

УДК 669.715

INFLUENCE OF FLUX COMPOSITION ON HYDROGEN CONTENT IN ALUMINUM MELTS

Belyaev S. V.¹, Baranov V. N.¹, Deev V. B.^{2,3}, Prusov E. S.⁴, Gubanov I. Y.¹ and Partyko E. G.¹

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation

²National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russian Federation

³Wuhan Textile University, Wuhan, China

⁴Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Vladimir, Russian Federation

E-mail: 244812@mail.ru

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮСА НА СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА В АЛЮМИНИЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Беляев С.В.¹, Баранов В.Н.¹, Деев В.Б.^{2,3}, Прусов Е.С.⁴, Губанов И.Ю.¹, Партыко Е.Г.¹

¹«Сибирский федеральный университет», Россия; ²НИТУ «МИСиС», Россия,

³«Вуханский текстильный университет», Китай; ⁴«Владимирский государственный университет имени Александра и Николая Столетовых», Россия

СПРАВКА ОБ АВТОРАХ СТАТЬИ

1. Беляев Сергей Владимирович

Ученая степень: доктор технических наук, ученое звание: доцент

Направление исследований: литейное производство цветных металлов и сплавов, теория и технология совмещенных процессов литья и обработки металлов давлением

Должность: зав. кафедрой «Литейное производство» Института цветных металлов и материаловедения, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Россия, г. Красноярск.

Телефон: мобильный +7 902 929-60-60

E-mail: 244812@mail.ru

2. Баранов Владимир Николаевич

Ученая степень: кандидат технических наук, ученое звание: доцент

Направление исследований: литейное производство цветных металлов и сплавов

Должность: директор Института цветных металлов и материаловедения, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Россия, г. Красноярск

3. Деев Владислав Борисович

Ученая степень: доктор технических наук

Ученое звание: профессор

Направление исследований: Теория литейных процессов, физические воздействия на металлические расплавы, ресурсосберегающие технологии в литейном производстве.

Должность: главный научный сотрудник Инжинирингового центра «Литейные технологии и материалы», профессор кафедры «Литейные технологии и художественная обработка материалов», НИТУ «МИСиС», Россия, г. Москва

Телефон: мобильный +7 964 762-00-28

E-mail: deev.vb@mail.ru

4. Прусов Евгений Сергеевич

Ученая степень: кандидат технических наук

Направление исследований: литейное производство цветных металлов и сплавов, ресурсо, энергосбережение и экология металлургического производства

Должность: доцент кафедры «Литейные технологии и материалы», Института цветных металлов и материаловедения, ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра и Николая Столетовых», Россия, г. Владимир.

5. Губанов Иван Юрьевич

Ученая степень: кандидат технических наук

Направление исследований: литейное производство цветных металлов и сплавов, ресурсо, энергосбережение и экология металлургического производства

Должность: доцент кафедры «Литейное производство» Института цветных металлов и материаловедения, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Россия, г. Красноярск.

6. Партыко Евгений Геннадьевич

Направление исследований: Теория литейных процессов, технология получения легкоплавких сплавов, ресурсосберегающие технологии в литейном производстве.

Должность: аспирант кафедры «Литейное производство» Института цветных металлов и материаловедения, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Россия, г. Красноярск.

В статье приведены результаты исследований флюсов Экораф Ф-5 и Ri FLUX применяемых на алюминиевых заводах АО «РУСАЛ». Показано, что флюсы, содержащие кристаллогидраты и гигроскопическую воду, могут являться источником насыщения расплава алюминия водородом. По результатам исследования предложены технические решения, направленные на снижение наводороживания расплава алюминия флюсами.

Ключевые слова: флюсы, водород, алюминий, насыщение водородом расплава алюминия, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, гигроскопичная влага, кристаллизационная влага.

Введение

Конкурентоспособность металлургической продукции на мировом рынке во многом определяется ее качеством. Учитывая, что в конструкциях машин и агрегатов используются детали, изготовленные из алюминия и его сплавов, технологии их изготовления уделяется особое внимание. Известно, что качество алюминиевых сплавов, а также изделий из них в значительной степени зависит от чистоты металла, в частности от содержания неметаллических включений. Основными неметаллическими включениями в алюминиевых сплавах являются оксид алюминия Al_2O_3 и водород H_2 . Одним из приоритетов в этом направлении является снижение содержания в алюминии и его сплавах неметаллических включений, в т.ч. газовых примесей. Газовые примеси, содержащиеся в металле, негативно влияют на физико-механические характеристики алюминия и его сплавов при их дальнейшем использовании [1].

