присадке в тигель способствует выделению меньшего количества возгонов при сохранении достаточной его жидкотекучести и обеспечивает получение сухого, хорошо скачиваемого шлака, а также является предпосылкой для снижения энергетических затрат при производстве сплава.

Одним из условий получения высоких технико-экономических показателей при производстве сплавов является постоянство химического состава применяемого флюса. Применительно к приготовлению алюминиевых сплавов на ОАО «Запорожский производственный алюминиевый комбинат» разработаны рекомендации по корректировке состава флюса в зависимости от химического состава применяемого криолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В. И. Добаткин, Р. М. Габидуллин, Б. А. Колачев, Г. С. Макаров. – М.: Металлургия, 1976. – 264 с.
2. Макаров Г. С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами / Г. С. Макаров. – М.: Металлургия, 1983. – 120 с.
3. Макаров Г. С. Современные тенденции в развитии методов рафинирования деформируемых алюминиевых сплавов / Г. С. Макаров. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1998. – № 4. – С. 26-29.
4. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А. В. Курдюмов, С. В. Инкин, В. С. Чулков, Н. И. Графас. – М.: Металлургия, 1980. – 196 с.

5. *Петров С. М.* Флюсы для алюминиевых сплавов / С. М. Петров, С. Г. Петрова // Науч.-техн. конф. «Современные литейные материалы и технологии получения отливок». – Л.: ВАМИ, 1991. – С. 54-55.
6. *Немененок Б. М.* Усадочная пористость в модифицированных силуминах / Б. М. Немененок // Литейное производство. – 1998. – № 5. – С. 15-17.
7. *Коршунов Б. Г.* Диаграммы плавкости хлоридных систем / Б. Г. Коршунов. – Л.: Химия, 1972. – 384 с.
8. Металлические примеси в алюминиевых сплавах / *А. В. Курдюмов, С. В. Инкин, В. С. Чулков, Г. Г. Шадрин.* – М.: Металлургия, 1988. – 141 с.
9. *Гороновский И. Т.* Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е.Ф. Некряч; под общ. ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1987. – 829 с.

Стаття надійшла до редакції 20.12.2010 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов