

СЛЕТОВА НАТАЛЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

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

Специальность 05.16.04 – литейное производство

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва  
2014

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Металлургия литейных сплавов»  
Белорусского национального технического университета

**Научный руководитель:**

кандидат технических наук,  
доцент кафедры «Металлургия литейных  
сплавов» Белорусского национального тех-  
нического университета

**Задруцкий Сергей Петрович**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук,  
Генеральный директор,  
ООО Управляющая компания "ТОМС"

**Новичков Сергей Борисович**

кандидат технических наук,  
доцент кафедры «Литейные и высокоэф-  
фективные технологии»  
Самарского государственного технического  
университета

**Никитин Константин Владимирович**

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государ-  
ственный технический университет им. Г.И.  
Носова», г. Магнитогорск

Защита состоится «23» октября 2014 г. в 10:00 на заседании диссертационного сове-  
та Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете  
«МИСИС» по адресу 119049, Москва, Ленинский проспект, 6, ауд. А-305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Национального иссле-  
довательского технологического университета «МИСиС» - <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью  
учреждения) просьба отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4,  
Учёный совет. Копии отзывов можно присылать по факсу: (495) 951-17-25, а также на  
email: [natch1984@mail.ru](mailto:natch1984@mail.ru)

Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.132.02  
кандидат технических наук, доцент

**Колтыгин А.В.**

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** 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, 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.

В настоящее время существует несколько направлений по усовершенствованию свойств данных сплавов, но не теряют своей актуальности и адсорбционные методы рафинирования и дегазации, а также модифицирование расплава, благодаря чему достигается необходимый уровень показателей качества и гарантированная эксплуатационная надежность изделий.

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. Существующие экологически безвредные флюсовые композиции, как правило, не обеспечивают получение требуемых эксплуатационных свойств изделий или создают значительные технологические и экономические трудности при их использовании. 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.

**Цель работы** Целью данной работы является разработка технологического решения, обеспечивающего повышение экологической чистоты процессов рафинирования и модифицирования расплавов на основе алюминия и достижение стабильности 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 состоит в следующем:

1. На основе термодинамического моделирования вероятных химических и фазовых превращений в системе Al-CaCO<sub>3</sub> установлен механизм рафинирования расплава алюминия карбонатом кальция, заключающийся в образовании рафинирующей газовой фазы CO в результате протекания реакции взаимодействия Al с CaCO<sub>3</sub>.

2. С помощью термодинамического моделирования вероятных химических и фазовых превращений в системе Al-Si-SrCO<sub>3</sub> объяснен 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-CaCO<sub>3</sub> увеличивается с повышением дисперсности частиц карбоната, что позволяет управлять скоростью и интенсивностью процесса рафинирования расплава. Размер частиц порошка CaCO<sub>3</sub> – 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-CaCO<sub>3</sub> и Al-Si-SrCO<sub>3</sub>;

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:**

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. извещением №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 «Теп-

локонтроль», г. Сафоново. Экономический эффект от внедрения в ОАО «Теплоконтроль» составил свыше 500 рублей на одну тонну литья.

**Апробация.** 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, опубликованы 2 монографии ISBN 978-5-7045-1326-1, ISBN 978-985-550-149-8

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы. Работа выполнена на 186 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц, 47 рисунков и 10 приложений.

### **Краткое содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы ее цель и основные задачи, приведены научная новизна, практическая ценность работы и вопросы, выносимые на защиту.

**В первой главе** проанализированы литературные источники по вопросам теории и практики рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов. Установлено, что наибольшее негативное влияние на свойства отливок из

алюминиевых сплавов оказывают присутствующие в нем пленообразные включения окиси алюминия и водород, поэтому расплав перед разливкой подлежит обязательному рафинированию.

В промышленных условиях наиболее технологичным и эффективным методом рафинирования алюминиевых сплавов является обработка расплава специальными солевыми композициями на основе хлор- и фторсодержащих соединений, что 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 или требуют применения специализированных дорогостоящих материалов и технологий.

В качестве классического модификатора, на постсоветском пространстве используют натрий, который имеет ограниченную живучесть. Для ввода Na в расплав традиционно применяют его фторид, что сопровождается выделением токсичных фтористых соединений.