Водород является одной из наиболее значимых газовых примесей, оказывающих отрицательное влияние на технологические свойства продукции из алюминия и его сплавов. Растворенный в твердом растворе алюминия водород при определенных условиях способствует образованию газовой и газоусадочной пористости, которая возрастает с увеличением концентрации водорода в расплаве. Одним из возможных источников насыщения алюминия водородом являются флюсы. Флюсы, получаемые сплавлением шихтовых компонентов в электрических печах с последующей грануляцией, а также механически смешанные флюсы, при хранении могут поглощать влагу из воздуха, образуя кристаллогидраты, а также адсорбировать влагу на поверхности кристаллических соединений, в результате чего содержание воды во флюсах может достигать нескольких процентов. [2].

Методика проведения исследования

Учитывая актуальность вопроса, связанного с повышением качества алюминиевых сплавов и изделий из них, в настоящей работе выполнен анализ флюсов «RI FLUX» с удельным расходом 0,5 кг/т металла и «Экораф-Ф5» с расходом 1,5 кг/т, используемых для рафинирования алюминия в миксерах на алюминиевых заводах АО «РУСАЛ». Цель работы – на основании исследования флюсов оценить их потребительские свойства, возможные риски, подготовить рекомендации по приемке, хранению и использованию флюсов.

Исследования выполнены методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии. Фазовый анализ флюсов, выполнен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 по методу (Дебая-Шеррера), обладающему высокой достоверностью и возможностью проведения анализа без разрушения исследуемого образца. Анализ выполняли с шагом сканирования 0,001 град. и скоростью 0,1 град./мин.

Термогравиметрические исследования флюсов выполнены на синхронном термоанализаторе ТГ/ДСК/ДТА SDT Q600 при скорости нагрева образцов 10 °С/мин. Анализ газов, выделяющихся из флюсов при нагревании, осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380. Навески образцов исследуемых флюсов составляли 200 мг.

Для определения изменения содержания водорода в алюминии при его обработке флюсами Экораф Ф-5 и RI FLUX применяли прибор ALU COMPACT II, отличающийся компактностью, простотой и высокой скоростью проведения испытаний. Определение содержания водорода производили методом «первого пузырька» [3].

Результаты исследования

Фазовый состав флюса «Экораф-Ф-5» представлен хлоридом калия KCl, безводным хлоридом магния $MgCl_2$ и бишофитом $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, который может быть источником наводороживания расплава алюминия. (Рисунок 1).

