

Белорусский Национальный Технический Университет

На правах рукописи
УДК 621.74:669.131.6

Слетова Наталья Владимировна

**Создание препаратов для рафинирования и модифицирования Al-
сплавов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок**

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., доцент
Задруцкий С.П.

Минск, 2014 г.

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Современные достижения в области рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов.....	10
1.1. Влияние неметаллических включений и водорода на физико-механические свойства алюминиевых сплавов.....	10
1.2. Различные методы рафинирования и дегазации алюминиевых сплавов.....	19
1.2.1. Очистка алюминиевых сплавов продувкой газами.....	22
1.2.2. Очистка расплава фильтрованием.....	26
1.2.3. Вакуумирование жидкого металла.....	29
1.2.4. Рафинирование расплава солевыми композициями.....	31
1.3. Модифицирование эвтектики в силуминах.....	39
Глава 2. Методика проведения экспериментов и анализов.....	46
2.1. Методика термодинамического моделирования.....	46
2.2. Методика проведения компьютерного термического анализа для изучения характера кристаллизации силуминов и оценка степени измельчения включений эвтектического кремния.....	47
2.3. Методы исследования механических и технологических свойств сплавов.....	50
2.4. Методика определения содержания алюминия в шлаке.....	52
2.5. Методика исследования характеристик дисперсности используемых порошков карбонатов.....	54
2.6. Методика определения выделяющихся в процессе обработки расплава в печную атмосферу веществ.....	56
Глава 3. Теоретическое обоснование рафинирования и модифицирования расплавов на основе алюминия карбонатами кальция и стронция.....	59
3.1. Термодинамическое моделирование реакции рафинирования расплава алюминия карбонатом кальция.....	59
3.2. Термодинамическое моделирование реакций модифицирования силумина карбонатом стронция.....	63
3.3. Обоснование эффективности диспергирования карбонатов.....	68
3.4. Выводы по 3 главе.....	72
Глава 4. Исследование влияния карбонатных композиций на алюминиевые сплавы.....	73

4.1. Получение порошкообразных карбонатов кальция и стронция требуемой степени дисперсности.....	73
4.2. Определение технологических параметров рафинирования расплава алюминия карбонатом кальция.....	81
4.3. Определение технологических параметров модифицирующей обработки силумина карбонатом стронция.....	91
4.4. Разработка рафинирующе-модифицирующего карбонатного препарата.....	105
Выводы по 4 главе.....	137
Глава 5. Промышленное опробование и внедрение результатов диссертационной работы в производство.....	139
5.1. Промышленные испытания дегазирующей смеси на основе карбоната кальция в условиях ОАО «ЭЛДИН» (Ярославский электромашиностроительный завод).....	139
5.2. Промышленные испытания рафинирующей эффективности смеси КСК в условиях ОАО «АВТОВАЗ», г. Тольятти.....	141
5.3. Промышленные испытания рафинирующе-модифицирующей эффективности смеси КСК в условиях ООО «Литейный завод РосаЛит», г. Заволжье.....	143
5.4. Промышленные испытания смеси на основе CaCO_3 и SrCO_3 в условиях ОАО «Тяжпрессмаш», г. Рязань.....	147
5.5. Промышленные испытания и внедрение смеси КСК в действующее производство ОАО «Теплоконтроль», г. Сафоново.....	149
Выводы по 5 главе.....	150
Общие выводы.....	152
Список литературы.....	155
Приложения.....	172

Введение

В настоящее время в современном, динамично развивающемся мире появляется большое количество принципиально новых технически сложных устройств, происходит усовершенствование и усложнение уже существующих при постоянно ужесточающихся требованиях к ним [1], что приводит к необходимости повышения их эксплуатационных характеристик. Следовательно, интенсификация разработок технологических процессов, обеспечивающих получение качественных изделий с однородной структурой и повышенными механическими свойствами всегда актуальна. Кроме того, большое внимание уделяется снижению массы деталей, что увеличивает потребительский спрос на литые заготовки из алюминиевых сплавов как в нашей стране, так и за рубежом. Наиболее перспективными и востребованными из них ввиду исключительно благоприятного сочетания литейных, механических и ряда специальных эксплуатационных свойств, являются силумины [2, 3].

В настоящее время существует несколько направлений по усовершенствованию свойств данных сплавов:

- оптимизация состава сплава за счет соединения металлургического и технологического подходов, которая позволяет определить требуемую структуру сплава и способ ее достижения [4].

- физические методы влияния на процесс кристаллизации: электромагнитное и механическое перемешивание жидкой ванны слитка, воздействие вибрационной частоты, ультразвуковая обработка расплава и т.п. [5].

- адсорбционные методы рафинирования и дегазации, а также модифицирование расплава, благодаря чему достигается необходимый уровень показателей качества и гарантированная эксплуатационная надежность изделий [6, 7].

Самыми распространенными материалами для рафинирования и модифицирования силуминов являются солевые композиции. При их применении серьезной проблемой становится загрязнение окружающей среды, что связано с

традиционным наличием в составе указанных препаратов фтористых и хлористых соединений. [7]. Существующие экологически безвредные флюсовые композиции, как правило, не обеспечивают получение требуемых эксплуатационных свойств изделий или создают значительные технологические и экономические трудности при их использовании. [8]. В связи с этим в последнее время большое внимание со стороны исследователей уделяется поиску новых высокоэффективных, экологически безвредных рафинирующих и рафинирующе-модифицирующих составов, обеспечивающих высокую стабильность получаемых результатов. Разработке таких перспективных материалов, изучению их рафинирующего и модифицирующего действия на алюминий и сплавы системы Al-Si посвящена настоящая работа.

Цели и задачи исследования. Целью данной работы является разработка технологического решения, обеспечивающего повышение экологической чистоты процессов рафинирования и модифицирования расплавов на основе алюминия и стабильность получаемых результатов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. изучить механизмы и практики процессов рафинирования и модифицирования расплавов на основе алюминия;
2. осуществить теоретическое и экспериментальное обоснования выбора карбонатных материалов, их дисперсности и технологий использования, обеспечивающих высокую эффективность и стабильность процессов рафинирования и модифицирования, а также необходимую относительную экологическую безопасность при обработке расплава;
3. разработать составы препаратов для рафинирующей и модифицирующей обработок сплавов на основе алюминия, обеспечивающих относительную экологическую чистоту технологического процесса;
4. провести опытно-промышленное опробование и внедрение разработанных низкотоксичных рафинирующих и рафинирующе-модифицирующих материалов в производство.

Научная новизна работы:

1. На основе термодинамического моделирования вероятных химических и фазовых превращений в системе Al-CaCO₃ установлен механизм рафинирования расплава алюминия карбонатом кальция, заключающийся в образовании рафинирующей газовой фазы CO в результате протекания реакции взаимодействия Al с CaCO₃.

2. С помощью термодинамического моделирования вероятных химических и фазовых превращений в системе Al-Si-SrCO₃ вскрыт механизм перехода стронция из его карбоната в расплав алюминия, заключающийся в восстановлении алюминием стронция, являющегося модификатором эвтектического кремния.

3. Показано, что интенсивность выделения рафинирующей газовой фазы в системе Al-CaCO₃ увеличивается с повышением дисперсности частиц карбоната, что позволяет управлять скоростью и интенсивностью процесса рафинирования расплава. Размер частиц порошка CaCO₃ – 40 мкм обеспечивает максимальную эффективность рафинирующей обработки.

Достоверность результатов исследований

Достоверность исследований подтверждается использованием поверенного современного аналитического оборудования и методик в аттестованных лабораториях, а также уникального нестандартного оборудования, широким использованием пакетов программного комплекса HSC CHEMISTRY фирмы «Outotec», Финляндия, предназначенного для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава многокомпонентных гетерогенных высокотемпературных систем, моделирования и прогнозирования состава и свойств сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений.

На защиту выносятся следующие вопросы:

1. Преимущества карбонатов, обеспечивающих относительную экологическую чистоту процессов рафинирования и модифицирования по отношению к традиционным композициям;
2. Результаты термодинамического моделирования вероятных химических и фазовых превращений в системах Al-CaCO₃ и Al-Si-SrCO₃;
3. Технологическое решение, состоящее в выборе рациональной дисперсности карбонатов, обеспечивающей требуемую химическую активность и скорость процессов рафинирования и модифицирования;
4. Экспериментальные закономерности, подтверждающие эффективность выбранных компонентов и разработанного состава рафинирующих и модифицирующих смесей;
5. Результаты опытно-промышленного опробования и внедрения в производство разработанных низкотоксичных рафинирующих и рафинирующе-модифицирующих материалов на основе карбонатов.

Практическая и экономическая значимость диссертационной работы:

1. Установлена возможность проведения комплексной рафинирующе-модифицирующей обработки силуминов низкотоксичными композициями на основе дисперсных порошков карбонатов кальция и стронция.
2. Разработаны и исследованы низкотоксичные дегазирующая смесь и дегазирующая смесь с модифицирующим эффектом на основе дисперсных карбонатов кальция и стронция, позволяющие стабильно получать сплавы системы Al-Si требуемого качества. Подана заявка на изобретение «Дегазирующе-рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом» № 2012120349 от 17.05.2102.
3. Разработаны дополнения в ТУ - 171700 – 003– 520446233 – 2006 «Модификатор КСК – Кальций стронциевый карбонат», зарегистрированные в Центре стандартизации и метрологии за № 028/003629/01 от 10.01. 2013 г. из-

вещением №1. Зарегистрирован каталожный лист продукции на дегазирующую смесь КСК. Получено заключение Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей о соответствии препарата санитарным правилам и нормам, протокол № 97 от 24 января 2013 г.

4. Разработанные смеси апробированы на ряде предприятий РФ, где получены положительные заключения, в том числе в ОАО «АВТОВАЗ», г. Тольятти, ООО «Литейный завод «РосАЛит», г. Заволжье. Дегазирующие смеси внедрены в производство в ОАО "Медногорский электротехнический завод "Уралэлектро", в ОАО «Пневмоаппарат», пгт Покровское, Орловской области, в ООО «Ростовский литейный завод», г. Ростов-на-Дону и в ОАО «Теплоконтроль», г. Сафоново. Экономический эффект от внедрения в ОАО «Теплоконтроль» составил свыше 500 рублей на одну тонну литья.

Апробация диссертационной работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались: на VI Международной научно-практической конференции «Литье – 2010», г. Запорожье, 21-23 апреля 2010 г., на 10-м съезде литейщиков России, г. Казань 12-15 сентября 2011 г., на 8 и 9 Всероссийских научно-практических конференциях «Литейное производство сегодня и завтра», г. Санкт-Петербург, 23-25 июня 2010 г. и 22-24 июня 2012 г., на VI и VII международных научно-практических конференциях «Прогрессивные литейные технологии», г. Москва, МИСиС, 24 – 28 октября 2011 г. и 11-15 ноября 2013г., на IV Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства», г. Самара, 28-30 марта 2012 г., на международных научно-технических конференциях «Литье и металлургия, Беларусь», г. Минск, 24 -26 ноября 2010 г., 9-11 ноября 2011 г. и 23 - 26 октября 2012 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 4 в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ, подана заявка на патент Российской Федерации, опубликована монография ISBN 978-5-7045-1326-1.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из пяти глав, введения, выводов по каждой главе, общих выводов по диссертации, списка литературы из 172 наименований. Диссертация изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц, 47 рисунков и 10 приложений.

Глава 1. Современные достижения в области рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов

1.1. Влияние неметаллических включений и водорода на физико-механические свойства алюминиевых сплавов

Прочностные свойства алюминиевых сплавов в обобщенном виде можно характеризовать как устойчивость материала против возникновения и роста микро- и макротрещин. Поры, неметаллические включения являются концентраторами напряжений, что интенсифицирует трещинообразование. Важным является как общее, количество пор и неметаллических включений, так и характер их распределения. [7, 9-12].

Влияние неметаллических включений на свойства отливок определяется их природой, размером, формой, количеством и распределением. Крупные неметаллические включения (макротвключения), имеющие размеры от 0,1 до 1,0 мм и плены с локальным характером распределения наиболее вредны, так как в местах их нахождения ослабляется сечение отливки, снижаются пластические свойства сплавов. Эти включения, являясь концентраторами напряжений, способствуют разрушению отливок. В деформированных полуфабрикатах они служат причиной расслоений, брака по низким механическим свойствам и поверхностным дефектам. Крупные неметаллические включения, как правило, неравномерно распределяются по объему отливки, скапливаясь преимущественно в массивных частях, затвердевающих в последнюю очередь. Наличие таких включений в тонких сечениях отливки приводит к резкому уменьшению механической прочности сплава и браку изделий [7, 13].

Мелкодисперсные включения (микротвключения), имеющие размеры от 0,05 до 10 мкм в алюминиевых сплавах оказывают различное действие на их физико-механические свойства. С одной стороны, дисперсные включения способствуют измельчению макроструктуры сплавов [14], что приводит к повышению прочности последних. С другой стороны известно, что дисперсные

включения повышают вязкость расплавов, снижают жидкотекучесть, способствуют развитию усадочных рыхлот, образуют комплексы с водородом, задерживая его диффузионное выделение и повышая его остаточное содержание в расплавах на основе алюминия, тем самым интенсифицируя образование газовой пористости в отливках [1, 15-16, 17].

В целом, влияние крупных и тонкодисперсных неметаллических включений на свойства алюминиевых сплавов неблагоприятное [7, 10].

Одной из основных неметаллических примесей в алюминиевых сплавах является окись алюминия, образующаяся при взаимодействии жидкого металла с кислородом воздуха, попадающая в расплав с окисленной и неподготовленной шихтой, возникающая при контакте жидкого металла с непросушенными футеровкой и плавильно-заливочным инструментом и т.д. Наиболее вредными считаются окисные пленки, которые при толщине 0,1-1 мкм и протяженности до нескольких мм, резко ослабляют сечения отливок, снижают пластические, прочностные и усталостные свойства, являясь концентраторами напряжений. Плотность Al_2O_3 различных модификаций находится в пределах 3,53-4,5 г/см³, то есть выше плотности расплавленного алюминия [18]. Однако окисные пленки могут иметь поры, заполненные газом, поэтому их плотность близка к плотности жидкого алюминия. В связи с этим, пленкообразная окись алюминия обычно находится во взвешенном состоянии в расплаве, что делает неэффективным рафинирование отстаиванием.

Кроме неметаллических включений на свойства алюминиевых сплавов отрицательное влияние оказывают также различные газы [19, 20, 21]. Взаимодействие алюминия и сплавов системы Al-Si с азотом, кислородом, сложными газами CO, CO₂, SO₂, образующимися при сгорании топлива, масел, эмульсий и красок, вносимых в печь вместе с шихтовыми материалами, увеличивает количество нитридов, оксидов, карбидов, сульфидов в расплаве, однако, как правило, не приводит к увеличению газовой пористости [22].

Наиболее сильное отрицательное воздействие на алюминиевые сплавы оказывает водород [11, 23, 24]. По адсорбционной способности алюминий по

отношению к водороду - элемент малоактивный. Растворимость водорода в твердом алюминии при температуре кристаллизации незначительна и составляет 0,033-0,036 см³/100 г. Однако, при плавлении алюминия растворимость водорода резко возрастает - до 0,66-0,69 см³/100 г. Скачкообразное изменение растворимости водорода в металле в период кристаллизации является причиной образования газовой пористости в отливках [21, 22].

Пористость является основным дефектом, снижающим статические, динамические характеристики отливок и механические свойства сплавов, особенно отрицательно воздействующим на пластичность [24, 25-27]. При этом существенное значение имеет не только количество пор, но также их форма, размеры и распределение.

Возможность образования пор, можно оценить коэффициентом (η):

$$\eta = \frac{c_{ж} - c_{тв}}{c_{тв}} = \quad (1.1),$$

где:

η - степень пересыщенности раствора; $c_{ж}$ - концентрация водорода в жидком алюминии при температуре кристаллизации; $c_{тв}$ - концентрация водорода в твердом алюминии при температуре кристаллизации [7].

Вероятность образования газовых пузырьков в алюминиевом сплаве при кристаллизации будет определяться разностью концентраций ($c_{ж} - c_{тв}$). Чем меньше будет в расплаве водорода, тем меньше опасность образования пор. В ряде работ установлена прямая зависимость пористости алюминиевых сплавов от содержания в них водорода [28]. Необходимо отметить, что увеличение в расплаве содержания водорода способствует снижению литейных свойств, увеличению предусадочного расширения и повышению склонности к горячеломкости алюминиевых сплавов.

Существует множество путей попадания водорода в металл. Основным его источником является влага, которая содержится в неподготовленных ших-

товых материалах, флюсах, непросушенной футеровке, образуется в результате сгорания углеводородов топлива, адсорбируется на поверхности плавно-литейного инструмента и пр. [22].

При соприкосновении металлического расплава с влагой происходит окисление металла и, соответственно, восстановление водорода, который находясь в атомарном состоянии, легко переходит в металл: $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H$. Кроме того, атомарный водород образуется при диссоциации углеводородов газообразного и жидкого топлива: $C_mH_n \rightarrow mC + nH$ [19].

На растворимость водорода в жидком алюминии существенное влияние оказывают легирующие добавки. Наибольший интерес представляют элементы, входящие в состав литейных алюминиевых сплавов. Растворимость водорода в жидких сплавах системы Al-Mg монотонно возрастает от чистого алюминия к чистому магнию [29]. Согласно данным работы [30], растворимость водорода в жидком алюминии возрастает до 6% магния, а затем уменьшается. Медь и кремний при температурах 700–1000°C снижают растворимость водорода в жидком алюминии, причем медь оказывает более сильное влияние, чем кремний [11, 20]. Никель при содержании более 0,7% (более 1% по [31]) уменьшает растворимость водорода в жидком алюминии, а марганец сначала (до 1,5% [31]) снижает ее, а затем повышает [11]. Железо до концентрации 0,59% и титан до 0,9% увеличивают растворимость водорода в алюминии, а затем уменьшают ее.

Наиболее сильно повышают содержание водорода в алюминии гидридообразующие элементы - щелочные, щелочноземельные, переходные металлы [11]. Щелочные и щелочноземельные металлы образуют гидриды с высокой температурой плавления и сравнительно низким давлением диссоциации. Титан и цирконий взаимодействуют с водородом с образованием прочных гидридов с температурой диссоциации выше 700°C. Согласно [21; 19] при 700–800°C в алюминиевых сплавах могут образовываться гидриды лития, кальция, стронция, бария, титана и циркония, которые имеют переменный состав и активно диссоциируют: $2MeH_n \rightarrow 2Me + nH_2$, $H_2 \rightarrow 2H$.

Стронций также способствует образованию пористости, приводя к уменьшению объема концентрированной усадочной раковины. Наименьшая плотность у сплава с 0,036% Sr [32, 33]. Добавки стронция до 0,01% способствуют повышению среднего радиуса пор, при 0,015-0,03% стронция размеры пор приблизительно такие же, как и при 0,01% Sr. Количество пор резко возрастает при 0,05% Sr, при дальнейшем повышении количества вводимого стронция, оно также возрастает, но с меньшей скоростью [34]. Сурьма также приводит к высокому содержанию водорода [35]. Надо отметить, что концентрация сурьмы, обеспечивающая хороший модифицирующий эффект, не соответствует концентрации, обеспечивающей максимальную плотность сплава [36].

Легирование алюминия цинком приводит к повышению растворимости в нем водорода [21]. По данным работы [20] при добавке цинка свыше 18%, растворимость водорода уменьшается. Минимальные значения наблюдаются в области концентраций близких к эвтектике. Кремний уменьшает растворимость водорода в твердых растворах на основе алюминия (при 550°C она составляет 0,011; 0,009; 0,007 см³/100г при содержании 0,46; 0,86; 1,25% (по массе) кремния соответственно). Вместе с тем, количество поглощенного сплавами Al-Si водорода резко возрастает при появлении второй фазы, что, вероятно, объясняется адсорбцией водорода на межфазных поверхностях раздела. Количество адсорбированного металлом газа уменьшается с повышением температуры и характеризуется следующими значениями (для сплава Al+2,4% Si): 450°C-0,087; 500°C-0,034; 550°C-0,025 см³/100 г. Таким образом, при двухфазной структуре α +Si реакция взаимодействия металла с водородом становится экзотермической [11].

Все легирующие элементы (Mg, Cu, Si) способствуют повышению микропористости, причем магний в более значительной степени, чем кремний. Алюминиевые сплавы, легированные магнием и кремнием, имеют наибольшую пористость, а легированные магнием и медью - наименьшую [37]. Марганец незначительно изменяет растворимость водорода. Титан и цирконий,

присутствуя даже в малых количествах, заметно повышают ее в твердом алюминии [11, 20].

Увеличение пористости литья под влиянием лития, натрия, калия, кальция, стронция, бария объясняется не только повышением газосодержания сплавов, но и тем, что щелочные и щелочноземельные металлы уменьшают плотность алюминиевого расплава, расширяют интервал кристаллизации, увеличивают температурный коэффициент объемного расширения и, как следствие, величину его объемной усадки при кристаллизации, приводящей к увеличению пористости отливок [21].

Обогащение сплава водородом зависит от коэффициента диффузии водорода и скорости кристаллизации [20, 38-40]. В процессе затвердевания водород выделяется в пограничном слое между жидким и закристаллизовавшимся металлом. В этом слое содержание газа значительно превышает его содержание вне, и если сохраняется высокий градиент концентрации между количеством водорода в жидком металле и на границе раздела, то есть при низкой скорости диффузии водорода в расплаве, то облегчается адсорбция водорода на межфазных поверхностях неметаллические включения - жидкий металл, твердый металл - жидкий металл. Здесь ионы водорода рекомбинируют в молекулы, что приводит к образованию газовых пузырей (причем значительно больше вероятность зарождения пузырьков на неметаллических включениях) [20].

Большое влияние на скорость диффузии оказывают структура металла, а также состояние его поверхности. Скорость диффузии быстро возрастает при повышении температуры [31, 41]. Диффузионная подвижность водорода во многом зависит от химического состава сплава [38]. С увеличением количества кремния от 4 до 8% водородопроницаемость и коэффициент диффузии водорода резко уменьшаются и становятся минимальными при 6–8% кремния. Дальнейшее повышение содержания кремния до 12,5% приводит к росту проницаемости и коэффициента диффузии водорода. Однако следует отметить, что их значения остаются ниже, чем в чистом алюминии.

Можно полагать, что добавка в алюминий до 6% кремния приводит к интенсивному росту микрогруппировок. При этом уменьшается зона разупорядочения, количество "несплошностей" и "разрывов", вследствие этого ухудшается подвижность водорода в жидком металле. Увеличение коэффициента диффузии при содержании более 8,5% кремния, по-видимому, можно объяснить изменением роста группировок с образованием у них разрывов, которые облегчают диффузию водорода. Количество и размер микрогруппировок с повышением температуры уменьшаются, что способствует росту диффузии [20]. Снижение коэффициента диффузии водорода при 5–8% кремния затрудняет удаление водорода из жидкого металла в процессе дегазации и кристаллизации, вследствие этого сплавы, содержащие 5–8% кремния в значительной мере предрасположены к образованию газовой пористости.

В бинарной системе Al-Cu при увеличении концентрации меди до 35% коэффициент диффузии водорода уменьшается, достигая минимального значения в области эвтектической концентрации. Увеличение концентрации меди выше эвтектической приводит к интенсивному росту коэффициента диффузии.

Таким образом, в сплавах алюминия, содержащих легирующие элементы и примеси, процессы перераспределения водорода усложняются по следующим причинам:

1) наличие добавок различных элементов приводит к изменению коэффициента распределения водорода. В зависимости от природы добавка может либо повышать, либо понижать растворимость водорода в сплаве;

2) наряду с накоплением водорода перед фронтом кристаллизации происходит и перераспределение добавки в жидкой фазе, определяемое коэффициентом распределения добавки, то есть состав жидких сплавов изменяться при удалении от фронта кристаллизации, что будет, разумеется, влияет на растворимость водорода в соответствующих слоях жидкости;

3) затвердевание сплавов в интервале температур, то есть в двухфазной зоне, препятствует удалению газа, выделяющегося при кристаллизации.

Сплавы с узким температурным интервалом кристаллизации меньше склонны к газовой пористости, чем широкоинтервальные. Установлено, что растущие кристаллы содержат меньше водорода, избыток которого выделяется в жидкий расплав [20]. Наиболее обогащены водородом границы зерен и последние затвердевшие порции металла в случае отсутствия возможности диффузии в жидкую фазу. С увеличением скорости охлаждения повышается склонность к образованию пересыщенных растворов водорода в твердом металле, и пористость, соответственно, уменьшается, так как образование пузырька связано с диффузией, а для ее протекания требуется время [20]. Размеры, очертания и расположение пор, образующихся в процессе затвердевания, зависят от скорости перемещения фронта кристаллизации. Наиболее опасны поры угловатой формы, углы которых действуют как надрезы, вызывая трещины и разрушение металла [38]. При высокой скорости выделения водорода из растущих кристаллов его перемещение в жидкий металл не успевает протекать в полной мере. Кроме газовой пористости, расположенной в основном в междендритной зоне, при повторном нагреве твердого металла могут появляться мелкие поры, которые располагаются по границам зерен с образованием зон вторичной пористости. Их возникновение обусловлено распадом пересыщенного твердого раствора водорода в металле. В сплавах с повышенным содержанием водорода могут образовываться связанные друг с другом поры с развитой поверхностью, что значительно ухудшает свойства сплавов [38].

Одними из важнейших технологических свойств металлов и сплавов являются величина предусадочного расширения и линейная усадка. И.И. Новиков [42] показал, что выделяющийся в процессе кристаллизации газ, создает во внутренних слоях металла давление достаточное для того, чтобы растянуть тонкую твердожидкую литейную корочку. Основной причиной, вызывающей предусадочное расширение алюминиевых сплавов, является наличие водорода. Изменение плотности образцов при заливке металла с различной кон-

центрацией водорода показывает однозначную связь между величиной предудачного расширения и пористостью (чем больше предудачное расширение, тем выше пористость).

Так как линейная усадка происходит в результате термического сжатия охлаждающейся отливки, то выделение газов в процессе кристаллизации может оказать заметное влияние на ее величину. Практика показывает, что сплавы с повышенным содержанием водорода имеют пониженную линейную усадку. При увеличении газосодержания сплава повышенное выделение газа в процессе затвердевания может вызвать значительное растяжение кристаллического каркаса и несколько сгладить усадочные явления. Как и при предудачном расширении, водород только тогда влияет на развитие усадочных явлений, когда он не может свободно удаляться из отливки [43].

Важными литейными характеристиками алюминиевых сплавов являются жидкотекучесть и формозаполняемость, на которые основное воздействие оказывают химический состав сплава, температура перегрева, вязкость, плотность, поверхностное и межфазное натяжение на границе металл-материал формы, теплоемкость и теплопроводность расплава, а также степень его загрязненности неметаллическими включениями [38, 41]. Влияние газов на жидкотекучесть алюминиевых сплавов изучено недостаточно. При нагреве сплава АК12 (АЛ2) до температур 933-953 К авторы работы [38] отмечают заметное увеличение жидкотекучести и незначительное насыщение водородом. В интервале 973-1033 К интенсивность повышения жидкотекучести снижается, но значительно растет содержание водорода в расплаве. Следует отметить, что удаление водорода влечет за собой снижение количества частиц Al_2O_3 , что обеспечивает повышение жидкотекучести.

Уменьшение содержания водорода приводит к росту коррозионной стойкости металла, однако здесь важно учитывать метод рафинирования. Так, например, после очистки гексахлорэтаном сплав АК12 (АЛ2) становится более коррозионно-устойчивым, а в результате обработки аналогичного сплава универсальным флюсом, несмотря на уменьшение содержания водорода в металле

коррозионная стойкость снижается. Последнее явление объясняется наличием в сплаве АК12 (АЛ2) натрия, введенного универсальным флюсом [38].

Для обеспечения чистоты расплава по водороду и неметаллическим включениям необходимо соблюдение комплекса мер, начиная с хранения и подготовки шихтовых материалов, плавильного оборудования и заканчивая рафинирующей обработкой при заливке и затвердевании металла [22, 44, 45]. Содержание водорода и неметаллических включений в металле после проведения металлургических операций, несмотря на профилактические мероприятия, как правило, не позволяет получить плотные бездефектные отливки требуемого качества. Поэтому для снижения содержания примесей и газов с целью повышения качества алюминиевого литья и повышения механических свойств изделий, расплав перед разливкой подлежит обязательному рафинированию [38, 46, 47].

1.2. Различные методы рафинирования и дегазации алюминиевых сплавов

Значительная часть водорода в алюминиевых расплавах связана в комплексы с оксидом алюминия $xH \cdot yAl_2O_3$ [1; 11; 15; 22; 38; 31; 48-53]. Поэтому удаление водорода влечет за собой уменьшение в расплаве Al_2O_3 и наоборот.

В промышленных условиях используется целый ряд методов рафинирования и дегазации расплавов, причем выбор того или иного способа обычно основан не на наибольшей его эффективности, а на технических, технологических и материальных условиях литейного цеха. От качества проведения операции рафинирования во многом зависит и качество получаемого сплава. В общем случае, используемые методы рафинирования делятся на адсорбционные и неадсорбционные. Первые нарушают равновесие в системе расплав - комплекс ($xH \cdot Al_2O_3$) только в тех зонах расплава, через которые проходит абсорбент, а вторые - во всем объеме [7, 54].

К адсорбционным методам относится обработка расплава газами (аргоном, азотом, хлором и др.), хлористыми солями ($MnCl_2$, $ZnCl_2$, C_2Cl_6 и др.),

обработка расплава геттерами водорода (титаном, цирконием), флюсовое рафинирование, фильтрация через активные (переплавленные эвтектические смеси хлористых солей магния, натрия, кальция и др.) и инертные (стеклоткань, металлические сетки и др.) фильтры.

К неадсорбционным методам рафинирования относятся отстаивание, обработка расплавов ультразвуком, вакуумирование, дегазация постоянным электрическим током, вращающимся магнитным полем, виброимпульсная дегазация расплава и др. [55-59].

Наиболее простым способом рафинирования является отстаивание расплава. В процессе отстаивания легкие частицы примесей всплывают на поверхность расплава, а тяжелые - оседают на дно печи. Одновременно с этим происходит также и выделение части растворенного в металле газа (в основном водорода), пузырьки которого образуются преимущественно на взвешенных в расплаве частицах примесей и вместе с ними всплывают на поверхность металла. В обычном расплаве алюминия содержится от 0,008 до 0,03% взвеси оксидов алюминия, большая часть которой имеет размеры частиц менее 1 мкм [7]. Если допустить, что включения имеют шарообразную форму и их осаждение или всплывание подчиняется закону Стокса, можно оценить эффективное время отстаивания. По данным источников [9, 60] эффективное время отстаивания резко возрастает с уменьшением размера частицы. Так, если при размерах частиц 0,1 мм продолжительность седиментации составляет 2,8 мин, то при размерах частиц 0,01 мм оно возрастает до 218 мин. Существенными недостатками этого метода является его малая эффективность, высокая длительность и связанная с этим потеря производительности плавильно-литейного оборудования. По данным [24], чтобы увеличить чистоту расплава алюминия в 2 раза необходимо вести отстаивание в течение 10 часов. Кроме того, следует учитывать, что степень очистки расплава, достигаемая при отстаивании, зависит от влажности атмосферы печи, которая, в свою очередь, определяется влажностью цеховой атмосферы, зависящей от климата и времени года, эффективности покровных флюсов и пр.

В расплаве алюминия термодинамически возможна агрегация дисперсных неметаллических частиц за счет их взаимной адгезии ($W_{a(m)}^{\theta-\theta}$) [7]:

$$W_{a(m)}^{\theta-\theta} = -2\sigma_m \cos \theta_{m-\theta} \quad (1.2),$$

где:

$W_{a(m)}^{\theta-\theta}$ - работа взаимной адгезии частиц; σ_m - поверхностное натяжение на границе между конденсированными фазами; $\cos \theta_{m-\theta}$ - краевой угол смачивания металлом включения.

В связи с тем, что включения Al_2O_3 не смачиваются при обычных температурах (до 800 °С) алюминием ($\theta_{m-\theta} \sim 152^\circ$) [7], работа адгезии становится величиной положительной. Расчеты показывают, что если краевой угол смачивания превышает 100° , турбулентный поток жидкого металла не может разорвать связь между контактирующими частицами и разобшить скопление частиц твердой фазы. Столкновение и укрупнение частиц возможно за счет броуновского движения (перикинетическая коагуляция) или под действием направленного силового поля, в условиях конвекции (ортокинетическая коагуляция). Однако необходимо учитывать и кинетический фактор возможности самопроизвольной агрегации частиц в расплаве, который связан с образованием прослоек алюминия (пленок) на поверхности твердых частиц и образованием двойных электрических слоев (обкладок), препятствующих соединению частиц. Кроме того, свое отрицательное воздействие будут оказывать ионы водорода, адсорбирующиеся на этих включениях. Равномерно распределяясь по объему расплава, дисперсные включения сильно замедляют диффузионную подвижность атомов водорода. Следовательно, эффективными будут такие способы рафинирования, которые позволят удалить из расплава на этапе его подготовки не только крупные, но и дисперсные включения, а также снизить содержание водорода. По причинам, приведенным выше, простое отстаивание расплава не обеспечивает выполнение этого требования.

Наиболее приемлемыми и эффективными методами рафинирования и дегазации алюминиевых сплавов в промышленных условиях, как показывает

практика, являются [10]: продувка расплава газами; очистка расплава фильтрацией; вакуумирование жидкого металла; обработка расплава специальными солевыми композициями (флюсами, таблетированными препаратами и т.п.).

Краткий обзор некоторых методов очистки представлен ниже.

1.2.1. Очистка алюминиевых сплавов продувкой газами

Очистка расплавов при продувке инертными по отношению к алюминию газами осуществляется при реализации двух процессов[31]:

- удаление водорода, диффундировавшего в пузырек инертного газа;
- удаление включений за счет флотирующего воздействия на них пузырьков газа.

Очистка осуществляется тем успешнее, чем меньше размер пузырьков продуваемого газа и равномернее их распределение в объеме жидкого металла.

Процесс удаления водорода из расплава за счет проникновения атомов водорода в газовый пузырек состоит из нескольких стадий:

- 1) перемещение атомов водорода в жидком металле к границе раздела металл-газ;
- 2) переход атомов водорода через границу раздела;
- 3) образование молекул водорода вблизи границы раздела;
- 4) переход молекул водорода в газовую фазу.

В дальнейшем газовый пузырек выходит из расплава вместе с растворенным в нем водородом. Процесс перехода водорода из расплава в пузырьки газа можно описать обычным уравнением массопереноса [52]:

$$dn = \beta F (c - c_p) d\tau \quad (1.3),$$

где:

dn - количество водорода, перешедшее из расплава в пузырек газа; τ - время; β - коэффициент массопереноса, учитывающий скорость как диффузии-

онного, так и кинетического звеньев процесса в обеих фазах; c , c_p - концентрации водорода в момент времени τ в расплаве и на границе газ-металл соответственно; F - поверхность контакта газ-металл,

Из уравнения (1.3) следует, что эффективность дегазации повышается при увеличении поверхности контакта. В связи с этим продувка алюминиевых сплавов рафинирующим газом через трубки большого диаметра (10-20 мм), позволяющие получать крупные пузырьки диаметром ~ 15 мм, не является достаточно эффективной. Кроме того, при продувке расплава пузырями большого размера происходит значительное нарушение сплошности защитной оксидной пленки на зеркале расплава, что приводит к увеличению окисления металла и насыщению его водородом. При интенсивном барботаже обрывки окисной пленки могут замешиваться в расплав и попадать в тело отливки. В связи с этим, в последние годы для продувки широко используются пористые керамические вставки. В этом случае размер пузырьков газа уменьшается до ~ 3 мм, что позволяет существенно увеличить поверхность контакта металл-газ и тем самым повысить эффективность дегазации. Недостатком данного способа обработки является ограниченная возможность интенсификации процесса за счет повышения избыточного давления рафинирующего газа ($P_{изб} = 0,07-0,15$ атм). Это связано с тем, что «живое» сечение пор, участвующих в процессе возрастает одновременно с ростом давления рафинирующего газа [7]. При этом из-за низкой смачиваемости материала пробки расплавом в среде рафинирующего газа (корунд в среде аргона $\theta < 120^\circ$ [52]), возрастает вероятность образования газовой «подушки», перекрывающей несколько соседних отверстий. Размер образующихся при этом пузырей достигает 9 мм [61]. Рост размеров пузырьков, в свою очередь, резко снижает эффективность рафинирования.

Эффективность рафинирования также зависит от времени продувки, отношения объемов металла и газа к поверхности раздела газ-металл, химико-физической природы поверхности раздела [22].

Из последних достижений в данной области заслуживают внимания работы, выполненные в Московском институте стали и сплавов, по продувке расплава высокоскоростной газовой струей [62]. Данный способ высокоэффективен, но требует применения специального оборудования и обязательной сушки вдуваемого газа. В результате такого рафинирования происходит захлаживание расплава, что может привести к ухудшению жидкотекучести и формозаполняемости. В качестве инертного газа для данного метода используют азот или аргон высокой чистоты.

Для более интенсивного удаления водорода в настоящее время используют обработку высокотемпературными аргоновыми струями. При плазменной обработке увеличивается межфазная поверхность в зоне внедрения плазменной струи (с $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ до $8,53 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$); повышается температура расплава в зоне обработки, что влечет за собой рост атомарного и эффективного коэффициентов диффузии водорода в алюминии (увеличиваются соответственно в 2,6 и 1,7 раза). Также при нагреве свыше 830°C разрушается оксидная пленка на поверхности раздела фаз, которая препятствует переходу атомов водорода в пузырьки рафинирующего газа и замедляет дегазацию [63, 64]. Понятно, что указанный метод очистки металла требует наличия дорогостоящего оборудования. Наиболее эффективной является плазменная обработка расплавов фтористым алюминием [63]. Однако необходимо отметить, что использование хлора, фтора и их соединений для рафинирования сплавов на основе алюминия сопровождается выделением веществ опасных для здоровья работающего персонала и состояния окружающей среды, что влечет за собой необходимость решения проблемы нейтрализации вредных выбросов [65].

Высокая эффективность дегазации методом продувки расплава объясняет повышенный интерес как к совершенствованию технических устройств [66-71], так и к разработке более эффективных рафинирующих смесей для продувки алюминиевых расплавов [72-75].

Формирование рафинирующей газовой фазы в объеме расплава возможно в результате введения инертного газа через специальные трубки, сопла,

фурмы, пробки, диафрагмы и так далее. В ряде представленных в настоящее время на рынке установок реализован принцип, при котором подача рафинирующего газа производится через щелевидные отверстия, выполненные в графитовом роторе, вращающемся с частотой 200-250 об/мин. Вращение насадки приводит к уменьшению размера газовых пузырей и пронизыванию ими всего объема расплава. На рис. 1.1 приведена принципиальная схема подобного устройства модели «ALPURS 1000» фирмы «Pechiney». Вращающийся ротор впрыскивает в расплав поток пузырьков, и когда распыленные пузырьки проходят через металл, происходит насыщение их водородом. Степень дегазации от водорода составляет 50-60%, при концентрации водорода на входе 0,3 см³/100г. Производительность предлагаемых установок до 60 т/ч, расход рафинирующего газа 0,3-0,5 м³/т. Предложенное фирмой «Pechiney» устройство позволяет проводить обработку инертным газом алюминиевых сплавов не только в заливочных ковшах, но и в раздаточных печах, причем выполнять это по мере необходимости.

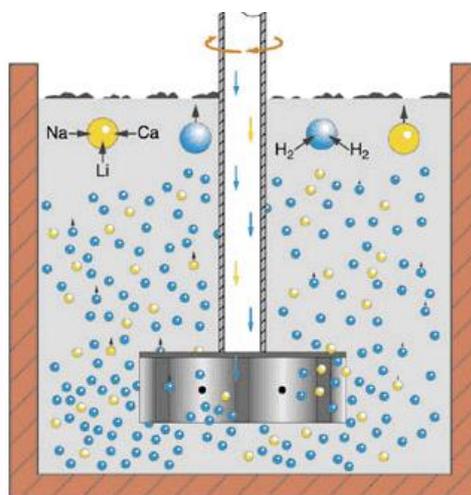


Рис. 1.1. Принципиальная схема установки для продувки алюминиевых расплавов «ALPURS 1000»

Существенным недостатком применения аналогичных установок в условиях отечественного производства является их высокая стоимость и, что более важно, высокая стоимость их дальнейшего обслуживания. Кроме того, образующийся в процессе продувки шлак содержит достаточно большое количество алюминия. Использование продувки расплава совместно с флюсовой

обработкой позволяет снизить содержание алюминия в скачиваемом шлаке и повысить эффективность очистки металла за счет минимизации протекания процессов повторного насыщения расплава водородом, неметаллическими включениями и т.п.

1.2.2. Очистка расплава фильтрованием

В больших масштабах для очистки алюминиевых расплавов от неметаллических включений применяют фильтрование через сетчатые, зернистые, пористые, керамические фильтры [10; 22].

При осуществлении фильтрации загрязненный включениями расплав пропускается через фильтры, материалом которых может быть стеклоткань, пористые пластики, гранулы, кусковые активные вещества, жидкий флюс и т.д. В основе этого метода лежит физическая адсорбция и хемосорбция расплава на границе раздела расплав - фильтр, а также механическое торможение и улавливание находящихся в жидком металле взвешенных частиц посторонних примесей.

В случае применения нейтральных фильтров (металлические сетки, стеклоткань и т.д.) неметаллические включения задерживаются механическим способом. Более высокого эффекта при фильтрации можно достигнуть, если использовать, так называемое, адгезионное рафинирование [10]. Суть адгезионного рафинирования состоит в том, что при течении металла по каналам фильтра создаются хорошие условия для осуществления контакта включений с поверхностью фильтра, то есть создаются условия, при которых включение притягивается к фильтру и удерживается на его поверхности. Эффективность процесса очистки определяется величиной работы адгезии включений к фильтру $W_{a(m)}^{\sigma-\phi}$ в среде металла [10, 76, 77]:

$$W_{a(m)}^{\sigma-\phi} = W_{a(z)}^{\sigma-\phi} - \sigma_m \cos \theta_{\phi-m} - \sigma_m \cos \theta_{\sigma-m} \quad (1.4),$$

где:

$W_{a(z)}^{e-\phi}$ - работа адгезии включений к фильтру в газообразной среде (воздух); σ_m - поверхностное натяжение металла; θ_{e-m} - краевой угол смачивания металлом включения; $\theta_{\phi-m}$ - краевой угол смачивания материала фильтра расплавом.

Ввиду плохого контакта взаимодействующих фаз (фильтр-включение) в среде газа величина $W_{a(z)}^{e-\phi}$ весьма мала и не превышает 1% от $W_{a(m)}^{e-\phi}$ [78]. В связи с этим становится ясно, что эффективность очистки алюминиевых сплавов от включений возрастает по мере ухудшения смачивания расплавом как материала фильтра, так и включений (то есть θ_{e-m} и $\theta_{\phi-m}$ должны быть значительно больше 90°). В этом случае $W_{a(m)}^{e-\phi}$ становится величиной положительной. Это означает, что расплав выталкивает из своей среды несмачиваемые им включения, а они задерживаются на такой поверхности, которая в свою очередь не смачивается металлом (то есть расплав не должен смачивать фильтр). Установлено, что величина $W_{a(m)}^{e-\phi}$ имеет большое значение при использовании для очистки алюминиевых сплавов от Al_2O_3 фильтров из магнезита, графита, корунда, сплава фторидов (например, кальция и магния). Эффективность очистки возрастает с увеличением толщины фильтра, уменьшением размеров зерен и снижением скорости течения металла в зоне фильтра. Максимальный эффект очистки по данным ряда исследователей [7] достигается при использовании фильтров из материалов, весьма активных к включениям (фторидов).

Применение тонкой фильтрации через керамические фильтры или многослойные сетчатые фильтры с числом слоев от 5 до 10, задерживающие включения размером более 10-20 мкм, позволяет снизить количество оксида алюминия на 10-30%, положительно оценивается эффективность очистки расплавов от крупных включений и в небольшой мере от водорода [80].

Высокие результаты рафинирования обеспечивают различные методы комбинированной очистки алюминиевых сплавов [81, 82]. Одним из таких ме-

тодов является процесс "Alcoa-469" [83]. Он заключается в фильтровании расплава через фильтры грубой и тонкой очистки с одновременной продувкой аргоном с небольшими добавками хлора. Хлор вводят из расчета от 1 до 10 частей (объемных) на 100 частей аргона, чтобы в процессе обработки он полностью вступал во взаимодействие с расплавом. В этом случае снижается вредное влияние хлора на обслуживающий персонал и оборудование.

В работе [84] описан еще один способ комбинированной очистки алюминиевых расплавов. Емкостью для рафинирования служит футерованный ковш, в дне которого находятся газопроницаемые элементы. Над ними расположен фильтр из нефтяного кокса. В процессе работы расплав продувается и одновременно фильтруется через нефтяной кокс. В крышку рафинирующей емкости вмонтированы нагревательные элементы. На выходе расплав защищается от окисления аргоном, поступающим из трубки с мелкими отверстиями.

Необходимо отметить, что использование тонкой фильтрации при изготовлении фасонных отливок в массовом производстве весьма затруднительно, что связано, в первую очередь, с захлаживанием металла при прохождении через фильтр, созданием дополнительного гидравлического сопротивления и экономической стороной вопроса.