Таким образом, разработка низкотоксичных, высокоэффективных, не требующих использования дорогостоящего оборудования материалов для проведения рафинирующей и модифицирующей обработок расплавов на основе алюминия и технологий их применения весьма актуальна, чему и посвящена настоящая работа. Проведенный анализ позволил установить, что перспективными для решения поставленных задач являются карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов и, прежде всего, карбонаты кальция и стронция.

**Во второй главе** изложена методика проведения экспериментов и анализов. Объектами исследований служили сплавы на основе алюминия для машиностроительного литья. Плавка, модифицирование и рафинирование сплавов осуществлялись в лабораторных и промышленных условиях. Определение физико-химических и механических свойств исследуемых материалов по стандартным методикам проводилось в условиях аттестованных лабо-

раторий на современном поверенном оборудовании. Достоверность исследований повышали использованием уникального нестандартного оборудования, отличающегося широкими возможностями и высокой точностью. Кроме того, в работе широко использовались пакеты программного комплекса HSC CHEMISTRY фирмы «Outotec», Финляндия, предназначенные для моделирования и прогнозирования состава и свойств сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений. Для проведения статистического и регрессионного анализов использовалась компьютерная программа STATISTICS&ANALYSIS разработки фирмы StatSoft, Inc (США).

**В третьей главе** проведено теоретическое обоснование эффективности рафинирования и модифицирования сплавов на основе алюминия карбонатами кальция и стронция. С использованием программного комплекса HSC CHEMISTRY было осуществлено термодинамическое моделирование вероятных химических и фазовых превращений в системах  $\text{CaCO}_3\text{-Al}$ ,  $\text{SrCO}_3\text{-Al-Si}$  в температурном диапазоне 943...1173 К при глубине погружении карбонатов в расплав до 1 м.

Термодинамический анализ в исследованном диапазоне температур и давлений свидетельствует 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 (рис. 1). Расчёт энергии Гиббса  $\Delta G$  для данной реакции производился по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln P_{\text{CO}} = \\ &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 + \Delta C_p^0 \Delta T - T\Delta C_p^0 \ln\left(\frac{T}{298}\right) + RT \ln P, \end{aligned} \quad (1)$$

где:  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta C_p^0$  – изменение энтальпии, энтропии и теплоёмкости системы соответственно;  $P_{\text{CO}}$  – парциальное давление CO в системе;  $T$  – температура расплава;  $P$  – давление в расплаве на заданной глубине погружения карбоната;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Определено, что для температуры 943К на зеркале расплава и на глубине 1 м изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  составляет соответственно -684,82 кДж/моль и -679,90 кДж/моль, а для температуры 1173 К соответствующие показатели будут равняться -768,42 кДж/моль и -762,45 кДж/моль.

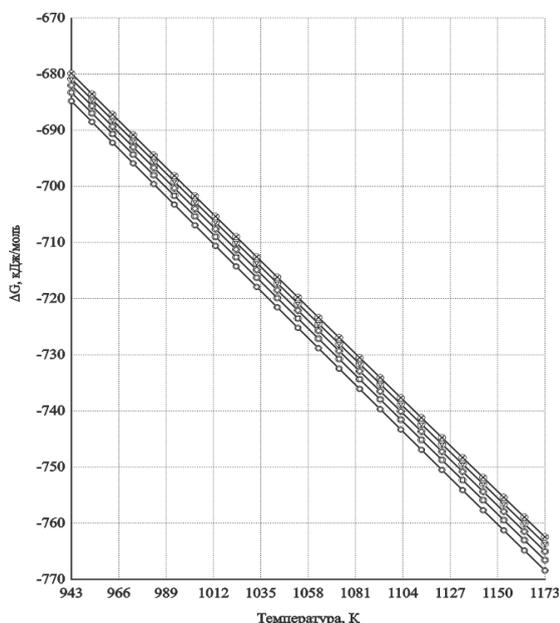


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса реакции  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$  от температуры при различной глубине погружения навески карбоната кальция в расплав алюминия:

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

Термодинамический анализ возможных результирующих реакций в системе  $\text{SrCO}_3\text{-Al-Si}$  показывает принципиальную возможность перехода стронция из его карбоната в расплав силумина в исследованном диапазоне температур и давлений по следующим результирующим реакциям  $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3[\text{Sr}] + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$  и  $\text{SrCO}_3 + [\text{Si}] \rightarrow [\text{Sr}] + \text{SiO}_2 + \text{CO}$ .