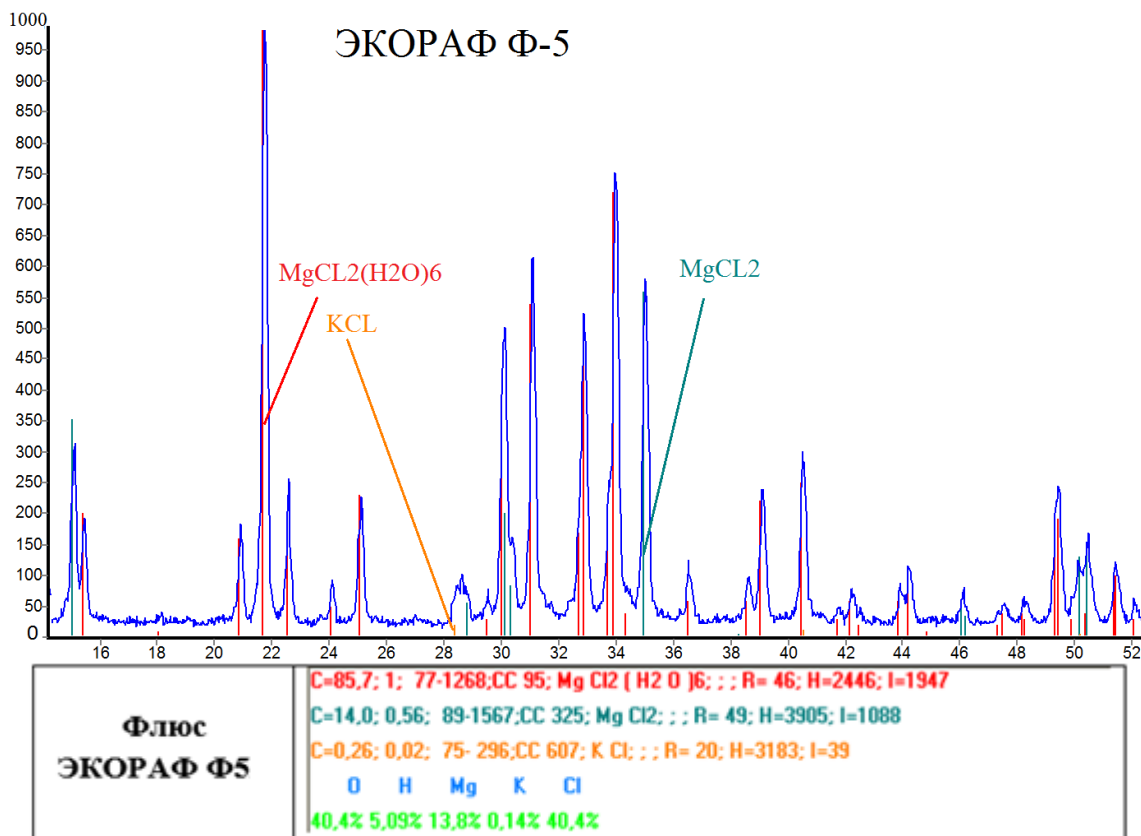


Рис. 1. Фазовый анализ флюса Экораф Ф-5

Фазовый состав флюса «RI-FLUX» представлен следующими соединениями: безводная соль $KMgCl_3$, хлорид натрия NaCl, хлорид калия KCl, фторид алюминия AlF_3 и карналлит $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ - потенциальный источник наводороживания расплава алюминия (Рисунок 2).