Использование сетчатых фильтров является более дешевым и не вызывает заметного падения температуры расплава, однако эффективность рафинирования в этом случае зависит от размера ячейки сетки, которую можно уменьшать только до определенного предела. Так, например, расплав алюминия не может пройти через сетку с размером ячейки 0,5x0,5 мм без дополнительного давления, поэтому для очистки алюминиевых сплавов применяются сетки с размерами ячеек 0,6x0,6 мм и крупнее [7, 43]. Тонкодисперсные включения, размер которых значительно меньше размеров ячейки сетки, не могут механически задерживаться фильтрами и проходят через них. Возможности отделения тонкодисперсных включений в результате адгезионного взаимодействия ничтожно малы ввиду малой поверхности контакта расплава с фильтром. Поэтому при использовании сетчатых фильтров не может, вероятно,

идти речь о так называемой тонкой фильтрации [7]. Исключение составляют сетчатые фильтры на основе кремнезема, пропитанные адсорбентами, как правило, фторидами (Na_3AlF_6 и др.). Для получения максимальной эффективности при использовании таких фильтров согласно рекомендациям производителя ООО “ПромФильтр” их рекомендуется устанавливать пакетами по пять-десять сеток подряд в зависимости от требуемой степени чистоты получаемых изделий по неметаллическим включениям и газам.

Обычно фильтры используются однократно, так как их трудно очистить от алюминиевого сплава после окончания заливки формы. В связи с этим фильтрование находит большее применение при непрерывной разливке сплавов, то есть когда через фильтр одновременно проходит большой объем расплава.

1.2.3. Вакуумирование жидкого металла

Наиболее широкое распространение в производстве алюминиевых сплавов получило выстаивание расплавов в вакууме. Применение данного метода рафинирования для дегазации алюминиевых сплавов оправдано и дает гарантированное снижение содержания водорода в расплаве [7]. Степень дегазации по данным [85] в случае применения данного метода достигает 70%. В промышленных условиях вакуумирование проводят в оборудованных миксерах вместимостью от 6 до 20 тонн при остаточном давлении 67-107 Па. Отличительной особенностью вакуумных миксеров является наличие мощной футеровки, позволяющей обеспечивать снижение температуры расплава со скоростью не более $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и нагревательных элементов. Вакуумным миксерам также присуща незначительная глубина ванны (не более 0,8 м) необходимая для обеспечения высокой эффективности процесса и сокращения времени обработки. Уменьшение глубины ванны существенно ускоряет дегазацию. Это связано особенностями развития пузырькового газовыделения. Установлено, что при создании разряжения над поверхностью расплава пузырьковое выде-

ление происходит в поверхностных слоях ванны металла, где значения критического радиуса зародыша газовой фазы наименьшие [86]. При высокой концентрации газа дегазация определяется двумя соизмеримыми скоростями. Во-первых, скоростью перехода водорода через поверхность раздела фаз, тесно связанной с частотой актов коагуляции в пузырьки отдельных газовых скоплений на частицах оксида. Во-вторых, скоростью массопереноса, которая из-за малого расстояния между отдельными частицами и большой концентрацией водорода высока и не лимитирует скорость дегазации. С уменьшением содержания водорода в поверхностном слое образование и рост газовой фазы замедляются, и процесс зависит только от массопереноса водорода. Дегазация остальных слоев ванны протекает в диффузионном режиме и осуществляется за счет конвективной диффузии, так как образование фаз молекулярного водорода в них термодинамически невозможно. Экспериментально установлены значения коэффициента скорости массопереноса водорода, м/с: $(2,5-3) \cdot 10^{-3}$ (кинетический режим), $(4-10) \cdot 10^{-5}$ (диффузионный режим). Пузырьковое газовыделение при выдержке алюминиевого расплава в разряженной атмосфере начинается при остаточном давлении ~ 24 кПа и за 10-15 секунд распространяется на глубину 1,5-2 см от поверхности расплава [7]. Повышение температуры металла при вакуумировании приводит к росту скорости газовыделения [7, 86].

Следует отметить, что наряду с высокой степенью дегазаций расплава при применении данного метода обработки на практике отмечается лишь незначительное снижение загрязненности металла неметаллическими включениями. Во избежание газопоглощения расплава после проведения обработки разливку производят как можно быстрее с уровня металла 60-80 мм над подиной по трубопроводу под действием избыточного давления. Кроме того, эксплуатация вакуумных миксеров в условиях промышленного производства довольно затруднительна и целесообразность ее должна быть предварительно

оценена. Несмотря на высокую эффективность, по экономическим и технологическим соображениям, рафинирование расплава вакуумированием используется в основном в производстве отливок для авиакосмических нужд.

1.2.4. Рафинирование расплава солевыми композициями.

Наиболее технологичным и эффективным методом рафинирования алюминиевых сплавов в литейных цехах, изготавливающих фасонные изделия, как показывает практика, является обработка расплава специальными солевыми композициями - флюсами [7].

В настоящее время для защиты алюминиевых сплавов от окисления, поглощения газов, а также удаления неметаллических включений широкое распространение получила обработка расплавов флюсами, состоящими из хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Рафинирующее действие флюсов заключается в том, что они способны адсорбировать до 10% (по массе) оксида алюминия и растворять его до 1%, при этом удаляется и водород, образующий комплексы с Al_2O_3 [87, 88].

Чаще всего применяют флюсы на основе хлоридов натрия и калия ($NaCl-KCl$), эквимольная смесь которых имеет невысокую температуру плавления (650-660 °C) [89]. Добавки других соединений способны существенно изменить температуру плавления смеси, зачастую, в сторону увеличения [89-91]. Как покровный флюс, смесь хлоридов натрия и калия (1:1) чаще всего использовалась без добавок фторидов, однако в последнее время стали применяться покровные флюсы с содержанием до 5,0% фторида натрия, фторида калия, калиевого криолита и фтористого алюминия [92]. Для рафинирования большинства алюминиевых сплавов чаще всего используют флюсы с криолитом Na_3AlF_6 , содержание которого варьируется в широких пределах. В последние годы разработана целая гамма рафинирующих флюсов для алюминиевых сплавов с добавками таких соединений, как кремнефтористый натрий и калий (Na_2SiF_6 , K_2SiF_6), фтористый литий LiF , фтористый алюминий AlF_3 , хлористый литий $LiCl$ и другие [7].

Особую группу составляют универсальные флюсы, обработка которыми позволяет совместить ряд операций (защиту, рафинирование, модифицирование) [87]. Модифицирующее действие является результатом перехода в расплав таких элементов, как натрий, стронций, титан, бор и др. Это, например, универсальный флюс на основе хлоридов натрия и калия с 30% NaF и 10% Na_3AlF_6 или флюс этой же системы с 5-10% SrF_2 , для защиты расплава, рафинирования и диспергирования включений эвтектического кремния, а также хлоридные флюсы с K_2TiF_6 и KBF_4 , которые, кроме покровной и рафинирующей функции, измельчают макрозерно твердого раствора на основе алюминия [10].

Флюсы для рафинирования алюминиевых сплавов должны обладать рядом свойств, которые определяют их эффективность:

- температура плавления флюса должна быть ниже температуры сплава в период разливки, то есть флюс должен быть жидким;

- плотность жидких флюсов и шлаков на их основе должна быть меньше плотности жидкого сплава для всплытия их на поверхность металла в ковше или печи;

- вязкость флюсовых систем должна быть невелика, и мало отличаться от вязкости расплава (при 700°C значения динамического коэффициента вязкости флюсов находятся в пределах 1-2 мНс/м², а чистого алюминия - 1,5 мНс/м² [93,94]);

- флюсы должны хорошо смачивать неметаллические включения или растворять их;

- гигроскопичность флюсов должна быть как можно меньше для предотвращения возможного загрязнения сплава водородом;

- флюсы должны легко удаляться с поверхности расплава.

Общим недостатком использования рафинирующих флюсов на основе хлоридов и фторидов, является токсичность выделяющихся при обработке расплавов веществ. Для улучшения экологических показателей флюсовой об-

работки расплавов ведется поиск составов с повышенной экологической чистотой. В данном случае в них стараются уменьшить содержание хлоридов и фторидов [95-98]. В качестве примера менее токсичных флюсовых композиций можно привести следующие составы: 45% Na_2CO_3 + 40% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 12% SiO_2 + 3% Na_3AlF_6 , 55% CaCO_3 + 35% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 7% SiO_2 + 3% Na_3AlF_6 [95], 32% Na_2O + 22% K_2O + 36% B_2O_3 + 10% SiO_2 [97], 66% NaNO_3 + 0,5-10% NaNO_2 + 15-35% SiO_2 [99], 38% K_2CO_3 + 57% V_2O_5 + 5% S [100], 55% NaCl + 13% KCl + 17% Na_3AlF_6 + 10% Na_2CO_3 + 5% $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ [101]. Как видно в составе таких флюсов фториды и хлориды частично заменены на SiO_2 , V_2O_5 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, CaCO_3 . Однако, использование низкотоксичных флюсов не всегда обеспечивает требуемую степень очистки силуминов и высокие механические свойства получаемых отливок. Такие составы, как правило, интенсифицируют зарастание стенок плавильных агрегатов и ковшей, а образующийся при обработке шлак содержит большое количество алюминия.

Механизм очистки от включений основан на извлечении их из расплава за счет адсорбции, растворения или химического взаимодействия с солевыми флюсами. Сам процесс рафинирования протекает в несколько стадий [102]:

- доставка включений потоком металла в зону контакта металл-флюс;
- переход включений из потока металла на поверхность раздела металл-флюс;
- агрегация (ассимиляция) флюсом включений.

Работа флюса начинается уже при плавке твердой шихты, перемешанной с порошкообразным флюсом, который расплавляется раньше, чем металл и осуществляет предохранение металла от повышенного окисления и частичную очистку от окисных плен. Неметаллические включения и окисные пленки переходят во флюс, если они хорошо им смачиваются. Величины поверхностного натяжения расплавленного флюса на границах с твердой фазой (включения-окислы) и с жидкой фазой (расплав), мерилем которых служат краевые

углы смачивания (рис.1.2), определяют адсорбирующие способности флюса [103].

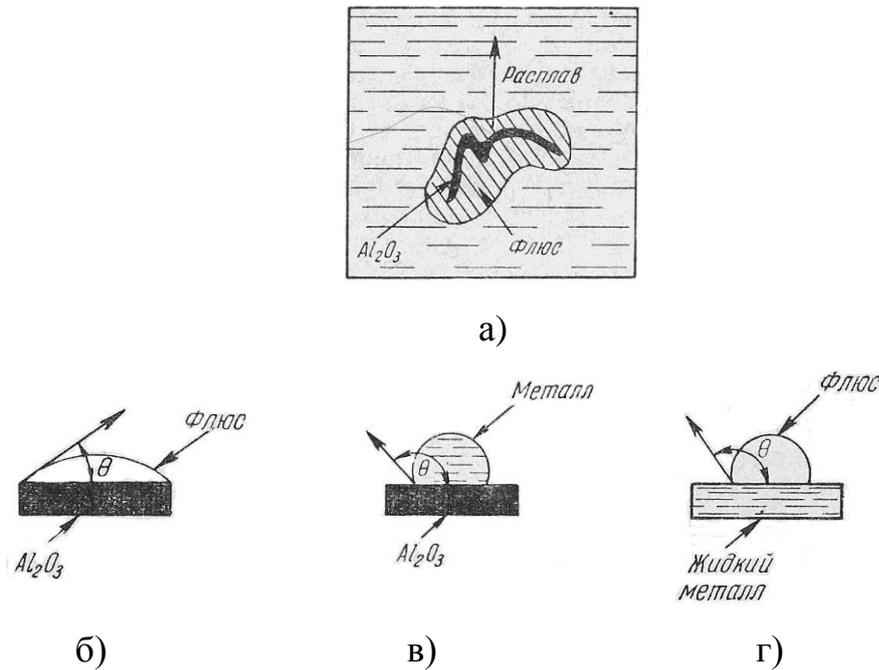


Рис.1.2. Схема офлюсования неметаллических включений в расплаве а): б) – условия смачивания включения флюсом; в) - условия несмачивания окисла металлом; г) – условия ограниченного смачивания флюса металлом

Таким образом, термодинамика взаимодействия флюса с включениями в расплаве определяется соотношением межфазных натяжений на границах раздела, а кинетика процесса - степенью контакта флюс-включение. Чем меньше поверхностное натяжение флюса на границе с окисью, тем легче флюс ее смачивает (обволакивает) и отделяет от расплава. В свою очередь, чем больше поверхностное натяжение на границе флюса с металлом, тем легче он может отделяться от жидкого металла [103]. Эти условия удаления неметаллических включений применительно к алюминиевым сплавам можно выразить неравенствами [103,104]:

$$\sigma_{м-в} > \sigma_{ф-м} > \sigma_{ф-в} \quad (1.5) \text{ и } \sigma_{м-в} > \sigma_{ф-м} + \sigma_{ф-в} \quad (1.6)$$

где $\sigma_{м-в}$, $\sigma_{ф-м}$, $\sigma_{ф-в}$ межфазные натяжения на границах раздела фаз соответственно жидкий металл-включение, флюс-металл, флюс-включение.

Таким образом, при рафинировании флюс обволакивает неметаллические включения и поднимается вместе с ними на поверхность. Частицы тем интенсивнее переходят во флюс, чем лучше они им смачиваются. Краевой угол смачивания включения Al_2O_3 флюсами системы $NaCl-KCl-NaF-Na_3AlF_6$ составляет $20-40^\circ$ в зависимости от состава и температуры. Время растекания капли флюса по частице Al_2O_3 из-за низкой вязкости флюса составляет 10-20 секунд [7].

Как уже отмечалось, эффективность очистки алюминиевых сплавов флюсами зависит не только от свойств флюса, но и от условий доставки включений на границу раздела металл-флюс. Ниже приведены основные способы доставки включений в зону взаимодействия [105]:

- а) свободными конвективными потоками металла без принудительного перемешивания;
- б) принудительно циркулирующими потоками;
- в) принудительным перемешиванием флюса в металле с диспергированием его в капли;
- г) прохождением струи металла через слой жидкого флюса.

На практике рафинирование флюсами чаще всего проводят замешиванием расплавленного флюса в металл, что сопровождается принудительным его диспергированием и увеличением поверхности контакта металл-флюс. Перемешивание ведут в течение нескольких минут, а затем выдерживают расплав для всплывания продуктов взаимодействия, капель флюса, шлака. Включения, особенно небольшого размера, благодаря вязкости металла связаны с его потоком. Для перехода на границу раздела металл-флюс они должны под действием каких-либо локальных сил преодолеть заторможенный ламинарный слой потока металла, примыкающий к поверхности флюса. Выход включений из несущего потока металла возможен по инерционному, диффузионному и турбулентному механизмам. По инерционному механизму вынос включений из потока осуществляется благодаря силам инерционного движе-

ния частиц при изменении вектора скорости течения металла (главным образом при изменении направления течения) и эффективен только для включений размером более 100 мкм. Диффузионный механизм выхода включений из потока вследствие броуновской диффузии частиц возможен только при размере их менее 10^{-3} мкм, и очевидно, практического значения не имеет [105]. Наиболее эффективен турбулентный механизм. По этому механизму движение включений в направлении, перпендикулярном потоку, происходит благодаря турбулентной пульсации струи. Интенсивность переноса включений к поверхности флюса (на единицу поверхности в единицу времени) I определяется следующим выражением [107]:

$$I = 12 \cdot \pi \sqrt{\frac{V_{m.n.}^3 \cdot r^3 \cdot n}{d_c \cdot \nu}} \quad (1.7),$$

где:

$V_{m.n.}$ - скорость наибольшей турбулентной пульсации; d_c - диаметр струи металла; r - размер включений; ν - кинетическая вязкость металла; n - число частиц в единице объема.

Одним из самых эффективных способов очистки алюминиевых расплавов от плен и включений является электрофлюсовое рафинирование. В этом случае в слое жидкого флюса толщиной 100-150 мм создается поле постоянного электрического тока напряжением 6-12 В и силой 600-800 А. Пропускание тонких струй расплава через слой жидкого флюса с одновременным наложением поля создает благоприятные условия для адсорбции включений флюсом за счет снижения межфазного натяжения на границе флюс-металл и уменьшения краевого угла смачивания флюсом включений.

В свое время широкое распространение получил способ очистки металла путем введения в алюминиевые сплавы хлоридов ($MnCl_2$, $ZnCl_2$) [7], которые при взаимодействии с алюминием (или разложении) выделяют газообразные продукты взаимодействия, оказывающие на расплав рафинирующее действие. Впоследствии рафинирование хлоридами уступило место использованию специальных препаратов для обработки алюминиевых сплавов, типа «Дегазер»

[9,108], состоящего из 90% гексахлорэтана (C_2Cl_6) и 10% хлористого бария ($BaCl_2$). Основной компонент препарата – гексахлорэтан - вещество белого цвета с плотностью $2,091 \text{ г/см}^3$ и температурой возгонки $185,5^\circ\text{C}$ взаимодействует с алюминием с образованием газообразных продуктов - хлористого алюминия ($AlCl_3$) и тетрахлорэтилена (C_2Cl_4) [109]. Ввод в расплав указанных материалов осуществляют при помощи погружного колокольчика. В целом следует отметить, что эффективность применения препарата «Дегазер» весьма высока и практически не отличается от эффективности продувки инертными газами [18]. Однако при использовании хлоридов и препарата «Дегазер» происходит загрязнение атмосферы литейного цеха высокотоксичными хлоридами, что ухудшает экологическую обстановку и требует специального оборудования для их улавливания и нейтрализации. По этой причине является нежелательным, а в ряде стран, в том числе в Российской Федерации и Республике Беларусь, запрещенным применение препарата "Дегазер" и гексахлорэтана, которые до сих пор используются для обработки силуминов на некоторых предприятиях.

В настоящее время разработана широкая гамма солевых таблетированных материалов для объемной обработки расплавов на основе алюминия. Следует отметить высокоэффективные препараты на основе серы – ТПФ-2 и Таблетка дегазирующая для довтктических и эвтктических силуминов технического алюминия производства ООО «ПромФильтр» и ОДО «Эветектика», Республика Беларусь, а также экологически безвредные препараты на основе азотосодержащих соединений DegazalT200 и ТПФ-1 производства фирмы «Schäfer», Германия, и ООО «ПромФильтр», Республика Беларусь

Содержащиеся в алюминиевых расплавах переходные металлы (цирконий, титан) являются геттерами (поглотителями) по отношению к водороду и могут действовать дегазирующе. Авторы работы [110] считают, что преимущественной упреждающей реакцией появления пузырьков является образование гидридов металла. Например, при обработке расплава фторцирконатом калия или фтортитанатом калия цирконий и титан восстанавливаются из солей,

переходя в расплав, измельчают зерно, а также связывают водород в гидриды, не давая ему возможность образовывать поры. Образующиеся в результате распада солей пузырьки фтористого алюминия AlF_3 всплывают и действуют подобно пузырькам других газов.

Большинство используемых в цветнолитейном и металлургическом производствах рафинирующих технологических процессов сопровождается выделением токсичных веществ, ухудшающих экологическую обстановку в цехе и отрицательно влияющих на здоровье работающего персонала. Экологически безвредные методы рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия зачастую не обеспечивают требуемой степени эффективности и (или) требуют применения специализированных дорогостоящих материалов и технологий. Таким образом, разработка экологически безвредного, высокоэффективного, дешевого, не требующего использования дорогостоящего оборудования, материала для проведения рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия и технологий его применения весьма актуальна, чему и посвящена часть настоящей работы.

Следует отметить, что весьма перспективными для этой цели являются карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов и, прежде всего, карбонат кальция.

Термодинамический анализ реакций взаимодействия карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов с компонентами силуминов, выполненный в работах [100, 111] в температурном диапазоне 933-1100 К свидетельствует о протекании реакций диссоциации карбонатов натрия, лития, стронция, бария, калия с последующим восстановлением щелочных и щелочноземельных металлов из их оксидов компонентами сплава и материалом тиглей - углеродом, в то время, как карбонат кальция в исследуемых условиях, как и его оксиды, являются относительно устойчивыми [112], что очень важно. Расчеты, приведенные в работах [100, 111], показывают, что реакция диссоциации карбоната кальция термодинамически возможна при температурах свыше 1104,18 К, а

реакции восстановления кальция из его оксида алюминием, кремнием, графитом могут протекать при температурах свыше, соответственно, 2035,63 К, 6353,77 К, 3929,50 К (окисление углерода до CO_2), 2559,20 К (окисление углерода до CO). Переход в расплав на основе алюминия щелочных и щелочноземельных металлов помимо диспергирования включений эвтектического кремния в силуминах сопровождается увеличением доли рассредоточенной газосодержащей пористости. Понятно, что для создания рафинирующего препарата, действие которого должно быть направлено на снижение газосодержания и уменьшение количества неметаллических включений в металле с целью получения в дальнейшем плотных, бездефектных литых заготовок, насыщение расплава на основе алюминия щелочными и щелочноземельными металлами необходимо исключить. С этой точки зрения карбонат кальция представляется наиболее перспективным материалом.

Следует отметить, что большинство из проанализированных способов рафинирования не оказывает влияния на размеры и форму структурных составляющих литейных сплавов. Получение качественного литья из силуминов в ряде случаев невозможно без проведения операций модифицирования эвтектического кремния. Краткий обзор вариантов модифицирования эвтектики силуминов приведен в следующем параграфе.

1.3. Модифицирование эвтектики в силуминах.

Известно, что модифицирование эвтектики в силуминах приводит к улучшению физико-механических свойств этих сплавов [113-116].

В настоящее время известно более сорока элементов, оказывающих модифицирующее действие на структуру эвтектики в силуминах [22,111]. Например, по [22] эффективными модификаторами эвтектики Al-Si являются: Na (0,1% (по массе)); K (2,0%); Bi (3,5%); Pb (1,5%); Cd (7,0%); Sb (1,5%); Ca (1,0%); Li (1,0%); Mg (3,0%); Cr (0,7%); Mn (1,0%); Zn (< 0,3%); S (< 0,1%); Ni (<0,3%), а по [82] - Li (0,075%); Na (0,075%); K (0,075%); Rb (4,2%); Cs(4,2%);

Mg (0,073%); Ca (0,082-0,16%); P (0,728%); As (0,08-0,14%); Sc (0,765%); Cd (0,076%); Zn (0,07%); S (0,07%); Bi (0,082%); In (0,082%); Pb (0,082%).

Практическое применение в качестве классического модификатора, на постсоветском пространстве получил натрий, который вводится в сплавы обычно в виде фтористых соединений в составе флюсовых композиций. Использование в производственных условиях металлического натрия в связи с его повышенной химической активностью затруднительно. Наиболее популярный тройной модифицирующий флюс имеет состав 40% NaCl, 45% NaF, 15% KCl. Его используют для обработки расплава силумина в количестве 1,5% от массы шихты при температуре 740-750°C [87]. В результате реакции $6\text{NaF} + \text{Al} \rightarrow \text{AlF}_3 \cdot (3\text{NaF}) + 3\text{Na}$ происходит восстановление натрия, который действует как модификатор при формировании кристаллов эвтектического кремния.

Модифицирование двойным флюсом 67% NaF+33% NaCl в количестве 1-2% от массы металлизавалки ведут при температуре 780-810°C. Применение состава 62,5% NaCl + 25% NaF + 12,5% KCl, который вводится в количестве 1-2% позволяет снизить температуру модифицирования до 730-750°C. В результате обработки расплава силумина универсальными флюсами (50% NaCl; 30% NaF; 10% KCl; 10% Na₃AlF₆ и 35% NaCl; 40% KCl; 10% NaF; 15% Na₃AlF₆) совмещаются операции рафинирования и модифицирования. При их использовании отпадает необходимость в перегреве расплава, уменьшается время обработки, снижается расход флюса [22].

Необходимо отметить, что использование натрия в качестве модификатора имеет ряд недостатков, таких как необходимость тщательного контроля дозировки модификатора, нарушение которой связано с опасностью получения частично модифицированной или перемодифицированной структуры, снижение жидкотекучести силумина, повышенный расход тиглей, увеличение склонности расплава к газопоглощению, развитие рассредоточенной газоусадочной пористости в отливках [117]. Но основной сложностью в работе с

натрием является ограниченное время сохранения модифицирующего эффекта. Длительность эффекта модифицирования при использовании натрия, как правило, не превышает 30 мин, что связано с испарением и окислением легкоплавкого натрия [118-120]. В связи с этим, в литейных цехах зачастую приходится проводить дополнительное модифицирование расплава в раздаточных печах [10]. Кроме того, сплав, модифицированный натрием, чувствителен к переливу из одной емкости в другую, что связано с выгоранием натрия при переливах.

Другими общепризнанными модификаторами эвтектического кремния являются стронций и сурьма [111,121]. Основным преимуществом данных элементов, по отношению к натрию, является высокая живучесть, т.е. большая длительность сохранения модифицирующего эффекта. Так при введении в расплав силумина 0,05-0,06% стронция эффект модифицирования сохраняется более трех часов. Есть данные, что модифицирующий эффект после обработки расплава стронцием в количестве 0,08% от массы расплава сохраняется до 8 часов и даже после нескольких переплавов [7, 122].

Сплав, модифицированный 0,001%, стронция содержит крупные пластинчатые кристаллы кремния [123]. Структура металла остается немодифицированной до 0,016% Sr [124]. При повышении содержания стронция свыше 0,026% кристаллы кремния измельчаются и переходят в волокнистую форму [123]. По данным работы [125] оптимальной добавкой является 0,005-0,010% Sr. При введении его свыше 0,010% наблюдается эффект перемодифицирования. Наилучшие результаты при обработке расплава стронцием получены в тех случаях, когда ее проводили после дегазации металла (продувка C_2Cl_6) и в сочетании с продувкой металла аргоном, которую начинали одновременно с вводом модификатора и продолжали до выпуска металла из печи [126].

Стронций хорошо сочетается с натрием и дополняет его [127, 128]. В зарубежной цветнолитейной практике стронций в качестве модификатора эвтектического кремния применяется достаточно широко. В связи с тем, что ввод

стронция в расплавы силумина в металлическом виде затруднен из-за его самовозгорания, токсичности паров, необходимости повышения температуры расплава, что влечет за собой дополнительные энергозатраты, повышение газопоглощаемости, а также учитывая высокую стоимость стронция, в настоящее время для модифицирования эвтектического кремния используют стронцийсодержащие лигатуры или различные модифицирующие и универсальные флюсы, содержащие в своем составе соли стронция.

Чаще всего для введения стронция используют лигатуру Al-Sr (10% Sr), Реже используются лигатуры следующего состава: 10% Sr-14% Si – 76% Al; 90% Sr – 10% Al; 55% Sr – 45% Al и др. Известны также стронцийсодержащие универсальные флюсы, обладающие длительным модифицирующим эффектом, составы которых достаточно полно изложены в работе [129]. Применение лигатурного модифицирования в отечественном цветнолитейном производстве затруднено, в первую очередь, из-за высокой стоимости стронцийсодержащих лигатур. Кроме того, применение в действующих технологических цепочках стронциевых лигатур создает дополнительные сложности, связанные с их высоким водородосодержанием, окисленностью, гигроскопичностью, а зачастую недостаточной эффективностью и необходимостью дополнительного их переплава и подготовки.

Используемые в настоящее время стронцийсодержащие флюсы содержат в своем составе SrCl_2 , SrF_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, а также ряд других хлористых и фтористых соединений, что вызывает определенные трудности с решением экологических проблем [129-133].

Другим общепризнанным модификатором длительного действия является сурьма в количестве 0,2% [87]. Модифицирующий эффект при ее вводе сохраняется до 4-х часов, но полностью снимается в присутствии натрия. Увеличивать содержание сурьмы в магнийсодержащих силуминах выше 0,22% нецелесообразно, так как в них образуется хрупкая фаза Mg_3Sb_2 . Модифицирование силуминов сурьмой сопровождается улучшением жидкотекучести,

уменьшением усадочной пористости и склонности к образованию трещин [87].

При модифицировании сурьмой и висмутом не образуются тонкоразветвленные дендриты кремния коралловидной формы, не происходит сфероидизация поверхности его роста, как это наблюдается при вводе натрия или стронция. В этом принципиальное отличие модифицирующего действия этих элементов от натрия и стронция.

Если натрий и стронций при совместном введении усиливают эффект модифицирования эвтектики Al-Si, то сурьма и висмут проявляют несовместимость с натрием и стронцием. По отношению друг к другу обе эти группы модификаторов являются демодификаторами. При соотношении концентраций, когда образуются Na_3Sb ; Na_3Bi ; Sr_3Sb_2 ; Sr_3Bi_2 , наблюдается огрубление структуры эвтектики. Она становится грубопластинчатой [21].

Исходя из вышесказанного, промышленное применение сурьмы в качестве модификатора эвтектики силуминов в цветнолитейных цехах на постсоветском пространстве пока не представляется возможным ввиду ее высокой токсичности, а также из-за того, что Sb является демодификатором в сплавах, модифицированных повсеместно применяемым натрием из-за образования соединения Na_3Sb .

К числу модификаторов длительного действия относят также иттрий, который вводят в количестве 0,15-0,3% [22]. Отмечается также возможность и целесообразность модифицирования эвтектики в силуминах кальцием [87, 134], что по сравнению с модифицированием натрием в меньшей степени приводит к образованию усадочных рыхлот. Кроме того, кальций резко усиливает действие натрия. В работах [135, 136] исследованы возможности модифицирования силуминов добавками РЗМ (до 1%), карбидами РЗМ.

Установлено, что литий оказывает такое же модифицирующее влияние на кристалл кремния, как и стронций [137]. При содержании около 0,2% лития в сплавах возможно образование интерметаллических включений, а в отливках

- образование пористости. В работе [138] предлагается технология рафинирования и модифицирования силуминов 40%-ой иттриево-кремниевой лигатурой, а в работе [139] отмечено, что модифицирование силицидами иттрия и гадолиния обеспечивают измельчение эвтектики и улучшение механических свойств отливок.

Эффект модифицирования силуминов наблюдается при использовании церия [140], европия [141] и эрбия [142]. Однако, большинство из опробованных альтернативных модифицирующих присадок на базе этих элементов не получило промышленного развития из-за различных технических и экономических трудностей.

Эффект модифицирования, особенно для больших масс металла, зависит от равномерного распределения элемента-модификатора. Учитывая то, что при использовании универсальных флюсов модификатор переходит в расплав в результате реакции с алюминием, возникает необходимость создавать развитую поверхность взаимодействия флюса с алюминием. Аналогичную проблему требуется решать и для осуществления рафинирования расплава, что было показано ранее. Следовательно, можно утверждать, что вопросы интенсивного перемешивания расплава и флюса, создания развитых поверхностей взаимодействия имеют отношение к двум проблемам - рафинированию и модифицированию. Необходимо отметить, что при введении в расплав модификаторов в виде лигатур или металлов также сохраняется необходимость обеспечения равномерного распределения модификатора в объеме расплава.

Контролировать степень модифицирования эвтектики Al-Si- сплавов наиболее удобно на основе термоанализа затвердеваемой пробы (отливки) [143-151].

В связи с вышесказанным, представляет интерес изучение модифицирующего действия карбоната стронция, основными преимуществами которого являются: длительное время сохранения модифицирующего эффекта, экологическая безвредность и относительно невысокая стоимость. Необходимо за-

метить, что литературные данные по использованию карбоната стронция в качестве модификатора эвтектического кремния в силуминах носят разрозненный характер [111, 150,152,153], отсутствует термодинамическое рассмотрение поведения SrCO_3 в расплаве силумина, однако, все авторы подтверждают модифицирующее действие SrCO_3 на включения эвтектического кремния.

Поэтому, изучение влияния на силумины карбоната стронция как высокоэффективной экологически безопасной рафинирующе-модифицирующей присадки, чему и посвящена часть настоящей работы, представляет большой интерес, как с исследовательской точки зрения, так для совершенствования технологии получения качественных отливок из модифицированных силуминов.

Глава 2. Методика проведения экспериментов и анализов

Опытные плавки проводились в тигельной индукционной печи ИАТ-1. Температура расплава контролировалась при помощи хромель-алюмелевой контактной термопары S-223К и автоматического терморегулятора HD-1000 фирмы «AnritsuMeter», Япония. Точность измерения температуры составляла $\pm 1-2^{\circ}\text{C}$. В качестве базового сплава использовались АК12 в состоянии поставки согласно ГОСТ 1583-93 и алюминий марки А5 ГОСТ 11069-74 в состоянии поставки ГОСТ 1106-74.

Добавки вводились в расплав при 943-1173 К в отожженной алюминиевой фольге с помощью графитового колокольчика. (рис. 2.1). При обработке расплава фиксировалось время бурления расплава. Для удаления продуктов реакции расплав после обработки подвергался 15-ти минутной изотермической выдержке.

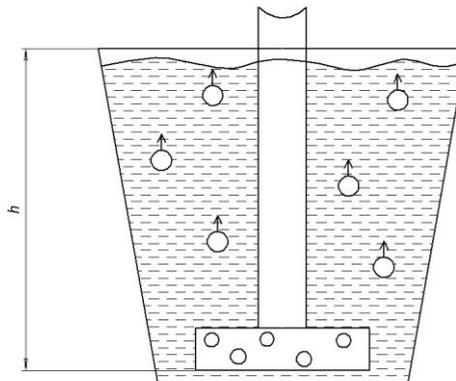


Рис.2.1. Схема введения добавок в расплав:

h – глубина погружения колокольчика, м.

В отлитых образцах определялись плотность, содержание плен, механические свойства: предел прочности на разрыв и относительное удлинение, контролировалась микроструктура. В процессе затвердевания проводился термоанализ образцов. В скачиваемом шлаке определялось содержание алюминия.

2.1. Методика термодинамического моделирования

Термодинамическое моделирование вероятных химических и фазовых

превращений в системах $\text{CaCO}_3\text{-Al}$, $\text{SrCO}_3\text{-Al}$, $\text{SrCO}_3\text{-Si}$ при различных температурах и давлениях проводилось с использованием программного комплекса HSC CHEMISTRY фирмы «Outotec», Финляндия, предназначенного для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава многокомпонентных гетерогенных высокотемпературных систем, моделирования и прогнозирования состава и свойств сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений. Расчет термодинамического равновесия, т.е. определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава, осуществлялся путем минимизации изобарно-изотермического потенциала и максимизации энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ.

2.2. Методика проведения компьютерного термического анализа для изучения характера кристаллизации силуминов и оценка степени измельчения включений эвтектического кремния

С целью изучения характера кристаллизации силуминов проводился компьютерный термический анализ затвердевающей пробы металла. Термический анализ основан на интерпретации кривой охлаждения (зависимости температура-время) кристаллизующегося сплава с выявлением на ней характерных участков, соответствующих протекающим фазовым превращениям. Учитывая известный факт, что кристаллизация модифицированной эвтектики в силуминах происходит при более низкой температуре (при большем переохлаждении), чем немодифицированной, при помощи термического анализа можно проводить экспресс-контроль получения модифицированного эвтектического кремния.

Для проведения термического анализа затвердевающей пробы силумина использовалась установка TA 100 фирмы «МК Industrievertretungen», Германия, состоящая из: регистрирующего прибора, стенда со стойкой для термо-

пары NiCr/NiAl, кристаллизационного кокиля (стаканчика) и компенсационного кабеля, соединяющего стенд с регистрирующим прибором. Данная установка, согласно рекомендациям производителя, может применяться для контроля степени модифицирования эвтектического кремния по величине переохлаждения при кристаллизации.

Кристаллизационный стаканчик обеспечивает постоянство масс затвердевающих проб и глубины погружения термопары в металл. Термопара используется типа К первого класса точности в соответствии со стандартами МЭК 60584 и СТБ ГОСТ Р 8.585-2004 (чувствительность термопреобразователя 40-41 мкВ/°С). Для получения стабильных результатов, согласно рекомендациям фирмы «МК Industrievertretungen», температура заливаемого в кристаллизационный стаканчик силумина АК12 была постоянной и составляла 993 К. Поправка на температуру холодного спая учитывалась установкой автоматически. Масса затвердевающих проб составляла 75 г.

Обработка массива значений температуры сплава в заданные моменты времени проводилась на персональном компьютере с использованием программного обеспечения Melt Control Win путем построения зависимостей производных первого и второго порядков температуры по времени с последующим поиском их локальных экстремумов с целью определения температурных и временных параметров начала и окончания кристаллизации эвтектики.

За величину переохлаждения принималась разность температур между началом кристаллизации эвтектики и температурой эвтектического превращения в системе Al-Si согласно диаграмме состояния (577 °С) (рис. 2.1). Для оценки погрешности результатов термоанализа были рассчитаны статистические характеристики: среднее квадратичное отклонение S , размах вариации ΔX , относительная ошибка, коэффициент вариации V и доверительный интервал $\Delta \bar{y}$, при заданных значениях коэффициента Стьюдента $t_p=3,18$ и уровня значимости $\alpha=0,05$ (табл. 2.1). Для расчета статистических характеристик использовалась компьютерная программа STATISTICS&ANALISIS, разработки фирмы StatSoft, Inc (США).

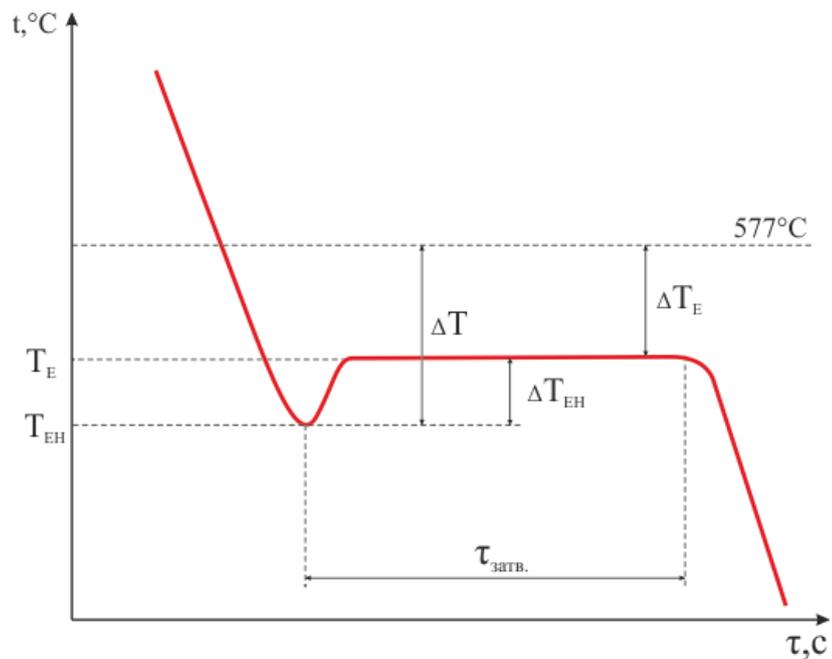


Рис.2.2. Типичная кривая охлаждения сплава АК12:

T_E - температура эвтектического превращения, °С;

T_{EH} - температура начала кристаллизации эвтектики, °С;

ΔT - величина полного переохлаждения, °С;

ΔT_E - величина смещения температуры эвтектического превращения, °С;

ΔT_{EH} - величина переохлаждения по отношению к температуре кристаллизации эвтектики, °С.

Таблица 2.1

Статистические характеристики для оценки погрешности определения температур, приведенные для температуры эвтектического превращения сплава АК12 ($t_p=3,18$ при $\alpha=0,05$)

X_i	\bar{X}	$ \bar{X} - x_i $	S	ΔX	Относительная ошибка, %	V, %	$\Delta \bar{y}$
573,2	573,8	0,6	0,557	1,1	0,32	0,09	$\pm 1,02$
574,3		0,5					
573,9		0,1					

После записи кривой охлаждения слиток извлекался из стаканчика и подвергался металлографическому анализу. Для количественной оценки процесса

модифицирования использовалась степень измельчения включений эвтектического кремния. В качестве реактива для выявления микроструктуры исследуемых сплавов применялся 0,5% водный раствор плавиковой кислоты. Степень дисперсности эвтектического кремния оценивалась на металлографическом комплексе на базе микроскопа Axiovert 25 с программным обеспечением AxioVision фирмы «Carl Zeiss», Германия, при увеличении 250.

2.3. Методы исследования механических и технологических свойств сплавов

Плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания по формуле 2.1 [154].

$$\rho = \left[\rho_{\text{воз}} + \frac{G_{\text{воз}}}{G_{\text{воз}} - G_{\text{вод}}} (\rho_{\text{вод}} - \rho_{\text{воз}}) \right] [1 + \beta(T_{\text{вод}} - 30)], \quad (2.1)$$

где ρ - плотность материала при 20°C, кг/м³; $\rho_{\text{воз}}$ - плотность воздуха, равная 0,0012 кг/м³; $\rho_{\text{вод}}$ - плотность воды при температуре $T_{\text{вод}}$, кг/м³; $G_{\text{воз}}$ - масса пробы на воздухе, кг; $G_{\text{вод}}$ - масса пробы в воде, кг; β - объемный коэффициент термического расширения алюминия, равный приблизительно 0,000069°C⁻¹. Взвешивание предварительно подготовленных образцов (зачистка и обезжиривание) проводилось на весах марки WA33 и WA35 фирмы «Техна-Robot», Польша, с точностью $\pm 0,2\%$. Плотность образцов определялась как среднее арифметическое четырех измерений. В табл. 2.2 приведены статистические характеристики, использованные для оценки погрешности измерений плотности.

Статистические характеристики для оценки погрешности определения плотности, приведенные для силумина АК12 ($t_p = 3,18$ при $\alpha = 0,05$)

X_i	\bar{X}	$ \bar{X} - X_i $	S	ΔX	Относительная ошибка, %	V, %	$\Delta \bar{y}$
2,672	2,674	0,002	0,006	0,012	0,0036	0, 22	$\pm 0,01$
2,669		0,005					
2,681		0,007					

Содержание в расплаве окисных плен определялось по технологической пробе Добаткина-Зиновьева, для чего в кокиль заливались цилиндрические образцы высотой 150 мм и диаметром 60 мм. После охлаждения и извлечения из формы образцы нагревались до 450 °С, выдерживались при этой температуре в течение 4-х часов и осаживались на гидравлическом прессе модели П6330Б производства ООО «Ремпрессмаш», со скоростью перемещения плунжера 75 мм/с до высоты 30 мм. Между образцом и бойками пресса во избежание интенсивной теплопередачи устанавливались асбестовые прокладки. Осаженные образцы разрезались по диаметру, после чего по торцевой части образца проводился надпил шириной реза 2-3 мм до толщины ненадрезанной части 15 мм. Излом образца по произведенному надпилу производился на гидравлическом прессе П6330Б производства ООО «Ремпрессмаш», при усилии 100 тс с помощью стального клина с углом заострения 45°. Площадь излома, занимаемая окисными пленами, оценивалась на металлографическом комплексе на базе микроскопа Axiovert 25 с программным обеспечением AxioVision фирмы «Carl Zeiss», Германия.

Для оценки механических свойств в кокиль отливались специальные образцы в соответствии с ГОСТ 2685-75. Диаметр рабочей части образцов составлял 12 мм, базовая длина 60 мм. Перед заливкой кокиль нагревался до температуры 250°С и окрашивался кокильной краской Cillolin 2812 производства фирмы «Schäfer», Германия. Для одного состава сплава отливалось 6 образцов. Предел прочности при растяжении и относительное удлинение определялись

на разрывной машине Р-10М-авто производства ООО «ЗИПО», Российская Федерация, на образцах в литом состоянии в соответствии с ГОСТ 1497-84

В табл. 2.3 и 2.4 приведены статистические характеристики, использованные для оценки погрешности измерений предела прочности при растяжении и относительного удлинения.

Таблица 2.3

Статистические характеристики для оценки погрешности измерений предела прочности при растяжении, приведенные для силумина АК12 ($t_p = 3,18$ при $\alpha = 0,05$)

X_i	\bar{X}	$ \bar{X} - X_i $	S	ΔX	Относительная ошибка, %	V, %	$\Delta \bar{y}$
159	157,33	1,67	1,53	3	0,88	0,97	$\pm 2,8$
156		1,33					
157		0,33					

Таблица 2.4

Статистические характеристики для оценки погрешности измерений предела прочности при растяжении, приведенные для силумина АК12 ($t_p = 3,18$ при $\alpha = 0,05$)

X_i	\bar{X}	$ \bar{X} - X_i $	S	ΔX	Относительная ошибка, %	V, %	$\Delta \bar{y}$
2,2	2,23	0,03	0,15	0,3	0,088	6,72	$\pm 0,28$
2,4		0,17					
2,1		0,13					

2.4. Методика определения содержания алюминия в шлаке

Определение содержания алюминия в шлаке осуществлялось путем переплава шлаковой фазы в расплавленной солевой композиции. Для этого методом квартования из скаченного после обработки расплава шлака отбирались навески массой 100 г. В графитошамотном тигле марки ТГ-10 производства

ООО «Луга-Абразив», Российская Федерация, в лабораторной силитовой печи расплавлялась и доводилась по температуре до 1073 К солевая смесь 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na₃AlF₆ в количестве 500 г. После достижения указанной температуры в тигель с солевым расплавом загружалась навеска шлака. Затем тигель с компонентами плавки выдерживался при 1073 К в течение 20 мин для расплавления и растворения шлаковой фазы в солевой композиции при постоянном перемешивании навески. По истечении времени выдержки содержимое тигля сливалось в специально подготовленную изложницу. После охлаждения навески до комнатной температуры ее помещали в металлическое сито с размером ячейки 1 мм × 1 мм и в течение 2-х часов проводили вымывание солевой смеси проточной водой с температурой 343 К. В результате на сите оставались корольки металла, которые взвешивались на весах модели WA33, производства фирмы «Техма-Robot», Польша.

Содержание алюминия в шлаке (А) определялось по формуле (2.2):

$$A=(M1/M2) \cdot 100, \% \quad (2.2),$$

где M1 - масса металла, оставшегося на сите после растворения навески, г; M2 - масса пробы шлака - в данном случае - 100 г.

Метод основан на расплавлении алюминия или силумина при одновременном растворении в жидкой криолитсодержащей солевой композиции оксида алюминия. Необходимо отметить, что солевая смесь указанного состава разрушает тугоплавкую пленку Al₂O₃ на поверхности корольков алюминия в шлаковой фазе, облегчая их коагуляцию.

Для определения содержания металла для каждого образца шлака проводилось по три плавки. Содержание алюминия в шлаке определялось как среднее арифметическое трех полученных значений.