Расчёт энергии Гиббса  $\Delta G$  для данных реакций производился по формулам 2 и 3 соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln(a_{\text{Sr}} P_{\text{CO}}) = \\ &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 + \Delta C_p^0 \Delta T - T\Delta C_p^0 \ln\left(\frac{T}{298}\right) + RT \ln(N_{\text{Sr}} P), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{a_{Sr}}{a_{Si}} P_{CO}\right) =$$

$$= \Delta H^0 - T\Delta S^0 + \Delta C_p^0 \Delta T - T\Delta C_p^0 \ln\left(\frac{T}{298}\right) + RT \ln\left(\frac{N_{Sr}}{N_{Si}} P\right), \quad (3)$$

где:  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta C_p^0$  – изменение энтальпии, энтропии и теплоёмкости системы соответственно;  $a_{Sr}$ ,  $a_{Si}$  – активность стронция и кремния соответственно;  $P_{CO}$  – парциальное давление СО 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.

Определено, что для температуры 943 К на зеркале расплава и на глубине 1 м изменение изобарно-изотермического потенциала реакции  $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$  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 (рис. 2).

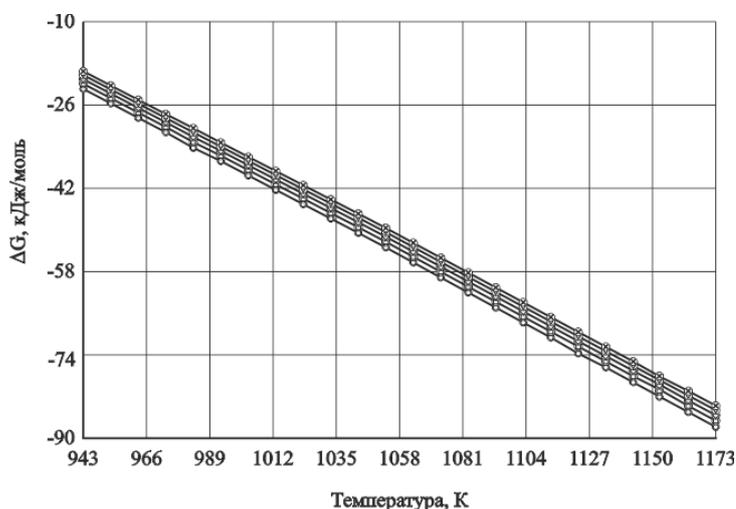


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса реакции  $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$  от температуры при различной глубине погружения навески карбоната стронция в расплав силумина:

—□— 0 м; —■— 0,25 м; —◇— 0,5 м; —◊— 0,75 м; —×— 1 м

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 изучаемом диапазоне температур и давлений сопровождается положительным значени-

ем энергии Гиббса, что говорит о нецелесообразности рассматривания Si в качестве восстановителя стронция из его карбоната для модифицирования эвтектического кремния в производственных условиях.

Таким образом, полный термодинамический анализ в исследованном диапазоне температур и давлений однозначно свидетельствует о протекании 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, что говорит о принципиальной возможности использования карбоната стронция для изменения морфологии эвтектического кремния в силуминах.

Приведенные термодинамические расчеты для карбонатов кальция и стронция получены без учета степени дисперсности реагирующих веществ, в значительной мере определяющей кинетику изучаемых процессов. Исследование влияния размеров частиц двух монодисперсных порошков, состоящих из сферических гранул с размерами  $r_1$  и  $r_2$ , позволило вывести уравнение (3), подтверждающее, что диспергирование карбонатных составляющих систем  $\text{CaCO}_3\text{-Al}$  и  $\text{SrCO}_3\text{-Al-Si}$  влечет за собой увеличение реакционной способности или физико-химической активности  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ . Таким образом, изменение фракционных составов порошков карбоната кальция и карбоната стронция дает возможность управлять кинетическими характеристиками реакций  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$  и  $3\text{SrCO}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ .

$$\Delta G = -\frac{3M\sigma}{d} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (3)$$

где:  $r_1$  и  $r_2$ . – радиусы двух сферических частиц;  $M$  – молекулярная масса порошкообразного вещества;  $d$  – его плотность;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия.

**В четвертой главе** проведены исследования влияния карбонатных композиций на алюминий и силумины. Первый этап заключался в определении рациональных размеров частиц порошков  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ . Измерение средних размеров гранул осуществлялось по специально разработанной методи-

ке, точность которой подтверждалась с помощью лазерного дифракционного микроанализатора **Analysette 22 COMFORT** фирмы **FRITSCH**.

