

УДК: 621.745

А.С. Лычагов¹, Р.В. Трифонов¹, И.О. Леушин²**МАЛОЗАТРАТНЫЕ ВАРИАНТЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ПРОФИЛАКТИКИ
ЗАГРЯЗНЕНИЯ РАСПЛАВА СИЛУМИНА ПРИМЕСЯМИ ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ
ДЕЙСТВУЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА**ОАО «НИТЕЛ», г. Нижний Новгород¹,
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева²

На основании литературных данных и собственных исследований предложены варианты решения проблемы предотвращения загрязнения расплава силумина примесями железа в условиях действующего производства ОАО «НИТЕЛ» (г. Н. Новгород). Рассматривается возможность использования отходов, состоящих из мелкой фракции дробленой и молотой слюды, в составе специальных покрытий для чугунных тиглей. Отмечен предположительный эффект от использования новых покрытий.

Ключевые слова: силумин, интерметаллические соединения, чугунный тигель, слюда, мусковит, флогопит, защитное покрытие.

Силумины – литейные алюминиевые сплавы системы Al-Si, содержащие кремний в количестве до 13% без включения меди, - характеризуются высокой коррозионной стойкостью и хорошими литейными свойствами. Их широко применяют в качестве конструкционных материалов для изделий машиностроения.

В последнее время, в первую очередь, в связи с удорожанием первичных материалов, четко просматривается тенденция все более широкого использования предприятиями более дешевых вторичных шихтовых материалов (лома и отходов) для выплавки силуминов, что значительно снижает затраты на изготовление отливок. Во многих случаях качество вторичных алюминиевых сплавов уступает качеству сплавов, приготовленных из первичных материалов.

Между тем использование повышенного количества низкосортной шихты при выплавке силуминов значительно ухудшает их свойства: способствует насыщению газами, неметаллическими включениями, приводит к неизбежному накоплению металлических примесей в больших количествах, чем предусмотрено стандартом. В первую очередь речь идет о примесях железа, как известно, образующего с химическими элементами в составе силуминов, такими как марганец, медь, магний и кремний, сложные интерметаллические соединения, которые приводят к снижению пластичности и коррозионной стойкости, ухудшению обработки отливок резанием и жидкотекучести расплава [1]. Особенно это заметно при производстве изделий из силуминов при литье в кокиль и песчаные формы. Резкое снижение перечисленных свойств вызывает тонкие иглообразные выделения крупных кристаллов железистой составляющей ($FeAl_3$ или $Al_xSi_yFe_z$) (рис. 1) [2].

Ситуация усугубляется тем, что в небольших литейных цехах машиностроительных предприятий для плавки алюминиевых сплавов из экономических соображений часто применяют чугунные тигли. В то же время при плавке алюминиевых сплавов в таких тиглях содержание железа может достигать до 2,5% и выше, а при сильном перегреве и при длительной выдержке сплава в чугунном тигле наблюдается активное растворение железа, переходящего из тигля в жидкую фазу сплава [3]. Кроме того, по данным [4], параллельно с этим расплав силумина при непосредственном контакте с чугунным тиглем «разъедает» его рабочую поверхность, дополнительно насыщаясь кремнием.

В силуминах железо образует соединения различного состава в виде крупных (до 500 мкм) тонких иглообразных выделений самостоятельной фазы, которые при затверде-

вании имеют грубое кристаллическое строение и поэтому значительно снижают механические свойства отливок, в частности, относительное удлинение и ударную вязкость. И хотя увеличение скорости охлаждения перегретого расплава, например, при его заливке в кокиль, способствует измельчению интерметаллидной фазы, проблема все же остается.



Рис. 1. Микроструктура сплава АК12 ($\times 100$). Травление 10% H_3PO_4

Возможными вариантами решения данной проблемы являются рафинирование расплава от железосодержащих включений и его модифицирование. Рафинирование алюминиевых сплавов от металлических примесей осуществляется более сложными методами, чем рафинирование от неметаллических включений. К традиционным применяемым методам рафинирования силуминов от примесей железа можно отнести ликвационные методы, ликвационно-кристаллизационные (при помощи избирательной растворимости), при помощи вакуумной дистилляции, воздействием химическими реагентами. Все основные операции перечисленных методов ведутся при высокой температуре и давлении, поэтому для их осуществления требуется конструктивно сложная и дорогостоящая аппаратура. Для высокотемпературного перегрева требуются повышенные затраты энергии и топлива, а также имеет место снижение стойкости футеровки и тигля плавильного агрегата. К тому же низкая производительность процесса и сложность его практической реализации вынуждают предприятия использовать более простые и мало затратные варианты решения проблемы загрязнения расплава силумина примесями железа [5, 6, 7].