Статистические характеристики для оценки погрешности определения содержания алюминия в шлаке ($t_p = 3.18$ при $\alpha = 0.05$)

X_i	\bar{X}	$ \bar{X} - X_i $	S	ΔX	Относительная ошибка, %	V, %	$\Delta \bar{y}$
7,2	7,03	0,17	0,2	0,4	0,12	2,84	$\pm 0,37$
6,8		0,23					
7,1		0,07					

2.5. Методика исследования характеристик дисперсности используемых порошков карбонатов

Для определения средних размеров частиц порошков была разработана специальная методика [155], основывающаяся на широко используемой в литейном производстве методике, регламентируемой ГОСТ 29234.3-91 и предусматривающая рассев частиц на стандартных ситах производства фирмы ООО «Литмашприбор», Российская Федерация. Число колебаний сит составляло 50 колебаний в секунду с амплитудой 0,1-1 мм. Рассев частиц проводился в течение 15 мин. При расसेве зерновой состав порошков не подчиняется нормальному закону распределения частиц. Профессор Васильев В.А. показал [156] что если к результатам отсева порошков с высокой дисперсностью применить правило академика Колмогорова, то можно определить среднее значение размеров частиц. Это правило гласит, что при механическом измельчении плотность распределения частиц $P(x)$ подчиняется нормально-логарифмическому закону. Доля гранул с размерами от 0 до r пропорциональна накопленной сумме, выраженной в процентах [156].

$$P(x) = \frac{1}{\beta \cdot \sqrt{2\pi}} \int_0^r \frac{1}{x} \cdot e^{-(\ln x - \mu)^2 / 2\beta^2} dx, \quad (2.3),$$

где $m = \ln(x_{0,5})$ - медиана; $\beta = 2/5 \ln(x)$ при $P(x)=0,9/x=0,1$.

Для удобства ведения расчетов, результаты отсева сводились в таблицу

2.6.

Данные для расчета гранулометрического состава

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	$\Sigma(x_0, x_1 \dots x_8) = 100\%$
0,4	-0,9	x_7	$\Sigma(x_0, x_1 \dots x_7)$
0,315	-1,15	x_6	$\Sigma(x_0, x_1 \dots x_6)$
0,2	-1,6	x_5	$\Sigma(x_0, x_1 \dots x_5)$
0,16	-1,8	x_4	$\Sigma(x_0, x_1 \dots x_4)$
0,1	-2,3	x_3	$\Sigma(x_0, x_1 \dots x_3)$
0,063	-2,76	x_2	$\Sigma(x_0, x_1, x_2)$
0,05	-2,9	x_1	$\Sigma(x_0, x_1)$
Поддон	-	x_0	-

В первой графе таблицы представлены размеры ячеек одиннадцати сит, мм. Двенадцатая строка предназначена для поддона. Во вторую графу вносились вычисленные значения натуральных логарифмов, соответствующие каждому размеру ячеек сит. Третья графа содержит результаты ситового анализа порошка (x), %. Количество порошка на поддоне принималось за нулевую отметку (x_0). К ней последовательно прибавлялись результаты отсева на следующих после поддона ситах, %. Накопленная сумма процентов фиксировалась в четвертой графе. Накопленная сумма, равная 50%, соответствует среднему размеру частиц. Вычисление среднего значения размера гранул можно вести двумя способами: аналитическим и графическим. Аналитический метод является более точным и менее трудоемким. Согласно ему, для расчета средних размеров порошков с помощью компьютерной программы STATISTICS&ANALISIS разработки фирмы StatSoft, Inc (США), составляется

уравнение регрессии зависимости накопленной суммы (%) от логарифма размера.

$$\ln r = a + v P, \quad (2.4)$$

где r – размер частиц, мм; a – свободный член регрессии;

v – коэффициент регрессии; P – накопленная сумма, %.

Для определения среднего значения размеров частиц вместо P в уравнение (2.4) подставлялась цифра 50 и вычислялся r_{cp} .

Для проверки точности разработанной методики определения гранулометрического состава использовался лазерный дифракционный микроанализатор Analysette 22 COMFORT производства фирмы «FRITSCH», Германия, работающий на основе дифракции сходящегося лазерного луча и являющийся одним из наиболее точных на сегодняшний день приборов. Диапазон измеряемых размеров частиц 0,1-1250 мкм.

2.6. Методика определения выделяющихся в процессе обработки расплава в печную атмосферу веществ

В ходе исследований для отбора проб и проведения замеров выбирали ровный участок вентиляционной трубы постоянного сечения, который по длине превышал четыре ее диаметра.

Содержание оксидов углерода, оксидов азота и сернистого ангидрида определялись по методике МВИ.МН 1003-2007. Концентрации оксидов углерода, оксидов азота и сернистого ангидрида определялись с помощью газоанализатора Testo 350XL производства фирмы «Testo», Германия (полностью русифицированный интерфейс) в мг/м³.

Параметры газовоздушного потока в газоходу определялись:

1. Давление и скорость при помощи дифференциального манометра Testo 512 производства фирмы «Testo», Германия с трубкой НИОГАЗ с учетом требований ГОСТ 17.2.4.06-90 и ГОСТ 17.2.4.07-90;

2. Температура и влажность при помощи термопсихрометра Testo 625 производства фирмы «Testo», Германия с учетом требований ГОСТ 17.2.4.07-90. и ГОСТ 17.2.4.08-90

Для приведения объема V отходящих газов к нормальным условиям использовали следующую формулу:

$$V = \frac{V_1 \cdot 1,4 \cdot k \cdot 273 \cdot (P_h \pm \Delta P_i)}{\alpha \cdot (273 + t_g) \cdot 101,3}, \quad (2.5)$$

где V_1 – объем уходящих дымовых газов, рассчитанный в соответствии с ГОСТ 17.2.4.06, м³/с; k – отношение объема сухих и влажных продуктов сгорания; P – барометрическое давление воздуха в момент проведения измерений, кПа; ΔP_i – избыточное давление (разрежение) газов в месте отбора пробы, кПа; t_g – температура уходящих дымовых газов в момент проведения измерений, °С; α – коэффициент избытка воздуха в месте отбора пробы, определяемый по формуле:

$$\alpha = \frac{21}{21 - O_2}, \quad (2.6)$$

где O_2 – измеренная концентрация кислорода в месте отбора пробы дымовых газов, %.

Содержание хлоридов и фторидов определяли по методике МВИ 147-91.

Принцип ионной хроматографии основан на количественном определении неорганический ионогенных компонентов. Количественное содержание каждого компонента анализируемой смеси определяли путем сравнения площадей пиков для соответствующих ионов, содержащихся в градуировочных растворах с площадями пиков соответствующих ионов в анализируемой пробе, а качественную идентификацию осуществляли по времени удерживания каждого иона.

Концентрации хлора и фтора определяли на хроматографе «ХРОМАС ЖХ-301» (в конфигурации ионного хроматографа), с кондуктометрическим детектором КД-1.

Отбор проб для определения доли хлоридов и фторидов в составе взвешенных частиц, находящихся в отходящих газах проводился при помощи электроасpirатора модели ОП-221-ТЦ производства фирмы ЗАО «ОПТЭК» РФ, с заданной скоростью на фильтры АФА-20.

Подготовка проб для определения содержания хлоридов и фторидов проводилась следующим образом анализируемый воздух аспирировали со скоростью 3 л/мин через фильтр, после определения привеса, его помещали в стеклянную емкость, смачивали этиловым спиртом, заливали раствором 0,1 н раствором NaOH, кипятили 30 мин. на водяной бане, затем охлаждали до 20 °С. Полученный концентрат, количественно переносили в мерную колбу объемом 100 мл, который доводили дистиллированной водой до метки. Из полученных водных растворов, пробы определенного объема вводились непосредственно в хроматограф.

Глава 3. Теоретическое обоснование рафинирования и модифицирования расплавов на основе алюминия карбонатами кальция и стронция

3.1. Термодинамическое моделирование реакции рафинирования расплава алюминия карбонатом кальция

Для определения возможности проведения рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия карбонатом кальция было проведено термодинамическое моделирование вероятных химических и фазовых превращений в системе $\text{CaCO}_3\text{-Al}$ при различных температурах и давлениях [157]. С этой целью использовался программный комплекс HSC CHEMISTRY. Исследуемые, температурный диапазон и область давлений выбирались исходя из реальных производственных условий. Так, температура рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия, как правило, находится в пределах 943-1173 К, причем нижняя граница лимитирована началом образования твердой фазы и снижением скорости протекания конвекционных и диффузионных процессов в расплаве, а верхняя - увеличением энергоемкости плавки, повышением газонасыщения и окисления расплава при перегреве. Область исследуемого диапазона давлений находится в пределах 101,33-124,64 кПа. Нижнее значение соответствует давлению на зеркале расплава, а верхнее регламентируется глубиной погружения колокольчика с рафинирующим реагентом в расплав которая, как правило, не превышает 1,0 м, и рассчитано для нижней границы температурного интервала (943 К), которой соответствует наиболее высокое значение плотности расплава алюминия (2379 кг/м^3) в исследуемом диапазоне температур.

Результирующей реакцией взаимодействия карбоната кальция с расплавом алюминия в указанных условиях является реакция $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$, полный термодинамический анализ которой проведен при помощи программного комплекса HSC CHEMISTRY. Изобарно-изотермический потенциал ΔG для изучаемой реакции, при заданных различных значениях

температуры и давления, определялся по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln P_{CO} = \\ &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 + \Delta C_p^0 \Delta T - T\Delta C_p^0 \ln\left(\frac{T}{298}\right) + RT \ln P, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где: ΔH^0 , ΔS^0 и ΔC_p^0 – изменение энтальпии, энтропии и теплоёмкости системы соответственно; P_{CO} – парциальное давление CO в системе; T – температура расплава; P – давление в расплаве на заданной глубине погружения карбоната; R – универсальная газовая постоянная.

Полный термодинамический анализ в исследованном диапазоне температур и давлений подтвердил возможность протекания результирующей реакции $3CaCO_3 + 2Al \rightarrow 3CaO + Al_2O_3 + 3CO$ в сторону образования окиси углерода - рафинирующей газовой фазы, причем с повышением температуры и снижением давления изучаемая реакция становится более термодинамически выгодной, так как сопровождается уменьшением ΔG (рис.3.1).

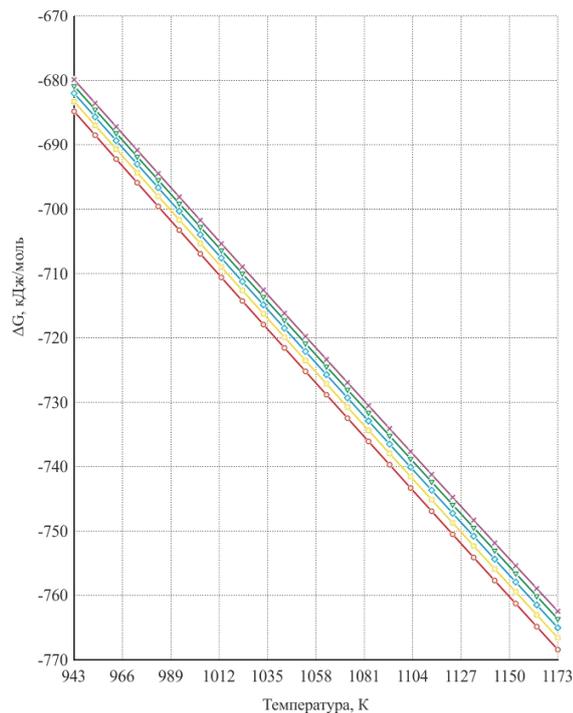


Рис. 3.1. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции $3CaCO_3 + 2Al \rightarrow 3CaO + Al_2O_3 + 3CO$ от температуры при различной глубине погружения навески карбоната кальция в расплав алюминия:

—○— 0 м; —□— 0,25 м; —◇— 0,5 м; —▽— 0,75 м; —×— 1 м.

Как видно, при температуре 943 К для давлений 101,33 кПа (на поверхности расплава) и 124,64 кПа (глубина погружения колокольчика 1,0 м), изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции взаимодействия карбоната кальция с алюминием составит соответственно -684,82 кДж/моль и -679,90 кДж/моль, а для температуры 1173 К соответствующие показатели будут -768,42 кДж/моль и -762,45 кДж/моль.

Необходимо заметить, что с фиксированным повышением давления абсолютное значение разности изменений изобарно-изотермического потенциала при каждой конкретной температуре снижается, причем указанное явление больше проявляется при повышенных температурах (рис. 3.2).

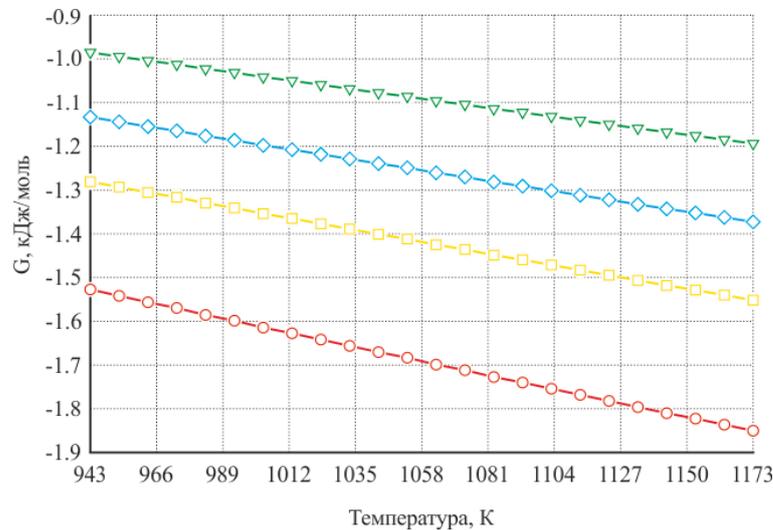


Рис. 3.2. Зависимость разности изменений изобарно-изотермического потенциала реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ от температуры при фиксированном увеличении глубины погружения навески CaCO_3 в расплав алюминия при изменении глубины погружения:

—○— с зеркала расплава до 0,25 м; —□— с 0,25 м до 0,5 м; —◇— с 0,5 м до 0,75 м; —▽— с 0,75 м до 1 м.

В это же время, аналогичный показатель разности изменений энергии Гиббса для фиксированного повышения температуры при каждом конкретном давлении распределен с тенденцией снижения абсолютных значений разности значений изменений изобарно-изотермического потенциала при увеличении температуры, причем указанное явление при повышении давления в системе

проявляется в меньшей степени (рис. 3.3). Так, для температуры 943 К абсолютное значение разности изменений энергии Гиббса при повышении давления в рассматриваемой системе с 101,33 кПа до 107,15 кПа (погружение карбоната кальция с поверхности расплава алюминия на глубину 0,25 м) составит 1,53 кДж/моль, а при повышении давления с 118,81 кПа до 124,64 кПа (погружение карбоната кальция с глубины 0,75 м до 1,0 м) - соответственно 0,99 кДж/моль. Для температуры 1173 К абсолютное значение разности изменений изобарно-изотермического потенциала при повышении давления в рассматриваемой системе с 101,33 кПа до 107,00 кПа (погружение карбоната кальция с поверхности расплава алюминия на глубину 0,25 м) составит 1,85 кДж/моль, а при повышении давления с 118,35 кПа до 124,02 кПа (погружение карбоната кальция с глубины 0,75 м до 1,0 м) - соответственно 1,19 кДж/моль. Разность изменений изобарно-изотермического потенциала системы при погружении карбоната кальция с поверхности расплава алюминия на глубину 1,0 м для 943 К и 1173 К по абсолютному значению составит соответственно 4,93 кДж/моль и 5,97 кДж/моль. Аналогично, для давления 101,33 кПа (на зеркале расплава) абсолютное значение разности между изменениями энергии Гиббса при увеличении температуры рассматриваемой системы с 943 К до 993 К составит 18,44 кДж/моль, а при увеличении температуры с 1123 К до 1173 К - соответственно 17,91 кДж/моль. Для глубины погружения 1,0 м разница между изменениями изобарно-изотермического потенциала при увеличении температуры рассматриваемой системы с 943 К до 993 К по модулю составит 18,21 кДж/моль, а при увеличении температуры с 1123 К до 1173 К соответственно 17,69 кДж/моль. Общая разность изменений изобарно-изотермического потенциала системы при увеличении температуры с 943 К до 1173 К на зеркале расплава и на глубине 1,0 м составит по абсолютному значению соответственно 83,60 кДж/моль и 82,56 кДж/моль. Изменение изобарно-изотермического потенциала показывает принципиальную возможность протекания изучаемой реакции в сторону образования окиси углерода - рафинирующей газовой фазы [163].

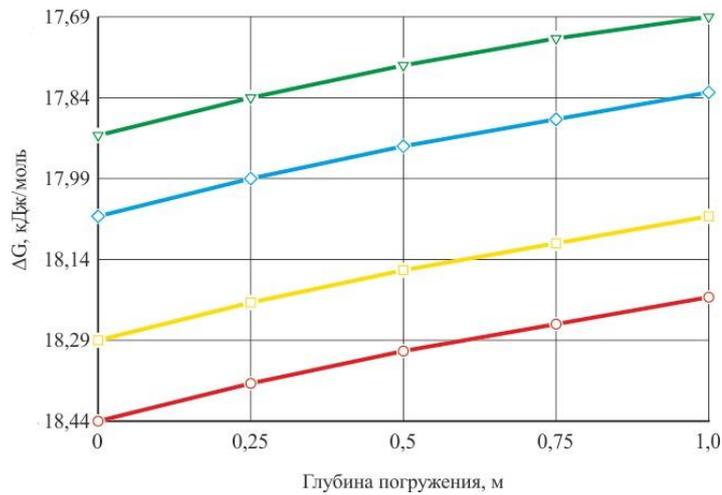


Рис. 3.3. Зависимость разности изменений изобарно-изотермического потенциала реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ от глубины погружения навески CaCO_3 в расплав алюминия при увеличении температуры:

—○— с 943 К до 993 К; —□— с 993 К до 1043 К; —◇— с 1073 К до 1123 К;
—▽— с 1123 К до 1073 К.

Из сказанного выше следует, что нет термодинамических препятствий для протекания реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону образования рафинирующей газовой фазы CO .

3.2. Термодинамическое моделирование реакций модифицирования силумина карбонатом стронция

Термодинамическое моделирование вероятных химических и фазовых превращений в системе $\text{SrCO}_3\text{-Al-Si}$ осуществлялось с использованием программного комплекса HSC CHEMISTRY.

Исследуемый температурный диапазон и область давлений, как и при рассмотрении поведения карбоната кальция в расплаве алюминия (см.3.1), выбирались исходя из реальных производственных условий. Температура модифицирующей обработки расплавов на основе алюминия находилась в пределах 943-1173 К, область исследуемого диапазона давлений - в пределах 101,33-125,45 кПа.

В процессе полного термодинамического моделирования рассматривались следующие результирующие реакции перехода стронция из его карбоната в расплав силумина [158, 164]:



Расчет энергии Гиббса ΔG для данных реакций проводился по формулам 3.2 и 3.3 соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln(a_{\text{Sr}} P_{\text{CO}}) = \\ &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 + \Delta C_p^0 \Delta T - T\Delta C_p^0 \ln\left(\frac{T}{298}\right) + RT \ln(N_{\text{Sr}} P), \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{a_{\text{Sr}}}{a_{\text{Si}}} P_{\text{CO}}\right) = \\ &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 + \Delta C_p^0 \Delta T - T\Delta C_p^0 \ln\left(\frac{T}{298}\right) + RT \ln\left(\frac{N_{\text{Sr}}}{N_{\text{Si}}} P\right), \end{aligned} \quad (3.3)$$

где: ΔH^0 , ΔS^0 и ΔC_p^0 – изменение энтальпии, энтропии и теплоёмкости системы соответственно; a_{Sr} , a_{Si} – активность стронция и кремния соответственно; P_{CO} – парциальное давление CO в системе; T – температура расплава; P – давление в расплаве на заданной глубине погружения карбоната; N_{Sr} , N_{Si} – количество стронция и кремния в расплаве соответственно; R – универсальная газовая постоянная.

Проведенный полный термодинамический анализ в исследованном диапазоне температур и давлений однозначно свидетельствует о протекании реакции $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону восстановления стронция (рис. 3.4), причем с повышением температуры и снижением давления изучаемая реакция становится термодинамически более выгодной, так как сопровождается уменьшением ΔG .

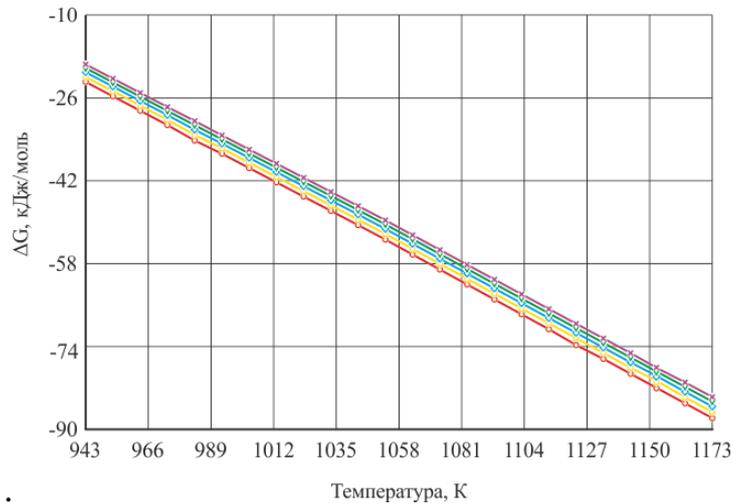


Рис. 3.4. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ от температуры при различной глубине погружения навески карбоната стронция в расплав алюминия:

—○— 0 м; —□— 0,25 м; —◇— 0,5 м; —▽— 0,75 м; —×— 1 м.

Так, при температуре 943 К для давлений 103,33 кПа (на поверхности расплава) и 125,45 кПа (глубина погружения колокольчика в расплав АК12- 1,0 м), изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции взаимодействия карбоната стронция с алюминием составит соответственно -22,91 кДж/моль и -19,52 кДж/моль, для температуры 1173 К соответствующие показатели будут -87,83 кДж/моль и -83,75 кДж/моль.

Необходимо заметить, что с фиксированным повышением давления абсолютное значение разности изменений изобарно-изотермического потенциала при каждой конкретной температуре снижается, причем указанное явление больше проявляется при повышенных температурах (рис.3.5), в то время, как аналогичный показатель разности изменений энергии Гиббса по абсолютному значению для фиксированного повышения температуры при каждом конкретном давлении распределен с тенденцией снижения модуля разности изменений изобарно-изотермического потенциала при повышении давления в системе (рис.3.6).

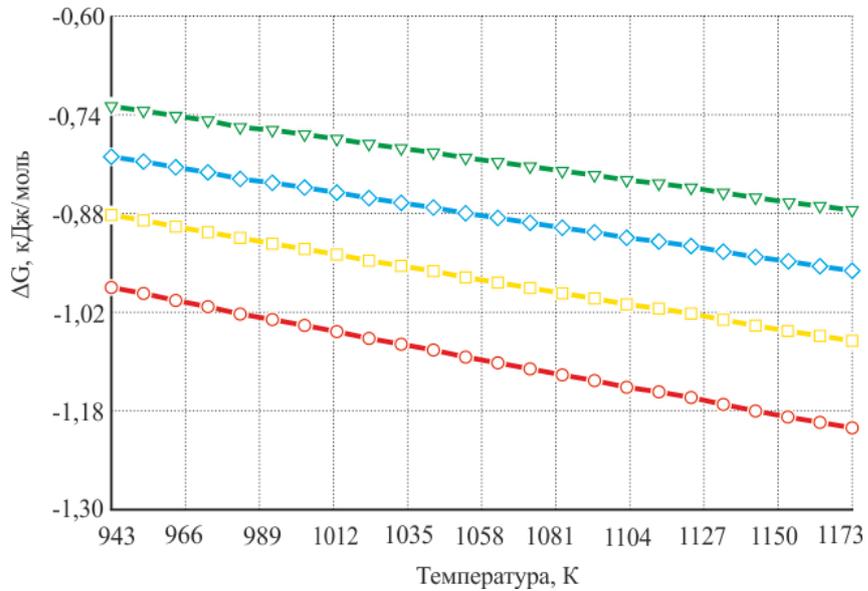


Рис. 3.5. Зависимость разности изменений изобарно-изотермического потенциала реакции $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ от температуры при фиксированном увеличении глубины погружения навески карбоната стронция в расплав алюминия:

—○— с зеркала металла до 0,25 м; —□— с 0,25 до 0,5 м; —◇— с 0,5 м до 0,75 м;
—▽— с 0,75 до 1 м.

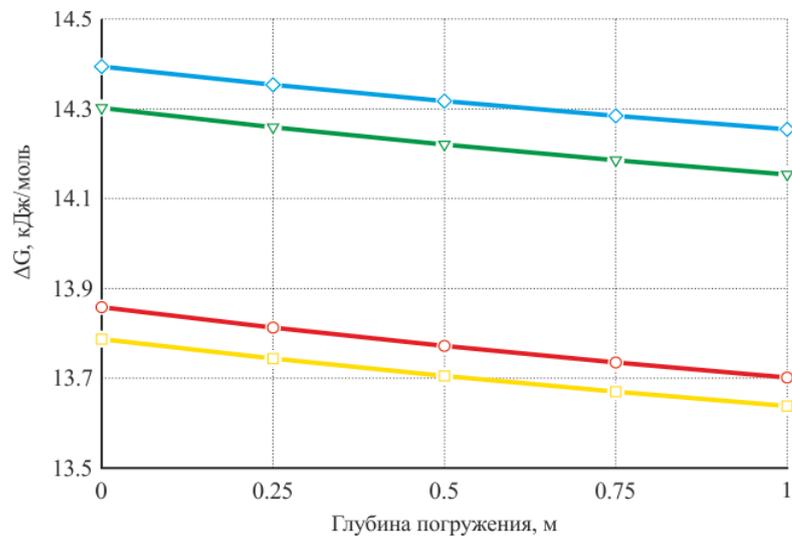


Рис. 3.6. Зависимость разности изменений изобарно-изотермического потенциала реакции $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ от глубины погружения навески SrCO_3 в расплав алюминия при увеличении температуры:

—○— с 943 К до 993 К; —□— с 993 К до 1043 К; —◇— с 1073 К до 1123 К; —▽— с 1123 К до 1173 К.

Таким образом, для температуры 943 К модуль разность между изменениями энергии Гиббса при повышении давления в рассматриваемой системе с 101,33 кПа до 107,36 кПа (погружение карбоната стронция с поверхности расплава алюминия на глубину 0,25 м) составит 0,98 кДж/моль, а при повышении давления с 119,42 кПа до 125,45 кПа (погружение карбоната стронция с глубины 0,75 м до 1,0 м) - соответственно 0,73 кДж/моль. Для температуры 1173 К абсолютное значение разности изменений изобарно-изотермического потенциала при повышении давления в рассматриваемой системе с 101,33 кПа до 107,15 кПа (погружение карбоната стронция с поверхности расплава алюминия на глубину 0,25 м) составит 1,20 кДж/моль, а при повышении давления с 118,80 кПа до 124,62 кПа (погружение карбоната стронция с глубины 0,75 м до 1,0 м) - соответственно 0,88 кДж/моль. Модуль разности изменений изобарно-изотермического потенциала системы при погружении карбоната стронция с поверхности расплава алюминия на глубину 1,0 м для 943 К и 1173 К составит соответственно 3,39 кДж/моль и 4,08 кДж/моль. Аналогично, для давления 101,33 кПа (на зеркале расплава) разность между изменениями энергии Гиббса по абсолютному значению при увеличении температуры рассматриваемой системы с 943 К до 993 К составит 13,85 кДж/моль, а при увеличении температуры с 1123 К до 1173 К – соответственно 14,30 кДж/моль. Для глубины погружения 1,0 м абсолютное значение разности изменений изобарно-изотермического потенциала при увеличении температуры рассматриваемой системы с 943 К до 993 К составит 13,70 кДж/моль, а при увеличении температуры с 1123 К до 1173 К соответственно 14,15 кДж/моль. Общая разность изменений изобарно-изотермического потенциала системы по модулю при увеличении температуры с 943 К до 1173 К на зеркале расплава и на глубине 1,0 м составит соответственно 64,92 кДж/моль и 64,23 кДж/моль.

Необходимо отметить, что реакция взаимодействия карбоната стронция с кремнием в жидком силумине $\text{SrCO}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{Sr} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$ в диапазоне температур 943-1163 К при давлениях, соответствующих глубине погружения SrCO_3

в расплавах от 0 м до 1,0 м сопровождается увеличением изменения энергии Гиббса (рис. 3.7), что говорит о нецелесообразности рассматривания Si в качестве восстановителя стронция из его карбоната для модифицирования в производственных условиях эвтектического кремния.

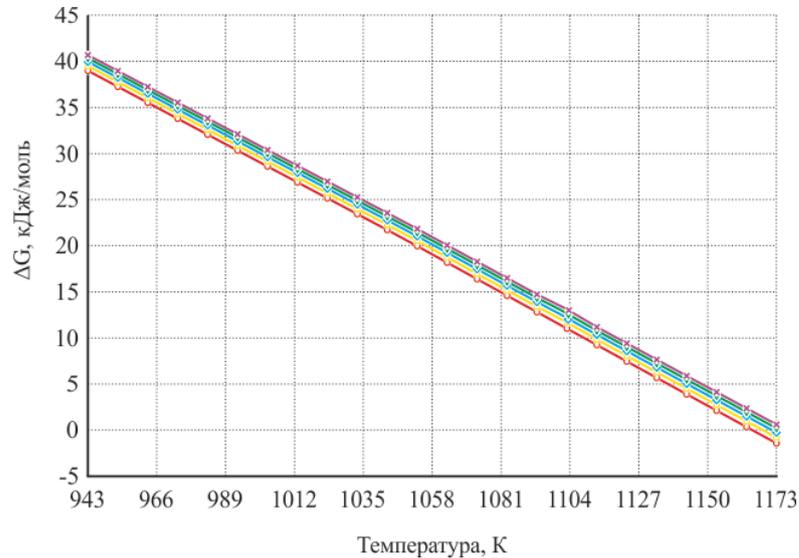


Рис. 3.7. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции $\text{SrCO}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{Sr} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$ от температуры при различной глубине погружения навески карбоната стронция в расплав алюминия:

—○— 0 м; —□— 0,25 м; —◇— 0,5 м; —▽— 0,75 м; —×— 1 м.

Полученные данные подтверждают предположение о возможности проведения в производственных условиях модифицирующей обработки силуминов карбонатом стронция. Однако, как и при рассмотрении поведения карбоната кальция в расплаве алюминия, приведенные результаты получены без учета степени дисперсности реагирующих веществ, в значительной степени определяющей кинетику изучаемых процессов. Поэтому ниже рассмотрено влияние диспергирования карбонатной составляющей систем на интенсивность протекания исследуемых реакций.

3.3. Обоснование эффективности диспергирования карбонатов

Взаимодействие карбоната кальция с расплавом алюминия протекает на поверхности раздела фаз. Известно, что при измельчении твердого тела увеличивается его общая поверхность при неизменном суммарном объеме и массе.

Большая поверхность раздела создает избыточный запас свободной энергии Гиббса. В таких системах легче протекают процессы, приводящие к ее снижению. С физико-химической точки зрения важнейшим следствием увеличения дисперсности является возрастание удельной реакционной способности твердых тел, называемой также активностью, что связано с увеличением доли молекул или атомов вещества, находящихся на поверхности раздела фаз и имеющих избыточную свободную энергию из-за некомпенсированных связей при стремлении любой системы к минимизации общей энергии. Для подтверждения вышесказанного была проведена оценка реакционной способности систем с различной дисперсностью [159].

Рассмотрены два монодисперсных порошка карбоната кальция, состоящих из сферических частиц с размерами r_1 и r_2 .

Мольный объем порошков составил:

$$V = M/d, \quad (3.4)$$

где M – молекулярная масса порошкообразного вещества;

d – его плотность.

Тогда количество частиц, содержащихся в одном моле рассматриваемых порошков при условии, что все частицы представляют собой сферы одинакового радиуса:

$$n_1 = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi r_1^3} = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi d r_1^3}; \quad (3.5a)$$

$$n_2 = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi d r_2^3}, \quad (3.5b)$$

Суммарная площадь поверхности частиц с радиусом r_1 и r_2 , а также соответствующие поверхностные энергии, G^S составят:

$$S_1 = n_1 4\pi r_1^2 = \frac{4\pi r_1^2 V}{\frac{4}{3}\pi r_1^3} = 3 \frac{V}{r_1}; \quad G_1^S = \sigma S_1 = \frac{3\sigma V}{r_1}, \quad (3.6a)$$

$$S_2 = n_2 4\pi r_2^2 = \frac{4\pi r_2^2 V}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = 3 \frac{V}{r_2}; \quad G_2^S = \sigma S_2 = \frac{3\sigma V}{r_2}, \quad (3.6b)$$

где S_1 – площадь поверхности частиц радиусом r_1 в объеме V ; S_2 – площадь поверхности частиц радиусом r_2 в объеме V ; σ – удельная поверхностная энергия.

При взаимодействии порошкообразных карбонатов с компонентами расплава силумина до достижения равновесия затрачивается определенная полезная работа. Разность величин свободной поверхностной энергии порошков реализуется в виде работы взаимодействия, дополнительно затрачиваемой на реакцию. Таким образом:

$$G_1^s - G_2^s = \Delta G = \sigma(s_1 - s_2) = \sigma \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right). \quad (3.7)$$

Для реакции взаимодействия карбоната кальция с алюминием

$3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} = 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в состоянии равновесия:

$$\Delta G = -RT \ln K_p, \quad (3.8)$$

где K_p – константа равновесия реакции взаимодействия.

Для реальных условий протекания реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} = 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln P_{CO} \quad (3.9)$$

$$\text{Или } \Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln P_{CO} \quad (3.10)$$

где P_{CO} – давление CO в системе.

Для карбоната с радиусом частиц r_1 приближенно можно записать:

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_{p1} + RT \ln P_{CO}, \quad (3.11a)$$

Аналогично для карбоната с размером частиц r_2 :

$$\Delta G_2 = -RT \ln K_{p2} + RT \ln P_{CO}, \quad (3.11b)$$

где K_{p1} и K_{p2} – константы равновесия диссоциации для порошков с радиусом частиц r_1 и r_2 .

$$\text{Тогда: } \Delta G_1 - \Delta G_2 = \Delta G^P = -RT \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}}, \quad (3.12)$$

где ΔG^p – разница в изменении энергии Гиббса для реакции взаимодействия.

Поскольку ΔG^S равно по величине, но обратно по знаку произведенной работе, вклад ΔG^S необходимо учитывать с обратным знаком, то есть

$$\Delta G^p = -\Delta G^S.$$

Приравняв с учетом этого правые части выражений (3.7) и (3.12), получаем:

$$RT \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \sigma \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right);$$

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{3V\sigma}{RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \text{ или}$$

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{3M\sigma}{RTd} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.13)$$

Тогда:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = -RT \frac{3M\sigma}{RTd} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = -\frac{3M\sigma}{d} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.14)$$

Уравнение (3.14) подтверждает, что при уменьшении размеров частиц возрастает реакционная способность, или физико-химическая активность [160].

Таким образом, диспергирование карбонатной составляющей системы $3\text{CaCO}_3\text{-Al-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}$ влечет за собой увеличение реакционной способности или физико-химической активности карбоната кальция, что позволяет управлять кинетическими характеристиками реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ путем изменения фракционного состава порошка CaCO_3 .

Путем аналогичных расчетов можно сделать вывод о возможности влияния диспергирования карбонатной составляющей системы $\text{SrCO}_3\text{-Al-Sr-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}$ на реакционную способность или физико-химическую активность карбоната стронция, а, соответственно, и на кинетические характеристики реакции $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$.

3.4. Выводы по 3 главе

1. Установлена термодинамическая возможность проведения рафинирующей обработки сплавов на основе алюминия карбонатом кальция. Результаты термодинамического моделирования свидетельствуют о возможности протекания результирующей реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону образования окиси углерода- рафинирующей газовой фазы- в температурном диапазоне 943-1173 К при давлениях 101,33 - 124,64 кПа, что охватывает область температур и давлений проведения рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия в реальных производственных условиях при введении реагентов с помощью погружного колокольчика.

2. Установлена термодинамическая возможность проведения модифицирующей обработки силуминов карбонатом стронция. Результаты термодинамического моделирования свидетельствуют о возможности протекания результирующей реакции $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону восстановления стронция- модификатора эвтектического кремния- в температурном диапазоне 943-1173 К при давлениях 101,33-124,64 кПа, что охватывает область температур и давлений проведения модифицирующей обработки силуминов в реальных производственных условиях при введении реагентов с помощью погружного колокольчика.

3. Показано, что диспергирование карбонатной составляющей систем $\text{CaCO}_3\text{-Al-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}$ и $\text{SrCO}_3\text{-Al-Sr-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}$ влечет за собой увеличение реакционной способности или физико-химической активности карбонатов, что позволят сделать предположение о возможности управления кинетическими характеристиками реакций $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ и $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ путем изменения фракционного состава карбонатных порошков.

Глава 4. Исследование влияния карбонатных композиций на алюминиевые сплавы

4.1. Получение порошкообразных карбонатов кальция и стронция требуемой степени дисперсности

Установлено, что диспергирование частиц карбонатов позволяет управлять скоростью процессов рафинирования расплава на основе алюминия и модифицирования силумина [165]. Для экспериментального подтверждения данных выводов и определения рациональных размеров частиц порошков CaCO_3 и SrCO_3 были проведены серии экспериментов с карбонатами кальция и стронция различной степени дисперсности.

Для получения порошкообразного карбоната кальция с заданным размером частиц, в качестве исходного материала использовался природный карбонат, мел марки МД-1, представляющий собой продукт со специальным гранулометрическим составом, ТУ 5743-030-05120542-2009. Физико-химические показатели материала приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Физико-химические показатели качества

№ пп	Показатели	По ТУ 5743-030-05120542	
		Норма	Фактически
1	2	3	4
1	Массовая доля углекислого кальция и углекислого магния в пересчете на углекислый кальций, не менее, %	97	97,5%
1.1	В том числе массовая доля углекислого магния, не более, %	1,5	1,5

Продолжение таблицы 4.1.

1	2	3	4
2	Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, не более, %	1,7	1,5
3	Массовая доля окиси железа, не более, %	0,1	0,05
4	Массовая доля СаО, не менее	50	50
5	Массовая доля водорастворимых веществ, не более	0,1	0,03
6	Массовая доля влаги, не более	1	0,5
7	Остаток на сите с сеткой, не более, %		
7.1	№ 2 / №1,	22/20,5	11/10,2
7.2	№ 07 / № 05	3/1,1	5/2,53
7.3	№ 315 / менее № 014 (140 мкм)	6/5,21	70/75

Как видно из данных табл. 4.1, выбранный материал отличается чистотой по содержанию примесей и приемлемым для дальнейших исследований гранулометрическим составом.

Исследовались просеянные карбонаты фракцией 0-1 мм, а также СаСО₃, подвергнутый более тонкому помолу в нестандартной мельнице, предназначенной для диспергирования материалов твердостью от 1 до 3 баллов по шкале Мооса. Измельчение происходит за счет множественного соударения частиц материала друг о друга, а также о сормайтовые наплавки на корпусе и днище мельницы в сверхскоростном вихревом потоке материала, организованном подвижными ножами. Необходимая тонина помола обеспечивается временем удержания материала в помольной камере. Производительность мельницы в зависимости от тонины помола составляет от 30 до 50 кг/ч.

В процессе выполнения работы было определено влияние времени

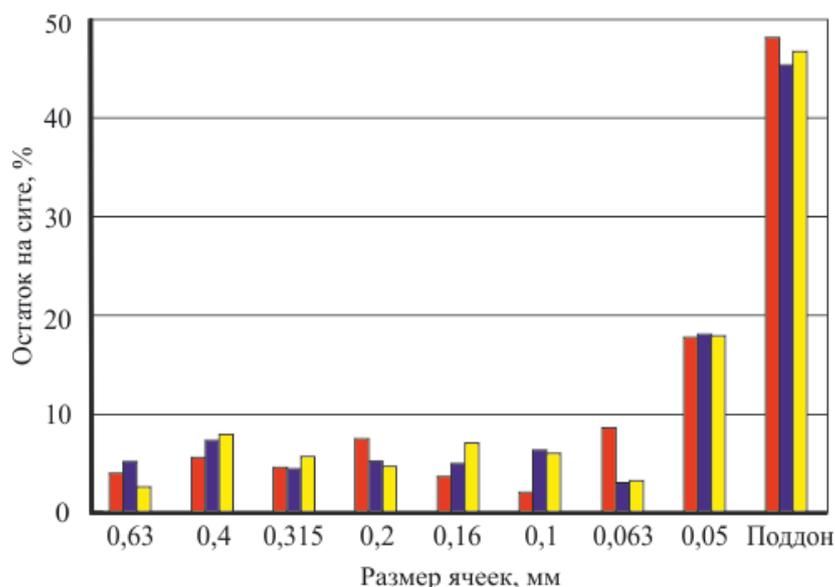
нахождения карбоната в помольной камере на его гранулометрический состав. Помолу подвергался материал, просеянный через сито с ячейками равными 1мм. Изменение размеров порошка в процессе помола фиксировалось через каждые пять минут. Общее время помола составило 30 минут.

Для определения средних размеров гранул использовалась разработанная методика, подробно изложенная в гл. 2. Сначала определялся средний размер зерен порошка после тонкого помола на мельнице в течение 30 минут. Результаты отсева CaCO_3 из трех молотых по 30 минут партий приведены в табл. 4.2 и наглядно представлены на рис. 4.1.

Таблица 4.2

Результаты отсева CaCO_3 на ситах

Размер ячеек	Остаток на сите		
	Партия № 1	Партия № 2	Партия № 3
2,5	-	-	-
1,6	-	-	-
1	-	2,52	-
0,63	3,78	4,96	2,45
0,4	5,28	7,13	7,68
0,315	4,35	4,08	5,34
0,2	7,17	5,08	4,47
0,16	3,45	4,86	6,82
0,1	1,89	6,03	5,75
0,063	8,31	2,78	2,98
0,05	17,46	17,91	17,68
Поддон	48,3	45,37	46,83

Рис. 4.1. Результаты отсева CaCO₃ на ситах

■ - Партия №1, ■ - Партия №2, ■ - Партия №3

Как видно из данных табл. 4.2 и рис. 4.1, зерновой состав порошков не подчиняется нормальному закону распределения частиц. Согласно разработанной методике, результаты отсева порошков трех партий в удобной для расчета форме представлены в табл. 4.3 и наглядно показаны на рис. 4.2.

Таблица 4.3

Результаты отсева CaCO₃ на ситах

Размер ячеек, г мм	L _{пг}	Партия 1		Партия 2		Партия 3		Среднее значение	
		Остаток на сите, %	Накопленная сумма, %	Остаток на сите, %	Накопленная сумма, %	Остаток на сите, %	Накопленная сумма, %	Остаток на сите, %	Накопленная сумма, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,5	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
1,6	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0	-	-	2,52	100	-	-	0,84	100
0,63	-0,46	3,78	100	4,96	97,48	2,45	100	3,74	99,16
0,4	-0,9	5,28	96,21	7,13	92,52	7,68	97,55	6,69	95,42
0,315	-1,15	4,35	90,93	4,08	85,39	5,34	89,87	4,59	88,73
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,2	-1,6	7,17	86,58	5,08	81,31	4,47	84,53	5,58	84,14
0,16	-1,8	3,45	79,41	4,86	76,23	6,82	80,06	5,04	78,56
0,1	-2,3	1,89	75,96	6,03	71,37	5,75	73,24	4,56	73,52

Продолжение таблицы 4.3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,063	-2,76	8,31	74,07	2,78	65,34	2,98	67,49	4,69	68,96
0,05	-2,9	17,46	65,76	17,91	62,56	17,68	64,51	17,68	64,27
Под-дон	-	48,3	-	45,37	-	46,83	-	46,59	-

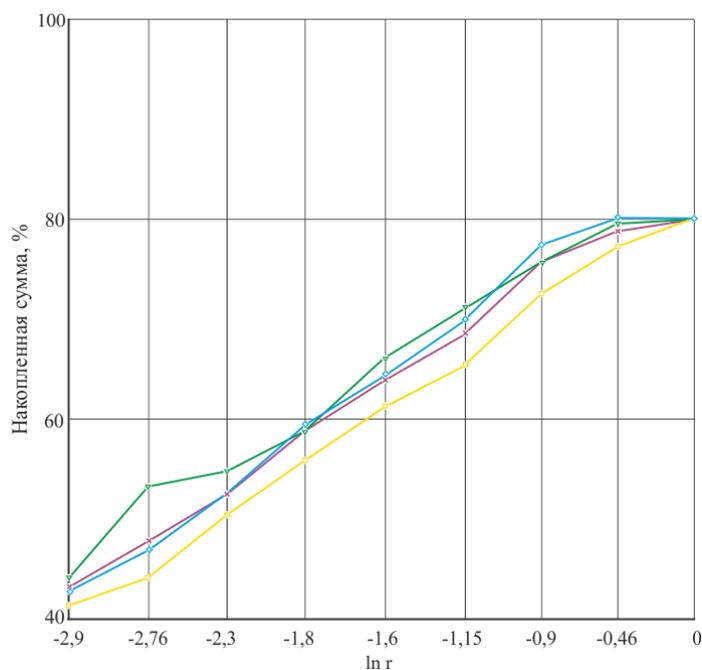


Рис. 4.2. Распределение накопленной суммы, %:

—○— парти 1; —□— парти 2; —■— парти 3; —×— среднее значение.

Как видно из данных таблицы 4.3 и рис. 4.2, правило академика Колмогорова обеспечивает высокую степень аппроксимации распределения. Адекватное уравнение регрессии зависимости накопленной суммы (P) от логарифма усредненных размеров (r) имеет вид:

$$\text{Ln}r = -7,831 + 0,078 P. \quad (4.1)$$

Адекватность уравнения подтверждают тесная связь между признаками: коэффициент корреляции R равен 0,98, коэффициент детерминации $R^2 = 0,97$. В уравнении присутствует высокая значимость коэффициентов регрессии. Полученные значения p -уровней отклонения гипотез о значимости частных коэффициентов корреляции равны 10^{-6} , что значительно меньше принятого уровня значимости 0,05. Адекватность уравнения подтверждает и анализ остатков, который показал, что последовательные остатки имеют нормальный

закон распределения, что наглядно представлено на рис. 4.3 и, следовательно, независимы между собой, с нулевым математическим ожиданием и постоянной дисперсией.