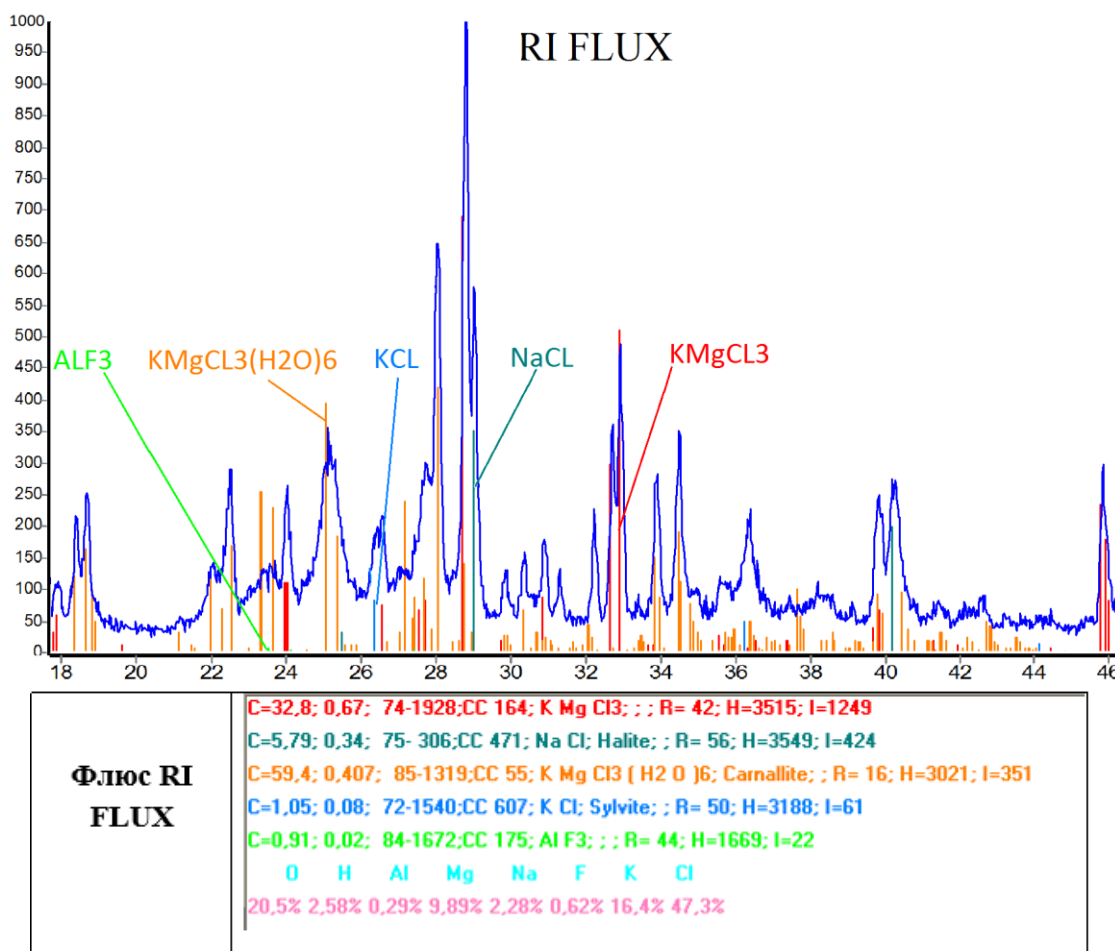


Рис. 2. Фазовый анализ флюса RI FLUX

На дериватограммах исследуемых флюсов (рисунки 3, 4) наблюдаются несколько эндотермических эффектов в области температур до 300°C, свидетельствующих об удалении гигроскопической и кристаллизационной влаги. Характер дериватограмм полностью соответствует классическому механизму дегидратации карналлита $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, входящих в состав флюсов [4].

На дериватограмме флюса Экораф-Ф5 (рисунок 3) зафиксированы три эндотермических эффекта при 133,16°C, 178,71°C и 250,74°C. Эти эффекты соответствуют последовательному переходу шестиводного хлорида магния в одноводный:



При температуре 133,16°C шестиводный хлорид магния переходит в четырехводный и помимо удаления кристаллизационной воды 3,6 %, происходит испарение гигроскопической влаги 0,1 %. Эндотермический эффект при температуре 178,71°C соответствует переходу четырехводного хлорида магния в двухводный и сопровождается потерей массы образца 3,6 %. Эндотермический эффект, соответствующий температуре 250,74°C, протекает с потерей массы образца 6 %, что включает в себя переход двухводного хлорида магния в одноводный и гидролиз хлорида магния с образованием хлористого водорода:



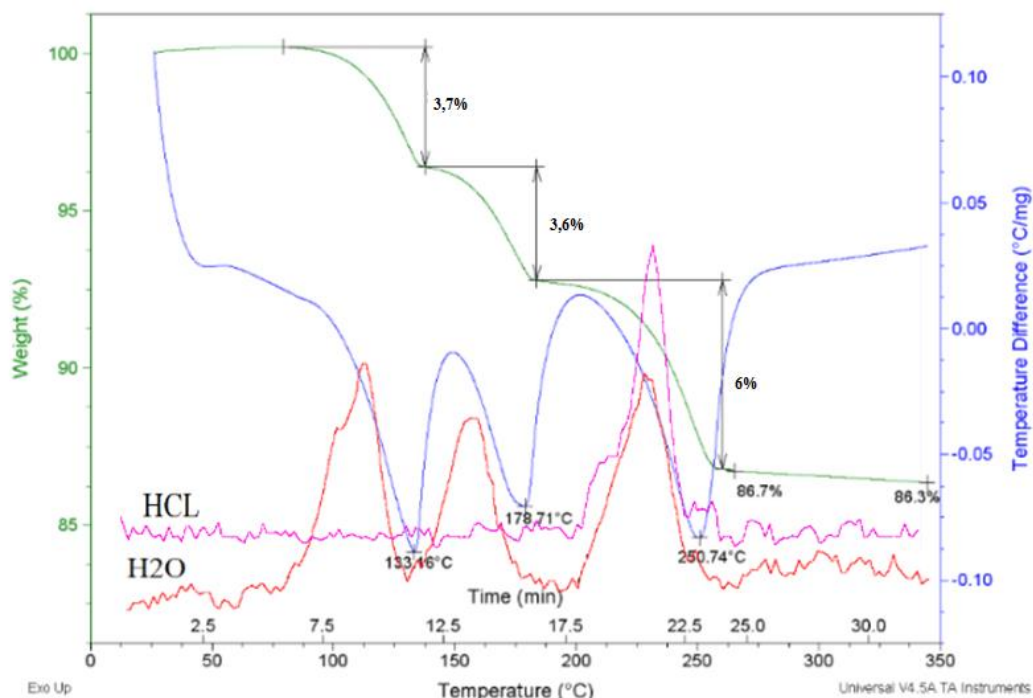


Рис. 3. Дериватограмма флюса ЭКОРАФ-Ф5

Суммарная потеря веса при разложении флюса Экорэф-Ф5 до 300°C составила около 13 %, в т.ч. ~10,6 % за счет удаления гигроскопической и кристаллизационной влаги и ~2,4 % хлористого водорода HCl.

На дериватограмме флюса RI FLUX (рисунок 4) имеют место два эндотермических эффекта при 125,04°C и 174,12°C, обусловленные выделением преимущественно кристаллизационной влаги при разложении карналлита.

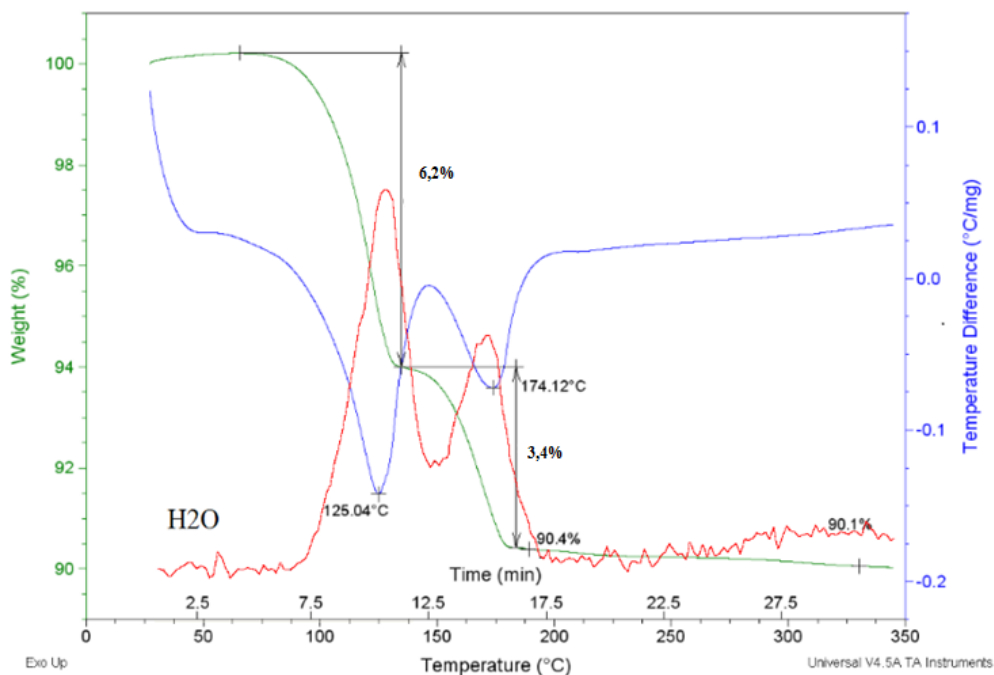


Рис. 4. Дериватограмма флюса RI FLUX

Обезвоживание карналлита при атмосферном давлении на воздухе протекает в две стадии. Первая - дегидратация шестиводного карналлита до двухводного. Это превращение начинается при 85°C и заканчивается при 145°C. Вторая стадия -

обезвоживание двухводного карналлита до безводного KMgCl_3 - завершается при 190°C . Суммарное количество выделившейся из флюса «RI FLUX» гигроскопической и кристаллизационной влаги составило 9,6 %.

Наличие во флюсах RI FLUX и Экораф-Ф5 кристаллогидратов карналлита - $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и бишофита - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также присутствие гигроскопической влаги может быть обусловлено нарушением технологии изготовления флюса у поставщиков или неудовлетворительными условиями хранения. Использование флюсов, содержащих гигроскопическую и кристаллизационную влагу, недопустимо т.к. она, помимо дополнительного насыщения алюминия водородом, повышает расход флюса и увеличивает выбросы галогенидсодержащих газов в рабочую зону.