Модифицирование силуминов приводит к изменению состава, структуры и размеров частиц железосодержащих соединений ($FeAl_3$, Al_4Si_2Fe), образующихся в грубокристаллической форме [8, 9]. В качестве модификаторов используются бериллий (Be), ванадий (V), вольфрам (W), ниобий (Nb), кобальт (Co). При введении бериллия в расплав в количестве 0,15-0,4% при помощи специального приспособления, интерметаллиды переходят из грубой игольчатой структуры в компактную форму в виде многогранников. Добавки ванадия и вольфрама образуют свои интерметаллиды компактной формы взамен игольчатых выделений железосодержащих фаз. Действие добавок ниобия и кобальта проявляется в изменении зерна сплава, а также формы железосодержащих интерметаллидов. Основными недостатками использования данных модификаторов являются: высокая токсичность некоторых компонентов, а также их дефицит, тем самым обусловлена их высокая стоимость.

Очевидно, рафинирование и модифицирование расплава силумина, загрязненного примесями железа, по сути, представляют собой методы устранения имеющейся проблемы. Правильнее вести речь об эффективных способах предотвращения этого нежелательного явления. Как показал информационный обзор известных вариантов решения проблемы, чаще всего отечественные предприятия предпочитают вариант защиты рабочей поверхности чугунного тигля от взаимодействия с расплавом посредством нанесения специального покрытия, содержащего в своем составе отдельно, либо в комбинации такие компоненты, как от-

мученный мел, каолин, окись цинка, огнеупорная глина, молотый шамот, магнезит или тальк (табл. 1) [2, 10, 11].

Таблица 1

Составы защитных покрытий для чугунных тиглей

Смесь	Асбест молотый	Кварцевый песок	Огне- упорная глина	Жидкое стекло	Окись цинка	Графит	Мел мо- лотый	Вода
1	45	-	-	55	-	-	120	1000
2	-	-	-	25	80	20	-	1000
3	-	70	45	-	-	110	-	1000
4	-	10	50	50	-	-	-	1000
5	75	-	-	70	130	-	-	1000
6	-	8	20	5	-	-	30*	37
7	-	-	-	2	33	-	-	65

Примечание: * – шамот молотый.

Выбор таких компонентов объясняется химической инертностью по отношению к расплаву силумина и высокой огнеупорностью специальных покрытий на основе данных материалов. Однако их применение часто связано со сложностью и длительностью приготовления и нанесения, низкой стойкостью. Процесс от начала приготовления некоторых составов красок до момента их готовности занимает до трех суток.

Одним из важных критериев при использовании специальных покрытий является исключение возможности загрязнения расплава неметаллическими примесями, входящими в состав тигельных красок. Так, например, в условиях ОАО «НИТЕЛ» перед плавкой силумина, внутреннюю поверхность чугунного тигля покрывали специальными красками на основе окиси цинка и жидкого стекла, а также огнеупорной глины и мела. Стойкость таких покрытий составляла не более 1-3 плавки. Длительность процесса приготовления и нанесения данных покрытий выходила за рамки технологического процесса. К тому же расплав загрязнялся частицами краски.

Что же касается защитных покрытий, не требующих особой подготовки к использованию и предлагаемых такими фирмами, как ОАО «ЭВТЕКТИКА», Белоруссия, и «ФОСЕКО», Англия, то их продукция отличается высокой стоимостью, кроме того, ее использование вынуждает предприятия идти по пути импортных закупок, что не всегда оправдывает себя в условиях мелкосерийного производства.

В этой связи перед рабочей группой исследователей ОАО «НИТЕЛ» (г. Нижний Новгород) и кафедры «Металлургические технологии и оборудование» Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева была поставлена задача поиска малозатратного варианта решения проблемы профилактики загрязнения расплава силумина примесями железа, позволяющего увеличить долю вторичных материалов в шихте и учитывающего специфику производства.

В литейном цехе ОАО «НИТЕЛ» для приготовления алюминиевых сплавов используются стационарные и поворотные тигельные топливные печи типа «Колеман», работающие на газовом топливе. В состав шихты для приготовления силумина входят следующие компоненты: силумин в чушках по ГОСТ 1583-93 (60-70%); возврат собственного производства (30-40%). С целью улучшения механических и технологических свойств алюминиевого сплава, расплав в процессе плавки подвергается металлургической обработке — рафинированию и модифицированию. Для проведения процесса рафинирования и модифицирования применяется универсальный флюс, в состав которого входят: натрий фтористый ГОСТ 2871-75 (40%), натрий хлористый ГОСТ 4233-77 (45%), криолит ГОСТ 10561-80 (15%).