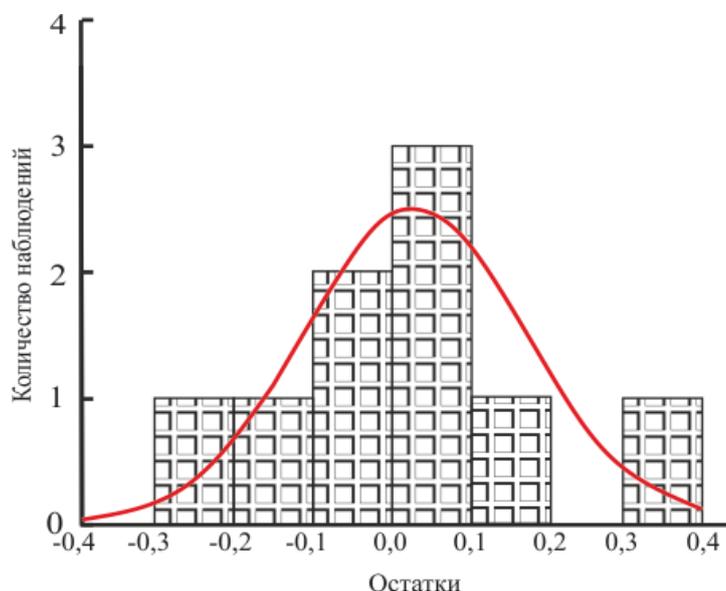


Рис. 4.3. Гистограмма остатков с наложенной кривой нормального распределения

Вычисленный средний размер частиц CaCO_3 составляет 19,6 мкм ~ 20 мкм.

Для проверки правомерности применения разработанной методики для расчета гранулометрического состава порошков применялся лазерный дифракционный микроанализатор **Analysette 22 COMFORT** фирмы **FRITSCH**. Обработка данных проводилась фирмой «ПЭЛ» г. Санкт-Петербург. Микроанализатор показал, что средний размер частиц порошка CaCO_3 составляет 18,28 мкм. Этот результат весьма близок к результатам, полученным по разработанной методике. Размеры частиц, определенные по двум методикам, имеют одинаковый порядок и разрядность. Таким образом, разработанную методику можно признать эффективной для определения гранулометрического состава порошков. Разработанная методика расчета доступна практически всем литейным цехам, а получаемая точность измерения приемлема для дальнейших теоретических расчетов.

Гранулометрический состав карбоната кальция, просеянного через сито с ячейками 1 мм, определенный по разработанной методике составил 190,1 мкм.

С использованием указанной методики была определена зависимость размеров частиц карбоната кальция подвергавшегося помолу в течение разного времени (табл. 4.4, рис. 4.4).

Таблица 4.4

Влияние времени помола на размер частиц карбоната кальция

Время помола	0	5	10	15	20	25	30
Размер частиц, мкм	190,1	84,2	63,1	39,0	19,8	20,1	19,6

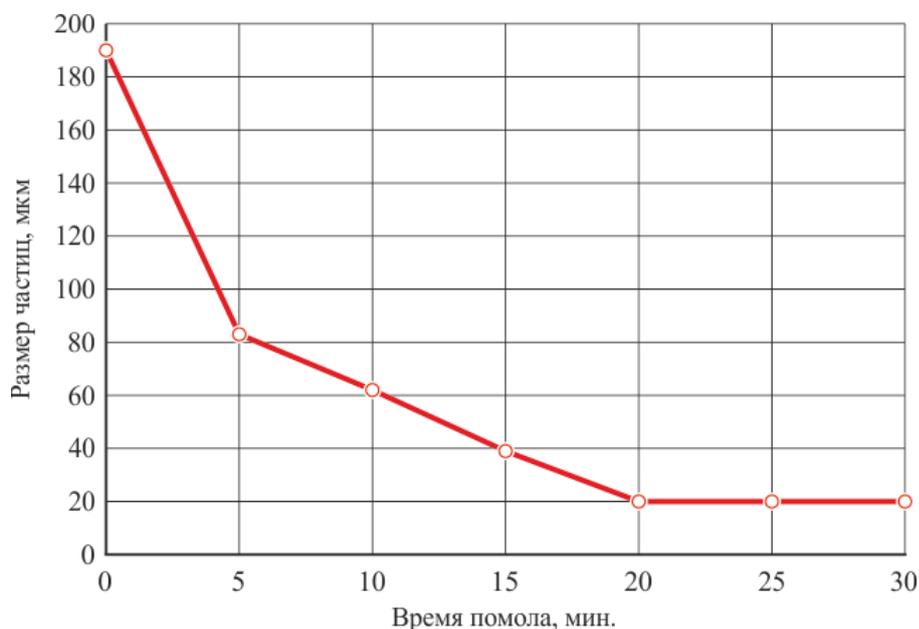


Рис. 4.4. Влияние времени помола на размер частиц карбоната кальция

Как видно из данных табл. 4.5 и рис. 4.4 в первые пять минут эффективность помола наиболее высока. Затем она уменьшается. После двадцати минут помола средний размер частиц достигает ~ 20 мкм и при дальнейшем увеличении времени обработки практически не изменяется. Такая тонина помола является предельно возможной для данной мельницы.

Используя выявленную закономерность, были получены порошки карбоната кальция с размерами частиц равными ~ 20, 30, 40, 50 и 60 мкм.

Для получения порошкообразного SrCO_3 с заданным размером частиц в качестве исходного материала использовался порошок карбоната стронция марки Ап (ТУ 95-2326-91), полученный методом азотнокислотного разложения апатита без применения реагентов, содержащих серу и хлор. Технические

характеристики материала приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5.

Качественные показатели

№ пп	Наименование показателя	Норма	Фактически
1	Массовая доля карбоната стронция, не менее, %	97,0	97,1
2	Массовая доля карбоната кальция, %	0,3-1,0	1,1
3	Массовая доля карбоната бария, не более, %	1,2	0,8
4	Массовая доля натрия в пересчете на Na_2CO_3 , не более, %	1,0	0,7
5	Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , не более, %	0,01%	0,007
6	Массовая доля серы в пересчете на SO_3 , не более, %	0,1	0,015
7	Массовая доля фосфатов в пересчете на P_2O_5 , не более, %	0,01	0,007
8	Массовая доля остатка, не растворимого в соляной кислоте, не более, %	0,1	0,05
9	Массовая доля влаги, не более, %.	0,3	0,2
10	Остаток при просеве на сетке № 1,6 по ГОСТ 6613.	отсутствует	отсутствует

Как видно из данных таблицы выбранный материал имеет приемлемую чистоту для проведения экспериментальных работ по модифицированию эвтектического кремния в силуминах.

Вычисленный с помощью разработанной методики средний размер частиц карбоната в состоянии поставки составил 0,062 мм ~ 60 мкм.

Определение зависимости гранулометрического состава карбоната стронция от времени нахождения его в помольной камере нестандартной мельницы осуществлялось аналогично установлению такой же зависимости для мела

марки МД-1 просеянного через сито с ячейками равными 1мм,

Зависимость размера частиц карбоната стронция от времени нахождения в помольной камере представлена в табл. 4.6 и на рис. 4.5

Таблица 4.6

Влияние времени помола на размер частиц карбоната стронция

Время помола, мин.	0	5	10	15	20	25	30
Размер частиц, мкм	62	46,1	37,7	29,1	15,1	14,1	13,9

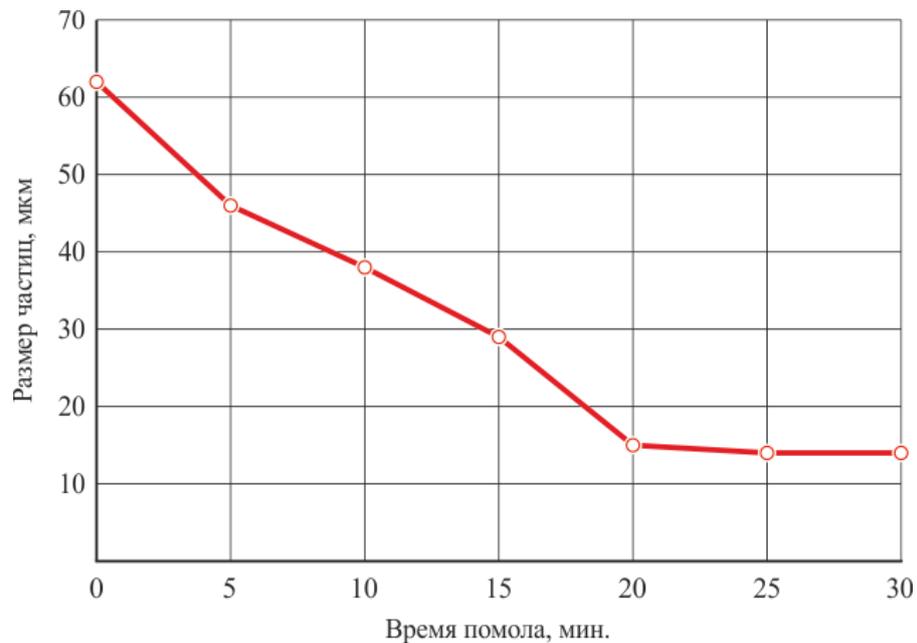


Рис. 4.5. Влияние времени помола на размер частиц карбоната стронция

Используя выявленную закономерность, были получены порошки карбоната стронция с размерами частиц равными ~ 20, 30, 40, 50 и 60 мкм.

4.2. Определение технологических параметров рафинирования расплава алюминия карбонатом кальция

Теоретически установлены возможности протекания реакции взаимодействия карбоната кальция с расплавом алюминия $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону образования окиси углерода - рафинирующей газовой фазы и управления ее кинетикой диспергированием карбонатной составляющей системы. Рациональные технологические параметры рафинирующей обработки

расплава алюминия карбонатом кальция определялись экспериментальным путем на сплаве АК5.

При проведении экспериментов по подбору рациональной степени дисперсности карбоната кальция, ориентировались на наиболее жесткие условия работы, при которых реакция взаимодействия карбоната кальция с расплавом алюминия термодинамически затруднена. Таким образом, глубина погружения колокольчика с навеской карбоната кальция составила 1 м (максимальная глубина погружения колокольчика в реальных промышленных условиях).

Результаты экспериментов по рафинирующей обработке расплава карбонатом кальция с различной дисперсностью представлены на рис. 4.6.

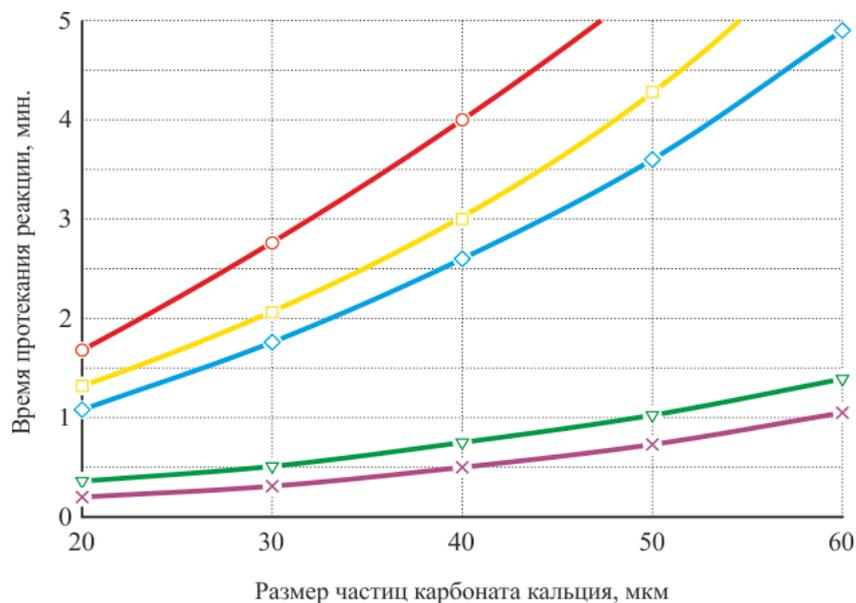


Рис. 4.6. Зависимость времени протекания реакции $\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ от дисперсности карбоната кальция при погружении навески CaCO_3 на глубину 0,8 м для различных температур:

—○— 943 К; —□— 993 К; —◇— 1043 К; —▽— 1073 К; —×— 1123 К.

Учитывая то, что на подавляющем большинстве предприятий машиностроительного профиля рафинирующая обработка расплавов на основе алюминия проводится в температурном диапазоне 973-1023 К, а время обработки ограничивается тремя минутами (технологический регламент рафинирования ряда крупных предприятий), заданным параметрам соответствует фракция

карбоната кальция с размером частиц 40 мкм, которая и использовалась в дальнейших исследованиях.

Для определения возможных технологических регламентов рафинирующей обработки расплава алюминия карбонатом кальция с размером частиц 40 мкм был проведен ряд плавок с вводом CaCO_3 в расплав алюминия марки А5 на разную глубину при различных температурах (рис. 4.7).

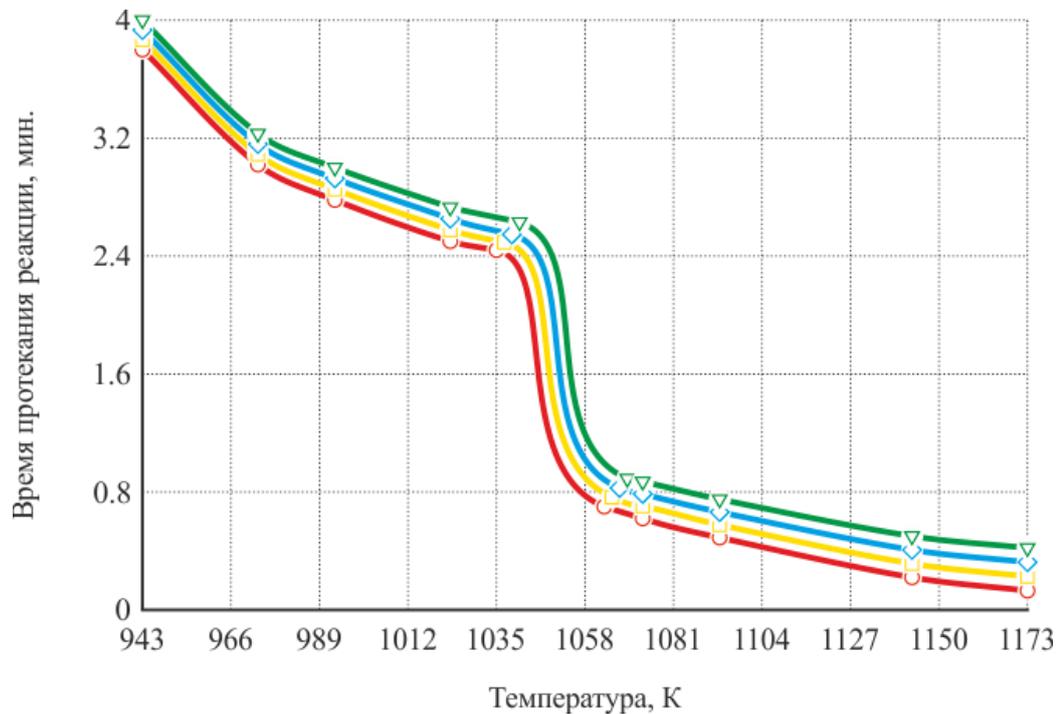


Рис.4.7. Зависимость времени протекания реакции $3\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ от температуры при различной глубине погружения навески CaCO_3 фракцией 40 мкм:

—○— 0,25 м; —□— 0,5 м; —◇— 0,75 м; —▽— 1 м.

Из полученных данных видно, что карбонат кальция с размером частиц 40 мкм обеспечивает протекание реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в реальных производственных условиях (в температурном диапазоне 973-1023 К при глубине погружения колокольчика с рафинирующе-дегазирующим препаратом 0,5-1,0 м) в течение 2,6-3,2 мин, что хорошо вписывается в действующие технологические процессы.

Необходимо заметить, что экспериментально полученная зависимость времени протекания реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ (рис.4.7) хорошо согласуется с результатами термодинамического анализа зависимости

состава равновесной газовой фазы реакции взаимодействия карбоната кальция с расплавом алюминия (рис.3.4).

Определение рациональной величины рафинирующей добавки карбоната кальция фракцией 40 мкм проводилось путем ввода различных по массе навесок CaCO_3 в расплав А5 при различных температурах на глубину 1.0 м. После окончания бурления, 15-ти минутной изотермической выдержки при температуре рафинирующей обработки расплава и последующего доведения металла по температуре до 993 К заливались образцы на плотность. Образовавшийся в процессе обработки шлак скачивался непосредственно перед заливкой проб и подвергался анализу на предмет определения содержания алюминия в нем. Зависимость плотности образцов от расхода CaCO_3 при различных температурах рафинирования (рис.4.8) свидетельствует о том, что увеличение добавки карбоната кальция свыше 0,05% от массы обрабатываемого расплава нецелесообразно, т.к. не вызывает дальнейший рост плотности. Интенсивность бурления металла в процессе обработки его CaCO_3 с дисперсностью 40 мкм визуально соответствует барботажу при рафинировании металла хорошо зарекомендовавшими себя препаратами, производимыми в Германии, России, Республике Беларусь: «Дегазер» (Россия), «Degasal T-200» (Германия), «ТПФ-1» (Республика Беларусь), «Таблетка дегазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия» (Республика Беларусь). Необходимо также отметить, что увеличение добавки CaCO_3 свыше 2% от массы обрабатываемого расплава приводит к некоторому снижению рафинирующей эффективности карбоната, что, вероятно, связано с существенной интенсификацией барботажа и, как следствие, увеличением окисляемости и газосодержания металла в результате механического разрушения окисной пленки на зеркале металла и замешиванием окислов и газов в расплав.

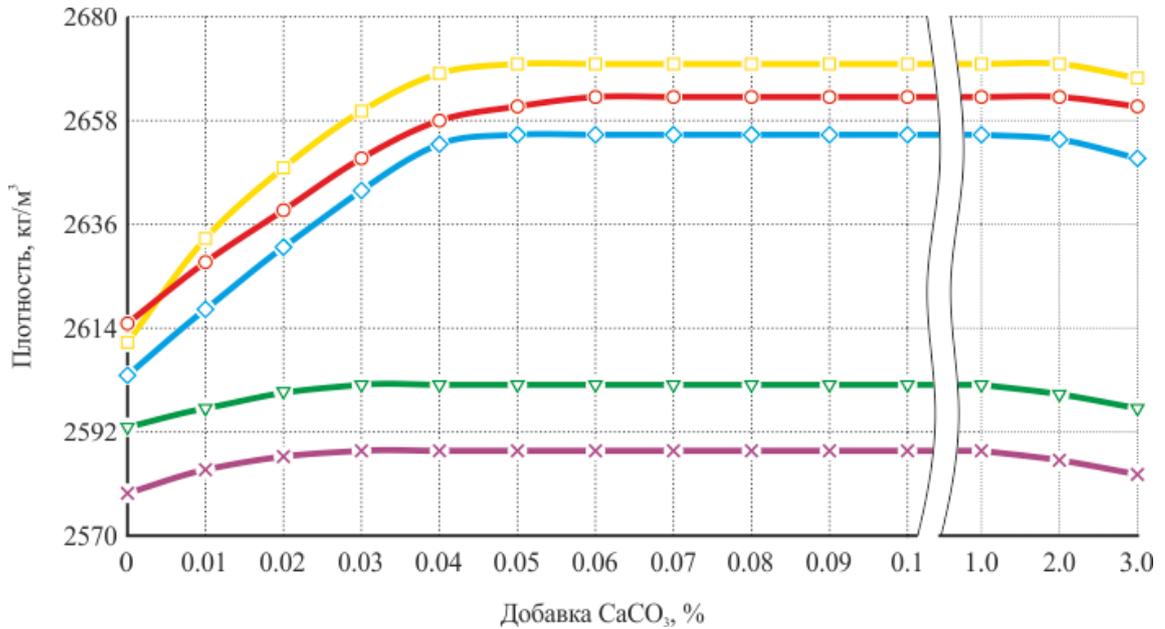


Рис. 4.8 Зависимость плотности образцов из алюминия марки А5 от величины добавки карбоната кальция при различных температурах обработки

—○— 943 К; —□— 993 К; —◇— 1043 К; —▽— 1073 К; —×— 1123 К

Представляло интерес изучение сравнительной эффективности карбоната кальция и широко используемых в настоящее время аналогичных рафинирующих препаратов: «Дегазер» производства Чапаевского завода минеральных удобрений (основа C_2Cl_6), Российская Федерация, «DegasalT-200», производства Schafer chemische fabric GmbH, Германия, таблетированного флюсового препарата «ТПФ-1» производства ООО «ПромФильтр», Республика Беларусь, Таблетки дегазирующей для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия» производства ОДО «Эвтектика», Республика Беларусь. Расход дегазирующих материалов во всех случаях составлял 0,05% от массы расплава, а температура обработки-993 К (таблица 4.7).

Варианты рафинирующе-дегазирующей обработки сплава А5

№ п/п	№ варианта обработки (далее по тексту)	Рафинирующе-дегазирующий препарат
1	Вариант 1	Исходный сплав (без обработки)
2	Вариант 2	«Дегазер»
3	Вариант 3	«Degazal T200»
4	Вариант 4	«ТПФ-1»
5	Вариант 5	«Таблетка дегазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия»
6	Вариант 6	Карбонат кальция

Зависимость плотности образцов из алюминия марки А5 от варианта рафинирующей обработки представлена на рис. 4.9.

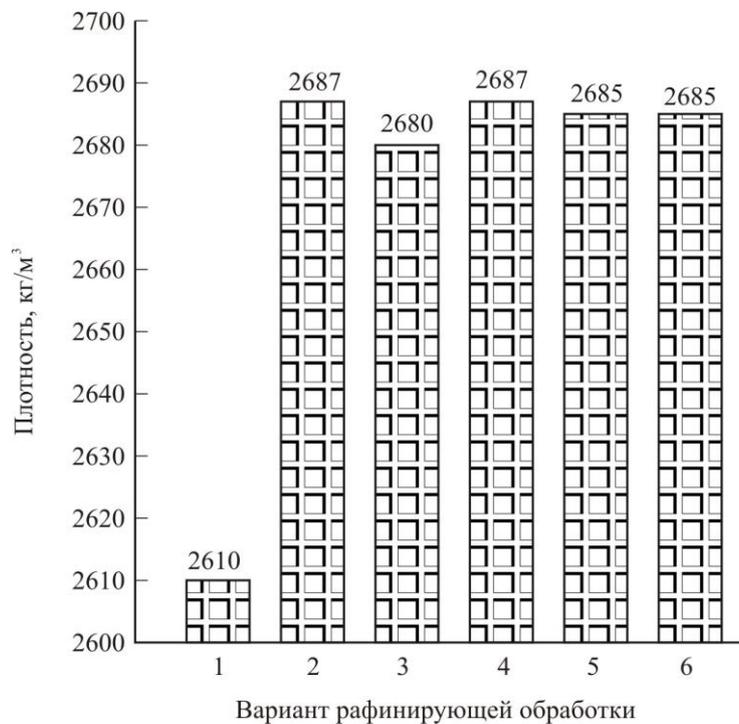


Рис. 4.9. Зависимость плотности образцов из алюминия марки А5 от вида рафинирующей обработки (табл. 4.7)

Как видно, после проведения рафинирования плотность образцов увеличивалась с 2610 кг/м^3 для исходного сплава, не подвергавшегося обработке, до $2687, 2680, 2687, 2685$ и 2685 кг/м^3 после рафинирования по вариантам 2-6 согласно таблице 4.7 соответственно.

Результаты экспериментов по определению изменению площади излома, занимаемой пленообразными неметаллическими включениями после различных вариантов рафинирования (рис. 4.10) свидетельствуют о снижении данного показателя с $0,32 \text{ мм}^2/\text{см}^2$ площади излома образца для исходного сплава до $0,07, 0,09, 0,07, 0,08$ и $0,08 \text{ мм}^2/\text{см}^2$ для образцов, полученных после рафинирующей обработки по вариантам 2-6 согласно таблице 4.7 соответственно

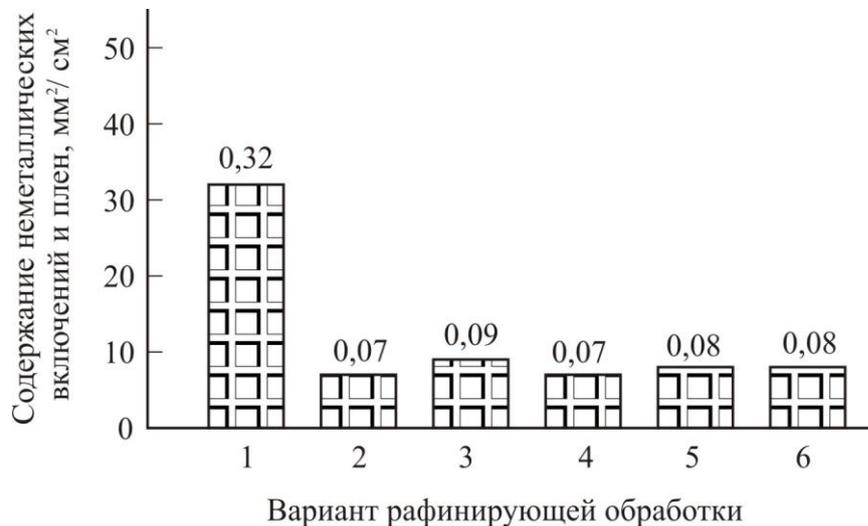


Рис. 4.10. Зависимость содержания неметаллических включений и плен в образцах из алюминия марки А5 от вида рафинирующей обработки (табл. 4.7)

Полученные результаты свидетельствуют о высокой рафинирующей эффективности CaCO_3 , практически не уступающей эффективности традиционно используемых вышеперечисленных препаратов.

Немаловажное значение при рафинировании сплавов на основе алюминия имеют потери металла со шлаком. Для их уменьшения мировые производители рафинирующих таблетированных присадок рекомендуют применять последние совместно с покровно-рафинирующими флюсовыми композициями. Такие технологии обеспечивают комплексное действие: таблетированные препараты осуществляют глубокое объемное рафинирование расплава, а

флюсовые композиции выполняют покровно-защитную функцию, минимизируют захват алюминия шлаком и дополнительно адсорбируют примеси, выносимые таблетками из расплава в шлаковую фазу, тем самым значительно повышая эффективность рафинирующей обработки. На рис.4.11 представлены результаты экспериментов по определению содержания алюминия в скачиваемом шлаке после рафинирующей обработки расплава А5 исследуемыми препаратами без использования флюса и при совместном применении рафинирующих материалов с покровно-рафинирующим флюсом 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na₃AlF₆. Флюс засыпался на зеркало расплава в количестве 0,5% от массы обрабатываемого металла с интенсивным его замешиванием в расплав перед проведением рафинирования. Температура обработки во всех случаях составляла 993 К.

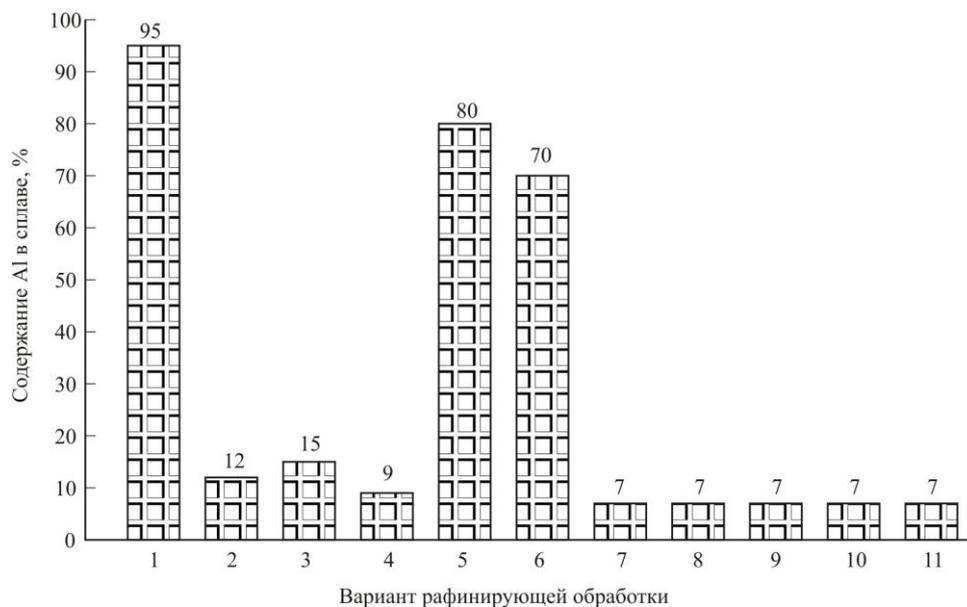


Рис. 4.11. Зависимость содержания алюминия в скачиваемом шлаке от варианта рафинирующей обработки, где 1-6 – варианты согласно табл. 4.7, 7- «Дегазер» совместно с флюсом 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na₃AlF₆, 8- «Degazal T200» совместно с флюсом 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na₃AlF₆ 9- «ТПФ-1», совместно с флюсом 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na₃AlF₆, 10- «Таблетка дегазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия» совместно с флюсом 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na₃AlF₆, 11- Карбонат кальция совместно с флюсом 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na₃AlF₆

Анализ содержания алюминия в скачиваемом шлаке после рафинирующей обработки без использования флюса показывает относительно высокое его количество - 70% при рафинировании CaCO_3 и 80% при рафинировании таблеткой дегазирующей для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия. При использовании препаратов «Дегазер», «Degasal T-200», «ТПФ-1» показатели лучше и составляют 12, 15, и 9% соответственно. Совместное использование для рафинирующей обработки расплава вышеуказанных материалов и классического трехкомпонентного покровно-рафинирующего флюса во всех случаях обеспечивает невысокое содержание алюминия в скачиваемой шлаковой фазе на уровне 7,0% для исследуемых препаратов, что способствует снижению безвозвратных потерь металла.

Важнейшей задачей настоящей работы являлось улучшение экологической обстановки в литейном цехе. Для определения составов и количества выбросов при обработке алюминиевых сплавов вышеуказанными препаратами были проведены опытные плавки с отбором проб выделяющихся газов [155]. Результаты замеров представлены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Количество и состав выбросов в процессе обработки 1 т расплава А5

N п/п	Рафинирующие препараты	Количество газов, выделяющихся в процессе обработки расплава, мг/м ³						
		Хлор элементарный	Хлориды металлов в пересчёте на Cl – ионы	Фториды металлов в пересчёте на F– ионы	Оксиды азота	Оксиды серы	CO ₂	CO
1	Вариант 2	1,1	4,4	-	-	-	-	-
2	Вариант 3	-	1,2	-	0,9	-	-	-
3	Вариант 4	-	1,0	0,01	0,7	-	-	-
4	Вариант 5	-	-	0,02	-	8,0	-	-
5	Вариант 6	-	-	-	-	-	1,4	-

Как видно из данных табл. 4.8, обработка расплава алюминия карбонатом кальция сопровождается выделением углекислого газа, относящегося к 4 классу опасности, тогда как при рафинировании металла распространенными

в промышленности препаратами «Дегазер», «Degasal T-200», «ТПФ-1», «Таблетка дегазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия» образуются высокотоксичные соединения, такие как хлор элементарный, хлориды и фториды металлов, серный и сернистый ангидриды, оксиды азота, относящиеся преимущественно к второму классу опасности. Количество газов, выделяющихся во время обработки 1 т алюминия при использовании карбоната кальция составляет $1,4 \text{ мг/м}^3$, что меньше чем при обработке алюминия препаратами «Дегазер» - $5,5 \text{ мг/м}^3$, «Degasal T-200» - $2,1 \text{ мг/м}^3$, «ТПФ-1» - $1,71 \text{ мг/м}^3$, «Таблетка дегазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия» - $8,02 \text{ мг/м}^3$ при аналогичных расходных характеристиках. Отсутствие угарного газа в печной атмосфере связано, вероятно, с окислением выделяющегося СО до СО₂ при контакте с кислородом над зеркалом расплава. Полученные данные позволяют сделать вывод, что с экологической точки зрения рафинирующая обработка расплава алюминия карбонатом кальция является предпочтительной по отношению к технологиям с использованием распространенных препаратов аналогичного назначения.

Таким образом, карбонат кальция с дисперсностью частиц 40 мкм является высокоэффективной, высокотехнологичной, низкотоксичной рафинирующей добавкой для обработки сплавов на основе алюминия. Карбонат кальция в качестве рафинирующего реагента прошел успешные испытания в условиях ОАО «Элдин» г. Ярославль при изготовлении отливок «вентилятор» из сплава АК12.

Однако, получение качественного, конкурентоспособного литья из силуминов, зачастую невозможно без получения модифицированной структуры литых заготовок. Поиску высокоэффективной, низкотоксичной, высокотехнологичной модифицирующей добавки для обработки сплавов системы Al-Si посвящен следующий параграф.

4.3. Определение технологических параметров модифицирующей обработки силумина карбонатом стронция

Термодинамическим моделированием установлена возможность проведения модифицирующей обработки расплава силумина карбонатом стронция в результате протекания результирующей реакции $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$. Рациональные технологические параметры данного процесса определялись экспериментально на сплаве АК12.

Карбонат стронция вводился в расплав путем замешивания шумовкой, что хорошо вписывается в технологическую цепочку практически любого действующего литейного производства. Для определения рациональных температур обработки, расхода, дисперсности SrCO_3 модифицирование осуществлялось карбонатным порошком с размером частиц с 20, 30, 40, 50, 60 мкм в количествах 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, 1,0% от массы обрабатываемого металла. Температура металла изменялась от 943 до 1143 К. Порошок карбоната стронция течение 10 минут интенсивно замешивался в расплав шумовкой в печи ИАТ-1 в. После 15-минутной изотермической выдержки расплав доводился по температуре до 993К, подвергался тридцатисекундному индукционному перемешиванию для устранения ликвационных явлений, образовавшийся шлак скачивался, после чего заливались образцы на микроструктуру. В процессе их затвердевания фиксировалось переохлаждение при кристаллизации (ΔT , К). Результаты микроанализа и термического анализа приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9.

Влияние температуры модифицирующей обработки, расходных характеристик и размера частиц SrCO₃ на величину переохлаждения при кристаллизации и дисперсность эвтектического кремния сплава АК12

Температура	Размер частиц порошка SrCO ₃ , мкм	Добавка SrCO ₃ , %													
		Без обработки		0,3 %		0,4 %		0,5 %		0,6 %		0,7 %		1,0 %	
		N, шт	ΔT, К	N, шт	ΔT, К	N, шт	ΔT, К	N, шт	ΔT, К	N, шт	ΔT, К	N, шт	ΔT, К	N, шт	ΔT, К
943К	20	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
	30	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
	40	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
	50	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
	60	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
993К	20	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
	30	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
	40	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
	50	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
	60	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,8						
1043К	20	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,5						
	30	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,5						
	40	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,5						
	50	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,5						
	60	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,5						
1093К	20	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,5						
	30	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,5						
	40	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,5						
	50	18·10 ³	3,0	32·10 ³	4,5	55·10 ³	5,5	125·10 ³	7,5						

Продолжение таблицы 4.9.

	60	$18 \cdot 10^3$	3,0	$32 \cdot 10^3$	4,5	$55 \cdot 10^3$	5,5	$125 \cdot 10^3$	7,5						
1143К	20	$18 \cdot 10^3$	3,0	$32 \cdot 10^3$	4,5	$55 \cdot 10^3$	5,5	$125 \cdot 10^3$	7,5						
	30	$18 \cdot 10^3$	3,0	$32 \cdot 10^3$	4,5	$55 \cdot 10^3$	5,5	$125 \cdot 10^3$	7,5						
	40	$18 \cdot 10^3$	3,0	$32 \cdot 10^3$	4,5	$55 \cdot 10^3$	5,5	$125 \cdot 10^3$	7,5						
	50	$18 \cdot 10^3$	3,0	$32 \cdot 10^3$	4,5	$55 \cdot 10^3$	5,5	$125 \cdot 10^3$	7,5						
	60	$18 \cdot 10^3$	3,0	$32 \cdot 10^3$	4,5	$55 \cdot 10^3$	5,5	$125 \cdot 10^3$	7,5						

Из таблицы 4.9 видно, что дисперсность карбоната стронция и температура обработки расплава в исследуемом диапазоне не оказывают заметного влияния на модифицирующую способность SrCO_3 . Полностью модифицированная структура эвтектики, соответствующая $125 \cdot 10^3$ включений эвтектического кремния на 1 мм^2 площади шлифа и переохлаждению при кристаллизации $7,5 \text{ К}$ наблюдается при добавках порошкообразного SrCO_3 с размером частиц от 20 до 60 мкм в количестве 0,5% и выше от массы обрабатываемого расплава для всех рассмотренных температур. Таким образом, рациональным расходом дисперсного карбоната стронция для модифицирования включений эвтектического кремния является расход 0,5% от массы обрабатываемого расплава.

Для изучения влияния времени замешивания порошкообразного карбоната стронция различной дисперсности в расплав и температуры обработки на величину переохлаждения при кристаллизации и дисперсность эвтектического кремния, расплав АК12 обрабатывался порошком SrCO_3 с размером частиц 20, 30, 40, 50, 60 мкм в количестве 0,5% от массы расплава, что, согласно данным, представленным в таблице 4.13, является рациональной расходной характеристикой. Обработка осуществлялась в печи типа ИАТ-1 при температурах металла 943, 993, 1043, 1093, 1143 К. После расплавления металлозавалки и доведения ванны до требуемой температуры на зеркало металла наносился порошок карбоната стронция с последующим интенсивным замешиванием в расплав шумовкой в течение 1, 2, 3, 4, 5, 6 мин. После окончания замешивания металл подвергался 15-минутной изотермической выдержке при температуре модифицирования. Затем расплав доводился до температуры 993 К, скачивался шлак, металл подвергался тридцатисекундному индукционному перемешиванию для устранения ликвационных явлений, после чего заливались образцы на микроструктуру. В процессе затвердевания образцов при помощи термоанализа фиксировалось переохлаждение при кристаллизации. Результаты микроанализа и термического анализа приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10.

Влияние времени замешивания порошкообразного SrCO_3 с различным размером частиц в расплав на величину переохлаждения при кристаллизации и дисперсность эвтектического кремния при различных температурах модифицирования

Температура	Размер частиц порошка SrCO_3 , мкм	Без обработки		Время замешивания порошка SrCO_3 , мин											
				1		2		3		4		5		6	
		N, шт	ΔT , К	N, шт	ΔT , К	N, шт	ΔT , К	N, шт	ΔT , К	N, шт	ΔT , К	N, шт	ΔT , К	N, шт	ΔT , К
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
943К	20	$18 \cdot 10^3$	3,0	$82 \cdot 10^3$	6,4	$125 \cdot 10^3$	7,5								
	30	$18 \cdot 10^3$	3,0	$53 \cdot 10^3$	5,5	$77 \cdot 10^3$	6,3	$120 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	40	$18 \cdot 10^3$	3,0	$34 \cdot 10^3$	4,6	$53 \cdot 10^3$	5,5	$79 \cdot 10^3$	6,3	$122 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	50	$18 \cdot 10^3$	3,0	$25 \cdot 10^3$	3,8	$39 \cdot 10^3$	4,9	$56 \cdot 10^3$	5,6	$84 \cdot 10^3$	6,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	60	$18 \cdot 10^3$	3,0	$21 \cdot 10^3$	3,2	$27 \cdot 10^3$	4,0	$36 \cdot 10^3$	4,7	$51 \cdot 10^3$	5,4	$94 \cdot 10^3$	6,8	$125 \cdot 10^3$	7,5
993К	20	$18 \cdot 10^3$	3,0	$90 \cdot 10^3$	6,7	$125 \cdot 10^3$	7,5								
	30	$18 \cdot 10^3$	3,0	$60 \cdot 10^3$	5,7	$85 \cdot 10^3$	6,4	$125 \cdot 10^3$	7,5						
	40	$18 \cdot 10^3$	3,0	$40 \cdot 10^3$	4,9	$60 \cdot 10^3$	5,7	$87 \cdot 10^3$	6,6	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	50	$18 \cdot 10^3$	3,0	$30 \cdot 10^3$	4,3	$45 \cdot 10^3$	5,2	$63 \cdot 10^3$	5,8	$92 \cdot 10^3$	6,8	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	60	$18 \cdot 10^3$	3,0	$25 \cdot 10^3$	3,8	$32 \cdot 10^3$	4,5	$42 \cdot 10^3$	5,0	$58 \cdot 10^3$	5,6	$102 \cdot 10^3$	7,0	$125 \cdot 10^3$	7,5
1043К	20	$18 \cdot 10^3$	3,0	$99 \cdot 10^3$	6,9	$125 \cdot 10^3$	7,5								
	30	$18 \cdot 10^3$	3,0	$68 \cdot 10^3$	6,0	$94 \cdot 10^3$	6,8	$125 \cdot 10^3$	7,5						
	40	$18 \cdot 10^3$	3,0	$47 \cdot 10^3$	5,3	$68 \cdot 10^3$	6,0	$96 \cdot 10^3$	6,9	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	50	$18 \cdot 10^3$	3,0	$36 \cdot 10^3$	4,7	$52 \cdot 10^3$	5,4	$71 \cdot 10^3$	6,1	$101 \cdot 10^3$	7,1	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	60	$18 \cdot 10^3$	3,0	$30 \cdot 10^3$	4,3	$38 \cdot 10^3$	4,8	$49 \cdot 10^3$	5,3	$66 \cdot 10^3$	5,9	$111 \cdot 10^3$	7,2	$125 \cdot 10^3$	7,5

Продолжение таблицы 4.10.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1093К	20	$18 \cdot 10^3$	3,0	$109 \cdot 10^3$	7,2	$125 \cdot 10^3$	7,5								
	30	$18 \cdot 10^3$	3,0	$77 \cdot 10^3$	6,3	$104 \cdot 10^3$	7,1	$125 \cdot 10^3$	7,5						
	40	$18 \cdot 10^3$	3,0	$55 \cdot 10^3$	5,5	$77 \cdot 10^3$	6,3	$106 \cdot 10^3$	7,1	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	50	$18 \cdot 10^3$	3,0	$43 \cdot 10^3$	5,1	$60 \cdot 10^3$	5,7	$80 \cdot 10^3$	6,4	$121 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	60	$18 \cdot 10^3$	3,0	$36 \cdot 10^3$	4,7	$45 \cdot 10^3$	5,2	$57 \cdot 10^3$	5,6	$75 \cdot 10^3$	6,2	$121 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
1143К	20	$18 \cdot 10^3$	3,0	$120 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5								
	30	$18 \cdot 10^3$	3,0	$87 \cdot 10^3$	6,6	$115 \cdot 10^3$	7,3	$125 \cdot 10^3$	7,5						
	40	$18 \cdot 10^3$	3,0	$64 \cdot 10^3$	5,8	$87 \cdot 10^3$	6,6	$117 \cdot 10^3$	7,4	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	50	$18 \cdot 10^3$	3,0	$51 \cdot 10^3$	5,4	$69 \cdot 10^3$	6,0	$90 \cdot 10^3$	6,7	$125 \cdot 10^3$	6,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5
	60	$18 \cdot 10^3$	3,0	$43 \cdot 10^3$	5,1	$53 \cdot 10^3$	5,5	$66 \cdot 10^3$	5,9	$85 \cdot 10^3$	6,5	$125 \cdot 10^3$	7,5	$125 \cdot 10^3$	7,5

Из таблицы 4.10 видно, что с увеличением времени замешивания порошка карбоната стронция различных фракций в расплав силумина, степень диспергирования эвтектического кремния и величина переохлаждения при кристаллизации возрастают. Данные, представленные в таблице 4.10, позволяют определить рациональное время замешивания SrCO_3 в расплав силумина для конкретных температур обработки металла и размеров частиц порошка SrCO_3 . Так, полностью модифицированную структуру эвтектического кремния при температуре обработки металла 943 К обеспечивает ручное замешивание в расплав при помощи шумовки порошка SrCO_3 дисперсностью 20 мкм и 60 мкм в течение 2 и 6 мин соответственно, а для температуры обработки металла 1143 К соответствующие показатели составят 1 и 4 мин. Необходимо заметить, что ручное замешивание шумовкой в расплав силумина порошка SrCO_3 в течение 6 мин обеспечивает получение полностью модифицированной структуры эвтектического кремния во всем исследуемом диапазоне температур модифицирующей обработки расплава и дисперсностей порошка SrCO_3 . Ввиду того, что конечной целью исследования является создание экологически безвредного высокоэффективного карбонатного препарата с рафинирующим и модифицирующим действием, содержащего в своем составе порошки CaCO_3 и SrCO_3 , учитывая относительно незначительное влияние температуры обработки расплава и дисперсности SrCO_3 на эффективность и технологичность модифицирования, температурный диапазон обработки расплава для упрощения технологии использования SrCO_3 совместно с CaCO_3 был принят равным рациональному температурному диапазону обработки расплава карбонатом кальция- 973-1023 К, что хорошо вписывается в действующие технологические процессы большинства предприятий машиностроительного профиля, а рациональный размер частиц порошка карбоната стронция для упрощения технологии возможного промышленного изготовления препарата был принят равным 60 мкм, т.е. размеру частиц SrCO_3 марки Ап (ТУ 95-2326-91), в состоянии поставки.