Для получения порошкообразных карбоната кальция и карбоната стронция с заданным размером частиц, в качестве исходного материала использовались природный карбонат- мел марки МД-1 (ТУ 5743-030-05120542-2009) и порошок карбоната стронция марки Ап (ТУ 95-2326-91). Карбонаты подвергались тонкому помолу в нестандартной мельнице. Необходимая тонина помола обеспечивалась временем удержания материала в помольной камере. Для проведения экспериментов использовались карбонатные порошки с размерами частиц ~ 20, 30, 40, 50 и 60 мкм.

Учитывая результаты термодинамического моделирования и производственные практики дегазации, за базовые параметры рафинирующей обработки расплава алюминия карбонатом кальция с целью определения рациональной степени дисперсности порошка  $\text{CaCO}_3$  были выбраны: глубина погружения колокольчика с навеской карбоната кальция - 1 м (максимальная глубина погружения колокольчика в реальных промышленных условиях, при которой реакция взаимодействия карбоната кальция с расплавом алюминия термодинамически затруднена), температура обработки металла - 993 К (минимальная температура рафинирования расплавов алюминия в промышленных условиях крупных предприятий), время протекания реакции  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$  - 3 минуты (технологический регламент рафинирования ряда крупных предприятий). Указанным параметрам соответствует порошок  $\text{CaCO}_3$  с размером частиц 40 мкм, который и использовался в дальнейших исследованиях.

Для определения рациональных технологических регламентов рафинирующей обработки расплава алюминия порошкообразным карбонатом кальция с размером частиц 40 мкм были проведены серии плавов с вводом различных по массе навесок  $\text{CaCO}_3$  в расплав алюминия марки А5 при различных температурах (рис. 3).

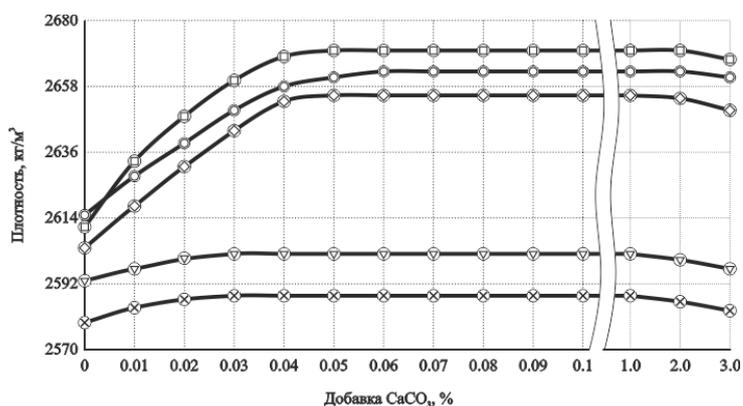


Рис. 3. Зависимость плотности образцов из алюминия марки А5 от величины добавки карбоната кальция при различных температурах обработки:

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

Таким образом, рациональными технологическими параметрами рафинирующе-дегазирующей обработки расплава алюминия порошкообразным карбонатом кальция с размером частиц 40 мкм при вводе его в расплав погружным колокольчиком являются: температура обработки - 993 К, соответствующая максимальному повышению плотности образцов, величина добавки CaCO<sub>3</sub> - 0,05% от массы обрабатываемого расплава, превышение которой не приводит к увеличению плотности образцов.

Изучение сравнительной эффективности карбоната кальция фракцией 40 мкм и широко используемых в настоящее время аналогичных рафинирующих материалов: «Дегазер» (РФ, основа C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>); «Degasal T-200» (Германия); «ТПФ-1» (ООО «ПромФильтр», РБ); «Таблетка дегазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия» (ОДО «Эвтектика», РБ) подтвердило высокую рафинирующую способность CaCO<sub>3</sub>, практически не уступающую эффективности вышеперечисленных препаратов. С экологической точки зрения, рафинирующая обработка расплава алюминия карбонатом кальция является предпочтительной по отношению к сравниваемым аналогам.

Таким образом, порошкообразный карбонат кальция с дисперсностью частиц 40 мкм является высокоэффективной, высокотехнологичной, низкотоксичной рафинирующей добавкой для обработки сплавов на основе алю-

миния. Его использование не оказывает влияния на морфологию структурных составляющих сплавов и, следовательно, не вызывает дополнительного увеличения доли газоусадочной пористости.