Члены рабочей группы ориентировались на комплексное решение проблемы, предусматривающие проведение поэтапных поисковых работ по следующим направлениям:

- 1) оценка содержания железа в шихтовых материалах и далее в сплаве на всех стадиях изготовления отливки и определение источников загрязнений;
- 2) выбор материала тигля для плавки силуминов;
- 3) выбор материала защитного покрытия и способа его нанесения на рабочую поверхность тигля;
- 4) оценка технической, экономической и экологической эффективности выбранных вариантов.

По результатам выполнения первого направления работ было выявлено, что содержание железа в шихтовых материалах составляет соответственно:

- в силумине в чушках (ГОСТ 1583-93) – 0,2-0,3% Fe;
- в возврате собственного производства – 0,7-2,5% Fe.

Растворение железа в расплаве происходит со скоростями 0,007-0,012% каждые 15 мин при температуре расплава 620-640°C. При повышении температуры расплава до 720-760°C растворимость железа в нем увеличивается до 0,02-0,05% каждые 15 мин. Из этого следует, что загрязнение силумина происходит на этапе выдержки расплава в тигле при рабочих температурах, т.е. источником загрязнения расплава примесями железа является железо с рабочей поверхности чугунного тигля. Чем выше температура перегрева расплава, тем интенсивнее происходит «разъедание» поверхности тигля и растворение железа в силумине.

Это позволило в дальнейшем сосредоточиться на процессе плавки силуминов. В рамках второго направления проводили сравнение тиглей из чугуна и графита.

Следует учитывать, что при выборе материала тигля главными моментами являются его стоимость, стойкость. По всем параметрам чугунный тигель превосходит графитовый: в среднем стоимость графитового тигля в 1,5 раза больше стоимости тигля из чугуна, по стойкости графитовый тигель уступает чугунному в 1,3-1,5 раза.

В итоге остановились на относительно дешевом варианте тигля из чугуна с повышенной стойкостью к расплаву силумина, способного увеличить свой срок службы с 50-60 (базовое значение, зафиксированное на предприятии) до 100-120 плавов. По мнению авторов, решение данной задачи может быть найдено на пути оптимизации структуры и микролегирования материала чугунного тигля без существенного изменения его химического состава. В настоящее время такие работы активно продолжаются.

Параллельно со вторым велись изыскания по третьему направлению.

Внимание рабочей группы привлек весьма перспективный материал - отходы слюдо-содержащей продукции – мелкая фракция дробленой и молотой слюды, имеющийся в распоряжении одного из специализированных предприятий Нижегородской области ОАО «Слюда», р.п. Филинское, занимающегося переработкой слюдяного сырья и производством изделий на основе этого материала.

Производство любого вида продукции из слюды сопровождается наличием определенного количества технологических отходов (от 10 до 40%). За длительный промежуток времени работы предприятия скопилось большое количество отходов слюды, не утилизированной и не переработанной в пригодное для использования сырье.

Отходы переработки слюдяного сырья представляют собой сферические и пластинчатые частицы, размерами от 5 до 500 мкм. В основном это мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ и флогопит $(KMg_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2)$, относящиеся соответственно к группам листовых алюминиевых и магнезиально-железистых слюд и являющиеся высококачественными электроизоляционными и теплоизоляционными материалами из-за особенностей структуры. Ее основной элемент представлен трёхслойным пакетом из двух тетраэдрических слоев $[AlSi_3O_{10}]$ с находящимся между ними октаэдрическим слоем, состоящим из катионов Al. Два из шести атомов кислорода октаэдров замещены гидроксильными группами (OH) или фтором. Пакеты связываются в непрерывную структуру через ионы K^+ с координационным числом 12 [12].

Первичная информация о химсоставе отходов слюдяного сырья позволила провести оценку экологической безопасности при возможном применении их в конкретной технологии.

Практический интерес в связи с поставленной задачей выбора материала защитного покрытия тигля представляют такие свойства мусковита и флогопита, как [13]:

- высокая механическая прочность (предел прочности на растяжение у мусковита 48-334 МПа, у флогопита 220-380 МПа; сопротивление сжатию соответственно 800-1200 и 300-600 МПа);
- относительно высокая химическая стойкость к агрессивным средам;
- термическая стойкость (способность сохранять при нагревании физические свойства) до 1000°C;
- высокая температура плавления: 1250–1400°C – мусковит, 1330°C – флогопит;
- низкая смачиваемость жидкостями.