Представляло интерес проведение анализа сравнительной эффективности модифицирующего действия карбоната стронция и широко используемых в настоящее время препаратов аналогичного назначения. Материалы, используемые в исследовании и технологические параметры обработки расплава АК12 в печи ИАТ-1 приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12

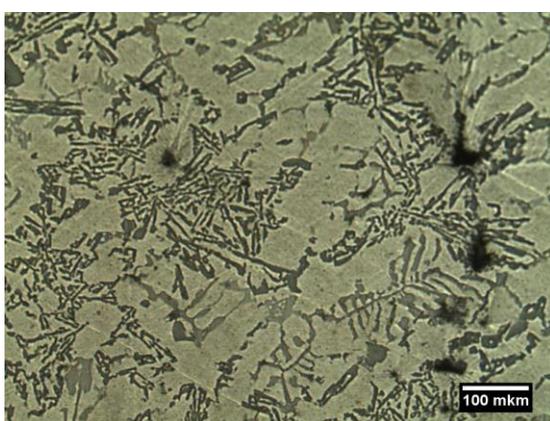
Различные варианты модифицирующей обработки сплава

№ п/п	№ варианта обработки (далее по тексту)	Модифицирующий препарат	Расход, % от массы расплава	Температура обработки, К
1	Вариант 1	исходный сплав (без обработки)		
2	Вариант 2	тройной модификатор 62,5% NaCl + 12,5% KCl + 25,0% NaF	2,0	993
3	Вариант 3	лигатура Al - 10% Sr	0,6%	1023
4	Вариант 4	порошок SrCO ₃ с размером частиц 60 мкм	0,5%	993
5	Вариант 5	62,5% NaCl + 12,5% KCl + 25,0% NaF совместно с флюсом 40,0% NaCl + 40,0% KCl + 20,0% Na ₃ AlF ₆	2,0%, 0,5% соответственно	993
6	Вариант 6	лигатура Al - 10% Sr совместно с флюсом 40,0% NaCl + 40,0% KCl + 20,0% Na ₃ AlF ₆	0,6%, 0,5% соответственно	1023
7	Вариант 7	порошок SrCO ₃ с размером частиц 60 мкм совместно с флюсом 40,0% NaCl + 40,0% KCl + 20,0% Na ₃ AlF ₆	0,5%, 0,5% соответственно	993

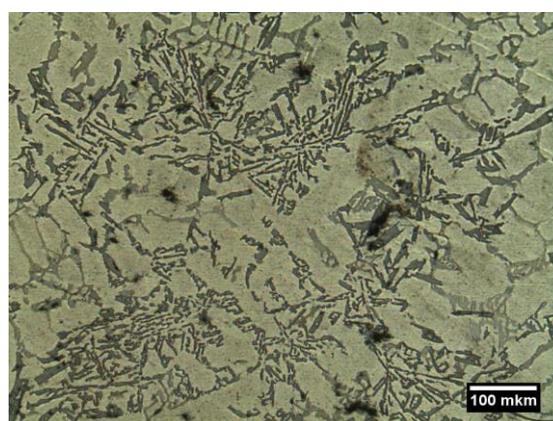
Сравниваемые модифицирующие материалы интенсивно замешивались в расплав шумовкой в течение 6 минут. Покровно-рафинирующая флюсовая

композиция вводилась в расплав одновременно с модифицирующими реагентами. Во время проведения обработки отбирались пробы выделяющихся газов. После окончания замешивания расплав подвергался 15-ти минутной изотермической выдержке при температуре обработки. По окончании выдержки расплав доводился по температуре до 993 К, образовавшийся шлак скачивался и анализировался на содержание алюминия в нем. Металл подвергался тридцатисекундному индукционному перемешиванию для устранения ликвационных явлений, после чего брались пробы для определения плотности сплава. Затем с интервалом 15 минут в течение 2-х часов, а также после 6-ти часовой выдержки заливались образцы на микроструктуру. В процессе затвердевания образцов при помощи термического анализа фиксировалось переохлаждение при кристаллизации. Результаты микроанализа и термического анализа приведены в таблице 4.13.

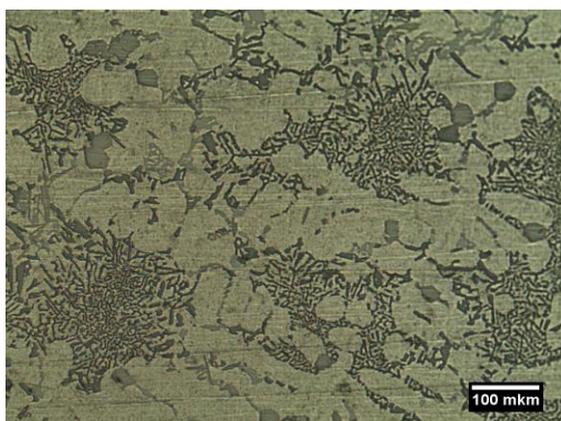
Полученные результаты свидетельствуют о высокой модифицирующей эффективности SrCO_3 и позволяют сделать вывод об идентичности модифицирующего действия стронция, восстановленного из карбоната и стронция из лигатуры Al-10%Sr (рис.4.12). Необходимо также отметить длительное сохранение модифицирующего эффекта - не менее 6-ти часов после обработки расплава стронцийсодержащими препаратами в отличие от обработки расплава натрийсодержащим тройным модификатором, после которой модифицирующий эффект начинает снижаться уже после 30-ти минутной выдержки.



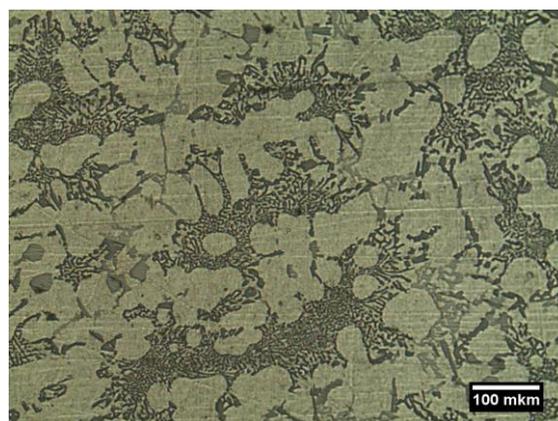
а)



б)



в)



г)

Рис.4.12 Микроструктура сплава АК12 после 6-ти часовой выдержки при обработке по вариантам:

а) Вариант 1; б) Вариант 2; в) Вариант 3; г) Вариант 4.

Количество алюминия, содержащегося в шлаке в зависимости от варианта модифицирующей обработки расплава, показано на рис.4.13.

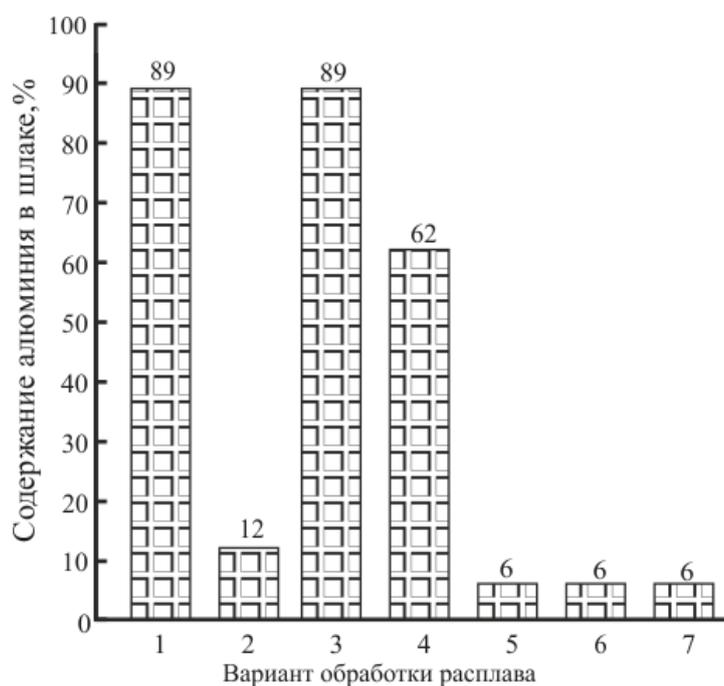


Рис.4.13. Зависимость содержания алюминия в скачиваемом шлаке от варианта модифицирующей обработки АК12 (табл.4.12)

Анализ содержания алюминия в скачиваемом шлаке показывает высокое его количество- 62% и 89% после обработки металла порошком SrCO_3 и лигатурой Al–10% Sr по сравнению с обработкой тройным модификатором, при которой содержание алюминия в скачиваемом шлаке составляет 12%. Совместное использование исследуемых модификаторов с покровно-рафинирующим флюсом 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na_3AlF_6 при расходе последнего 0,5% от массы обрабатываемого расплава обеспечивает снижение алюминия в скачиваемой шлаковой фазе до уровня 6,0% для всех исследуемых препаратов, что обеспечивает снижение безвозвратных потерь металла.

Анализ выбросов при обработке 1 т расплава АК12 по исследуемым вариантам приведен в таблице 4.14.

Количество и состав газов, выделяющихся в процессе обработки 1 т расплава АК12

Вариант обработки	Количество газов, мг/м ³				
	Cl ₂	Хлориды металлов в пересчете на Cl-ионы	Фториды металлов в пересчете на F-ионы	CO ₂	CO
Вариант 2	-	5,9	0,50	-	-
Вариант 3	-	-	-	-	-
Вариант 4	-	-	-	14,0	-
Вариант 5	-	7,5	0,59	-	-
Вариант 6	-	1,6	0,09	-	-
Вариант 7	-	1,6	0,09	14,0	-

Из результатов, приведенных в таблице 4.14 видно, что обработка расплава АК12 карбонатом стронция сопровождается выделением углекислого газа в количестве 14,0 мг/м³, относящегося к 4 классу опасности. Отсутствие угарного газа в печной атмосфере связано, вероятно, с окислением выделяющегося СО при контакте с кислородом над зеркалом расплава до СО₂. При обработке расплава АК12 лигатурой Al – 10% Sr дополнительного газовыделения и выбросов анализируемых соединений обнаружено не было. Использование в качестве модифицирующей присадки 62,5% NaCl + 12,5% KCl + 25,0% NaF сопровождается выделением хлоридов и фторидов металлов в количестве 5,9 мг/м³ и 0,50 мг/м³ соответственно. Данные соединения относятся к 2-ому классу опасности. Дополнительная обработка расплава АК12 покровно-рафинирующим флюсом 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na₃AlF₆ в количестве 0,5% от массы расплава увеличивает количество выделяющихся хлористых и фтористых соединений на 1,6 мг/м³ и 0,09 мг/м³ соответственно. Следовательно, использование в качестве модифицирующего препарата карбоната стронция является с экологической точки зрения более предпочтительным, чем применение хлор- и фторсодержащих композиций, в частности, тройного модификатора 62,5% NaCl + 12,5% KCl + 25,0% NaF.

Таким образом, порошок карбоната стронция является высокоэффективной, высокотехнологичной, низкотоксичной модифицирующей добавкой для обработки сплавов системы алюминий-кремний.

Значения плотности образцов из сплава АК12 в зависимости от варианта обработки расплава представлены на рисунке 4.14.

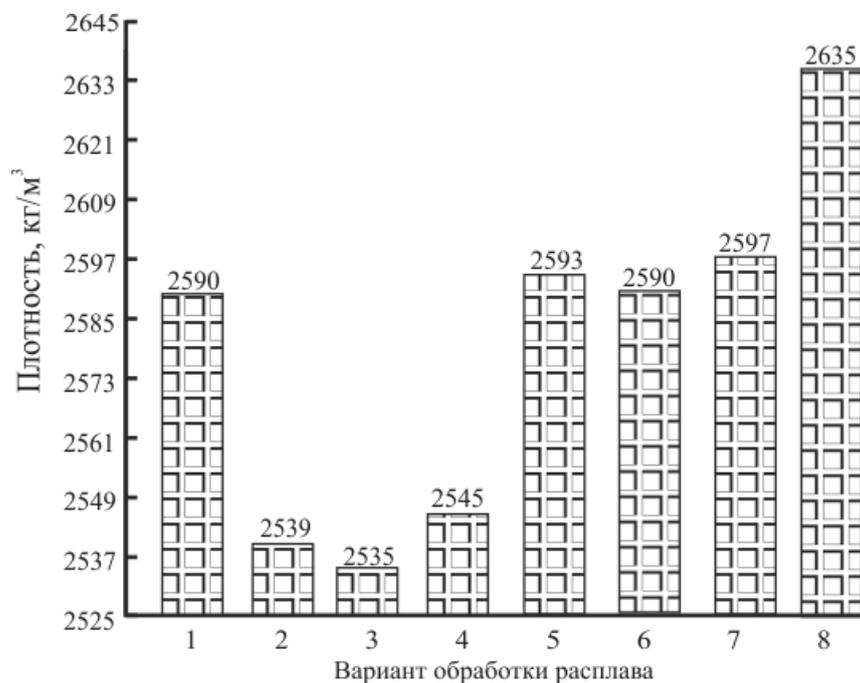


Рис.4.14. Зависимость плотности образцов из сплава АК12 от варианта модифицирующей обработки, где 1-7 – варианты согласно таблице 4.12, вариант 8- обработка расплава АК12 покровно-рафинирующим трехкомпонентным флюсом 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na₃AlF₆ в количестве 0,5% от массы расплава

Анализ плотности образцов из сплава АК12 свидетельствует о том, что обработка расплава покровно-рафинирующим флюсом увеличивает плотность образцов по сравнению с исходным с 2590 кг/м³ до 2635 кг/м³. Проведение модифицирования снижает плотность силумина. Так, обработка АК12 тройным модификатором, лигатурой Al – 10% Sr и порошком SrCO₃ приводит к снижению плотности исходного сплава с 2590 кг/м³ до 2539 кг/м³, 2535 кг/м³, 2545 кг/м³ соответственно. При комплексной рафинирующе-модифицирующей обработке АК12 значения плотности выше и составляют 2593 кг/м³, 2590 кг/м³, 2597 кг/м³ для совместной обработки покровно-рафинирующим флюсом

с тройным модификатором, лигатурой Al-10%Sr и порошком SrCO₃ соответственно. Причины снижения плотности сплава при модифицировании его натрийсодержащими присадками рассмотрены выше. Более низкое значение плотности образцов, полученных после обработки расплава лигатурой Al – 10%Sr по сравнению с образцами после обработки карбонатом стронция связано, вероятно, с высоким водородосодержанием алюминий-стронциевых лигатур, влекущим за собой увеличение образования в силуминах пористости водородного происхождения и, соответственно, снижение плотности.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о целесообразности разработки комплексного низкотоксичного высокоэффективного и высокотехнологичного рафинирующе-модифицирующего карбонатного препарата, чему и посвящен следующий параграф.

4.4. Разработка рафинирующе-модифицирующего карбонатного препарата

Согласно полученным результатам исследований стабильный рафинирующий эффект достигается при обработке расплава 0,05% карбоната кальция (рис.4.11). В то же время, полное модифицирование эвтектического кремния наблюдается при вводе в силумин карбоната стронция в количестве 0,5% (табл.4.13). Для создания универсальной высокоэффективной экологически безвредной композиции на основе карбонатов кальция и стронция была исследована возможность рафинирующе-модифицирующей обработки силумина составами, представленными в таблице 4.15 [160].

Таблица 4.15.

Различные составы исследуемой композиции

№ п/п	№ состава	Состав по массе
1	2	3
1	Состав 1	90% CaCO ₃ + 10% SrCO ₃
2	Состав 2	80% CaCO ₃ + 20% SrCO ₃
3	Состав 3	70% CaCO ₃ + 30% SrCO ₃

1	2	3
4	Состав 4	60% CaCO ₃ + 40% SrCO ₃
5	Состав 5	50% CaCO ₃ + 50% SrCO ₃
6	Состав 6	40% CaCO ₃ + 60% SrCO ₃
7	Состав 7	30% CaCO ₃ + 70% SrCO ₃

Исследуемые составы представляли собой механическую смесь карбонатов кальция и стронция. Размер частиц порошков карбонатов на основе описанных выше результатов исследований составлял 40 мкм, и 60 мкм соответственно. Перед вводом в расплав карбонатные композиции подвергались сушке при 473 К в течение 3 часов. Расплав АК12 обрабатывался в печи ИАТ-1 указанными композициями в количестве 0,01-3,0% от массы металла. Выбранный диапазон расходных характеристик обусловлен технологическими регламентами величин добавок рафинирующих и модифицирующих присадок, которые, как правило, не превышают 3,0% от массы обрабатываемого расплава в производственных условиях большинства цветнолитейных и металлургических предприятий. Карбонатные композиции вводились в расплав при установленной рациональной температуре 993 К с помощью погружного колокольчика. Глубина погружения колокольчика с навесками в расплав силимина составляла 1,0 м. Фиксировалось время барботажа расплава при обработке. После окончания бурления расплава колокольчик извлекался, металл подвергался 15-ти минутной изотермической выдержке при 993 К. Затем скачивался шлак, который впоследствии подвергался металлургическому переplаву с целью определения содержания алюминия в нем. После скачивания шлака заливались образцы для определения плотности, прочности, пластичности и анализа микроструктуры. При затвердевании образцов проводился термоанализ с целью определения переохлаждения сплава при кристаллизации.

Бурление расплава при обработке карбонатными композициями в количестве 0,05 % от массы расплава было более умеренным, чем при обработке

CaCO_3 , а время газовой выделения возрастало с увеличением в смеси содержания SrCO_3 (рис. 4.15).

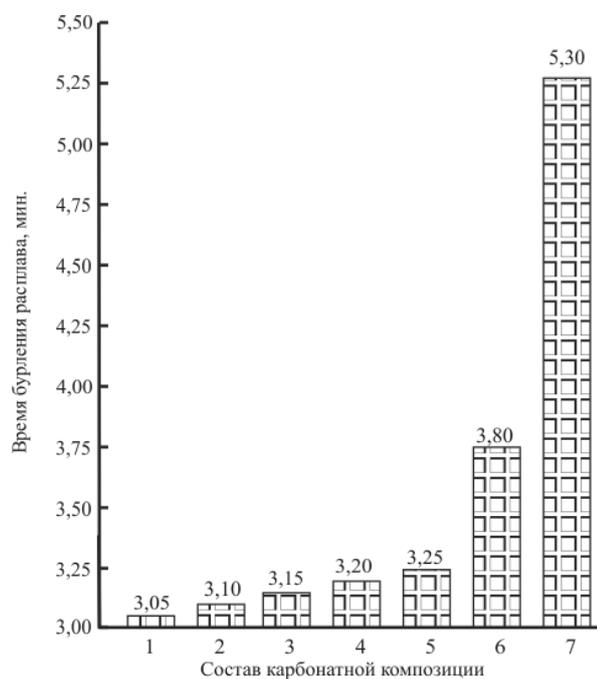


Рис. 4.15. Зависимость времени бурления расплава АК12 от состава рафинирующе-модифицирующей карбонатной композиции (табл. 4.15)

Так, с увеличением содержания SrCO_3 с 10% до 50% время бурления расплава возрастало с 3,05 мин до 3,25 мин, т.е. увеличилось на 20 секунд. При использовании составов 6 и 7 с содержанием в составе карбонатной смеси свыше 50% SrCO_3 , время реакции возрастало более существенно. Кроме того, после обработки расплава этими составами в колокольчике оставался непрореагировавший остаток смеси в количестве 7,0 и 20,0% от первоначальной массы навески для составов № 6 и № 7 соответственно, что связано с недостаточным количеством CaCO_3 и, как следствие, неполной экстракцией карбоната стронция из колокольчика. При использовании составов с меньшим содержанием SrCO_3 , смеси расходовались без остатка в колокольчике. Полученные данные свидетельствуют о нецелесообразности использования для обработки силумина карбонатных композиций с содержанием SrCO_3 свыше 50%. В связи с этим, в дальнейших исследованиях составы № 6 и № 7 не рассматривались.

Оценка плотности образцов из сплава АК12 обработанного карбонат-

ными смесями и отлитых в сухую песчаную форму показала, что в исследованных пределах концентраций для всех составов четко прослеживаются рациональные добавки, превышение которых приводит к уменьшению плотности образцов (рис.4.16). Так, при плотности исходного сплава 2590 кг/м^3 , обработка металла составом № 1 при увеличении добавки карбонатной смеси до 0,05% обеспечивает повышение плотности образцов до 2648 кг/м^3 . При увеличении добавки смеси состава № 1 свыше 1,0% начинается падение плотности образцов. При расходе смеси 3,0% от массы обрабатываемого расплава, плотность образцов из сплава АК12 составляет 2640 кг/м^3 . Для состава № 5 увеличение плотности образцов до значения 2648 кг/м^3 наблюдается до расхода смеси 0,07% от массы обрабатываемого расплава, а при добавках карбонатной смеси № 5 в количествах 1,0% и 3,0%, плотность образцов составляет соответственно 2610 кг/м^3 и 2572 кг/м^3 . Увеличение плотности образцов связано с высокой рафинирующей способностью исследуемых карбонатных смесей. Снижение плотности при увеличении расхода карбонатных композиций можно объяснить переходом и накоплением в расплаве стронция-модификатора эвтектического кремния. Причины снижения плотности при модифицировании силуминов щелочными и щелочноземельными металлами рассмотрены выше.

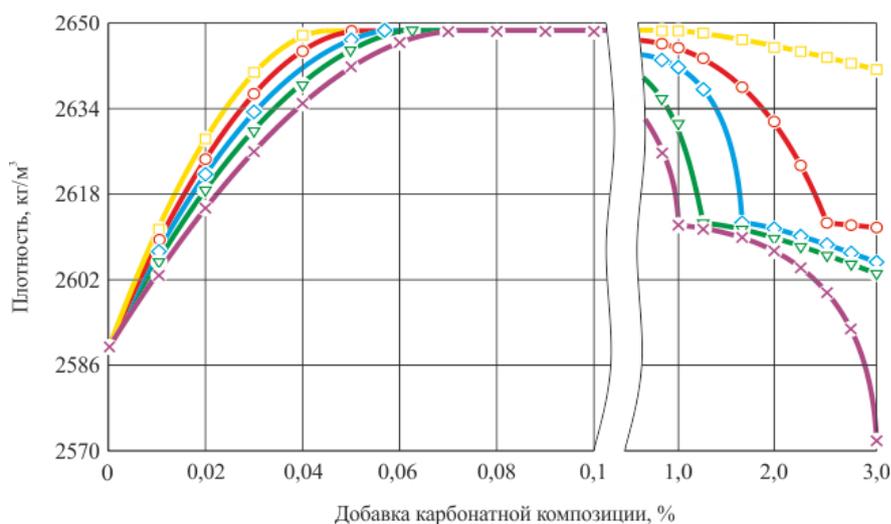


Рис.4.16. Зависимость плотности образцов из АК12 от величины добавки карбонатных композиций различных составов (табл. 4.15)

—□— Состав 1; —○— Состав 2; —◇— Состав 3; —▽— Состав 4; —×— Состав 5

Результаты металлографического и термического анализов, представленные на рис.4.17, 4.18, свидетельствуют о том, что все исследованные карбонатные композиции обеспечивают диспергирование эвтектического кремния. Так, состав №5 обеспечивает получение полностью модифицированной структуры эвтектического кремния, соответствующей $125 \cdot 10^3$ включений Si эвтектического на 1 мм^2 площади шлифа и переохлаждению $7,5 \text{ К}$ при добавке не менее $1,0\%$ от массы обрабатываемого расплава. Аналогичные показатели для составов № 2, № 3, № 4 составляют соответственно $2,5\%$, $1,67\%$, $1,25\%$, а добавка карбонатной композиции состава №1 в количестве $3,0\%$ от массы расплава обеспечивает лишь незначительное диспергирование включений эвтектического кремния, что связано с недостаточным количеством вводимого модификатора - стронция.

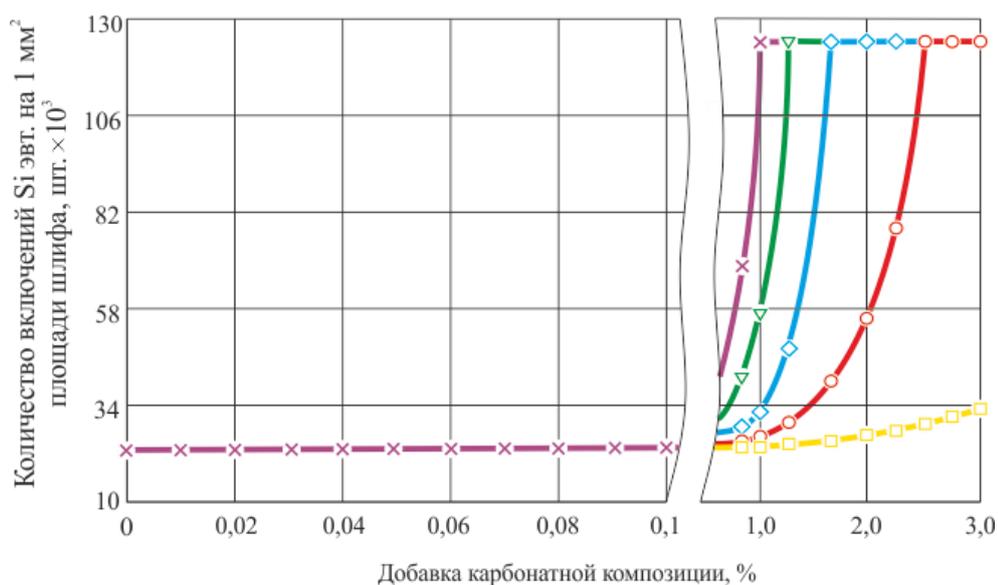


Рис. 4.17. Зависимость количества включений эвтектического кремния на 1 мм^2 площади шлифа сплава АК12 от величины добавки карбонатной композиции (табл. 4.18)

—□— Состав 1; —○— Состав 2; —◇— Состав 3; —▽— Состав 4; —×— Состав 5

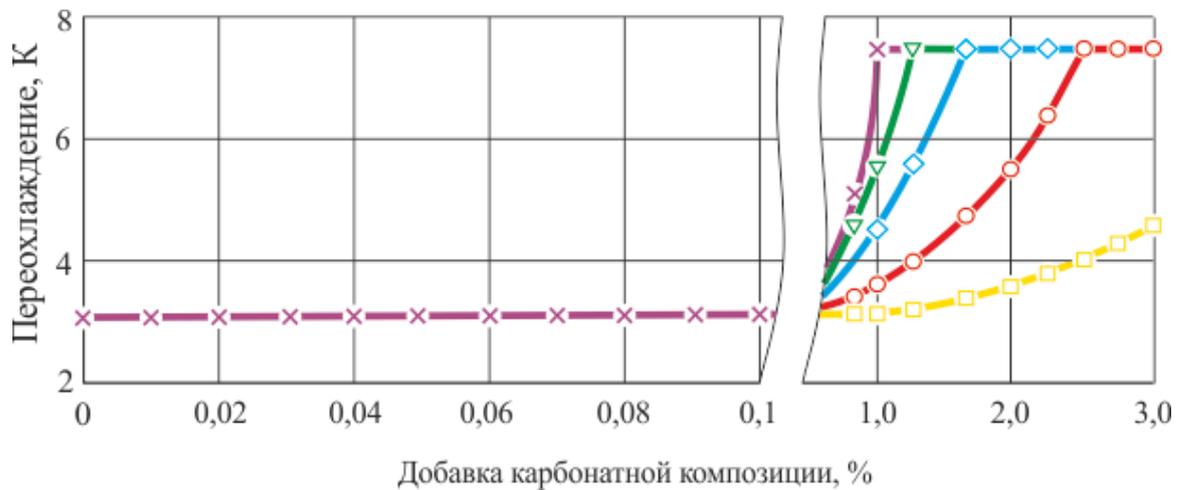


Рис. 4.18. Зависимость переохлаждения сплава АК12 при кристаллизации от величины добавки карбонатной композиции (табл. 4.15)

—□— Состав 1; —○— Состав 2; —◇— Состав 3; —▽— Состав 4; —×— Состав 5

Данные плотности и степени модифицирования эвтектического кремния хорошо коррелируют с показателями предела прочности на растяжение (рис.4.19) и относительного удлинения (рис.4.20) образцов из сплава АК12, обработанного различными составами карбонатных композиций.

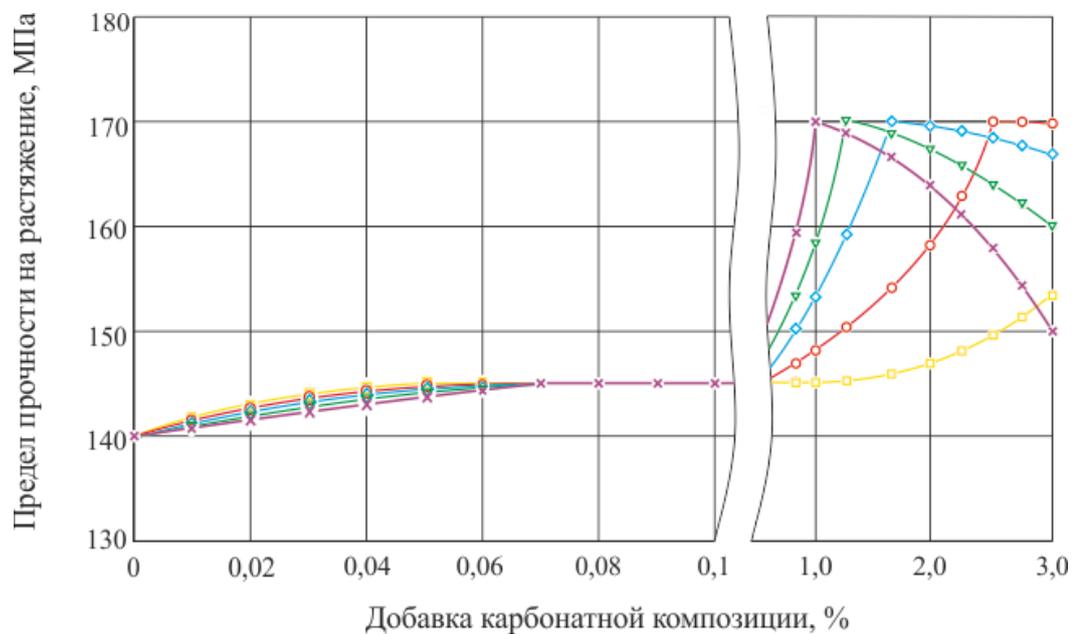


Рис.4.19. Зависимость предела прочности на растяжение сплава АК12 от величины добавки карбонатной композиции (табл. 4.15)

—□— Состав 1; —○— Состав 2; —◇— Состав 3; —▽— Состав 4; —×— Состав 5

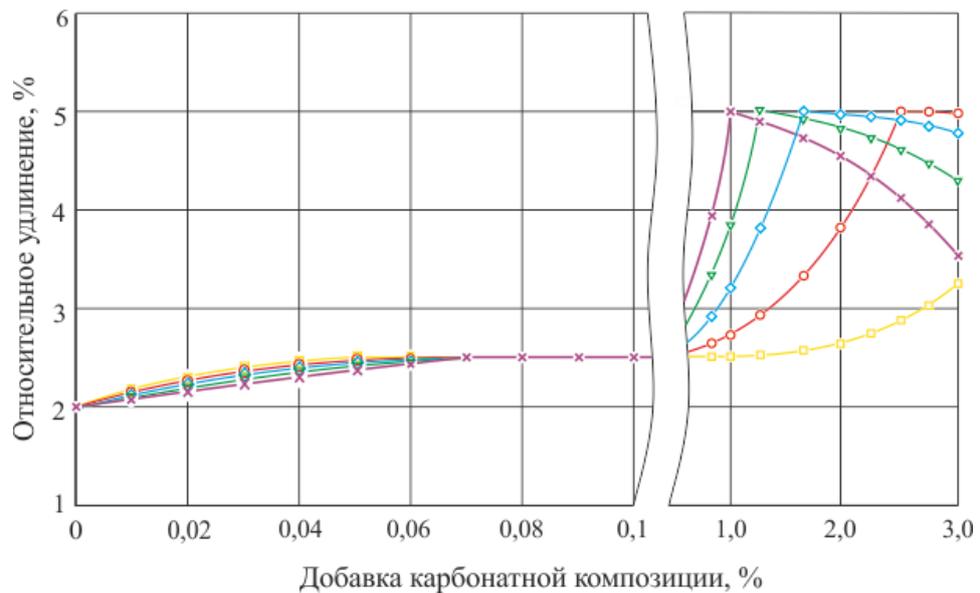


Рис.4.20. Зависимость относительного удлинения сплава АК12 от величины добавки карбонатной композиции (табл. 4.15)

—□— Состав 1; —○— Состав 2; —◇— Состав 3; —▽— Состав 4; —×— Состав 5

Так, сначала, при небольшой величине добавки с увеличением расхода карбонатных композиций наблюдается плавный рост значений прочностных и пластических характеристик, что объясняется рафинированием и повышением плотности металла. Затем, рост прочности и пластичности практически прекращается, что соответствует отсутствию адекватного прироста плотности образцов. При дальнейшем увеличении расходных характеристик карбонатных композиций, включения эвтектического кремния диспергируются, что обеспечивает дальнейший значительный прирост прочности и пластичности. Проходя через максимум, значения прочности и пластичности металла начинают уменьшаться, что связано с увеличением пористости образцов при увеличении содержания щелочных и щелочноземельных металлов при модифицировании силуминов. Указанные зависимости хорошо просматриваются для карбонатных смесей составов №№ 3-5. Для составов №№ 1, 2 аналогичные зависимости менее заметны. Это объясняется отсутствием части кривых зависимостей σ_B и δ от величины добавки карбонатных композиций в области концентраций стронция, обеспечивающих модифицирование сплава, что связано с низким содержанием в составе карбонатных композиций составов №№ 1, 2 $SrCO_3$ - до

20%, и соответственно, выходом части кривых за исследуемый диапазон величин добавок смесей.

Так, при исходных плотности сплава АК12 2590 кг/м³, предела прочности на разрыв 140 МПа, относительного удлинения 2,0%, добавки карбонатной композиции состава № 5 от 0,01% до 0,07% обеспечивают плавный рост указанных показателей до значений: плотность - 2648 кг/м³, предел прочности на разрыв - 145 МПа, относительное удлинение - 2,5%. При последующем увеличении величины добавки карбонатной смеси рост указанных показателей приостанавливается. Дальнейшее увеличение прочностных и пластических показателей объясняется модифицированием структуры эвтектики. Так, для состава № 5 максимальные значения предела прочности на разрыв - 170 МПа и относительного удлинения 5,0% при некотором снижении плотности металла до 2610 кг/м³, обеспечиваются при получении полностью модифицированной структуры эвтектического кремния - $125 \cdot 10^3$ включений Si эвтектического на 1 мм² площади шлифа и переохлаждении 7,5 К, что соответствует добавке карбонатной смеси - 1,0% от массы обрабатываемого расплава. Дальнейшее увеличение величины добавки карбонатной композиции состава № 5 вызывает снижение прочностных и пластических характеристик сплава при сохранении модифицированной структуры в результате снижения плотности металла. Так, обработка расплава АК12 карбонатной композицией состава № 5 в количестве 2,0% и 3,0% при полностью модифицированной структуре эвтектического кремния - $125 \cdot 10^3$ включений Si эвтектического на 1 мм² площади шлифа и переохлаждении 7,5 К, вызывает снижение предела прочности на разрыв до 163 МПа и 150 МПа и относительного удлинения до 4,2% и 3,5% при снижении плотности образцов до 2605 кг/м³ и 2572 кг/м³ соответственно.

Содержание алюминия в скачиваемой шлаковой фазе для всех исследуемых составов в рассматриваемом диапазоне температур составило 68-70%.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наиболее рациональной карбонатной композицией для проведения рафинирующей или рафинирующе-модифицирующей обработок расплавов силуминов с точки

зрения повышения прочностных, пластических свойств литых заготовок, их плотности и степени модифицирования при минимальном расходе является композиция 50% CaCO₃ + 50% SrCO₃. Для получения рафинирующего эффекта рациональной величиной расхода карбонатной смеси 50% CaCO₃ + 50% SrCO₃ является 0,07% от массы обрабатываемого расплава. Для рафинирующе-модифицирующей обработки силумина, рациональной добавкой указанной карбонатной композиции является 1,0% от массы обрабатываемого металла.

Для изучения сравнительной эффективности и возможности использования разработанной карбонатной композиции 50% CaCO₃ + 50% SrCO₃ для рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия в действующих литейных и металлургических производствах были проведены сравнительные испытания указанной смеси с наиболее широко применяемыми в настоящее время материалами аналогичного назначения.

В таблице 4.16 приведены оптимальные расходные характеристики сравниваемых материалов и температуры обработки сплава АК12 согласно рекомендациям производителей и разработчиков указанных препаратов.

Таблица 4.16

Расходные характеристики рафинирующе-дегазирующих материалов и температура обработки расплава АК12.

№ п/п	№ варианта обработки расплава (далее по тексту)	Препарат	Расход препарата, % от массы расплава	Температура рафинирующе-дегазирующей обработки расплава, К
1	2	3	4	5
1	Вариант 1 (исходный сплав без обработки)	-	-	-

Продолжение таблицы 4.16

1	2	3	4	5
2	Вариант 2	Флюс покровно-рафинирующий 45% NaCl + 40% KCl + 15% Na ₃ AlF ₆	0,5	993
3	Вариант 3	Флюс покровно-рафинирующий ФМС-1	0,3	993
4	Вариант 4	«Флюс покровно-рафинирующий»	0,3	993
5	Вариант 5	Probat Fluss AL 2126	0,2	993
6	Вариант 6	Хлористый цинк;	0,2	993
7	Вариант 7	Препарат «Дегазер»	0,05	993
8	Вариант 8	Таблетированный флюсовой препарат ТПФ-1	0,05	993
9	Вариант 9	«Таблетка дегазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия»	0,05	993
10	Вариант 10	Degasal T 200	0,1	993
11	Вариант 11	Аргон осушенный (продувка).	Время продувки 7 мин, расход 0,5 м ³ на 1 т расплава	993

Продолжение таблицы 4.16

1	2	3	4	5
12	Вариант 12	Карбонатная композиция 50% CaCO ₃ + 50% SrCO ₃	0,07	993
13	Вариант 13	«Таблетка дегазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия» совместно с покровно-рафинирующим флюсом 45% NaCl + 40% KCl + 15% Na ₃ AlF ₆	0,05; 0,5 соответственно	993
14	Вариант 14	Продувка осушенным аргоном совместно с покровно-рафинирующим флюсом 45% NaCl + 40% KCl + 15% Na ₃ AlF ₆	Время продувки 7 мин, расход 0,5 м ³ на 1 т расплава; 0,5 % соответственно	993
15	Вариант 15	Карбонатная композиция 50% CaCO ₃ + 50% SrCO ₃ совместно с покровно-рафинирующим флюсом 45% NaCl + 40% KCl + 15% Na ₃ AlF ₆	0,07; 0,5 соответственно	993

1	2	3	4	5
16	Вариант 16	Карбонатная композиция 50% CaCO ₃ + 50% SrCO ₃ совместно с флюсом покровно-рафинирующим ФМС-1	0,07; 0,03 соответственно	993

С целью изучения сравнительной эффективности и возможности использования разработанной карбонатной композиции 50% CaCO₃ + 50% SrCO₃ для проведения рафинирующе-модифицирующей обработки силуминов в действующих литейных и металлургических производствах были проведены сравнительные испытания указанной смеси с наиболее широко применяемыми в настоящее время материалами аналогичного назначения.

В таблице 4.17 приведены оптимальные расходные характеристики сравниваемых материалов и температуры обработки сплава АК12 согласно рекомендациям производителей и разработчиков указанных препаратов.

Таблица 4.17

Расходные характеристики рафинирующе-модифицирующих материалов и температура обработки расплава АК12.

№ п/п	№ варианта обработки расплава (далее по тексту)	Препарат	Расход препарата, % от массы расплава	Температура рафинирующе-модифицирующей обработки расплава, К
1	2	3	4	5
1	Вариант 1 (исходный сплав без обработки)	-	-	-

Продолжение таблицы 4.17.

1	2	3	4	5
2	Вариант 2	Универсальный четырехкомпонентный флюс 40% NaCl + 35% KCl + 10% Na ₃ AlF ₆ + 15% NaF	2,0	1023
3	Вариант 3	Флюс покровно-рафинирующе-модифицирующий ФМС-2	1,0	1023
4	Вариант 4	«Флюс покровно-рафинирующий с модифицирующим эффектом»	1,0	1023
5	Вариант 5	Probat Fluss AL 224	1,0	1013
6	Вариант 6	Таблетированный флюсовой препарат ТПФ-3	0,5	1023
7	Вариант 7	«Таблетка дегазирующая с модифицирующим эффектом для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия»	0,5	1023
8	Вариант 8	Eutektal T 201	0,5	1003
9	Вариант 9	Карбонатная композиция 50% CaCO ₃ + 50% SrCO ₃	1,0	993

1	2	3	4	5
10	Вариант 10	«Таблетка дегазирующая с модифицирующим эффектом для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия» совместно с покровно-рафинирующим флюсом 45% NaCl + 40% KCl + 15% Na ₃ AlF ₆	0,5; 0,5 соответственно	993
11	Вариант 11	Карбонатная композиция 50% CaCO ₃ + 50% SrCO ₃ совместно с покровно-рафинирующим флюсом 45% NaCl + 40% KCl + 15% Na ₃ AlF ₆	1; 0,5 соответственно	993
12	Вариант 12	Карбонатная композиция 50% CaCO ₃ + 50% SrCO ₃ совместно с флюсом покровно-рафинирующим ФМС-1	1,0; 0,3 соответственно	993

Сравнительные испытания указанных материалов проводились на сплаве АК12 в печи типа ИАТ-1. Перед обработкой расплава исследуемыми композициями при температуре 993 К заливались исходные образцы на плотность, содержание неметаллических включений, предел прочности на растяжение, относительное удлинение, микроанализ, термоанализ, отбирался шлак для

определения содержания алюминия в нем. Таблетированные препараты и карбонатная композиция вводились в расплав при помощи погружного колокольчика, флюсы засыпались на зеркало металла с последующим интенсивным замешиванием в расплав в течение 1 мин при помощи шумовки. Расходные характеристики сравниваемых материалов, температура обработки расплава и другие технологические параметры обработки выдерживались согласно рекомендациям предприятий-производителей (табл. 4.16, 4.17). После окончания бурления расплава или окончания замешивания материалов, расплав выдерживался в течение 15 мин под слоем образовавшегося шлака при температуре обработки металла. После изотермической выдержки металл охлаждался до 993 К, шлак с зеркала металла скачивался и заливались образцы для определения вышеперечисленных характеристик. С целью сравнения длительности сохранения модифицирующего эффекта, образцы на микроанализ и термоанализ заливались с интервалом 15 мин в течение 120 мин и через 360 мин. Скаченный шлак подвергался металлургическому переплаву для определения содержания алюминия в нем.

Результаты сравнительных испытаний рафинирующе-дегазирующих препаратов и разработанной карбонатной композиции приведены на рис.4.21-4.24 и в таблице 4.18.

Анализ зависимости плотности образцов из сплава АК12, обработанного различными рафинирующе-дегазирующими препаратами (рис. 4.22) и содержания в них окисных плен (рис. 4.23) свидетельствует о высокой рафинирующе-дегазирующей эффективности разработанной карбонатной композиции. Так после проведения рафинирования, плотность образцов увеличивалась с 2590 кг/м³ для исходного сплава, не подвергавшегося рафинирующей обработке, до 2634 кг/м³, 2637 кг/м³, 2634 кг/м³, 2632 кг/м³, 2627 кг/м³, 2650 кг/м³, 2650 кг/м³, 2648 кг/м³, 2646 кг/м³, 2652 кг/ м³, 2648 кг/м³ после рафинирования по вариантам 2-12 согласно таблицы 4.16 соответственно.

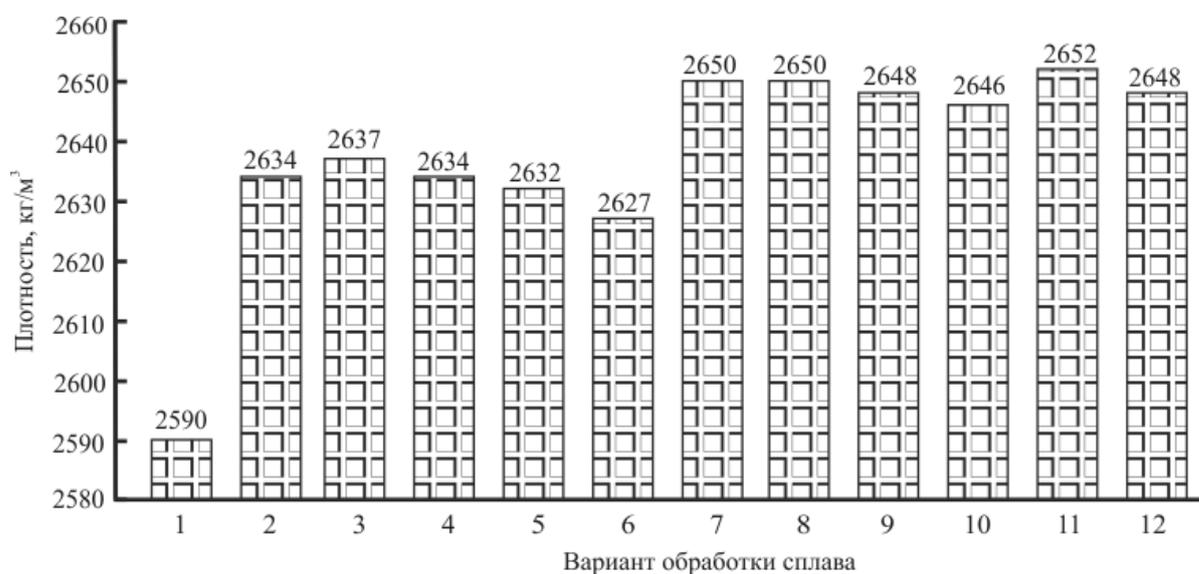


Рис. 4.21. Зависимость плотности образцов из сплава АК12 от варианта рафинирующе-дегазирующей обработки расплава (табл.4.16)

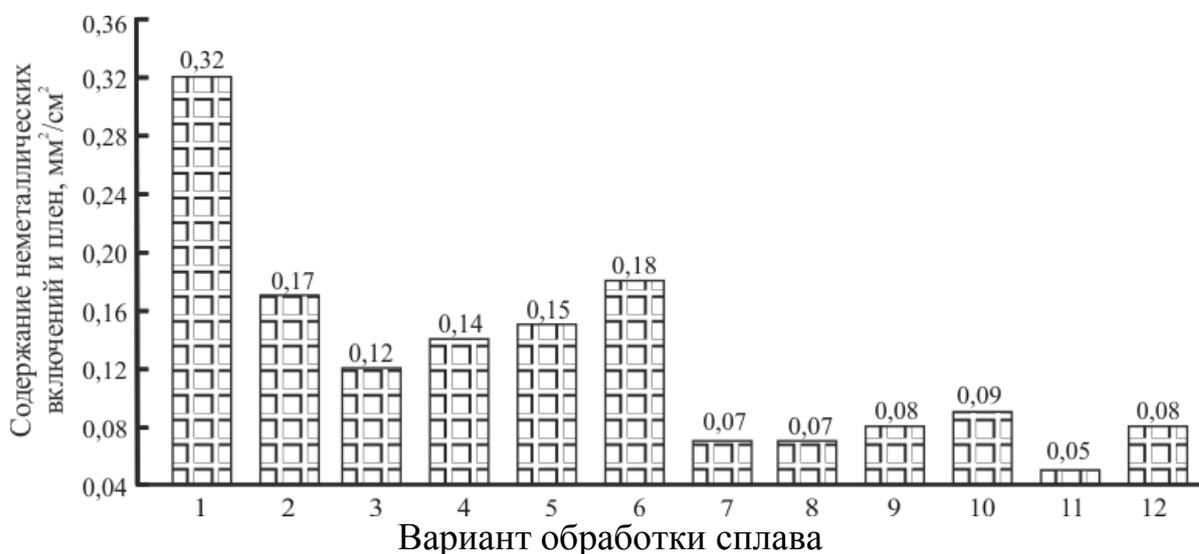


Рис.4.22. Зависимость содержания оксидных плен в образцах из сплава АК12 от варианта рафинирующе-дегазирующей обработки расплава (табл.4.16)

Зависимость площади пленообразных неметаллических включений на единице площади излома образца варианта рафинирующей обработки (рис. 4.22) свидетельствует о снижении указанной характеристики с $0,32 \text{ мм}^2/\text{см}^2$ для исходного сплава, не подвергнувшегося рафинированию, до $0,17 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,12 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,14 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,15 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,18 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,07 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,07 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,08 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,09 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,05 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,08 \text{ мм}^2/\text{см}^2$ для образцов,

полученных после рафинирующей обработки по вариантам 1-12 согласно таблицы 4.16 соответственно.