Изучение модифицирующего действия порошкообразного карбоната стронция, определение эффективных размеров частиц гранул, возможных способов ввода и рациональных технологических параметров процесса обработки силуминов с целью диспергирования включений эвтектического кремния осуществлялось экспериментальным путем на основе анализа образцов из сплава АК12, отлитых после обработки углекислым стронцием в количестве 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, 1,0% от массы металла при различных методах ввода в интервале температур 943...1143 К.

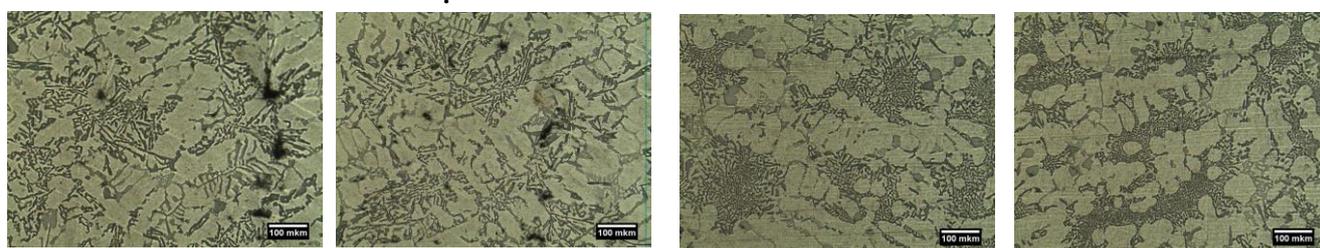
Установлено, что независимо от способа ввода  $\text{SrCO}_3$  в расплав, с уменьшением размеров частиц порошка, кинетика процесса модифицирования повышается. Необходимо отметить эффективность интенсивного замешивания в расплав порошка карбоната стронция с использованием импеллера или шумовкой. Модифицирование силумина путем ввода  $\text{SrCO}_3$  на зеркало расплава или с помощью погружного колокольчика нецелесообразно из-за низкой кинетики процесса.

Одним из возможных путей повышения эффективности обработки силумина карбонатом стронция при использовании колокольчика является смешивание порошка  $\text{SrCO}_3$  с соединениями, в частности, с углекислым кальцием, обеспечивающими непрерывную экстракцию продуктов реакции карбоната с алюминием из колокольчика в ходе модифицирования. Данный путь решения проблемы отличается простотой и может позволить использовать широко распространенный в практике литейного производства колокольчик. Кроме того, представляется вероятным, что смесь порошков  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ , вводимая в расплав силумина будет оказывать комплексное рафинирующе-модифицирующее действие.

Определено, что дисперсность карбоната стронция и температура обработки расплава в исследуемых диапазонах не оказывают существенного вли-

яния на модифицирующую способность  $\text{SrCO}_3$ . Полностью модифицированная структура эвтектики, соответствующая  $125 \times 10^3$  включений эвтектического кремния на  $1 \text{ мм}^2$  площади шлифа и переохлаждению при кристаллизации  $7,5 \text{ К}$  наблюдается при добавках порошкообразного  $\text{SrCO}_3$  с размером частиц от 20 до 60 мкм в количестве 0,5% и выше от массы обрабатываемого расплава для всех рассмотренных температур. В дальнейших исследованиях использовался порошок  $\text{SrCO}_3$  с размером гранул 60 мкм, что соответствовало состоянию поставки и позволяло избежать необходимости его дополнительного измельчения.

Изучение сравнительной эффективности модифицирующего действия карбоната стронция при расходе 0,5% от массы обрабатываемого расплава и широко используемых в настоящее время препаратов аналогичного назначения: тройного модификатора 62,5%  $\text{NaCl}$  + 12,5%  $\text{KCl}$  + 25,0%  $\text{NaF}$  (расход 2%) и лигатуры  $\text{Al} - 10\% \text{ Sr}$  (расход 0,6%) свидетельствует об идентичности модифицирующего действия стронция, восстановленного из карбоната и стронция из лигатуры  $\text{Al}-10\% \text{ Sr}$ . Длительность модифицирующего эффекта при обработке  $\text{Sr}$ -содержащими материалами сохранялась не менее 6-ти часов, тогда как после обработки расплава тройным модификатором на основе натрия, модифицирующий эффект начинал снижаться уже после 30-ти минутной выдержки (рис.4)



а)

б)

в)

г)

Рис.4. Микроструктура сплава АК12 после 6-ти часовой выдержки при обработке: а) без обработки; б) тройной модификатор 62,5%  $\text{NaCl}$  + 12,5%  $\text{KCl}$  + 25,0%  $\text{NaF}$ ; в) лигатура  $\text{Al} - 10\% \text{ Sr}$ ; г) порошок  $\text{SrCO}_3$ .