По мнению авторов данной работы, использование покрытия на основе этих материалов исключит возможность прямого контакта расплава с поверхностью чугунного тигля, вследствие чего снизится вероятность попадания примесей железа в расплав. При этом механизм защиты расплава силумина от попадания примесей железа будет базироваться на свойствах, приведенных выше.

Применение отходов слюдяного сырья в составе специальных покрытий требует предварительной подготовки – сортировка по фракциям. Такая подготовка проводится на ОАО «Слюда», р.п. Филинское.

В связи с поставленными задачами разработан план эксперимента для исследования и оценки работы нового покрытия (стойкость, количественный состав, физические свойства).

Соответствующие опытные работы проводятся в настоящее время в условиях литейного цеха ОАО «НИТЕЛ».

Решение проблемы предотвращения попадания примесей железа в алюминиевый расплав, по мнению авторов, обеспечит эффект в части:

- снижения вредного влияния примесей железа на механические и эксплуатационные свойства литых деталей;
- расширения возможностей использования возврата собственного производства;
- снижения брака отливок по отклонению от заданных химического состава и механических свойств;
- увеличения срока службы тигля;
- обеспечения ресурсосбережения за счет использования отходов производства слюдо-содержащей продукции для приготовления покрытия рабочей поверхности чугунных тиглей.

Библиографический список

1. Курдюмов, А.В. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А.В. Курдюмов [и др.]. – М.: Metallurgy, 1980. – 196 с.
2. Курдюмов, А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учебник для вузов / А.В. Курдюмов [и др.]. – М.: Metallurgy, 1986. – 416 с.
3. Немененок, Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов / Б.М. Немененок. – Мн.: Технопринт, 1999. – 272 с.
4. Баранов, П.И. Плавка и рафинирование алюминиевых сплавов / П.И. Баранов. – М.: Оборонгиз, 1949.
5. Худяков, И.Ф. Технология вторичных цветных металлов: учебник для вузов / И.Ф. Худяков, А.П. Дорошкевич, С.Э. Кляйн [и др.]. – М.: Metallurgy, 1981. – 280 с.
6. Уткин, Н.И. Производство цветных металлов / Н.И. Уткин. – М.: Интернет Инжиниринг, 2000. – 442 с.
7. Курдюмов, А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учебник / А.В. Курдюмов, В.Д. Белов, М.В. Пикунов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 615 с.

8. **Колобнев, И.Ф.** Справочник литейщика. Цветное литье из легких сплавов. / И.Ф. Колобнев, В.В. Крымов, А.В. Мельников. – 2-е изд., переработ. и доп. – М.: Машиностроение, 1974. – 416 с.
9. **Петров, С.М.** Повышение качества вторичных литейных алюминиевых сплавов / С.М. Петров [и др.]. – Л.: ЛДНТП, 1988. – 28 с.
10. **Альтман, М.Б.** Metallurgy литейных алюминиевых сплавов / М.Б.Альтман. – М.: Metallurgy, 1972. – 152 с.
11. **Лебедев, В.М.** Отливки из алюминиевых сплавов / В.М. Лебедев, А.В. Мельников, В.В. Николаенко. – М.: Машиностроение, 1970. – 216 с.
12. **Волков, К. И.** Свойства, добыча и переработка слюды / К.И.Волков, П.Н. Загибалов, М.С. Мецик. – Иркутск, 1971.
13. Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Слюда. – М.: ФГУ ГКЗ, 2007.

*Дата поступления
в редакцию 22.01.2015*

A.S. Lychagov¹, R.V. Trifonov¹, I.O. Leushin²

**COST-EFFECTIVE SOLUTIONS TO THE PROBLEM OF PREVENTION
OF CONTAMINATION OF THE MELT SILUMIN WITH IRON IMPURITIES
IN THE CONDITIONS OF OPERATING MANUFACTURE**

JSC NITEL, Nizhny Novgorod¹,
Nizhny Novgorod state technical university n. a. R.E. Alexeev²

Based on the literature data and our own investigations, various solutions was proposed to the problem of preventing contamination of the melt silumin with iron impurities in the conditions of the current manufacturing of JSC "NITEL" (Nizhny Novgorod). The possibility of using waste consisting of the fine fraction of crushed and powdered mica, as part of special coatings for cast iron crucibles. Presumptive effect of these new coatings is noted.

Key words: silumin, intermetallic compounds, pig-iron crucible, mica, white mica, phlogopite, protective coating.