Для подтверждения предположения о том, что флюсы Экораф-Ф5 и RI FLUX могут быть источниками водорода в расплаве алюминия, проведен лабораторный эксперимент (рисунок 5).

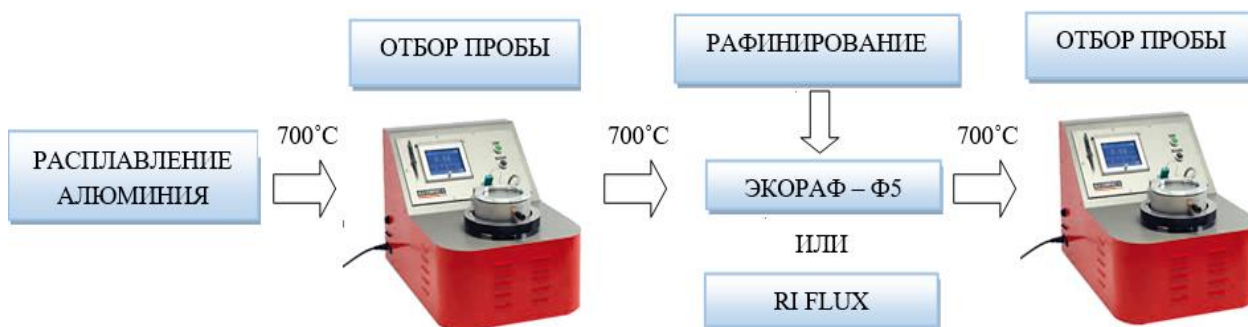


Рис 5. Эксперимент по определению насыщения водорода расплава алюминия флюсами Экораф Ф-5 и RI FLUX

В индукционной печи ИАТ 0,06 расплавили 250 г алюминия высокой чистоты. При достижении температуры расплава 700°C была отобрана проба металла на водород. Концентрация водорода в пробе составила $0,22 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Далее металл рафинировали флюсом Экораф-Ф5 (1 г.) и при достижении температуры расплава 700°C отобрали пробу на водород, которая составила $0,34 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. После этого эксперимент повторили с использованием флюса RI FLUX (0,5 г). После рафинирования данным флюсом, содержание водорода в расплаве составило $0,32 \text{ см}^3/100 \text{ г}$.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что флюсы Экораф-Ф5 и RI FLUX содержат кристаллогидраты: карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа. Кроме того, во флюсах присутствует гигроскопическая влага, что подтверждено результатами дифференциально-термического анализа.

С помощью анализатора водорода ALU COMPACT II установлено, что после обработки флюсами Экораф-Ф5 и RI FLUX происходит дополнительное наводороживание расплава алюминия на $0,11 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ и $0,1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ соответственно, что негативно сказывается на качестве конечного продукта.

В качестве технических решений по исключению дополнительного наводороживания расплава алюминия флюсами рекомендуется обеспечить хранение флюсов в условиях, исключающих насыщение их гигроскопической влагой. Также необходимо установить входной контроль качества флюсов, при необходимости сушить флюсы и, по возможности, готовить навески флюсов в герметичной упаковке для дозированной загрузки в миксер. Предложенный комплекс мероприятий позволит избежать насыщения флюсов атмосферной влагой, сократит расход флюса на тонну

металла и уменьшит насыщение расплава алюминия водородом, что, в конечном счете, снизит себестоимость и повысит качество готовой продукции.

Список литературы

[1] Королев С.П., Галушко А.М, Михайловский В.М. Разработка и использование комплексных препаратов для рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов // *Литье и металлургия*. 2011. № 3S(62). С. 51-57.

[2] Брем В.В., Кожухарь В.Я., Дмитренко И.В. Повышение влагостойкости фторидно-оксидных флюсов // *Труды Одесского политехнического университета*. 2009. № 2. С. 197-204.

[3] Электронный ресурс. URL: <http://www.fma.li/AluminiumPr%C3%BCfger%C3%A4te/Wasserstoff/AluCompact.aspx> (дата обращения: 16.12.2016).

[4] Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. *Электро-металлургия алюминия и магния. Учебник для вузов.* — М.: Металлургия, 1987. — 320 с.: ил.4