Необходимо отметить низкую токсичность процесса модифицирования силумина при помощи  $\text{SrCO}_3$  по сравнению с тройным флюсом на основе хлористых и фтористых соединений. Таким образом, установлено, что карбонат стронция может быть использован как низкотоксичный модификатор с длительной живучестью для диспергирования включений эвтектического кремния в сплавах системы Al-Si.

В большинстве случаев для получения качественных литых заготовок из силуминов с заданными свойствами необходимо проведение комплексной рафинирующе-модифицирующей обработки расплава. Для создания соответствующего низкотоксичного препарата на основе механических смесей порошков  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ , были проведены исследования рафинирующего и модифицирующего действия на расплав АК12 смесей карбонатов кальция и стронция различных составов с размерами частиц  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  40 мкм и 60 мкм соответственно. Обработка осуществлялась в печи ИАТ-1. Карбонатные композиции вводились в расплав погружным колокольчиком на глубину 1 м при температуре 993 К в количестве 0,01-3,0% от массы обрабатываемого металла.

Установлено, что наиболее рациональной карбонатной композицией для проведения рафинирующей или рафинирующе-модифицирующей обработки силумина с точки зрения получения максимальных плотности, прочностных, пластических свойств литых заготовок и степени модифицирования включений эвтектического кремния при минимальном расходе является композиция 50%  $\text{CaCO}_3$  + 50%  $\text{SrCO}_3$ . Указанная смесь обеспечивает максимальный рафинирующий эффект при расходе от 0,07% от массы обрабатываемого расплава. Плотность при этом увеличивается с 2590 кг/м<sup>3</sup> (исходный сплав) до 2648 кг/м<sup>3</sup>. Для рафинирующе-модифицирующей обработки силумина, при получении полностью модифицированной структуры эвтектического кремния, соответствующей  $125 \cdot 10^3$  включений Si эвтектического на 1 мм<sup>2</sup> площади шлифа и максимальных значений предела прочности на разрыв - 170 МПа и относительного удлинения- 5,0%, величина рациональной добав-

ки композиции 50%  $\text{CaCO}_3$  + 50%  $\text{SrCO}_3$  составляет 1,0% от массы обрабатываемого металла.

Сравнительные испытания смеси 50%  $\text{CaCO}_3$  + 50%  $\text{SrCO}_3$  с широко применяемыми в настоящее время материалами аналогичного назначения, проведенные на сплаве АК12 в печи типа ИАТ-1 подтвердили высокую рафинирующую и рафинирующе-модифицирующую способность разработанной карбонатной смеси, практически не уступающую эффективности сравниваемых препаратов.

Обработка расплава карбонатным препаратом 50%  $\text{CaCO}_3$  + 50%  $\text{SrCO}_3$  сопровождается выделением углекислого газа, относящегося к 4 классу опасности, тогда как при использовании вышеуказанных аналогов происходит выделение в печную атмосферу соединений хлора, фтора, азота, серы, что говорит об относительной экологической безопасности промышленного применения разработанного материала.

Таким образом, разработанная карбонатная композиция является высокоэффективной, высокотехнологичной, низкотоксичной рафинирующе-модифицирующей добавкой для обработки расплавов алюминия и силуминов.

**В пятой главе** приведены результаты промышленного опробования и внедрения разработанных материалов.

Для рафинирования и дегазации расплава АК12 на участке алюминиевого литья в ОАО «ЭЛДИН», г. Ярославль для производства отливок «Вентилятор» по действующей технологии используется покровно-рафинирующий флюс «Алюминит». С целью уменьшения брака в отливках по газовым раковинам после флюсовой обработки расплав дополнительно рафинировался дегазирующей смесью на основе  $\text{CaCO}_3$  в количестве 0,05% от массы металла. Химический состав сплава в процесс обработки существенно не изменился, механические свойства увеличились:  $\sigma_B$  - с 143 до 159 МПа, а  $\delta$  - с 2,43 до 3,13%, газовые раковины в полученных отливках отсутствовали, что свидетельствует об эффективности дегазирующей смеси на основе  $\text{CaCO}_3$ .