Необходимо заметить, что результаты сравнительных испытаний на плотность и количество окисных плен хорошо согласуются с результатами сравнительных испытаний на предел прочности на растяжение и относительное удлинение для всех используемых материалов. Видно, что чем больше плотность полученных образцов и меньше содержание в них окисных плен, тем выше прочностные и пластические характеристики металла.

Так, анализ зависимости предела прочности на растяжение образцов из сплава АК12, обработанного различными рафинирующе-дегазирующими препаратами (рис 4.23) свидетельствует о том, что после проведения рафинирования, предел прочности на растяжение образцов увеличивается с 140 МПа для исходного сплава, до 143 МПа, 143 МПа, 143 МПа, 143 МПа, 142 МПа, 146 МПа, 146 МПа, 145 МПа, 144 МПа, 146 МПа, 145 МПа после рафинирования по вариантам 1-12 согласно таблицы 4.16 соответственно.

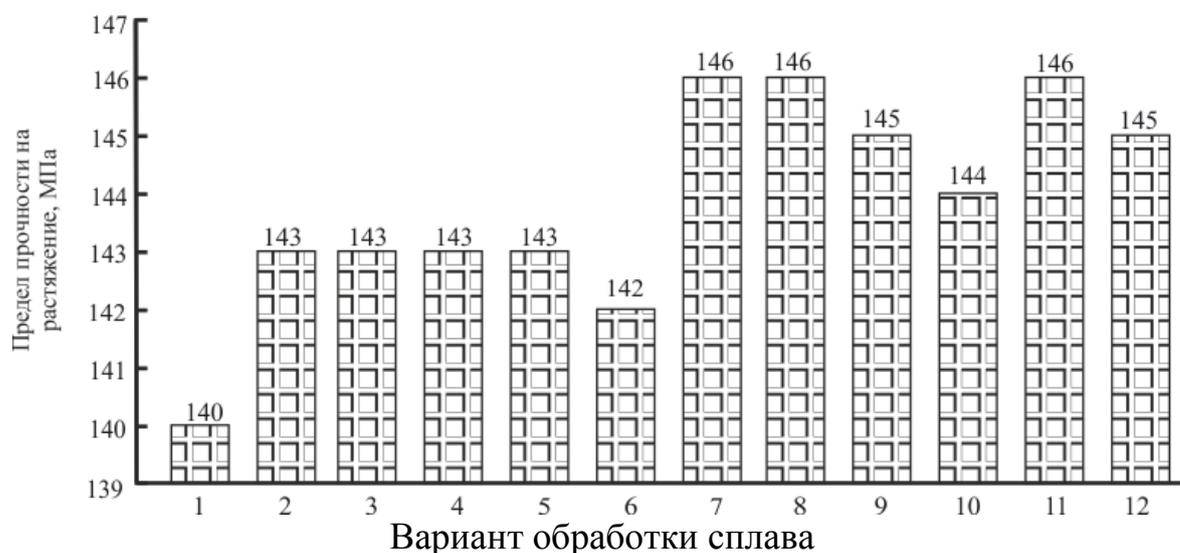


Рис. 4.23. Зависимость предела прочности на растяжение образцов из сплава АК12 от варианта рафинирующе-дегазирующей обработки расплава (табл.4.16)

Относительное удлинение образцов из сплава АК12 (рис 4.24) после проведения рафинирования, возрастает с 2,0% для исходного сплава, до 2,3%,

2,3%, 2,3%, 2,3%, 2,2%, 2,6%, 2,6%, 2,5%, 2,4%, 2,6%, 2,5% после рафинирования по вариантам 1-12 согласно таблицы 4.19 соответственно.

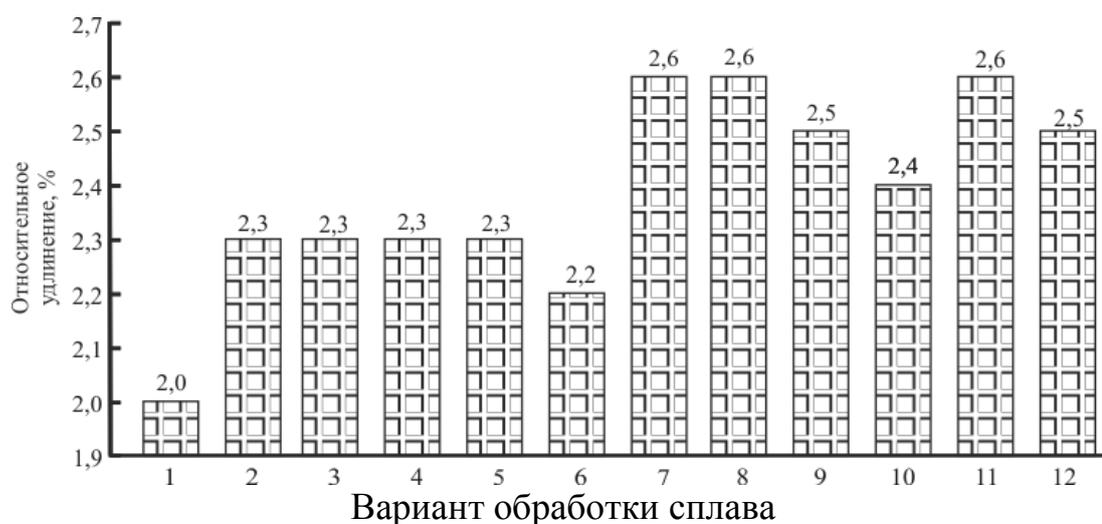


Рис. 4.24. Зависимость относительного удлинения образцов из сплава АК12 от варианта рафинирующе-дегазирующей обработки расплава (табл.4.16)

Несколько меньшая рафинирующая эффективность флюсовых композиций при больших расходных характеристиках по сравнению с таблетированными препаратами и карбонатной смесью при обработке расплава в печах тигельного типа объясняется тем, что при нанесении флюса на зеркало расплава и его последующем замешивании эффективная глубина обработки расплава составляет около 300 мм. Из-за разницы плотностей флюс сложно замешать на большую глубину. Соответственно, обрабатываются лишь верхние слои металла. В связи с этим, для повышения эффективности флюсовой обработки применяют технологии и устройства, позволяющие обрабатывать расплав на всю глубину - ввод флюса под струю при переливе расплава, ввод флюса в струе газа-носителя через трубку, ввод флюса в струе газа-носителя при помощи импеллера, ввод флюса при помощи погружного колокольчика и т.п. При обработке расплава таблетированными препаратами и карбонатной композицией для ввода реагентов в металл использовался погружной колокольчик, что позволяло вносить рафинирующие материалы в донную часть расплава. В процессе обработки пузырьки рафинирующей газовой фазы и рафинирующие реагенты, всплывая, проходили через весь объем расплава в тигле,

обеспечивая тем самым высокую эффективность рафинирования при относительно небольшом расходе.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой рафинирующе-дегазирующей эффективности разработанной карбонатной смеси, практически не уступающей эффективности широко распространенных аналогов (табл. 4.16)

Необходимо отметить, что во всех исследованных образцах до и после рафинирования АК12 сравниваемыми препаратами была получена немодифицированная структура эвтектики с количеством включений эвтектического кремния $18 \cdot 10^3$ шт. на 1 мм^2 площади шлифа, что дополнительно минимизирует рассредоточенную газоусадочную пористость (см. выше). Переохлаждение при кристаллизации всех образцов составляло 3,0 К, что подтверждает отсутствие диспергирования эвтектического кремния.

Анализ содержания алюминия в скачиваемом шлаке после рафинирующей обработки (рис. 4.25) показывает относительно высокое его количество: 69% после рафинирования разработанной карбонатной композицией (вариант 12, табл. 4.19), 80% и 95% после рафинирования обработки по вариантам 9 и 11 табл. 4.19 соответственно. При рафинировании расплава по вариантам 2-8 и 10, табл. 4.19 содержание алюминия в скачиваемом после рафинирующей обработки шлаке значительно меньше и составляет 6%, 6%, 6%, 5%, 18%, 12%, 9%, 15% соответственно. Мировые производители рафинирующих таблетированных присадок рекомендуют применять их в комплексе с покровно-рафинирующими флюсовыми композициями [158-163], что обеспечивает комплексное действие: таблетированные препараты осуществляют глубокое объемное рафинирование расплава, а флюсовые композиции выполняют покровно-защитную функцию, минимизируют захват алюминия шлаком и дополнительно адсорбируют примеси, выносимые таблетками из расплава в шлаковую фазу, тем самым значительно повышая эффективность рафинирующей обработки. Использование для рафинирующей обработки расплава «таблетки дегазирующей для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия», осушенного аргона и разработанной карбонатной композиции совместно

с классическим трехкомпонентным покровно-рафинирующим флюсом $40\% \text{ NaCl} + 40\% \text{ KCl} + 20\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ (варианты 13-15, табл. 4.16) обеспечивает не-высокое содержание алюминия в скачиваемой шлаковой фазе на уровне $6,0\%$ для всех исследуемых препаратов (рис.4.25). Совместное использование для рафинирующей обработки расплава разработанной карбонатной композиции и флюса покровно-рафинирующего ФМС-1 также обеспечивает невысокое содержание алюминия в скачиваемой шлаковой фазе: $6,0\%$, что способствует снижению безвозвратных потерь металла.

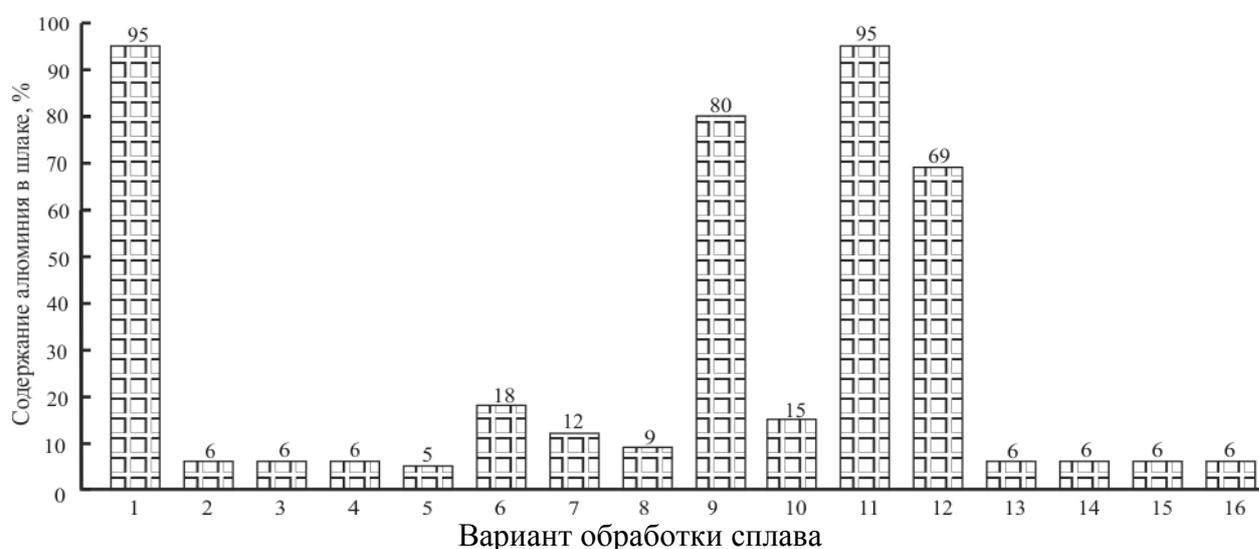


Рис.4.25. Зависимость содержания алюминия в скачиваемом шлаке от варианта рафинирующе-дегазирующей обработки расплава (табл.4.16)

Для определения состава и сравнительного количества вредных выделений при рафинирующей обработке алюминиевых сплавов по вариантам, указанным в табл.4.16 были проведены опытные плавки с отбором проб выделяющихся газов. Из результатов исследований, приведенных в табл. 4.18 видно, что наиболее экологически безвредным является использование осушенного аргона. Рафинирующая обработка расплава алюминия разработанной карбонатной композицией сопровождается выделением углекислого газа, относящегося к 4 классу опасности, тогда как при рафинировании металла распространенными в промышленности препаратами (варианты 2-10, табл. 4.16) образуются токсичные соединения, такие как хлор элементарный, хлориды, фториды, оксиды серы, оксиды азота, относящиеся преимущественно ко второму

классу опасности. Полученные данные позволяют сделать вывод об относительной экологической безопасности использования разработанной карбонатной композиции для проведения рафинирующе-дегазирующей обработки расплава на основе алюминия.

Необходимо отметить также относительную экологическую безопасность процесса комплексной обработки расплава на основе алюминия карбонатной композицией 50% CaCO₃ + 50% SrCO₃ совместно с флюсом покровно-рафинирующим ФМС-1 (вариант 16, табл. 4.16). Данная обработка кроме высокого уровня рафинирования позволяет дополнительно обеспечивать создание покровно-защитного слоя на зеркале расплава и минимизировать содержание алюминия в скачиваемом шлаке (рис. 4.25), что снижает безвозвратные потери металла.

Таблица 4.18

Количество и состав газов, выделяющихся в процессе рафинирующе-дегазирующей обработки 1 т расплава АК12

№ п/п	Рафинирующие препараты, рас- ход	Количество газов, выделяющихся в процессе обработки расплава, мг/м ³						
		Хлор элемен- тарный	Хлориды металлов в пересчёте на Cl-ионы	Фториды ме- таллов в пе- ресчёте на F- ионы	Ок- сиды азота	Ок- сиды серы	CO ₂	CO
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Вариант 2, 0,5%	-	1,7	0,07	-	-	-	-
2	Вариант 3, 0,3%	-	0,6	0,02	-	-	-	-
3	Вариант 4, 0,3%	-	0,8	0,03	-	-	-	-
4	Вариант 5, 0,2%	-	0,7	0,02	-	-	-	-
5	Вариант 6, 0,2%	-	20,0	-	-	-	-	-
6	Вариант 7, 0,05%	1,1	4,4	-	-	-	-	-
7	Вариант 8, 0,05%	-	1,0	0,01	0,7	-	-	-

Продолжение таблицы 4.17

1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	Вариант 9, 0,05%	-	-	0,02	-	8,0	-	-
9	Вариант 10, 0,1%	-	1,2	-	0,9	-	-	-
10	Вариант 11, 0,5 м ³ на 1 т рас- плава	-	-	-	-	-	-	-
11	Вариант 12, 0,07%	-	-	-	-	-	2,0	-
12	Вариант 16, 0,07%, 0,03%	-	0,6	0,02	-	-	2,0	-

Таким образом, разработанная карбонатная композиция при расходе 0,07% от массы обрабатываемого расплава является высокоэффективной, высокотехнологичной, экологически безвредной рафинирующе-дегазирующей добавкой для обработки сплавов на основе алюминия. Для снижения содержания алюминия в скачиваемом шлаке допускается комплексное использование разработанной карбонатной композиции 50% CaCO₃ + 50% SrCO₃ совместно с флюсом покровно-рафинирующим ФМС-1 производства ООО «Пром-Фильтр», Республика Беларусь, или аналогичным материалом.

Результаты сравнительных испытаний рафинирующе-модифицирующих препаратов и разработанной карбонатной композиции приведены на рис 4.26-4.32 и в таблицах 4.19, 4.20.

Анализ зависимости плотности образцов из сплава АК12, обработанного различными рафинирующе-модифицирующими препаратами (рис 4.26) и содержания в них окисных плен (рис. 4.27) свидетельствует о высокой рафинирующе-дегазирующей эффективности разработанной карбонатной композиции при расходных характеристиках, обеспечивающих получение модифицированной структуры силумина.



Рис. 4.26. Зависимость плотности образцов из сплава АК12 от варианта рафинирующе-модифицирующей обработки расплава (табл. 4.17)

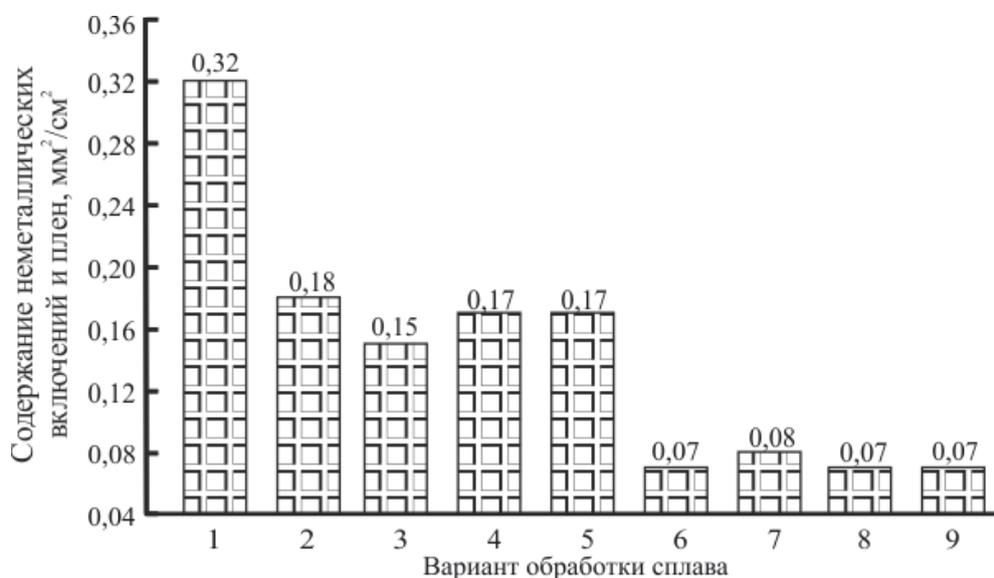


Рис. 4.27. Зависимость содержания оксидных плен в образцах из сплава АК12 от варианта рафинирующе-модифицирующей обработки расплава (табл. 4.17)

Так, плотность образцов увеличивалась с 2590 кг/м³ для исходного сплава, не подвергавшегося рафинирующе-модифицирующей обработке, до 2593 кг/м³, 2596 кг/м³, 2595 кг/м³, 2595 кг/м³, 2612 кг/м³, 2610 кг/м³, 2608 кг/м³, 2610 кг/м³ после обработки расплава по вариантам 2-9 согласно таблицы 4.17 соответственно.

Зависимость площади излома образца, занимаемой пленообразными неметаллическими включениями от варианта рафинирующе-модифицирующей обработки свидетельствует о снижении указанного показателя с 0,32 мм²/см²

для исходного сплава до $0,18 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,15 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,17 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,17 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,07 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,08 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,07 \text{ мм}^2/\text{см}^2$, $0,07 \text{ мм}^2/\text{см}^2$ для образцов, полученных после обработки расплава по вариантам 2-9 согласно таблицы 4.17 соответственно.

Обработка расплава АК12 всеми исследуемыми рафинирующе-модифицирующими препаратами обеспечивает получение полностью модифицированной структуры, соответствующей количеству включений эвтектического кремния на 1 мм^2 площади шлифа $125 \cdot 10^3$ (рис.4.28). Некоторое снижение величины переохлаждения при кристаллизации образцов после обработки расплава АК12оч разработанной карбонатной композицией (рис.4.29) связано с тем, что во всех материалах, выбранных для изучения сравнительной эффективности карбонатной композиции в качестве модифицирующего элемента используется натрий, который при обеспечении полностью модифицированной структуры эвтектического кремния дает более высокое переохлаждение при кристаллизации - $8,5 \text{ К}$, по сравнению со стронцием - $7,5 \text{ К}$, являющимся модификатором в разработанной карбонатной композиции.

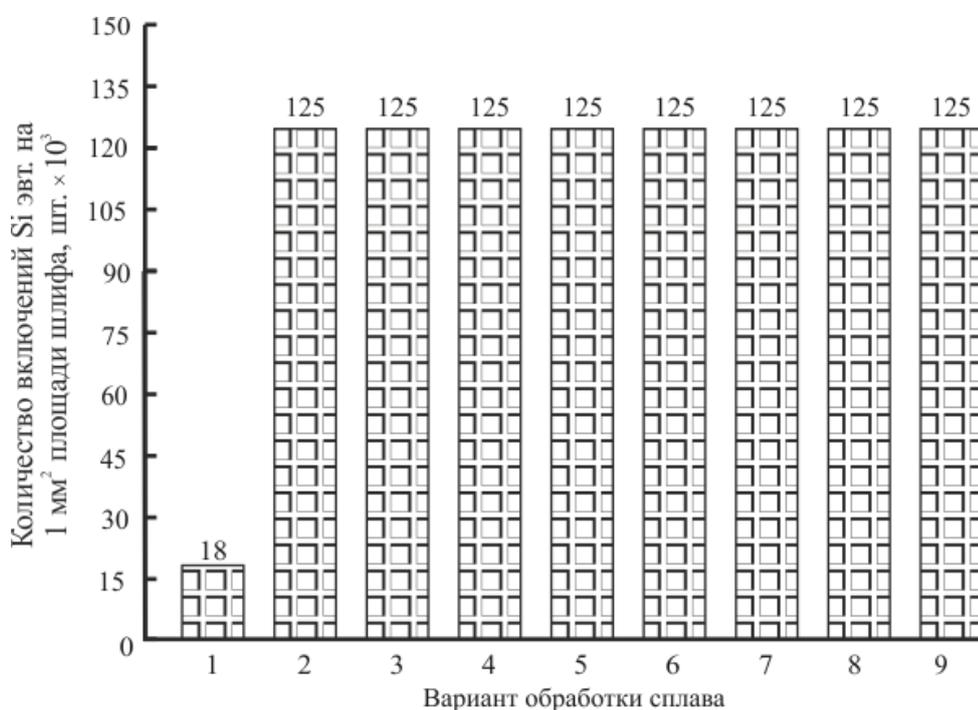


Рис. 4.28. Зависимость количества включений эвтектического кремния на 1 мм^2 площади шлифа образцов из сплава АК12 от варианта рафинирующе-модифицирующей обработки расплава (табл 4.17)

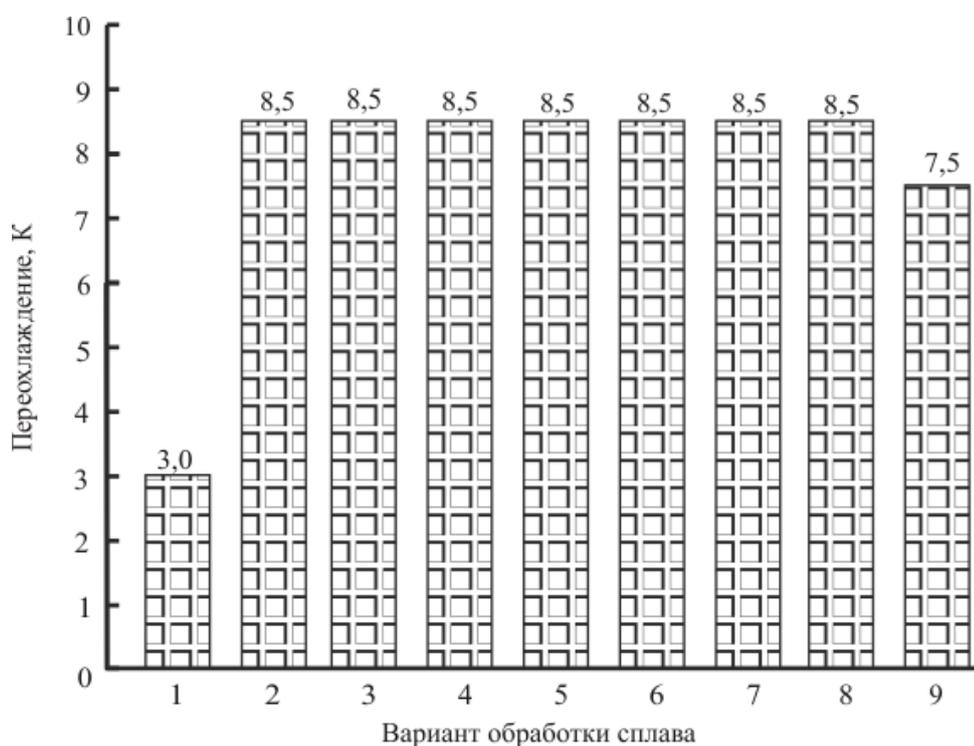


Рис. 4.29. Зависимость переохлаждения при кристаллизации образцов из сплава АК12 от варианта рафинирующе-модифицирующей обработки расплава (табл. 4.17)

Результаты сравнительных испытаний на плотность и количество окисных плен при одинаковой степени модифицирования эвтектического кремния хорошо согласуются с результатами определения предела прочности на растяжение и относительного удлинения для всех используемых материалов. Видно, что чем больше плотность полученных образцов и меньше содержание в них окисных плен, тем выше прочностные и пластические характеристики металла.

Так, анализ зависимости предела прочности на разрыв образцов из сплава АК12, обработанного различными рафинирующе-модифицирующими препаратами (рис. 4.30) свидетельствует о том, что после проведения обработки, предел прочности на разрыв образцов увеличивался с 140 МПа для исходного сплава, не подвергавшегося рафинирующе-модифицирующей обработке, до 165 МПа, 168 МПа, 167 МПа, 167 МПа, 172 МПа, 170 МПа, 168 МПа, 170 МПа после обработки расплава по вариантам 2-9 согласно таблицы 4.17 соответственно.



Рис.4.30. Зависимость предела прочности на растяжение образцов из сплава АК12 от варианта рафинирующе-модифицирующей обработки расплава (табл. 4.17)

Относительное удлинение образцов из сплава АК12 (рис. 4.32) после обработки возрастало с 2,0% для исходного сплава до 4,5%, 4,7%, 4,6%, 4,6%, 5,2%, 5,0%, 4,8%, 5,0% после обработки расплава по вариантам 2-9 согласно таблицы 4.17 соответственно.

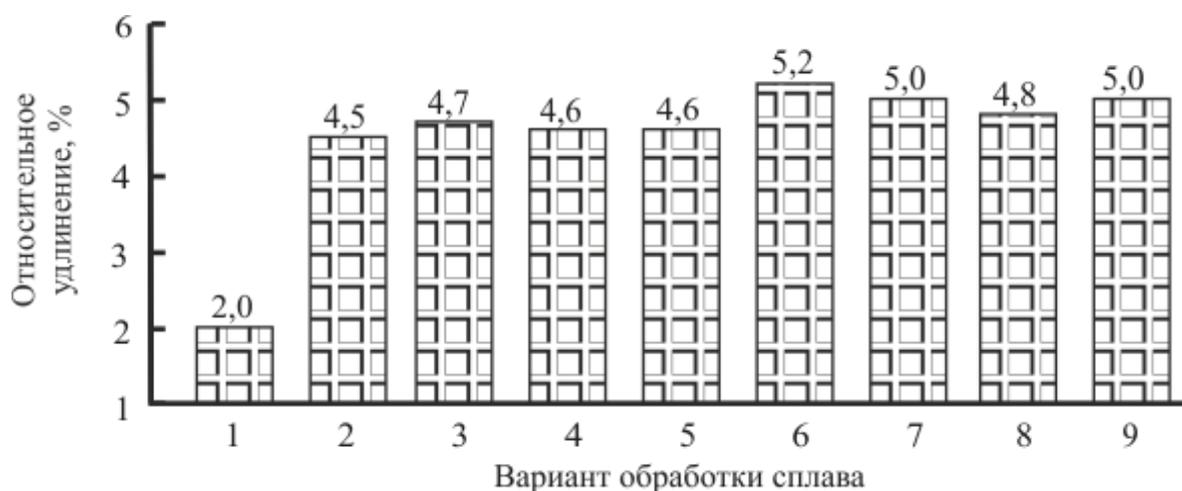


Рис. 4.31. Зависимость относительного удлинения образцов из сплава АК12 от варианта рафинирующе-модифицирующей обработки расплава (табл.4.17)

Полученные значения предела прочности на разрыв и относительного удлинения после обработки расплава АК12 разработанной карбонатной композицией и сравниваемыми препаратами характерны для сплавов подобного состава с хорошо модифицированной структурой.

Причины несколько меньшей рафинирующей эффективности флюсовых

композиций при больших расходных характеристиках по сравнению с таблетированными препаратами и карбонатной смесью при обработке расплава в печах тигельного типа и некоторые способы ее повышения рассмотрены выше.

Значительное увеличение прочностных и пластических характеристик образцов при меньших приростах плотности и меньшем снижении содержания пленообразных окисных включений после проведения рафинирующе-модифицирующей обработки по сравнению с образцами, полученными после рафинирующе-дегазирующей обработки расплава АК12 (рис.4.21-4.27, 4.30, 4.31) объясняется диспергированием включений эвтектического кремния.

Необходимо также отметить значительную длительность сохранения модифицирующего эффекта после обработки расплава АК12 разработанной карбонатной композицией. Так, хорошо модифицированная структура, с количеством включений эвтектического кремния $(N) 125 \cdot 10^3$ на 1 мм^2 площади шлифа и соответствующее ей переохлаждение при кристаллизации $(\Delta T) - 7,5 \text{ К}$ после обработки металла разработанной карбонатной композицией сохранялась после шести часовой выдержки расплава при температуре заливки, тогда как после рафинирующе-модифицирующей обработки сплава АК12оч натрий-содержащими препаратами: универсальным четырехкомпонентным флюсом $40\% \text{ NaCl} + 35\% \text{ KCl} + 10\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6 + 15\% \text{ NaF}$, флюсом покровно-рафинирующе-модифицирующим ФМС-2, «флюсом покровно-рафинирующим с модифицирующим эффектом», флюсом ProbatFlussAL, таблетированным флюсовым препаратом ТПФ-3, «таблеткой дегазирующей с модифицирующим эффектом для доэвтектических и эвтектических силуминов», таблетированным препаратом EutektalT 201 эффект модифицирования начинает угасать через 30-60 минут (таблица 4.19).

Полученные результаты свидетельствуют о высокой рафинирующе-модифицирующей эффективности разработанной карбонатной композиции, практически не уступающей эффективности широко распространенных аналогов, перечисленных в таблице 4.17 (варианты 2-8). По времени сохранения модифицирующего эффекта разработанная карбонатная композиция превосходит натрийсодержащие аналоги.

Анализ содержания алюминия в скачиваемом шлаке после рафинирующе-модифицирующей обработки (рис.4.32) показывает относительно высокое его количество: 69% и 75% алюминия после обработки разработанной карбонатной композицией и «таблеткой дегазирующей с модифицирующим эффектом для доэвтектических и эвтектических силуминов» (варианты 9 и 7 согласно таблицы 4.17) соответственно. Дополнительное использование для рафинирующе-модифицирующей обработки расплава покровно-рафинирующего флюса (варианты 10,11 и 12 согласно табл.4.17) обеспечивают снижение содержания алюминия в скачиваемой шлаковой фазе до 6,0%, что способствует снижению безвозвратных потерь металла.

При использовании универсального четырехкомпонентного флюса 40% NaCl + 35% KCl + 10% Na₃AlF₆ + 15% NaF, флюса покровно-рафинирующе-модифицирующего ФМС-2, «флюса покровно-рафинирующего с модифицирующим эффектом», флюса ProbatFlussAL 224, таблетированного флюсового препарата ТПФ-3, таблетированного препарата EutektalT 201 (варианты 2-6 и 8 согласно таблице 4.17 содержание алюминия в скачиваемом после рафинирующей обработки шлаке значительно меньше: 6%, 6%, 6%, 5%, 7%, 7% соответственно.

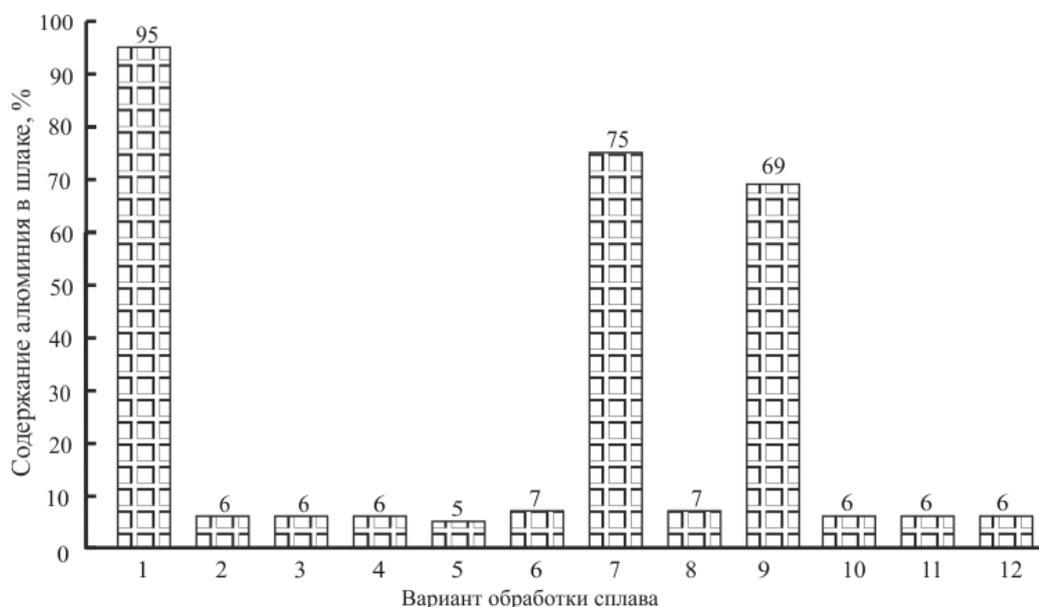


Рис. 4.32. Зависимость содержания алюминия в скачиваемом шлаке от варианта рафинирующе-модифицирующей обработки расплава АК12 (табл. 4.17)

Опытные плавки с отбором проб выбросов в процессе обработки расплава показали (табл. 4.20), что наиболее экологически безвредным является использование разработанной карбонатной композиции, которое сопровождается выделением углекислого газа, относящегося к 4 классу опасности. При рафинировании металла распространенными в промышленности препаратами образуются токсичные соединения, относящиеся преимущественно ко второму классу опасности. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование в качестве рафинирующе-модифицирующего материала разработанной карбонатной смеси с экологической точки зрения является, безусловно, более предпочтительным, чем применение широко распространенных в промышленности материалов аналогичного назначения, используемых в сравнительных испытаниях в настоящей работе.

Необходимо отметить также относительную экологическую безопасность процесса комплексной обработки расплава на основе алюминия карбонатной композицией $50\% \text{CaCO}_3 + 50\% \text{SrCO}_3$ в количестве 1,0% от массы расплава совместно с флюсом покровно-рафинирующим ФМС-1 в количестве 0,3 % от

массы расплава (вариант 12, табл. 4.17). Данная обработка кроме высокой рафинирующе-модифицирующей эффективности, позволяет дополнительно обеспечивать создание покровно-защитного слоя на зеркале расплава и минимизировать содержание алюминия в скачиваемом шлаке (рис.4.33), что снижает безвозвратные потери металла.

Полученные результаты говорят об экологической безопасности использования разработанной карбонатной композиции для проведения рафинирующе-модифицирующей обработки силуминов.

Таким образом, разработанная карбонатная композиция при расходе 1,0% от массы обрабатываемого расплава является высокоэффективной, высокотехнологичной, экологически безвредной рафинирующе-модифицирующей добавкой для обработки силуминов [161].

По результатам работы разработаны дополнения в ТУ - 171700 – 003–520446233 – 2006 «Модификатор КСК – Кальций стронциевый карбонат», зарегистрированные в Центре стандартизации и метрологии за № 028/003629/01 от 10.01. 2013 г. извещением №1 (приложение №1). Зарегистрирован каталожный лист продукции на дегазирующую смесь КСК (приложение №2.1-2.3).

Получено заключение Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей о соответствии препарата санитарным правилам и нормам, протокол № 97 от 24 января 2013 г (приложение №3).

Подана заявка на изобретение «Дегазирующе-рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом» № 2012120349 от 17.05.2102 (приложение № 4).

Количество и состав выбросов, выделяющихся в процессе обработки 1 т расплава АК12

№ п/п	Рафинирующе-модифицирующие препараты согласно таблицы 4.18, расход (от массы расплава)	Количество газов, выделяющихся в процессе обработки расплава, мг/м ³						
		Хлор элементарный	Хлориды металлов в пересчёте на Cl – ионы	Фториды металлов в пересчёте на F– ионы	Оксиды азота	Оксиды серы	CO ₂	CO
1	Вариант 2, 2,0%	-	5,9	0,49	-	-	-	-
2	Вариант 3, 1,0%	-	2,0	0,17	-	-	-	-
3	Вариант 4, 1,0%	-	2,4	0,40	-	-	-	-
4	Вариант 5, 1,0%	-	2,2	0,28	-	-	-	-
5	Вариант 6, 0,5%	-	1,2	0,12	5,0	-	-	-
6	Вариант 7, 0,5%	-	-	0,25	-	51,3	-	-
7	Вариант 8, 0,5%	-	1,5	0,14	4,8	-	-	-
8	Вариант 9, 1,0%	-	-	-	-	-	28,0	-
9	Вариант 10, 0,5%	-	1,7	0,32	-	51,3	-	-
10	Вариант 11, 0,5%	-	1,7	0,07	-	-	28,0	-
11	Вариант 12, 0,3%	-	0,6	0,02	-	-	28,0	-

Выводы по 4 главе

1. Разработаны методика и технология получения порошков карбоната кальция и карбоната стронция заданного гранулометрического состава. Получены порошки CaCO_3 и SrCO_3 , с размерами частиц 20, 30, 40, 50, 60 мкм.

2. Установлена высокая эффективность, технологичность и низкая токсичность рафинирующе-дегазирующей обработки расплава алюминия порошкообразным карбонатом кальция.

3. Определены рациональные технологические параметры рафинирующей обработки расплава алюминия порошкообразным карбонатом кальция: размер частиц порошка CaCO_3 – 40 мкм температура металла - 993 К, расход CaCO_3 – 0,05% от массы обрабатываемого расплава при вводе его в жидкий металл погружным колокольчиком. При соблюдении указанных параметров эффективность рафинирующей обработки расплава на основе алюминия порошкообразным карбонатом кальция не уступает эффективности широко распространенных препаратов аналогичного назначения при обеспечении значительно более высокой экологической чистоты процесса рафинирования.

4. Подтверждена возможность и низкая токсичность процесса модифицирующей обработки силуминов карбонатом стронция.

5. Определены рациональные технологические параметры модифицирующей обработки расплава силумина порошкообразным карбонатом стронция: размер частиц порошка SrCO_3 - 60 мкм температура металла - 993 К, расход SrCO_3 - 0,5% от массы обрабатываемого расплава при нанесении его на зеркало расплава с последующим интенсивным замешиванием в жидкий металл. При соблюдении указанных параметров эффективность модифицирующей обработки расплава силумина порошкообразным карбонатом стронция не уступает эффективности широко распространенных препаратов аналогичного назначения при обеспечении относительно высокой экологической чистоты процесса модифицирования.

6. Разработана высокотехнологичная, низкотоксичная карбонатная композиция $50\% \text{CaCO}_3 + 50\% \text{SrCO}_3$, обеспечивающая высокую эффективность рафинирующе-дегазирующей и рафинирующе-модифицирующей обработок расплавов на основе алюминия.

7. Определены рациональные технологические параметры промышленного применения разработанной карбонатной композиции, которыми являются: температура обработки расплава- 993 К, способ ввода - погружным колокольчиком. Рафинирующе-дегазирующий и рафинирующе-модифицирующий эффекты обеспечиваются при расходах 0,07% и 1,0 % разработанного карбонатного препарата от массы обрабатываемого расплава соответственно. Эффективность разработанного препарата не уступает эффективности широко распространенных препаратов аналогичного назначения при обеспечении значительно более высокой экологической чистоты процесса рафинирования.

Глава 5. Промышленное опробование и внедрение результатов диссертационной работы в производство

Задача обеспечения экологической безопасности и повышения качества ответственных отливок из силуминов в промышленных условиях решалась путем испытания и внедрения разработанных материалов в производство на различных предприятиях РФ. Для этого осуществлялся анализ существующих технологических процессов и определялись направления их совершенствования с использованием разработанных материалов.

5.1. Промышленные испытания дегазирующей смеси на основе карбоната кальция в условиях ОАО «ЭЛДИН» (Ярославский электромашиностроительный завод)

Эффективность дегазирующей смеси на основе CaCO_3 проверялась в промышленных условиях ОАО «ЭЛДИН» (г. Ярославль) на участке алюминиевого литья при выплавке сплава АК12. По действующей технологии для рафинирования и дегазации в цехе использовался покровно–рафинирующий флюс «Алюминит». С целью уменьшения брака в отливках по газовым раковинам после присадок флюса расплав дополнительно был обработан дегазирующей смесью на основе CaCO_3 . Дисперсный карбонат в количестве 0,05% вводился колокольчиком в донную часть раздаточной печи при температуре 710–720 °С. В процессе обработки расплава дегазирующей смесью наблюдалось бурление металла, что свидетельствовало о протекании газотворных реакций. После прекращения бурления, сплав выдержался под слоем образовавшегося шлака в течение 5 минут, затем шлак скачивался. Образовавшийся шлак был сыпучим и легко удалялся с зеркала металла. Рафинированным расплавом были залиты кокильные отливки «Вентилятор» и необходимые технологические пробы для определения качественных показателей металла. Химический состав сплава и его механические свойства представлены в табл.5.1.

Свойства сплава АК12

	Химический состав сплава, % по массе			Механические свойства	
	Fe	Si	Cu	σ_B , Н/мм ²	δ , %
До обработки CaCO ₃	0,3	10,84	0,05	143	2,43
После обработки CaCO ₃	0,28	10,79	0,05	159	3,13
ГОСТ 1583	до 1	10-13	до 0,6	≥ 157	≥ 2

Как видно из данных табл. 5.1 химический состав сплава в процесс обработки существенно не изменился, а механические свойства увеличились и соответствовали требованиям ГОСТ 1583, что свидетельствовало об эффективности дополнительной рафинирующей обработки. Отливки, изготовленные с использованием дегазирующей смеси на основе CaCO₃ без замечаний прошли механическую обработку. Газовые раковины в отливках отсутствовали. Таким образом была подтверждена эффективность рафинирующе-дегазирующей смеси на основе карбоната кальция. Ее применение способствует повышению механических свойств и жидкотекучести. Специалисты ОАО «Элдин» пришли к заключению о возможности применения данного материала в качестве дегазирующей присадки в производственных условиях предприятия (приложение № 4).

В дальнейшем проводились промышленные испытания разработанной универсальной дегазирующе-модифицирующей композиции КСК (кальций-стронцивые карбонаты).

5.2. Промышленная испытания рафинирующей эффективности смеси КСК в условиях ОАО «АВТОВАЗ», г. Тольятти

В условиях ОАО «АВТОВАЗ» (г. Тольятти) были проведены эксперименты по определению эффективности замены токсичного таблетированного препарата «Дегазер» на основе гексахлорэтана разработанной экологически безвредной дегазирующей смесью КСК - кальций стронциевый карбонат [162, 166]. Испытания проводились на отливках «Головка блока цилиндров» (рис.5.1.), изготавливаемых из сплава АК6М2 литьем в кокиль.



Рис. 5.1. Отливка «Головка блока цилиндров»

В условиях ОАО «АВТОВАЗ» сплав АК6М2 выплавляется в блоке печи «Линдберг» а также в блоке агрегатов «КВЦ». Из миксеров металл сливается в раздаточные ковши емкостью 900 кг, где при температуре $\approx 750^{\circ}\text{C}$ осуществляется внепечная обработка расплава жидким универсальным флюсом ФНК-А в количестве 0,2% (1,8 кг) от массы металла, который замешивается в расплав в течение 2-3 мин до образования сухого шлака, а затем в металл вводятся отдельно две таблетки «Дегазера» массой по 200 г (всего 0,04% от массы металла) с помощью колокольчиков. Процесс бурления при вводе таблеток длится 3 минуты. После обработки расплава с зеркала металла скачивается шлак и производится выдержка расплава в течение одной минуты с последующим отбором проб для определения газонасыщенности сплава на приборе «Поротек», механических свойств, микроструктуры.