В условиях ОАО «АВТОВАЗ» были проведены эксперименты по определению эффективности замены токсичного таблетированного препарата «Дегазер» на основе гексахлорэтана разработанной экологически безвредной дегазирующей смесью КСК - кальций стронциевый карбонат. Испытания проводились на отливках «Головка блока цилиндров» (рис. 5), изготавливаемых из сплава АК6М2 литьем в кокиль.

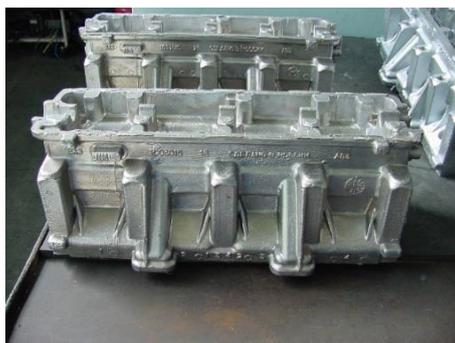
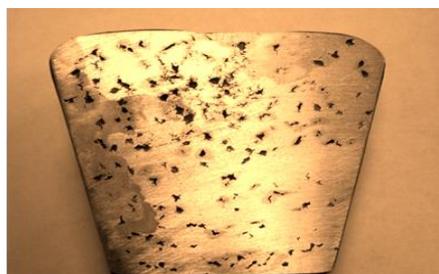


Рис. 5. Отливка «Головка блока цилиндров»

Расплав обрабатывался в ковше при температуре 750 °С смесью КСК в количестве 0,04% от массы расплава двумя колокольчиками, в каждый из которых, помещались пакеты с КСК по 200 г взамен таблеток «Дегазер». Химический состав сплава и микроструктура в процессе обработки существенно не изменялись. Механические свойства соответствовали СТП 37.101.7508. Существенно повысилась плотность сплава- с 2570 до 2650г/см<sup>3</sup> и снизилась пористость в образцах (рис.6). Отмечено улучшение экологической обстановки в цехе.



До обработки

Плотность 2,57 г/см<sup>3</sup>



После обработки

Плотность 2,65 г/см<sup>3</sup>

Рис. 6. Пористость сплава АК6М2 до и после обработки

В условиях ООО «Литейный Завод РосаЛит» (г. Заволжье) были проведены эксперименты по возможности замены токсичного натрийсодержащего жидкого флюса №2 на низкотоксичную смесь КСК. Испытания проводились на отливке «Головка блока цилиндров» из сплава АК8ч (публикация патента № 2405852). Учитывая дегазирующую способность КСК, продувку расплава аргоном в раздаточной печи исключили. Температура сплава при обработке составляла 726 °С. Разработанная карбонатная композиция КСК вводилась в жидкий металл колокольчиком в количестве 1% от массы расплава в два приема. Дымовые выделения и посторонние неприятные запахи, имеющие место при применяемом на заводе флюсе, отсутствовали. Механические свойства образцов, залитых после обработки КСК, соответствовали требованиям СТП 37.304.787-09 и отличались высокой пластичностью ( $\delta = 8,1 - 10,8\%$ ), что характерно для сплава АК8ч с хорошо модифицированной структурой. После обработки отмечено снижение индекса плотности сплава в 3 раза. Длительность эффекта модифицирования после обработки КСК по сравнению с действующей технологией существенно увеличилась. В процессе заливки замечаний не было. Полученные отливки «Головка блока цилиндров» прошли весь цикл обработки и контроля в литейном и механическом цехах. Окончательный внешний и внутренний брак отливок, залитых с использованием разработанной карбонатной композиции, отсутствовал.

В ОАО «Тяжпрессмаш», г. Рязань экспериментально подтверждена эффективность замены двухстадийного рафинирования и дегазации сплава АК5М2 препаратами производства фирмы Schäfer на одностадийную обработку расплава разработанной экологически чистой универсальной карбонатной смесью КСК.