Для определения эффективности дегазирующей смеси КСК и возможности ее использования в условиях ОАО «АВТОВАЗ» после доводки сплава по химическому составу и обработки его жидким флюсом ФНК-А в количестве 0,2% от массы обрабатываемого металла, расплав обрабатывался в ковше дегазирующей смесью КСК в количестве 0,04% от массы расплава двумя колокольчиками, в каждый из которых, помещались пакеты с КСК по 200 г. Ковшовая обработка производилась при температуре 750 °С. Бурление металла наблюдалось в течение двух минут.

Химический состав сплава до и после обработки соответствовал СТП 37.101.7508 и практически не изменялся. Практически неизменной была и микроструктура сплава до и после обработки КСК.

Существенно изменилась плотность сплава, которая до ковшовой обработки она составляла $\rho=2570 \text{ кг/м}^3$, а после увеличилась до $\rho=2650 \text{ кг/м}^3$, что сопровождалось снижением пористости в образцах (рис.5.1) и подтверждает высокую рафинирующую эффективность смеси КСК.



До обработки

Плотность 2570 кг/м^3

После обработки

Плотность 2650 кг/м^3

Рис. 5.2. Пористость сплава АК6М2 до и после обработки разработанной карбонатной композицией.

В условиях ОАО «АВТОВАЗ» были проведены еще две экспериментальные плавки, которые также подтвердили высокую экологичность и рафинирующе-дегазирующую эффективность разработанной смеси КСК. Физико-

химические характеристики сплава после обработки КСК соответствовали требованиям НД. Промышленные испытания в условиях ОАО «АВТОВАЗ» позволяют сделать вывод, что разработанная смесь КСК (кальций стронциевый карбонат) является эффективной заменой токсичного таблетированного препарата «Дегазер» для рафинирующей обработки алюминиевых сплавов (приложение №5).

5.3. Промышленные испытания рафинирующе-модифицирующей эффективности смеси КСК в условиях ООО «Литейный завод РосаЛит», г Заволжье

В условиях ООО «Литейный Завод РосаЛит» (г. Заволжье) были проведены эксперименты по определению рафинирующе-модифицирующей эффективности смеси КСК [162]. Испытания проводились на отливке «Головка блока цилиндров» из сплава АК8ч - новый литейный сплав, разработанный и запатентованный РосАлит совместно с НИИТУ МИСиС взамен сложнолегированного силумина АК8МЗч [4]. Химический состав сплава и его механические свойства согласно публикации патента № 2405852 соответствуют таблице 5.2.

Таблица 5.2

Свойства сплава АК8ч (номер публикации патента 2405852)

Химический состав сплава, % по массе					Механические свойства	
Si	Cu	Mg	Mn	Fe	σ_B , МПа	δ , %
7,6-8,6	0,3-0,5	0,26-0,38	0,1-0,3	0,1-0,3	не менее 320	не менее 4

Температура равновесного солидуса сплава АК8ч - не ниже 550°C, объемная доля вторичных выделений фазы $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ - не ниже 0,8 об.%. Химический состав и механические свойства данного сплава нашли свое отражение в СТП 37.304.787-09

По действующей технологии металл расплавляется в индукционных канальных плавильных печах ИАТ-250, где обрабатывается рафинирующим

флюсом № 1. Затем сплав переливается в раздаточную печь САТ-0,5. В процессе перелива металла производится рафинирование и модифицирование расплава универсальным жидким флюсом № 2. В раздаточной печи дополнительно осуществляется дегазация сплава аргоном. К недостаткам существующего технологического процесса следует отнести недостаточную длительность сохранения модифицирующего эффекта, которая не превышает 40 минут, чего не хватает для полной выборки сплава из раздаточной печи, а также выделение токсичных веществ при обработке.

Для увеличения длительности сохранения модифицирующего эффекта и повышения экологической чистоты процесса обработки расплава при изготовлении отливок «Головка цилиндров» была проведена замена токсичного натрийсодержащего жидкого флюса №2 на экологически безвредную разработанную смесь КСК.

После приготовления в плавильной печи сплава АК8ч и обработки его по действующей технологии рафинирующим флюсом № 1, металл переливался в раздаточные печи. Обработка сплава универсальным жидким флюсом № 2 в процессе перелива не производилась. Учитывая дегазирующую способность КСК, исключили также продувку расплава аргоном в печах.

Температура сплава в первой раздаточной печи составляла 726 °С, а во второй – 730 °С. Обработка сплава КСК в количестве 1% от массы расплава проводилась последовательно в два приема, для чего в колокольчик помещалось 2,5 кг (0,5%) препарата. Колокольчик с препаратом погружался на дно тигля с металлом и осуществлялось его медленное перемещение вдоль дна печи. После прекращения бурления колокольчик извлекался из расплава. Далее повторно проводилась обработка расплава таким же количеством препарата. После изотермической выдержки сплава в течение 10 минут, шлак с зеркала металла в раздаточной печи скачивался. Продолжительность газотворной реакции одной порции препарата составляла 5 минут. В процессе реакции препарата с расплавом наблюдалось бурление и небольшие язычки пламени, вы-

званные догоранием СО. Дымовые выделения и посторонние неприятные запахи, имеющие место при применяемом на заводе флюсе, отсутствовали.

Контроль химического состава сплава в каждой раздаточной печи проводился до и после рафинирующе-модифицирующей обработки расплава смесью КСК. Для определения модифицирующей способности КСК отбирались пробы для исследования микроструктуры сплава с обеих раздаточных печей до обработки расплава КСК, непосредственно после обработки и каждые 10 минут разливки расплава. Кроме того, определялись механические свойства сплава. Было залито 6 образцов с первой раздаточной печи с интервалом 10 минут. Последняя проба на механические свойства была залита через 50 минут после обработки расплава КСК, что соответствует среднему времени разбора металла из раздаточной печи.

Для определения дегазирующе-рафинирующей способности КСК отбирались пробы для определения индекса плотности сплава до обработки, сразу после обработки и через каждые 10 минут в процессе разливки металла.

Металлом, обработанным разработанной смесью КСК были залиты отливки «Головка блока цилиндров» в количестве 16 шт. В процессе заливки замечаний не было. Полученные отливки прошли полный цикл обработки и контроля в литейном цехе и были направлены на механическую обработку в механический цех с сопроводительным документом.

После обработки КСК в химическом составе сплава содержание основных элементов практически не изменилось. Вместе с тем длительность эффекта модифицирования при обработке смесью КСК по сравнению с действующей технологией существенно увеличилась и составила 70 минут в печи № 2 и 80 минут в печи №1. Результаты микроструктурного анализа приведены на рис.5.3.

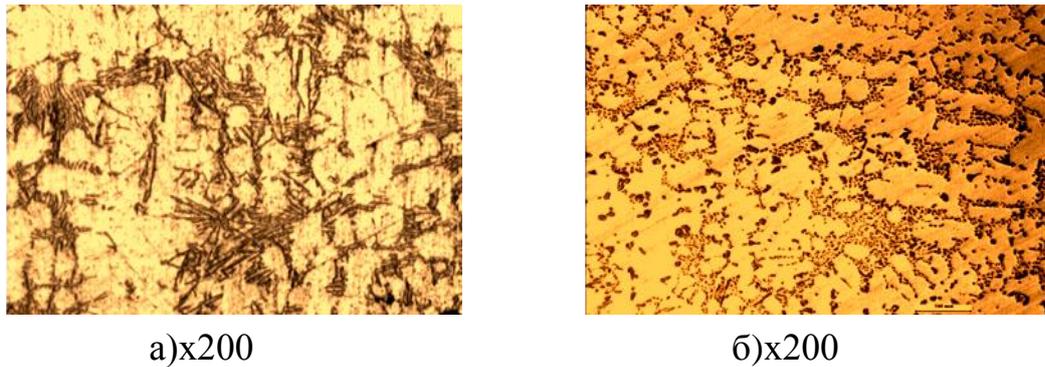


Рис. 5.3. Микроструктура сплава: а) до обработки КСК; б) после обработки КСК.

Механические свойства сплава согласно СТП 37.304.787-09 должны быть: $\sigma_B \geq 300 \text{ Н/мм}^2$, $\delta \geq 4\%$, твердость $\geq 90 \text{ НВ}$. Механические свойства отлитых образцов до модифицирования были следующими: $\sigma_B = 280 \text{ Н/мм}^2$, $\delta = 3,5\%$, твердость = 102 НВ. После модифицирования свойства сплава существенно возросли, а твердость несколько уменьшилась: $\sigma_B = 316-327 \text{ Н/мм}^2$, $\delta = 8,1-10,8\%$, твердость = 98-99НВ.

Таким образом, механические свойства образцов залитых после обработки КСК соответствовали требованиям СТП 37.304.787-09 и отличались высокой пластичностью, что характерно для сплава АК8ч с хорошо модифицированной структурой.

Результаты определения индекса плотности расплава представлены на рис. 5.4. После обработки сплава произошло снижение индекса плотности сплава. В первой раздаточной печи он уменьшился в 3,7 раза, во второй печи – в 2,5 раза. В среднем индекс плотности сплава после обработки снизился в 3 раза, что говорит свидетельствует о высокой рафинирующе-дегазирующей эффективности смеси КСК.

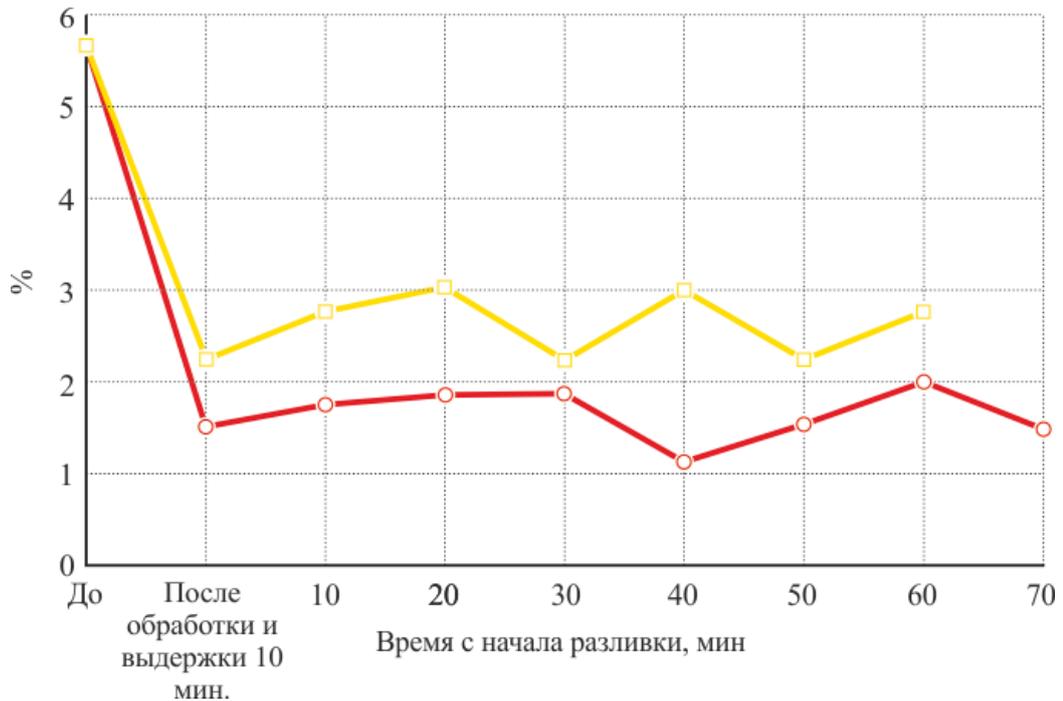


Рис. 5.4. Индекс плотности расплава, %: —○— печь №1; —□— печь №2

Окончательный внешний и внутренний брак отливок, залитых в процессе исследований, отсутствовал. Было отмечено, что размер и количество дефектов исправимого брака значительно уменьшились по сравнению с действующей технологией.

Результаты испытаний смеси КСК признаны положительными. Однако время, затрачиваемое на обработку КСК и выдержку одной порции сплава, составило 25 минут, что вызывало снижение производительности. Для внедрения в производство КСК необходимо разработать мероприятия по ускорению процесса обработки расплава КСК.

5.4. Промышленные испытания смеси на основе CaCO_3 и SrCO_3 в условиях ОАО «Тяжпрессмаш», г. Рязань

В ОАО «Тяжпрессмаш» (г. Рязань) были проведены эксперименты по замене двухстадийного рафинирования и дегазации сплава АК5М2 препаратами производства фирмы Schäfer на одностадийную обработку расплава разработанной экологически чистой универсальной смесью КСК на основе CaCO_3 - SrCO_3 .

Испытания проводились в литейном цехе №1 на участке изготовления цветного литья в газовой печи Колеман емкостью 200 кг по алюминию. Взамен покровно-рафинирующего флюса Probat и дегазирующей таблетки Degazal T200, производства фирмы Shafer, применяемыми в действующем технологическом процессе была испытана разработанная смесь КСК (ТУ - 171700 – 003–520446233 – 2006).

Смесь КСК вводилась колокольчиком в донную часть печи в количестве 200 г (0,1% от массы обрабатываемого расплава) при температуре 710-720°C. Во время обработки наблюдалось интенсивное бурление сплава в течение 3-х минут, что свидетельствовало о протекании газотворных реакций. После прекращения бурления, сплав выдерживался под слоем образовавшегося шлака в течение 5 минут, затем шлак скачивался. Шлак был сыпучим и легко удалялся с зеркала металла. Рафинированный сплав был использован для изготовления отливки «Диск» (ОУЭ 600К). Жидкотекучесть сплава была удовлетворительной. Механические свойства сплава АК5М2 после обработки КСК приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3.

Механические свойства сплава АК5М2 после обработки КСК

Механические свойства	Результат	Значение по ГОСТ 1583-93, не менее
Предел прочности, МПа	157,15	157
Относительное удлинение, %	0,98	0,5
Твердость, НВ	95	65

Как видно из данных таблицы, механические свойства сплава после обработки разработанной смесью КСК соответствовали требованиям ГОСТ 1583-93. Отливки, изготовленные, с применением смеси КСК, прошли механическую обработку. Замечаний по обрабатываемости не было.

Специалисты завода сочли возможным применение смеси КСК как альтернативного материала покровно-рафинирующему флюсу и таблетке дегазирующей производства фирмы Schäfer, Германия (приложение №6).

5.5. Промышленные испытания и внедрение смеси КСК в действующее производство ОАО «Теплоконтроль», г. Сафоново

В ОАО «Теплоконтроль», (г. Сафоново) производятся отливки из сплавов АК12 и АК8М литьем под давлением, в кокиль и в песчано-глинистые формы. Сплавы не модифицируют. В данном случае также была произведена замена двухстадийного рафинирования и дегазации сплавов препаратами ОДО «Эвтектика», Республика Беларусь, на одностадийную обработку расплава разработанной экологически чистой универсальной смесью КСК на основе CaCO_3 и SrCO_3 .

Рафинирование сплавов в условиях ОАО «Теплоконтроль» до внедрения в действующее производство КСК осуществлялось в раздаточной печи емкостью 50 кг по алюминию в два этапа. На первом этапе расплав обрабатывался покровно-рафинирующим флюсом ТУ РБ 100196035.005-2000 производства ОДО «Эвтектика» г. Минск. На втором этапе расплав обрабатывался дегазирующей таблеткой ТУ РБ 14744129.004-98 массой 100 г. Рафинирование металла по указанной технологии сопровождалось пироэффектом, дымовыделением, образованием серосодержащих соединений. Механические свойства сплавов соответствовали требованиям ГОСТ 1583-93.

Внедрение разработанной смеси КСК на заводе проводилось с целью снижения себестоимости алюминиевого литья и повышения экологической безопасности производства.

Была проведена замена рафинирующей обработки расплава покровно-рафинирующим флюсом и таблеткой на разработанную экологически чистую универсальную смесь КСК, которую вводили в раздаточную печь погружным колокольчиком при температуре 710-720°C. Расход смеси составлял 0,05% от массы расплава. Во время обработки металла смесью наблюдалось бурление сплава, что свидетельствовало о протекании газотворных реакций. Пироэффект и дымовыделения отсутствовали. После прекращения бурления сплав выдерживался под слоем образовавшегося шлака в течение 4-х минут, после чего шлак скачивался. Шлак был

сыпучим и легко удалялся с зеркала расплава. По указанной технологии были изготовлены опытные партии отливок «Корпус» и «Крышка» литьем под давлением и отливок «Крышка выводов», «Коробка выводов» и «Компенсатор» литьем в песчаные формы. Отмечено повышение жидкотекучести сплавов после обработки КСК. Механические свойства сплавов соответствовали требованиям ГОСТ1583-93. Замечаний по механической обработке полученных отливок не было. После положительного заключения по опытным партиям отливок литейный цех в течение трех месяцев регулярно применял разработанную смесь КСК для дегазации и рафинирования расплава на всей номенклатуре отливок из алюминиевых сплавов. В процессе работы подтвердилось, что применение данного материала практически безвредно, снижает трудоемкость удаления шлака, повышает жидкотекучесть. Механические свойства образцов удовлетворяют требованиям ГОСТ 1583-93. Обрабатываемость отливок удовлетворительная. Брак отливок не увеличился.

На основании проведенных исследований и учитывая выявленные преимущества, разработанная универсальная смесь КСК внедрена в действующее производство ОАО «Теплоконтроль», (г. Сафоново). Необходимо отметить, что смесь КСК существенно дешевле применяемых ранее препаратов. Экономический эффект от внедрения составил 567 рублей на одну тонну жидкого металла для литья в кокиль и под давлением, а для литья в песчаные формы - 522 рубля на одну тонну расплава (приложение 7) [155, 166].

Универсальная смесь КСК также была опробована в ООО «РостЛит» (г. Ростов) и используется в ОАО «Уралэлектро СТМ» (г. Медногорск), в ООО «Петровский механический завод» (г. Петровск), (приложения 8, 9, 10).

Выводы по 5 главе

1. Подтверждена высокая рафинирующе-дегазирующая эффективность разработанной низкотоксичной карбонатной смеси на основе карбоната кальция при промышленных испытаниях в производственных условиях ОАО «Элдин» (г. Ярославль).

2. Проведены промышленные испытания разработанной экологически безвредной карбонатной композиции КСК в действующих производствах ОАО «АВТОВАЗ» (г. Тольятти), ОАО «Тяжпрессмаш» (г. Рязань), подтвердившие высокую рафинирующе-дегазирующую эффективность и низкую токсичность разработанного материала, не уступающие соответствующим показателям широко используемым в настоящее время аналогам.

3. Промышленные испытания в условиях ООО «Литейный Завод РосаЛит» (г. Заволжье) подтвердили высокую рафинирующе-модифицирующую эффективность разработанной низкотоксичной универсальной смеси КСК на основе карбонатов кальция и стронция. Созданная смесь, по своей рафинирующе-модифицирующей способности не уступает широко используемым в настоящее время аналогам, превосходя их в длительности сохранения модифицирующего эффекта и экологичности.

4. Разработанная низкотоксичная универсальная смесь КСК на основе карбонатов кальция и стронция внедрена в действующие производства ОАО «Уралэлектро СТМ» (г. Медногорск), ООО «Петровский механический завод» (г. Петровск) и ООО «РостЛит» (г. Ростов)

5. Внедрение разработанной универсальной низкотоксичной смеси КСК на основе карбонатов кальция и стронция в действующее производство ОАО «Теплоконтроль» (г. Сафоново) и позволило получить экономический эффект до 567 рублей на одну тонну жидкого металла

Общие выводы

1. Разработано технологическое решение, обеспечивающее уменьшение токсичности процессов рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов на базе созданного рафинирующе-модифицирующего препарата на основе дисперсных порошков карбонатов кальция и стронция.

2. Установлена термодинамическая возможность проведения рафинирующей обработки сплавов на основе алюминия карбонатом кальция. Результаты термодинамического моделирования свидетельствуют о возможности протекания результирующей реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону образования окиси углерода- рафинирующей газовой фазы- в температурном диапазоне 943-1173 К при давлениях 101,33 - 124,64 кПа, что охватывает область температур и давлений проведения рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия в реальных производственных условиях при введении реагентов с помощью погружного колокольчика.

3. Установлена термодинамическая возможность проведения модифицирующей обработки силуминов карбонатом стронция. Результаты термодинамического моделирования свидетельствуют о возможности протекания результирующей реакции $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону восстановления стронция- модификатора эвтектического кремния- в областях температур и давлений характерных для реальных производственных условий при введении реагентов с помощью погружного колокольчика.

4. Экспериментально подтверждены эффективность, технологичность и низкая токсичность применения карбоната кальция в качестве рафинирующей добавки для обработки сплавов на основе алюминия. Определены рациональные технологические параметры рафинирующей обработки расплава алюминия порошкообразным карбонатом кальция: размер частиц порошка CaCO_3 – 40 мкм температура металла - 993 К, расход CaCO_3 – 0,05% от массы обрабатываемого расплава при вводе его в жидкий металл погружным колокольчиком.

5. Подтверждена возможность и низкая токсичность процесса модифицирующей обработки силуминов карбонатом стронция. Определены рациональные технологические параметры модифицирующей обработки расплава силумина порошкообразным карбонатом стронция: размер частиц порошка SrCO_3 - 60 мкм температура металла-993 К, расход SrCO_3 - 0,5% от массы обрабатываемого расплава при нанесении его на зеркало расплава с последующим интенсивным замешиванием в жидкий металл.

6. Разработана высокотехнологичная, низкотоксичная карбонатная композиция 50% CaCO_3 + 50% SrCO_3 , обеспечивающая высокую эффективность рафинирующе-дегазирующей и рафинирующе-модифицирующей обработок расплавов на основе алюминия. Рациональными технологическими параметрами промышленного применения разработанной карбонатной композиции, являются: температура обработки расплава- 993 К, способ ввода- погружным колокольчиком. Рафинирующе-дегазирующий и рафинирующе-модифицирующий эффекты обеспечиваются при расходах 0,07% и 1,0% разработанного карбонатного препарата от массы обрабатываемого расплава соответственно.

7. Предел прочности на разрыв и относительное удлинение образцов из сплава АК12 увеличивались со 140 МПа и 2,0% для исходного сплава, до 170 МПа и 5,0%, после рафинирующе-модифицирующей обработки расплава разработанной карбонатной композицией. Количество включений эвтектического кремния на 1 мм² площади шлифа составляло $125 \cdot 10^3$. Эти значения не уступают результатам, полученным при обработке расплава традиционными препаратами, что подтверждает эффективность разработанного препарата.

8. Применение разработанной смеси обеспечивает значительно меньшую токсичность процессов рафинирования и модифицирования силуминов, так как сопровождается выделением углекислого газа, относящегося к 4 классу опасности. При обработке металла традиционными препаратами образуются токсичные соединения, относящиеся преимущественно ко второму

классу опасности, такие как хлор и фтор, хлориды и фториды металлов, оксиды азота и серы.

9. По результатам исследования подана заявка на изобретение «Дегазирующе-рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом» № 2012120349 от 17.05.2102. Разработаны дополнения в ТУ - 171700 – 003–520446233 – 2006 «Модификатор КСК – Кальций стронциевый карбонат», зарегистрированные в Центре стандартизации и метрологии за № 028/003629/01 от 10.01. 2013 г. извещением №1. Зарегистрирован каталожный лист продукции на рафинирующее-модифицирующую смесь КСК. Получено заключение Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей о соответствии препарата санитарным правилам и нормам, протокол № 97 от 24 января 2013 г.

10. Разработанные смеси прошли опытно-промышленное опробование в ОАО «АВТОВАЗ» (г. Тольятти), ООО «Литейный завод «РосАЛит» (г. Заволжье) и внедрены в производство в ОАО "Медногорский электротехнический завод "Уралэлектро" (г. Медногорск), в ОАО «Пневмоаппарат» (пгт Покровское, Орловской области), в ООО «Ростовский литейный завод» (г. Ростов-на-Дону) и в ОАО «Теплоконтроль» (г. Сафоново), что позволило улучшить экологическую обстановку на участках цветного литья.

11. Экономический эффект от внедрения разработанного препарата в действующее производство ОАО «Теплоконтроль» (г.Сафоново) составил свыше 500 рублей на одну тонну литья.

Список литературы

1. Белов М.В. Исследование процесса кристаллизации Al-Si сплавов и разработка легкоплавких фосфорсодержащих лигатур с целью повышения качества литых поршневых заготовок: Дис.канд.техн. наук: 05.16.04 / М.В. Белов. – М., 2007. – 119 с.
2. Альтман М.Б. Структура и свойства легких сплавов. - М.: Наука, 1971.- 105с.
3. Liao H., Zhang M., Qichang W., Huipin W. and Sun G. Refinement of eutectic grains by combined addition of strontium and boron in near-eutectic Al-Si alloys // Scripta Materialia, Vol. 57, Iss. 12, Dec. 2007, P. 1121-1124.
4. Белов Н.А., Белов В.Д. Экономнолегированный высокопрочный силумин АКЧ8 для головок цилиндров дизельных двигателей // Труды V международной научно-практической конференции “Прогрессивные литейные технологии”. - М., 2009.- С. 74-76.
5. Эскин Г.И. Влияние кавитационной обработки расплава на измельчение структуры слитков легких сплавов // Труды V международной научно-практической конференции “Прогрессивные литейные технологии”. – М., 2009.- С. 44-48.
6. Никитин В.И., Курилкин Д.А., Никитин К.В. Наследственное влияние структур лигатуры Al+10%Sr на модифицируемость бинарного доэвтектического силумина // Труды V международной научно-практической конференции “Прогрессивные литейные технологии”.- М., 2009.- С. 88-92.
7. Тимошкин А. В. Комплексное рафинирование и модифицирование силуминов методом высокоскоростной струйной обработки расплава: Дис.канд.техн.наук: 05.16.04, 05.16.01 / А.В. Тимошкин. – М., 2003. – 210с.
8. Петров С.М., Петрова С.Г. Флюсы для алюминиевых сплавов // Современные литейные материалы и технологии получения отливок: Тез. докл. науч.-техн. конф.- Л.: Знание, 1991.- С.54-55.

9. Макаров Г.С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами. - М.: Металлургия 1983. - 118 с.
10. Курдюмов А.В., Инкин С.В., Чулков В.С., Графас Н.И. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых сплавов. - М.: Металлургия, 1980. - С. 68-149.
11. Добаткин В.И., Габидулин Р.М., Колачев Б.А, Макаров Г.С. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. - М.: Металлургия, 1976.- 263 с.
12. Альтман М.Б., Глотов Е.Б., Засыпкин В.А. и др. Вакуумирование алюминиевых сплавов. - М.: Металлургия, 1977. - 240 с.
13. Majidi O., Shabestari S., Aboutalebi M. Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process // Journal of Materials Processing Technology, Vol. 182, Iss. 1–3, 2 Feb. 2007, P. 450-455.
14. Кулагина К.Н. Цветное литье. - М.: Маш газ, 1954. –С. 21-37.
15. Иванов В.П., Спасский А.Г. Влияние окислов алюминия на процессы газонасыщения и газовой выделения в алюминиевых сплавах // Литейное производство. – 1963. - № 1. - с. 26-28.
16. Пименов Ю.Л. О характере взаимодействия алюминия с водородом // Технология легких сплавов.- 1969. - № 2. -С. 66-70
17. Ловцов Д.П. Влияние неметаллических включений на образование газовой пористости // Литейное производство. – 1955.- №12.- С.18-20.
18. Хохлев В.М. Производство литейных алюминиево-кремниевых сплавов. - М.: Металлургия, 1980. – 68 с.
19. Лебедев В.М., Мельников А.В., Николаенко В.В. Отливки из алюминиевых сплавов.–М.: Машиностроение, 1970.– 216с.
20. Газы в цветных металлах и сплавах / Д.Ф.Чернега, О.М.Бялик, Д.Ф.Иванчук, Г.А.Ремизов.- М.: Металлургия, 1982.-72с.

21. Металлические примеси в алюминиевых сплавах: (Проблемы цветной металлургии) / А.В.Курдюмов, С.В.Инкин, В.С.Чулков, Г.Г.Шадрин.- М.: Металлургия, 1988.-143с.
22. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учебник для вузов / А.В.Курдюмов, М.В.Пикунов, В.М.Чурсин, Е.Л.Бибииков.- М.: Металлургия, 1986.- 416с.
23. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов.- М.: Металлургия, 1966. - 256 с.
24. Колачев Б.А. Водородная хрупкость алюминиевых сплавов и методы ее предупреждения // Технология легких сплавов. – 1994. - № 5-6. –С. 19-28
25. Opiew R., Grant N. Hydrogen Solvibility in Aluminium and Some Aluminium Alloys // Transactions Metallurgical Society AIME.- 1950.- Vol 188, №10.- P. 1237.
26. Sonsino C.M., Dietrich K. Einflub der Porositat auf das Schwingfestigkeitsverhalten von Aluminium - Gubwerkstoffen - Teil 1 //Giesser. Forsch.- 1991.- 43, №3.- S. 119-130.
27. Bjorkergen L.E. Влияние пористости на усталостные характеристики различных отливок // Литейное производство.- 1994.- №7.- С. 28-29.
28. Chek Xiao Guang, EnglerSiegfried. Einflus des wasserstoffanfporositat Al-Si and Al-Mg legirungen. // Giesserei. –1990. -V. 78, № 19. -S. 679-684.
29. Шаров М.В., Гудченко А.П. Изучение взаимодействия водорода с легкими сплавами в процессе плавления // Металлургические основы литья легких сплавов: сб. ст. под общ. ред. И.Н.Фридляндера, М.В.Чухрова. - М.: Оборонгиз, 1957.- С. 306-341.
30. Гудченко А.П. Образование газоусадочной пористости в отливках из алюминиевых сплавов // Литейные свойства металлов и сплавов: сб. ст. под ред. Б.Б.Гуляева.- М.: Наука, 1967. – С. 138-142.

31. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы.- М.: Metallurgy, 1985.- 216с.
32. Argo D., Gruzleski J.E.. Porosity in modified aluminium alloy castings // Trans. Amer. Foundrymen's Soc. - Vol. 96. Proc. 92nd Annu. Meet. - Des Plaines (Ill.), 1988.- P. 65-74.
33. Влияние модифицирования стронцием на пористость алюминиевых сплавов / Iwahori Hiroaki, Yonekura Kouji, Yamamoto Yoshiaki // Jap. Foundrymen's Soc. - 1989. - №1. - С. 31-36.
34. Shivkumar S., Wangl., Apelian D. Molten metal processing of advanced cast aluminum alloys // ТММ.- 1991.- 43, №1. - P. 26-28, 30-32.
35. Янева С., Стойчев Н., Стоянова Л. Влияние на модифицирането с антимон върху водородната пористост в отливки от Al-Si сплава // Техн. мисъл.- 1989.-26, №3.- С. 103-108.
36. Изследване на плътността и газовото съдържание на сплав AlSi7Mg, модифицирания с антимон / Янева С., Стоянова Л., Стойчев Н. и др. // Техн. мисъл.- 1991.-28, №6.- С.84-87.
37. Abbos M., St. Pierre G.R., Moblev C.E. Microporosity of our cast. and vacuum. Cast. aluminium alloys // Trans. Amer. Foundrymen's Soc. - Vol. 94. Proc. 90th Annu. Meet. - Des Plaines (Ill.), 1986.- P. 47-56.
38. Чернега Д.Ф., Бялик О.М. Водород в литейных алюминиевых сплавах. – К: Техніка, 1972. – 148с.
39. Hicter J-M. Methodes employees en fonderie pour l'elaboration d'alliages d'aluminium de qualite // Rev. Alum.- 1982.- №522.- P. 471-479.
40. Соболев В.В., Нестеров Н.А. Динамика захвата пузырьков фронтом кристаллизации // Изв.вузов. Черная металлургия. – 1990.- №5. - С. 67-69.
41. Eklund J.E., Voorinen S.S. The types and formation mechanisms of casting defects in aluminium alloy castings // 60th World Foundry Congr.- Zoetermeer.- 1993.- P.30.3-30.10.

42. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов.- М.: Наука, 1966.- 299с.
43. Morimoto Kazufumi, Awano Yoji, Nakamura Motoyuki. Исследование влияния газосодержания сплавов на усадку отливок из силуминов // Имоно=Jap. Foundrymen's Soc.- 1991.-63, №9.- С. 757-762.
44. Martins M.M. Tratamento do aluminio liquido para fundicao [Resumo] // Miner. Met. - 1991.- 55, № 521.- P.14.
45. Turdy M., Bayer S. Zavislost obsahu plynu v hlinikovych taveninach na druhu tavicich peci // Slivarenstvi.- 1969.- Vol. 17, №2.- P.2.
46. Hetke A.L. Let the product drive the process. Part II // Foundry Manag. and Technol.- 1994.- 122, №10.- P.22-25.
47. Si Naichao, Yin Gany, Hu Daming, Xiao Weimin // Рафинирование силуминов // Zhuzao=Foundry.- 1993.- №1.- P.3-8.
48. Шаров В.М., Пименов Ю.П. Окись алюминия и водород в алюминии // Легкие сплавы и методы их обработки: Сб. ст. под ред. М.Е.Дрица.- М.: Наука, 1968.- С. 14-23.
49. К вопросу адсорбции водорода на примесях Al_2O_3 в кристалле алюминия / О.М.Бялик, Н.П.Волкотруб, М.В.Пинчук и др.- К.: Киевский политехнический институт, 1988.-6с.
50. Смутьский А.А., Дегтяренко Г.Е., Кузьминская З.К. Водород и неметаллические включения в алюминиевых сплавах // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах: Тез. докл. 5 респ. науч.-техн. конф. - Запорожье, 1988.- С. 314-315.
51. Buchen W. Oxidation und Wasserstoffaufnahme von Aluminiumschmelzen-bei Formgub wahrend der Schmelzebewegungeen moglichst vermeiden // Giesserei.- 1988.- 75, №17.- S.491-498.
52. Альтман М.Б. Металлургия литейных алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1972. - с. 152.

53. Пименов Ю.П., Деменков А.И., Расшивалкина А.М. Изучение влияния окиси алюминия на взаимодействие жидкого алюминия с водородом // Технология легких сплавов. – 1973. - № 5. - С 83-86.
54. Коротков В.Г. Рафинирование литейных алюминиевых сплавов. – М.:Свердловск, Машгиз, 1963.- 127 с.
55. Цветное литье. Легкие сплавы / Б.А.Арбузов, Н.А.Аристова, С.Г.Глазунов и др.: Под ред. И.Ф.Колобнева. - М.: Машиностроение, 1966.- 392 с.
56. Специальные способы литья. Справочник / В.А.Ефимов, Г.А.Анисович, В.Н.Бабич и др.: Под общ. ред. В.А. Ефимова. - М.: Машиностроение, 1991.- 436 с.
57. Эскин Г.И. Ультразвуковая обработка расплавленного алюминия.- 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1983. - 232 с.
58. Кучаев А.А., Руденко Н.Г. Влияние вращающегося магнитного поля на дегазацию жидких алюминиевых сплавов // Литейное производство.- 1990.- №11.- С. 13-14.
59. Крущенко Г.Г., Иванов А.А. Виброимпульсная дегазация алюминиевых сплавов на примере сплава АЛ2 // Изв.вузов. Цветная металлургия.- 1992.- №1-2.- С. 146-148.
60. Бурцев В.Т. Десорбция газа из жидкого металла в вакууме. – М.: Металлургия, 1987. - 233 с.
61. Стрельцов Ф.Н., Лейбов Ю.М. Физика и химия обработки металлов. - 1973. № 1. -С. 154-157
62. Повышение эффективности дегазации алюминиевых сплавов продувкой инертными газами / В.А.Палачев, С.В.Инкин, В.Д.Белов, А.В.Курдюмов // Литейное производство.- 1992.- №3.- С.10-11.
63. Глубинная обработка расплавов высокотемпературными средами / В.Л.Найдек, А.В.Наривский, В.И.Синичак, Ю.П.Ленда // Литейное производство. – 1992.- №9.- С.5-6.

64. Макаров Г.С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами. - М.: Металлургия, 1983.- 120 с.
65. Guo Shu Quin, Ichmura M. Reinigen von aluminiumschmelzen durch zugabe von wasserstoff als spulgas imabayashi // Aluminium (BRD).- 1985.- 61,№12.- S.906-910.
66. Garat M. Progres dans le degazade et la desoxydation des alliages d'aluminium de fonderie le traitement ALPUR appeique aux Calypso // Hommes et fonderie.- 1989.- №200.- P.17-20.
67. Jaunich H. Umweltfreundliches Entgasen und Reinigen von Aluminiumschmelzen in Gießereien // Int GIFA - Kongr. Giessereitechn'94.- Dusseldorf, 1994.- S.356-365.
68. Пат. 5342429 США, МКИ С 22 В 21/06. Porification uf molten aluminium using upper and lover impellers / Murrysville Ho Yu, Stevens Judith C.(США); Aluminium Co of america.- №57156; Заявл. 05.05.1993; Опубли. 30.08.1994; НКИ 75 / 680.- 3 с.
69. Foseco // Light Metal Age.- 1994.- 52, №7-8.- С.18.
70. Hydro Aluminium // Light Metal Age.- 1994.- 52, №7-8.- С. 20-21.
71. Пат. 5364450 США, МКИС 22 В 139/05. Moltenmetaltreatment / EckertС.(США). - № 91608; Заявл. 13.07.1993; Опубли.: 15.11.1994.НКИ 75/678.- 3 с.
72. Orbon A. Engasungs und Reinigungsverfahren fur Aluminium schmelzen // Giesserei.- 1990.- 77, №3.- P.95-97.
73. Влияние дегазации алюминиевых сплавов газовой смесью азота и фреона на качество отливок / С.Томович, М.Томович, З.Арчинович, З.Гулишие // Литейное производство.-1994.- №7.- С.12-13.
74. Исследование кинетики рафинирования алюминиевых расплавов от примесей при обработке газофлюсовыми смесями / А.И.Паленко, С.В.Шустеров, Г.С.Макаров и др. // Цветные металлы. – 1995.- №8.- С.61-64.
75. Методы, способы, технологии, материалы для производства сложных качественных отливок из алюминиевых сплавов / С.П.Задруцкий,

С.П.Королев, Б.М.Немененок, А.Г.Шешко, В.М.Михайловский // Литейщик России. – 2005.- №6.- С.27-34.

76. Альтман М.Б., Андреев А.Д., Балахонцев Г.А. и др. Плавка и литье алюминиевых сплавов. 2-е изд. - М.: Metallurgiya, 1983. - 752 с.

77. Talbot D.E. Effects of hydrogen in aluminium, magnesium, copper and their alloys // Int. Met. Review. -1975. -V. 20. -P. 166-184.

78. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. -М.: АН СССР, 1955. - с. 351.

79. Микуляк О.П., Гудкевич В.М., Радзиховский В.А. Рафинирование алюминиевых сплавов. - М.: Цветметинформация, 1972 . - 59 с.

80. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Бахтиаров Р.А. Плавка и затверждение сплавов цветных металлов. - М.: Metallurgiya, 1968. - 228 с.

81. Горохов В.П., Ливанов В.А. Промышленное внедрение непрерывного рафинирования алюминиевых сплавов продувкой азотом и фильтрацией через гранулированную окись алюминия // Цветные металлы.- 1974.- №5.- С.50-52.

82. Фильтрация алюминиевых расплавов через окись алюминия с одновременной дегазацией нейтральными газами / В.А.Ливанов, В.П.Горохов, Б.А.Колачев и др. // Газы в легких металлах: Сб. ст. под ред. В.А.Ливанова.- М.: Metallurgiya, 1970.- С.88-93.

83. Blyden L.C., Brondyke K.J. Alcoa 469 Process //Metals.- 1974.- V.26, №2.- P. 25-28.

84. Bohm G. Das Filtrieren und Entgasen von Aluminiumschmelzen in Durchlaufverfahren // Aluminium.- 1973. - Bd. 49, №11. - S.743-747.

85. Андреев А.Д., Макаров Г.С. // Цветные металлы. – 1973. -№7. –С. 64-66.

86. Альтман М.Б., Глотов Е.Б., Засыпкин В.А. и др. Вакуумирование алюминиевых сплавов. - М.: Metallurgiya, 1977. - 240 с.

87. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. - М.: Metallurgiya, 1977.-272 с.

88. Выбор флюса для рафинирования сплавов группы АК/С.В.Белова, А.Ф.Миляев, В.В.Закомолдин, Е.А.Ребезова //Прогрессивные технологии изготовления форм и стержней для производства отливок: Тез.докл.науч.конф. – Челябинск. - 1990.- С. 80-81.
89. Коршунов Б.Г. Диаграммы плавкости хлоридных систем. - Л.: Химия, 1972. - 84 с.
90. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т1. Под ред. Воскресенской Н.К., Изд-во АН СССР, 1961, 845 с.
91. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. / Под ред. Н.К. Воскресенской. - Изд-во АН СССР.– Т.2. – 1961.- 585 с.
92. Jenks J.H. // Aluminium. – 1964. - Bd 40, № 6. -S. 356-359.
93. Бондаренко Н.В. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. – Т.1.– К.: Наукова думка, 1969. -С. 227-286
94. Производство алюминия. Справочник металлурга по цветным металлам. - М.: Металлургия, 1971. - 560 с.
95. Пат. 127297 ПНР, МКИ С 22 С1/06. Srodek d topienia mosiadow aluminiowych / Adamski Cseslaw, Postolek Henryk, Zborowski Michal, Piwowarczyk Tadeusz, Kucharski Marian(ПНР); Rzakosz Stanislaw Staszica.- №228981; Заявл. 31.12.1980; Оpubл. 30.07.1985 // Металлургия.- 1986.- №4.- С.23.
96. Исследование комплексных оксидных флюсов для обработки силуминов/С.М.Петров, С.Г.Петрова, А.И. Конягин и др. // Совершенствование производства алюминиевых сплавов и полуфабрикатов: Сб.ст. под ред. В.П.Киселёва.- Л.: ВАМИ, 1983.- С.27-29.
97. Петров С.М., Петрова С.Г., Конягин А.И. Флюсы для обработки алюминиево-кремниевых сплавов // Высокопрочные цветные сплавы и прогрессивные методы производства отливок: Сб.ст. под ред. Н.С.Постникова.- М.: МЛНТП, 1983.- С.53-55.

98. Заявка 59-47337 Япония, МКИ С 22 В 21/06. Флюс для рафинирования алюминия или алюминиевого сплава/ Осуми Кэнди, Такахаси Тору, Иосите Иосихиро, Аратани Тосихико; к.к. Кобэ Сэйкосе, Югэн кайся фосэко дзяпан. лимитэддо.- №57-147249; Заявл. 24.08.1982; Опубл. 17.03.1984 // *Металлургия*.- 1985.- №10.- С.24.

99. Пат. 149590 ПНР, МКИ С 221321/06 С22 С1/06. Srodek rafinujacy dla aluminium lub stopow aluminium/ Adamski Czeslaw, Kucharski Witola, Rzakosz Stanislaw, Bak Wujciech, Piwowarczyk Tadeusz (ПНР); Akademia Gorkiczo-Hutnicza im Stanislaw Staszica. - №262973; Заявл. 11.12.1986; Опубл. 30.06.1990 // *Металлургия*. - 1991. - №10. - С. 13.

100. Задруцкий С.П. Создание экологически чистых технологий модифицирования и рафинирования силуминов, обеспечивающих получение плотных отливок: Дис.канд.техн.наук: 05.16.04. – Минск, 1999. – 169с.

101. Румянцева Г.А. Низкотоксичные флюсы и препараты, обеспечивающие экологическую безопасность процессов плавки и рафинирования силуминов: Автореф. дис.канд.техн.наук: 05.16.04. – Минск, 2012. – 22 с.

102. Samuel A.M., Samuel F.H. Variensaspectsinvolvedintheproduction-oflow-hydrogenaluminiumcastings. // *J. Matter. Sci.* – 1992. -V. 27, № 24. -p. 6533-6563.

103. Чурсин В.М., Бидуля П.Н. Технология цветного литья. - М: *Металлургия*, 1967. - 252 с.

104. Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанова Л.А. Физическая химия расплавленных солей. - М.: *Металлургиздат*, 1957. -С 360.

105. Промышленные алюминиевые сплавы. / Белов А.Ф., Добаткин В.И., Квасов Ф.И. и др. - М.: *Металлургия*, 1984.С. 528.

106. Хлынов В.В., Сорокин Ю.В., Стратонович В.Н. Физико-химические исследования металлургических процессов. - Вып.1. - Свердловск, УПИ, 1973. – 114 с.

107. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. - М.: Физматгиз, 1959. - 700 с.
108. Аллюминиевые сплавы. Справочник.- М.: Металлургия, 1979. 679 с.
109. Постников Н.С., Мельников А.В., Лебедев В.М. Плавка алюминийевых сплавов. - М.: Металлургия, 1971. С. 152.
110. Condon J.B., Schober T. Hydrogen bubbles in metals //Nucl. Mater.- 1993.- 207.- P.1-24.
111. Немененок Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов: Монография.- Мн.: Технопринт, 1999. – 272 с.
112. Повышение экологической безопасности процессов плавки и рафинирования алюминийевых сплавов / С.П. Задруцкий [и др.]. – Минск: БНТУ, 2012. – 231 с. – ISBN 978-985-550-149-8.
113. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1964. - 214 с.
114. Боом Е.А. Природа модифицирования сплавов типа силумин. - М.: Металлургия, 1972. - 367 с.
115. Модифицирование структуры слитков промышленных алюминийевых сплавов / М.В.Мальцев, В.А.Ливанов, К.И.Кузнецов, В.М.Глазов // Металлургические основы литья легких сплавов: Сб. ст. под ред. И.Н.Фридляндера, М.В.Чухрова. - М.: Оборонгиз, 1957.- С.140-155.
116. Chiu S.T. The Effect of Various Elements on the Madification of Al-Si Alloys // Z. Metallkunde.- 1966. - Bd. 57. - S. 396-401.
117. Смителлс К. Газы и металлы. - М.: Металлургиздат. 1940. - 240 с.
118. Модифицирование силуминов стронцием/ Под ред. К.В. Горева.- Мн.: Наука и техника, 1985.- 143с.
119. Верховский Ю.Т., Пивнева Т.А. Новые модификаторы для силуминов // Повышение технического уровня и совершенствование

технологических процессов производства отливок: Тез.докл. 5 Респ. науч.-техн. конф.- Днепропетровск, 1990.- С. 58-59.

120. Федотов В.М. Влияние модифицирования на свойства сплавов АЛ9 // Новые материалы и технологии: Тез.докл. рос. научн. техн. конф. – М.: 1994.- С. 3-21.

121. Shimizu Yoshihiro, Awano Yoji, Nakamura Motoyuki. Влияние модифицирования стронцием на механические свойства алюминиевых сплавов // Кэйкиндзоку=Jap.Inst. Light metals.- 1990.- 40, №3.- С. 188-194.

122. Влияние стронция на структуру и наводораживание алюминиево-кремниевых сплавов / С. Янева, Л. Соянова, Н. Стойчев и др. // Материалы и технологии. – 1991. - №17. -С. 14-21.

123. Untersuchung der veredelten Aluminiumlegierung G - AlSi6Cu4/H. Beumles, A. Hummerstad, B. Wieting, R. Das Gupta // Giesser-Prax.- 1989.-№20.- S.318-325.

124. Analysis of Modified 319 Aluminium Alloy/H. Beumles, A. Hummerstad, B. Wieting, R. Das Gupta // Trans. Amer. Foundrymen's Soc. Vol. 96nd. Annu. Meet. - Des Plaines (III.). - 1988.-S.1-12.

125. Das Gupta R., Bcown C.G., Marek S. Analysis of Overmodified 356 Aluminium Alloy // Trans. Amer. Foundrymen's Soc. Vol. 96. Proc.92nd . Annu. Meet. - Des Plaines (III.). - 1988.-S.297-310.

126. Модифицирование литейного алюминиевого сплава стронцием/ Li Decheng, Zhang Zhaowen, Cao Yihgjie, Fan Wenge // Zhuzao - Foundry. - 1994.- №11.- С.18-21.

127. Brunhuber E. Kurz- und Langzeit- Veredelung von Aluminium- Silicium- Gußlegierungen // Giesserei- Praxis.- 1981.- №4.- S.61-66.

128. Handiak N., Gruzleski J.E., Argo D. Wechselwirkungen zwischen Natrium, Strontium und Antimon bei der Veredelung von G-AlSi7Mg-Legierungen/ / Giesserei- Praxis.- 1989.- №3.- S.25-33.

129. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н.Ганиев, П.А.Пархутик, А.В.Вахобов, Ю.И.Куприянова.- М: Наука и техника, 1985.- 143 с.

130. А.с. 572512 СССР, МКИ С22в 9/10. Флюс для обработки алюминиевых сплавов / А.В. Суздальцев, М.Д. Молчанов, Н.А. Сухорукова, В.А. Шеламов и А.И. Орехов (СССР).- №2350783/02; Заявлено 16.04.76; Оpubл. 15.09.77; Бюл. №34.- 3с.

131. А.с. 986948 СССР, МКИ С22в 9/10. Флюс для обработки алюминиевых сплавов / А.А. Андрушевич, Д.А. Волков, Г.М. Пронина и И.А. Храменков (СССР).- №3232885/22-02; Заявлено 09.01.81; Оpubл. 07.01.83; Бюл. №1.- 3с.

132. А.с. 616316 СССР, МКИ С22в 9/10. Универсальный флюс для обработки алюминиево-кремниевых сплавов / В.С. Гребенкин (СССР).- №2445542/22-02; Заявлено 25.01.77; Оpubл. 25.07.78; Бюл. №27.- 3с.

133. А.с. 618432 СССР, МКИ С22в 9/10. Состав для обработки сплавов алюминия с кремнием / В.П. Ефименко, В.М. Гудкевич, Е.Ф. Горелов и О.П. Микуляк (СССР).- №2424293/22-02; Заявлено 29.11.76; Оpubл. 05.08.78; Бюл. №9.- 3с.

134. Motoyuki Nakamura, Kato Eiji, Takita Mituharu. Структура и свойства алюминиевых сплавов в отливках, изготовленных различными способами литья // Имоно=Jap. Foundrymen's Soc.- 1989.- 61, №7.- С.495-501.

135. Liu Qiyang, Li Qingehun. Влияние модифицирования РЗМ на кристаллизацию силуминов // Чжуцзо=Foundry.- 1990.- №4.- С.13-17.

136. Исследование модифицирующего эффекта карбоната РЗМ на сплав Al-Si/Li Jinfu, Ye Kongrong, Ji Dangsheng, Hao Jianjum // Zhuzao=Foundry.- 1993.- №5.- С.5-9.

137. Smith R.W., Clapham L. Influence of lithium on cast Al-Si eutectic alloys // Proc. Int. Symp. Reduct. and Cast. Aluminium.- New York etc., 1988.- P.257.

138. Гаврилов А.И., Аникин А.А., Власкина К.И. Модифицирование силуминов иттриево-кремниевыми лигатурами // Литейное производство.- 1989.- №12. - С. 13-14.
139. Сабуров П.В., Мельников В.И., Сеницын В.С. Применение РЗМ для модифицирования силуминов // Повышение технического уровня и совершенствование технологических процессов производства отливок: Тез. докл. 5 Респ.науч.-техн.конф.- Днепропетровск, 1990.- С. 76-77.
140. Selcuk E. Modification of aluminium silicon cast. Alloys by rare earth addition// Proc. Int. Symp. Reduct. and Cast. Aluminium.- York etc., 1988.- P.261.
141. О влиянии некоторых элементов на кристаллизацию силуминов/А.М.Галушко, Б.М.Немененок, Г.В.Довнар, А.К.Акунец// Металлургия: Сб. ст. под ред. В.С.Пашенко.- М: Высшая школа, 1981. - Вып.15.- С.19-22.
142. Pengfei X., Gao B., Yanxin Z., Kaihua L, Ganfeng T. Effect of erbium on properties and microstructure of Al-Si eutectic alloy // Journal of Rare Earths, Vol. 28, No. 6, Dec. 2010, p. 927-930.
143. Reznicek P., Vrtiska J. Provosni kontrola modifikace slitin typu Al-Si termalni analyzou // Svevarenstvi.- 1991. - 39, № 3-4. - P. 70-73.
144. Tuttle B. Lee The emerging role of thermal analysis in aluminum foundry process – control // Light Metal. Agl. - 1983.- 41, №11-12.- P.17-18, 20-23.
145. Foussard Henri. Mesure de la qualite en fonderie d'aluminium// Hommes et fonderie.- 1982.- №123.- P.27-29.
146. Schurmann E., Lorenz C. Diskussion der Erstarrung von legierten Metallschmelzen anhand des Zustands diagramms und der Wärmeinhaltkurve //Gießerei. Forsch.- 1990.- 42, №3.- S.101-109.
147. Определение степени модифицирования эвтектики в силуминах/А.А.Смульский, В.П.Ефименко, А.А.Охрименко, Г.Б.Тигнян //Литейное производство. – 1989.- №10. - С. 16-17.
148. Menk W., Speidel Markus O., Dopp R. Die thermische Analyse in der Praxis der Aluminiumgießerei // Gießerei.- 1992.- 79,№4.- S.125-134.

149. Chen X.- G., Engler S. Untersuchung des kristallisation sablauff von uberveredelten Aluminium - Silicium - Legierungen mit Hilfe der thermischen Analyse // Giesserei.- 1990.- 77,№2.- S.49-50.

150. Чичко А.Н., Соболев В.Ф., Рафальский И.В. Исследование параметров переохлаждения, определяющих процесс модифицирования эвтектики силуминов // Докл. АН Белоруссии. - 1992. - 36, №2. - С. 127-131.

151. Liao H.C., Zhang M., Bi J.J., Ding K., Xi X. and S.Q. Wu. Eutectic Solidification in Near-eutectic Al-Si Casting Alloys // Journal of Materials Science & Technology, Volume 26, Issue 12, Dec. 2010, Ps. 1089-1097

152. Zadruckij S.P.,Nemenenok B.M. Problemy ekologii pri modifirovanii siluminov // Technologia'97. - Bratislava, 1997.-P.414-417.

153. Немененок Б.М., Задруцкий С.П., Ковальчук Т.А. Разработка низкотоксичных универсальных флюсов для обработки силуминов// Состояние и перспективы развития науки и подготовки инженеров высокой квалификации в Белорусской государственной политехнической академии: Тез. докл. науч.конф.,Минск, 21 ноября 1995г. / Белорусская государственная политехническая академия. – Мн.:, 1995.- С.20-21.

154. Arbenz H. Qualitätsbeschreibung von Aluminium – Gubstucken anhand von Gefugemerkmale. The use of structural features to determine the quality of aluminium castings // Giesserei. - 1976. - 66, № 19. -P. 702-711.

155. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., Розум В.А. Низкотоксичная смесь для рафинирования Al-сплавов // Литейное производство. – 2012. - № 9. - С. 8-11.

156. Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. – М.: Интермет инжиниринг, 2001. – 336 с.

157. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П. и др. Термодинамическое моделирование химических реакций карбоната кальция в расплаве алюминия // Литейщик России. - 2013. - №4. - С. 31-35.

158. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П. и др. Термодинамическое моделирование химических реакций карбоната стронция в расплаве алюминия // *Литье и металлургия*. - 2012. - №4.- С.85-88.
159. Чайкина (Слетова) Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П. и др. Рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом на основе карбонатов // *Заготовительное производство в машиностроении*.- 2012. - №1. - С. 3-7.
160. Чайкина (Слетова) Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П. и др. Разработка новой безопасной рафинирующей смеси для силуминов на основе карбонатов // *Литейщик России*. -2010. - №10. - С. 31-35.
161. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П. Дегазирующе-рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом // *Заявление о выдаче патента Российской Федерации на изобретение №2012120349, «ФИПС», Москва, 17.05.2012.*
162. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П. и др. Низкотоксичная смесь для дегазации, рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов // *Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства, IV Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием. – Самара, 2012.- С. 69-73.*
163. Слетова Н.В., Задруцкий С.П., Розум В.А. и др. Термодинамические закономерности рафинирования расплавов на основе алюминия карбонатом кальция // *Литье Украины*. – 2012. - №9. -С. 4-8.
164. Чайкина (Слетова) Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П. Новая безопасная дегазирующая смесь для алюминиевых сплавов // *Литейное производство сегодня и завтра. Труды 8-й Всероссийской научно-практической конференции. –СПб. – 2010. - С. 120-123.*

165. Чайкина (Слетова) Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П. Безопасная рафинирующая и модифицирующая смесь для силуминов // Литье 2010: Материалы VI Международной научно-практической конференции. -Украина, Запорожье. – 2010. - С. 99-100.

166. Слетова Н.В., Чайкин В.А. Технология рафинирования и модифицирования Al-сплавов с применением экологически чистых препаратов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок. - М: МГОУ, 2013. - 144 с.

Приложения

Приложение 1

<p>«УТВЕРЖДАЮ» Генеральный директор ООО «Металлург» Смоленского регионального отделения Российской ассоциации литейщиков (СРО РАЛ) <i>В. А. Чайкин</i> В. А. Чайкин « 31 » 01 2012 г.</p>
<p>ИЗВЕЩЕНИЕ № 1 об изменении ТУ - 171700 – 003– 520446233 - 2006 Модификатор КСК – КАЛЬЦИЙ-СТРОНЦИЕВЫЙ КАРБОНАТ Срок введения: с 1 февраля 2012г.</p>
<p>РАЗРАБОТАНО Главный технолог <i>А. В. Чайкин</i> А. В. Чайкин " " 2012 г.</p> <p>Инженер-исследователь <i>Н. В. Слегова</i> Н. В. Слегова " " 2012 г.</p>
<p>ЗАРЕГИСТРИРОВАНО № 028/003629/01 ФБУ «Смоленский ЦСМ» « 10 » 01 2012 г. <i>М. С. Сидорова</i></p>

Рис. П.1 Титульный лист извещения №1 для ТУ Модификатор КСК – кальций стронциевый карбонат

КАТАЛОЖНЫЙ ЛИСТ ПРОДУКЦИИ

Код ЦСМ	01	028	Группа КГС (ОКС)	02	КГС А32	Регистрационный номер	03	003629/01
Код ОКП	11	171700						
Наименование и обозначение продукции	12	Дегазирующая смесь КСК						
Обозначение государственного стандарта	13							
Обозначение нормативного или технического документа	14	ТУ – 171700 – 003 – 520446233 – 2006, Извещение №1						
Наименование нормативного или технического документа	15	Модификатор КСК – КАЛЬЦИЙ-СТРОНЦИЕВЫЙ КАРБОНАТ Технические условия.						
Код предприятия-изготовителя по ОКПО и штриховой код	16	52044633						
Наименование предприятия - изготовителя	17	Общество с ограниченной ответственностью «Металлург» Смоленского регионального отделения Российской ассоциации литейщиков						
Адрес предприятия-изготовителя (индекс; город; улица; дом)	18	215500, Смоленская область, г. Сафоново, ул. Октябрьская, д. 39 корп. 1						
Телефон	19	(48143) 5-37-80	Телефакс	20	(48143) 5-37-80			
Телекс	20	e-mail: sro_ral@mail.ru	Телетайп	22				
Наименование держателя подлинника	23	Общество с ограниченной ответственностью «Металлург» Смоленского регионального отделения Российской ассоциации литейщиков						
Адрес держателя подлинника (индекс; город; улица; дом)	24	215500, Смоленская область, г. Сафоново, ул. Октябрьская, д. 37						
Дата начала выпуска продукции	25	01. 05. 2012						
Дата введения в действие нормативного или технического документа	26	01. 02. 2012						
Номер сертификата соответствия	27	Не подлежит обязательной сертификации						

Рис. П.2 Каталогный лист продукции

30. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКЦИИ

Дегазирующая смесь КСК – кальций-стронциевый карбонат применяется в литейном и металлургическом производствах цветных металлов в качестве модифицирующей и рафинирующей добавки. Дегазирующая смесь КСК пожаро-взрывобезопасна. По нормативным требованиям безопасности к удельной эффективной активности естественных радионуклидов по ГОСТ 30108 соответствуют 1-му классу материалов и пригоден для использования в народном хозяйстве без ограничений.

Основные показатели продукции

Наименование показателя	Содержание, %	Метод испытания
1. Массовая доля суммы карбонатов кальция, магния и стронция, не менее	95	По методике изготовителя
2. Массовая доля воды, не более	1	ГОСТ 23409.5
3. Массовая доля остатка на сите 1 мм, не более	10	ГОСТ 29334.3

Дегазирующая смесь КСК упаковывается в полиэтиленовые пакеты, соответствующие ОСТ 6 19-37.033 или упаковывается в алюминиевую фольгу. Дегазирующую смесь КСК транспортируют железнодорожным и автомобильным транспортом, в соответствии с правилами перевозок грузов, действующими на данном виде транспорта. Дегазирующую смесь КСК следует хранить в сухих закрытых складских помещениях, исключающих попадание атмосферных осадков (дождь, снег) и грунтовых вод.

	Фамилия	Подпись	Дата	Телефон
Представил	04 Чиркова Л.С..	<i>Л.С. Чиркова</i>	10.01.2013	(8-48143)5-37-80
Заполнил	05 Слетова Н.В..	<i>Н.В. Слетова</i>	10.01.2013	(8-48143)5-37-80
Зарегистрировал	06 <i>Шушкова</i>	<i>Шушкова</i>	10.01.2013	(8-4812)244398
Ввел в каталог	07 <i>Шушкова</i>	<i>Шушкова</i>	10.01.2013	(8-4812)244398



Рис. П.3 Каталожный лист продукции

УТВЕРЖДЕНО
Приказом ФГУЗ «Центр гигиены и
эпидемиологии в Смоленской области»
№ 26-Д от 20.05.08года

**Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения
«Центр гигиены и эпидемиологии в Смоленской области»**

«УТВЕРЖДАЮ»
И.о. главного врача федерального бюджетного
учреждения здравоохранения
«Центр гигиены и эпидемиологии
в Смоленской области»
Панкова Н.В.


Для
докум. М.П. тов

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ
№97 от «24» января 2013 года
по результатам лабораторных исследований

Заявитель: ООО «Металлург» СРО РАЛ
Адрес: 215500 Смоленская область, г. Сафоново, ул. Октябрьская, д. 39, корп. 1 Российская Федерация
Основание для проведения экспертизы: Заявка вх. №74 от 14.01.2013 г.
Состав экспертных материалов: Протокол лабораторных исследований АИЛЦ ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Смоленской области» №97 от 24.01.2013 г.
Установлено: Эффективная активность ЕРН в пределах гигиенического норматива (I класс)

Заключение:

Дегазирующая смесь КСК (кальций-стронциевый карбонат), производимая ООО «Металлург» СРО РАЛ, расположенным по адресу: 215805 Смоленская область, г. Ярцево, пр. Metallургов, 44-80, Российская Федерация соответствует действующим государственным санитарным нормам и гигиеническим нормативам: СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)», Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (утв. решением комиссии Таможенного союза от 28.05.2010 г.).

Заведующая санитарно-гигиеническим отделом  Майорова Е.Г.

Рис. П.4 Экспертное заключение на соответствие государственным санитарным нормам

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения
«Центр гигиены и эпидемиологии в Смоленской области»

АККРЕДИТОВАННЫЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ЦЕНТР

Юридический адрес: 214013, г. Смоленск,
Тульский пер.12
Телефон: 38-42-04, 38-96-93, 55-03-72,
61-18-07, 38-33-98
ОКПО 26706737 ОГРН 1056758325766
ИНН/КПП 6730056159/673001001

Свидетельство об аккредитации
на основании приказа (распоряжения)
органа по аккредитации
№56-АК от 01 марта 2010 г.
Свидетельство предоставлено на срок
до 01.03.2015 г.

ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ №97
от «24» января 2013 г.

Наименование пробы (образца): образец дегазирующей смеси КСК (кальций-стронциевый карбонат)

Дата и время отбора пробы (образца): 11.01.2013 г. 15-00

Дата и время доставки пробы (образца): 14.01.2013 г. 10-00

Цель отбора продукции: санитарно-эпидемиологическая экспертиза

Продукция: дегазирующая смесь КСК (кальций-стронциевый карбонат)

Юридическое лицо, индивидуальный предприниматель или физическое лицо, у которого отбирались пробы
(образцы): ООО «Металлург» СРО РАЛ, 215500 Смоленская область, г. Сафоново, ул. Октябрьская, д. 39,
корп. 1 Российская Федерация

(наименование и юридический адрес)

(ФИО и адрес государственной регистрации деятельности или адрес проживания)

Объект, где производился отбор пробы (образца): ООО «Металлург» СРО РАЛ, 215805 Смоленская
область, г. Ярцево, пр. Металлургов, 44-80 Российская Федерация

(наименование, фактический адрес)

Код пробы (образца)

30009713

Изготовитель: ООО «Металлург» СРО РАЛ, 215805 Смоленская область, г. Ярцево, пр. Металлургов, 44-80
Российская Федерация (наименование, фактический адрес (страна, регион и т.д.))

Дата изготовления: 10.01.2013 г.

Объем партии: 8000 кг

Тара, упаковка: полиэтиленовый пакет

НД на методику отбора: ГОСТ 31108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной
эффективной активности и естественных радионуклидов»

Условия транспортировки: автотранспорт

Условия хранения: соблюдены

Дополнительные сведения: образец доставлен заявителем

Лицо ответственное за оформление данного протокола:

Гришай Е.С.

Подпись

ФИО

Руководитель (заместитель) ИЛЦ:

Н.В. Панкова

Подпись

ФИО



Общее количество страниц _____ 2 _____: страница 1

Рис. П.5 Протокол лабораторных исследований

Код образца (пробы):

30009713

№ п/п	Определяемые показатели	Результат исследований	Гигиенический норматив НРБ-99/2009 Единые СанЭиГ требования, утв. решением № 299	Единицы измерения (для граф 3,4)	НД на методы исследований
1	2	3	4	5	6
Проба № 17-13: Строительные материалы - образец дегазирующей смеси КСК (кальций-стронциевый карбонат) (средние значения по пяти измерениям)					
1	Удельная активность 40K	Менее 21,92		Бк/кг	ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные»; МИ «Прогресс» ГНМЦ ВНИИФТРИ 1999
2	Удельная активность 232Th	9,73 ± 3,63		Бк/кг	
3	Удельная активность 226Ra	23,85 ± 4,52		Бк/кг	
4	Эффективная активность ЕРН	37 ± 7	370	Бк/кг	

Наименование средства измерения	Номер	Свидетельство о поверке		Поверен до
		номер	дата	
Спектрометрический комплекс «Прогресс-2000»	0135-Ар-Б-Г	42010.2И077	06.07.2012	06.07.2013

Исследования проводили:		
Должность	Ф.И.О.	Подпись
Эксперт-физик	И.В.Лайкова	
Инженер	А.Л. Смирнова	
Ф.И.О. заведующего лабораторией, эксперта	Л.С.Туркина	Подпись 
Общее количество страниц <u>2</u> : страница <u>2</u>		

Протокол лабораторных испытаний не может быть воспроизведен полностью или частично без письменного разрешения лаборатории.

Основание: ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 стр.19, п.5.10.2

Рис. П.6 Протокол лабораторных исследований

Форма № 94 ИЗ, ПМ, ПО-2011

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение

 «Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПОСТУПЛЕНИИ ЗАЯВКИ

17.05.2012	030628	2012120349																														
Дата поступления	Входящий №	Регистрационный №																														
<table border="1"> <tr> <td>ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ оригиналов документов заявки ПОЛУЧЕНО 17 МАЙ 2012</td> <td>(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №</td> <td>ВХОДЯЩИЙ №</td> </tr> <tr> <td>ФИПС ОТ Д № 17</td> <td colspan="2">(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> (86) <small>регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установившие приоритет(ы)</small></td> <td colspan="2">АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <small>национальной фазы, или для корреспонденции в фазе</small> Слеговой Наталья Владимировне ул. Фрязевская, д.11, к.1, кв.16, Москва, 111396</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> (87) <small>номер и дата международной публикации международной заявки</small></td> <td colspan="2">Телефон:(495)3010944 Факс: E-mail :natchi1984@mail.ru АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <small>связаться при подаче заявки на секретные изобретения</small></td> </tr> <tr> <td colspan="2">ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента Российской Федерации на изобретение</td> <td>В Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Бережковская наб., 30, корп.1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995</td> </tr> <tr> <td colspan="3">(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ ДЕГАЗИРУЮЩЕ-РАФИНИРУЮЩАЯ СМЕСЬ С МОДИФИЦИРУЮЩИМ ЭФФЕКТОМ</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(71) ЗАЯВИТЕЛЬ <small>(Указывается полное имя или наименование (согласно учредительному документу), место жительства или место нахождения, включая название страны и полный почтовый адрес)</small> Слегова Наталья Владимировна</td> <td>ОГРН КОД страны по стандарту ВОИС СТ.3 <small>(если он установлен)</small></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Указанное лицо является <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком, исполнитель работ _____ <small>(указать наименование)</small> <input type="checkbox"/> исполнителем работ по <input type="checkbox"/> государственному <input type="checkbox"/> муниципальному контракту, заказчик работ _____ <small>(указать наименование)</small> Контракт от _____ № _____</td> <td>Является <input type="checkbox"/> Патентным(ми) поверенным(ми) <input type="checkbox"/> Иным представителем Телефон: Факс: E-mail:</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ Указанное(ые) лице(а) назначено(назначены) заявителем(заявителями) для ведения дел по получению патента от его(их) имени в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Фамилия, имя, отчество (если оно имеется) Адрес:</td> <td>Регистрационный (о) номер (о) патентного(ых) поверенного(ых)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Срок представительства <small>(указывается в случае назначения иного представителя без представления доверенности)</small></td> <td></td> </tr> </table>			ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ оригиналов документов заявки ПОЛУЧЕНО 17 МАЙ 2012	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	ВХОДЯЩИЙ №	ФИПС ОТ Д № 17	(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу		<input type="checkbox"/> (86) <small>регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установившие приоритет(ы)</small>	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <small>национальной фазы, или для корреспонденции в фазе</small> Слеговой Наталья Владимировне ул. Фрязевская, д.11, к.1, кв.16, Москва, 111396		<input type="checkbox"/> (87) <small>номер и дата международной публикации международной заявки</small>	Телефон:(495)3010944 Факс: E-mail :natchi1984@mail.ru АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <small>связаться при подаче заявки на секретные изобретения</small>		ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента Российской Федерации на изобретение		В Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Бережковская наб., 30, корп.1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995	(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ ДЕГАЗИРУЮЩЕ-РАФИНИРУЮЩАЯ СМЕСЬ С МОДИФИЦИРУЮЩИМ ЭФФЕКТОМ			(71) ЗАЯВИТЕЛЬ <small>(Указывается полное имя или наименование (согласно учредительному документу), место жительства или место нахождения, включая название страны и полный почтовый адрес)</small> Слегова Наталья Владимировна		ОГРН КОД страны по стандарту ВОИС СТ.3 <small>(если он установлен)</small>	Указанное лицо является <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком, исполнитель работ _____ <small>(указать наименование)</small> <input type="checkbox"/> исполнителем работ по <input type="checkbox"/> государственному <input type="checkbox"/> муниципальному контракту, заказчик работ _____ <small>(указать наименование)</small> Контракт от _____ № _____		Является <input type="checkbox"/> Патентным(ми) поверенным(ми) <input type="checkbox"/> Иным представителем Телефон: Факс: E-mail:	(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ Указанное(ые) лице(а) назначено(назначены) заявителем(заявителями) для ведения дел по получению патента от его(их) имени в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Фамилия, имя, отчество (если оно имеется) Адрес:		Регистрационный (о) номер (о) патентного(ых) поверенного(ых)	Срок представительства <small>(указывается в случае назначения иного представителя без представления доверенности)</small>		
ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ оригиналов документов заявки ПОЛУЧЕНО 17 МАЙ 2012	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	ВХОДЯЩИЙ №																														
ФИПС ОТ Д № 17	(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу																															
<input type="checkbox"/> (86) <small>регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установившие приоритет(ы)</small>	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <small>национальной фазы, или для корреспонденции в фазе</small> Слеговой Наталья Владимировне ул. Фрязевская, д.11, к.1, кв.16, Москва, 111396																															
<input type="checkbox"/> (87) <small>номер и дата международной публикации международной заявки</small>	Телефон:(495)3010944 Факс: E-mail :natchi1984@mail.ru АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <small>связаться при подаче заявки на секретные изобретения</small>																															
ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента Российской Федерации на изобретение		В Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Бережковская наб., 30, корп.1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995																														
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ ДЕГАЗИРУЮЩЕ-РАФИНИРУЮЩАЯ СМЕСЬ С МОДИФИЦИРУЮЩИМ ЭФФЕКТОМ																																
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ <small>(Указывается полное имя или наименование (согласно учредительному документу), место жительства или место нахождения, включая название страны и полный почтовый адрес)</small> Слегова Наталья Владимировна		ОГРН КОД страны по стандарту ВОИС СТ.3 <small>(если он установлен)</small>																														
Указанное лицо является <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком, исполнитель работ _____ <small>(указать наименование)</small> <input type="checkbox"/> исполнителем работ по <input type="checkbox"/> государственному <input type="checkbox"/> муниципальному контракту, заказчик работ _____ <small>(указать наименование)</small> Контракт от _____ № _____		Является <input type="checkbox"/> Патентным(ми) поверенным(ми) <input type="checkbox"/> Иным представителем Телефон: Факс: E-mail:																														
(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ Указанное(ые) лице(а) назначено(назначены) заявителем(заявителями) для ведения дел по получению патента от его(их) имени в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Фамилия, имя, отчество (если оно имеется) Адрес:		Регистрационный (о) номер (о) патентного(ых) поверенного(ых)																														
Срок представительства <small>(указывается в случае назначения иного представителя без представления доверенности)</small>																																
Количество листов	27	Фамилия лица, прижавшего документы																														
Количество документов, подтверждающих уплату пошлины	1	Куликова Е.В. 																														
Количество изображений	0																															

Рис. П.7 Уведомление о поступлении заявки на изобретение «Дегазирующе-рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом»



Утверждаю
 Главный металлург
 ОАО «ЭЛДИН»
 Каменский В.В.

АКТ

о проведении опытных работ по применению дегазирующей смеси на основе CaCO_3 –
 карбоната кальция

В период с 30 по 31 января 2012 года на участке цветного фасонного литья при плавке сплава АК12 применяли дегазирующую смесь на основе CaCO_3 производства ООО «Металлург» СРО РАЛ (ТУ – 171700 – 003 – 520446223 – 2006) в дополнение к используемому покровно-рафинирующему флюсу «Алюминит» для более полной дегазации металла.

Дегазирующую смесь вводили колокольчиком на дно раздаточной печи при температуре 710-720 °С, периодически перемещая колокольчик под слоем шлака, образовавшегося от используемого флюса «Алюминит». Во время введения дегазирующей смеси наблюдалось бурление сплава, что свидетельствует о протекании реакции. После прекращения реакции сплав выдержали под слоем образовавшегося шлака в течение 5 минут, затем шлак был удалён с поверхности расплава. Шлак был сыпучим и легко удалялся с поверхности сплава, жидкотекучесть сплава увеличилась.

До и после обработки сплава дегазирующей смесью были залиты пробы для определения механических свойств.

После завершения обработки заливались отливки «Вентилятор», которые были отправлены на механическую обработку. Замечаний по обрабатываемости не было.

Применение дегазирующей смеси усиливает рафинирующее действие флюса и обеспечивает более полную дегазацию расплава, повышает его жидкотекучесть. Считаем целесообразным применение данного материала в качестве дегазирующей присадки.

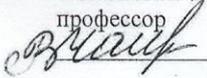
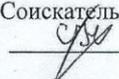
<p>От филиала МГОУ, г. Сафоново Заместитель директора по НР, профессор  В.А. Чайкин</p> <p>От БНТУ, г. Минск Соискатель  Н.В. Слетова</p>	<p>От ОАО «ЭЛДИН» г. Ярославль</p> <p>Начальник бюро цветного литья  А.Н. Неустроев</p>
--	---

Рис. П.8 Акт о проведении опытных работ по применению дегазирующей смеси на основе карбоната кальция

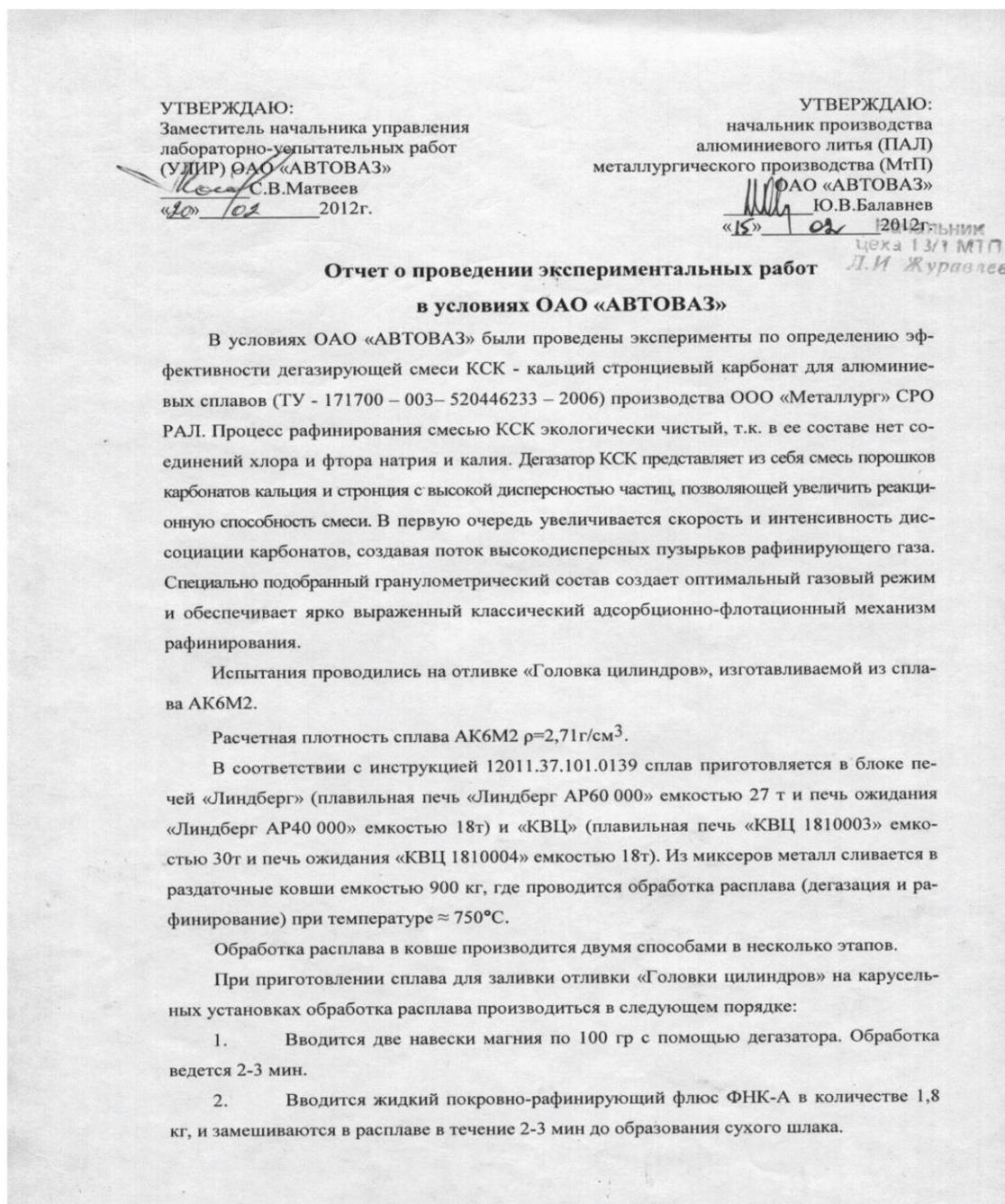


Рис. П.9. Отчет о проведении экспериментальных работ в условиях ОАО
«Автоваз»

ОАО «Тяжпрессмаш»
ОГМЕТ



Утверждаю:
Главный инженер
В.А. Сорокин
2012 г.

АКТ

о проведении опытных работ по испытанию дегазирующе-рафинирующей смеси КСК – кальций - стронциевого карбоната (по мероприятиям)

Испытания проводились в цехе №1 на участке изготовления цветного литья в газовой печи Колеман 19.04.2012 на плавке № 68. Обработывался сплав АК5М2. Была залита отливка «Диск» (ОУЭ 600К).

Была испытана дегазирующе-рафинирующая смесь КСК – кальций - стронциевый карбонат для алюминиевых сплавов (ТУ - 171700 – 003– 520446233 – 2006) взамен покровно-рафинирующего флюса Probat и дегазирующей таблетки Degazal T200, производства фирмы Shafer, поставляемыми компанией ООО «Политег-Мет».

Дегазирующе-рафинирующая смесь КСК вводилась колокольчиком на дно раздаточной печи в количестве 200 граммов (0,1% от емкости печи) при температуре 710-720°C, периодически перемещая колокольчик. Во время введения модификатора наблюдалось активное бурление сплава в течение 3 минут, что свидетельствовало о протекании реакции способствующих дегазации и рафинированию сплава. После прекращения реакции, сплав выдерживался под слоем образовавшегося шлака в течение 5 минут, затем шлак удалили с поверхности расплава. Шлак был сыпучим и легко удалялся с поверхности сплава. Жидкотекучесть сплава удовлетворительная.

Механические свойства соответствовали требованиям ГОСТ 1583-93. Отливки, изготовленные, с применением смеси КСК отправлены на дальнейшую механическую обработку. Замечаний по обрабатываемости не было.

Считаем возможным применение дегазирующе-рафинирующей смеси КСК как альтернативного материала покровно-рафинирующему флюсу и таблетке дегазирующей производства фирмы Shafer, Германия.

От филиала МГОУ,
г. Сафоново
Заместитель директора по НР,
профессор

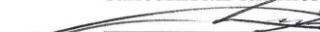
 В.А. Чайкин

От БНТУ, г. Минск
Соискатель

 Н.В. Слетова

От ОАО «Тяжпрессмаш»,
г. Рязань

Заместитель главного металлурга:

 А.Ю. Дунаев

Начальник мет.бюро ОГМет:

 А.А. Лучинкин

Мастер литейного участка:

 В.А. Сенина

Рис. П.10. Акт о проведении опытных работ по испытанию рафинирующе-дегазирующей смеси КСК в условиях ОАО «Тяжпрессмаш»



Утверждаю:
 Главный инженер
 ОАО «Теплоконтроль»
 М.Ф. Ковалев
 11 2011 г.

АКТ

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в ОАО «Теплоконтроль» внедрена дегазирующая смесь КСК - кальций стронциевый карбонат (ТУ - 171700 – 003– 520446233 – 2006), для рафинирования алюминиевых сплавов взамен покровно-рафинирующего флюса (ТУ РБ 100196035-005-2000) и таблетки дегазирующей (ТУ РБ 14744129.004-98) производства ОДО «Эвтектика» республики Беларусь.

Дегазирующая смесь КСК представляет собой смесь порошков карбонатов кальция и стронция, полученных физико-химическим путем, с высокой дисперсностью частиц, позволяющей увеличить реакционную способность смеси. В первую очередь увеличивается скорость и интенсивность диссоциации карбонатов, создавая поток высокодисперсных пузырьков рафинирующего газа. Процесс рафинирования смесью КСК экологически чистый, т.к. в ее составе нет соединений хлора и фтора.

Дегазирующая смесь КСК вводится на дно раздаточной печи в печи при температуре 710-720°C с помощью колокольчика с периодическим его перемещением. Во время введения смеси наблюдается бурление сплава, что свидетельствует о протекании реакции диссоциации и процесса рафинирования металла. После прекращения реакции, сплав перемешивается и выдерживается под слоем образовавшегося шлака в течение 4 минут, затем шлак удаляется с поверхности расплава. Шлак получается сыпучим и легко удаляется с поверхности расплава, увеличивается жидкотекучесть сплавов.

Дегазирующая смесь КСК используется при производстве отливок из сплавов АК12 и АК8М литьем под давлением, в кокиль и в песчано-глинистые формы. Применение данной смеси улучшает удаление шлака и инородных включений с поверхности расплава, повышает жидкотекучесть. Механические свойства сплавов удовлетворяют требованиям НТД.

Экономический эффект от внедрения составил 567 рублей на одну тонну жидкого металла для литья в кокиль и под давлением, а для литья в песчаные формы равнялся 522 рубля на одну тонну жидкого расплава.

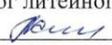
<p>От филиала МГОУ, г. Сафоново Заместитель директора по НР, профессор  В.А. Чайкин</p> <p>От БНТУ, г. Минск Соискатель  Н.В. Слетова</p>	<p>От ОАО «Теплоконтроль», г. Сафоново Начальник ОГТ:  А.А. Кушарев</p> <p>Начальник литейного участка:  Т.Н. Кацапова</p> <p>Начальник литейного бюро:  И.В. Кондрученков</p> <p>Технолог литейного бюро:  Л.Н. Слепцова</p>
--	---

Рис. П.11. Акт внедрения рафинирующе-дегазирующей смеси КСК на ОАО «Теплоконтроль»

Общество с Ограниченной Ответственностью



Отдел главного металлурга

УТВЕРЖДАЮ
Зам. главного металлурга
А.В. Глухов

«03» 12 2012г.

АКТ №

О проведении опытных работ по испытанию дегазирующей смеси КСК в комплексе с флюсом покровно-рафинирующим «Универсал»

Испытания проводились в цехе алюминиевого литья на участке литья под давлением.

Обрабатывался сплав АК9 в печи ПАТ-04.

Были залиты отливки РСМ-10.09.09.002А «Корпус» в количестве 50 штук.

Испытаны флюс рафинирующий «Универсал» ТУ 171700-003-520446233-2006 взамен покровно-рафинирующего флюса ТУ РБ 1001196035.005-2000 и смесь дегазирующая КСК ТУ 171700-003-520446233-2006 взамен таблеток дегазирующих ТУ РБ 147441129.004-98 поставляемых фирмой «Эвтектика».

Флюс покровно-рафинирующий был засыпан на зеркало металла в количестве 0,5 кг, при температуре 720°С выдержан на поверхности в течение 3 минут, затем проведено его тщательное замешивание до образования шлака. После этого в предварительно прогретый и окрашенный колокольчик помещены пакеты с КСК в количестве 0,6 кг и колокольчик опущен в донную часть печи с металлом. После окончания бурления, через 5 минут извлекли колокольчик и дали расплаву отстояться в течение 15 минут, после чего сняли шлак. Шлак был сыпучим и легко удалялся с поверхности металла.

При обработке металла флюсом рафинирующим «Универсал» и смесью дегазирующей КСК в процессе реакции не выделялся дым и запах как при обработке продуктами фирмы «Эвтектика».

Механические свойства сплава соответствуют требованиям ГОСТ 1583-93. Отливки, изготовленные с применением флюса рафинирующего «Универсал» и смеси дегазирующей КСК, отправлены на дальнейшую механическую обработку – замечаний по обрабатываемости нет. После механической обработки отливки испытаны на герметичность, брака не обнаружено.

Считаем целесообразным применение флюса рафинирующего «Универсал» и смеси дегазирующей КСК взамен покровно-рафинирующего флюса и таблеток дегазирующих фирмы «Эвтектика».

Ведущий инженер технолог
(должность)

30.11.12г.
(дата)

Колтаикова Л.В.
(фамилия, инициалы)

Рис. П.12. Акт о проведении опытных работ по испытанию дегазирующей смеси КСК в условиях ООО «Ростовский Литейный Завод»

Приложение 9

Унифицированная форма № ТОРГ-12
Утверждена постановлением Госкомстата России от 25.12.98 № 132

Смоленское региональное отделение "РАЛ", ИНН 6726007127, 215805, Смоленская обл., г. Ярцево, пр. Металлургов 44-80, тел.: (48143) 5-37-80, р/с 40703810259230100080 в ОТДЕЛЕНИЕ №8609 СБЕРБАНКА РОССИИ, БИК 046614632, корр/с 3010181000000000632
организация-грузоотправитель, адрес, телефон, факс, банковские реквизиты

Форма по ОКУД 0330212
по ОКПО 47647306

структурное подразделение Вид деятельности по ОКДП

Грузополучатель ОАО "Пневмоаппарат", ИНН 5721000246, 303170, п. Покровское, ул. Ленина 68, Орловская обл., тел.: Смоленское региональное отделение "РАЛ", ИНН 6726007127, 215805, Смоленская обл., г. Ярцево, пр. Металлургов 44-80, тел.: (48143) 5-37-80, р/с 40703810259230100080 в ОТДЕЛЕНИЕ №8609 СБЕРБАНКА РОССИИ, БИК 046614632, корр/с 3010181000000000632
Поставщик 3010181000000000632
организация, адрес, телефон, факс, банковские реквизиты

по ОКПО 47647306

Плательщик ОАО "Пневмоаппарат", ИНН 5721000246, 303170, п. Покровское, ул. Ленина 68, Орловская обл., тел.: организация, адрес, телефон, факс, банковские реквизиты

по ОКПО

Основание Основной договор номер 38

наименование документа (договор, контракт, заказ-наряд)

Товарная накладная

Номер документа	Дата составления
38	07.12.12

Транспортная накладная

дата	07.12.2012г
номер	
дата	
Вид операции	

Но-мер по по-рядку	Товар		Единица измерения		Вид упаковки	Количество		Масса брутто	Колече-ство (масса нетто)	Цена, руб. коп.	Сумма без учета НДС, руб. коп.	НДС		Сумма с учетом НДС, руб. коп.
	наименование, характеристика, сорт, артикул товара	код	наиме-нование	код по ОКЕИ		в одном месте	мест, штук					ставка, %	сумма, руб. коп.	
1	Дегазирующая смесь КСК (фасовка 250 г)		шт	796	ящик				50.000	25-00	1250-00	18	225-00	1475-00
2	Почтовые услуги		шт	796					1.000	600-00	600-00	18	108-00	708-00
Итого									51.000	X	1850-00	X	333-00	2183-00
Всего по накладной									51.000	X	1850-00	X	333-00	2183-00

Товарная накладная имеет приложение на _____ листов

и содержит _____ прописью _____ порядковых номеров записей

Всего мест _____ одно _____ прописью _____

Приложение (паспорта, сертификаты и т.п.) на _____ одно _____ прописью _____

Всего отпущено на сумму Две тысячи сто восемьдесят три рубля 00 копеек

Отпуск груза разрешено _____ прописью _____

Отпуск груза произвел _____ должность _____

М.П. _____ 07 декабря 2012 года

Чайкин В.А. _____ должность _____

Васильева Е.А. _____ должность _____

По доверенности № _____ от " " _____ 20 года

Груз принят _____ должность _____

Груз получен _____ должность _____

М.П. _____ 20 года

Рис. П.13. Товарная накладная для отправки дегазирующей смеси КСК на ОАО «Пневмоаппарат»

Спецификация № 1

к договору № 34/9/9-30 от 04.10.2010 г.
между Смоленское региональное отделение «РАЛ» и ЗАО «УралЭлектро»

г. Медногорск 30.05.11 г.

Наименование материала	Ед. изм.	Кол-во	Цена в руб. без НДС	Сумма в руб. без НДС
Дегазирующая смесь КСК для сплавов на основе алюминия (1 пакет – 100 гр)	штг	500	20-00	10 000-00

Итого: **10 000-00**
НДС 18%: **1 800-00**
Всего с НДС: **11 800-00**

Срок отгрузки товара – 15 календарных дней с момента получения Поставщиком письменной заявки от Покупателя.
Условия оплаты: - 100 % предоплата.

ПОСТАВЩИК


В.А. Чайкин.



ПОКУПАТЕЛЬ


Н.Г. Бритвина



Рис. П.15. Спецификация к договору № 34/9/9-30 от 04.10.2010 на поставку дегазирующей смеси КСК. На ЗАО «УралЭлектро»