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. С целью повышения экологической чистоты и снижения себестоимости алюминиевого литья в действующем технологическом цикле была проведена замена покровно-рафинирующего флюса и таблетки

дегазирующей производства ОДО «Эвтектика» на разработанную карбонатную смесь КСК. КСК вводили в раздаточную печь с помощью колокольчика при температуре 710-720 °С. Расход смеси составлял 0,05% от массы расплава. Пироэффект и дымовыделение отсутствовали. На основании проведенных исследований, разработанная карбонатная смесь КСК внедрена в действующее производство. Экономический эффект от внедрения составил свыше 500 рублей на одну тонну жидкого металла.

Разработанная карбонатная смесь КСК также используется в ОАО «Уралэлектро СТМ» г. Медногорск, в ООО «Петровский механический завод», г. Петровск, и прошла успешное опробование в ООО «Ростлит» г. Ростов.

### **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  $\text{CaCO}_3$  – 40 мкм температура металла - 993 К, расход  $\text{CaCO}_3$  – 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  $\text{SrCO}_3$ - 60 мкм температура металла-993 К, расход  $\text{SrCO}_3$ - 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%  $\text{CaCO}_3$  + 50%  $\text{SrCO}_3$ , 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  $1 \text{ мм}^2$  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 опубликованных работ по теме диссертации**

### **Статьи в научных журналах**

1. Чайкина (Слетова) Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., Немененок Б.М., Розум В.А. Разработка новой безопасной рафинирующей смеси для силуминов на основе карбонатов // Литейщик России. -2010. - №10. - С. 31-35.
2. Чайкина (Слетова) Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., Немененок Б.М., Розум В.А. Карбонаты - перспективные материалы для изготовления рафинирующих присадок для силуминов // Литье и металлургия. -2010. - №3, спецвыпуск. - С. 33-40.
3. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., и др. Разработка нового безопасного флюса для алюминия и его сплавов // Литье и металлургия. – 2011. - № 3, спецвыпуск. - С. 179-181.
4. Чайкина (Слетова) Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., и др. Рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом на основе карбонатов // Заготовительные производства в машиностроении.-2012. - №1. - С.3-7.
5. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., и др. Низкотоксичная смесь для рафинирования Al-сплавов // Литейное производство. -2012. - №9. - С. 8-11.
6. 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.
7. Слетова Н.В., Вольнов И.Н., Задруцкий С.П., и др. Моделирование процессов рафинирования алюминиевых сплавов в программном комплексе FLOW 3-D // Труды 11 съезда Литейщиков России, Екатеринбург, 2013, с.371-375
8. Слетова Н.В., Вольнов И.Н., Задруцкий С.П., и др. Моделирование процессов удаления неметаллических включений в алюминиевых сплавах

при помощи программного комплекса FLOW3-D // Литье и металлургия.- 2012.- № 3, спецвыпуск.- С. 85-88.

9. 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.

10. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., и др. Термодинамическое моделирование химических реакций карбоната стронция в расплаве алюминия // Литье и металлургия.- 2013.- № 3, спецвыпуск.- С. 85-88.

### **Монографии**

1. Слетова Н.В., Чайкин В.А. Технология рафинирования и модифицирования Al-сплавов с применением экологически чистых препаратов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок. - М: Изд-во МГОУ, 2013, - 144 с. - ISBN 978-5-7045-1326-1.

2. Повышение экологической безопасности процессов плавки и рафинирования алюминиевых сплавов / С.П. Задруцкий [и др.]. – Минск: БНТУ, 2012. – 231 с. – ISBN 978-985-550-149-8.

### **Патенты**

1. 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.

### **Статьи в материалах конференций и съездов литейщиков**

1. 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.

2. 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.

3. Чайкина (Слетова) Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., Розум В.А. Новый безопасный покровно-рафинирующий флюс для силуминов // Материалы X Съезда литейщиков России. – Казань, 2011. -С. 231-234.

4. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., Розум В.А. Рафинирующий флюс для силуминов на основе тридимита // Труды VI Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии». - Москва, 2011. - С. 181-182.

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

6. Чайкин В.А., Слетова Н.В., Задруцкий С.П., Розум В.А. Дисперсная смесь, обеспечивающая экологическую безопасность процессов рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов // Литейное производство сегодня и завтра. Труды 9-й Всероссийской научно-практической конференции. - СПб, 2012. - С. 318-327.

7. Слетова Н.В., Задруцкий С.П., Чайкин В.А. Создание экологически чистых препаратов для рафинирования и модифицирования Al-сплавов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок // Труды VII Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии». - Москва, 2013. - С. 202-206.