



ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ПЛАВКЕ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ

А. В. Гнатушенко

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины
03680, г. Киев, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.ua

При электрошлаковой плавке некомпактных отходов алюминиевого сплава АЛ25 под солевыми шлаками систем NaCl–KCl и NaCl–KCl–Na₃AlF₆ установлено, что в металле значительно уменьшается содержание магния, что объясняется перераспределением магния между контактирующими фазами и протеканием обменной реакции между этим элементом и содержащимся в шлаке фторидом алюминия AlF₃. Для сохранения магния в сплаве в нормируемых пределах необходимо повышать его активность в шлаке путем введения магнийсодержащих компонентов. Поэтому целью экспериментов было изучение влияния добавок этих компонентов в шлаки, содержащие криолит, на изменение содержания магния в металле. С учетом термодинамических данных взаимодействия магния с фторидом алюминия выполнен анализ распределения магния в системе шлак–алюминиевый сплав. Определена взаимосвязь между концентрациями магния в металле и шлаке в зависимости от содержания криолита в последнем. На основании полученных расчетных данных выбраны новые шлаковые композиции, в которых в качестве магнийсодержащего компонента использовали карналлит KCl·MgCl₂, проведены дополнительные эксперименты для уточнения поведения магния. Установлено, что содержание магния в алюминиевом сплаве АЛ25 зависит от концентраций карналлита и криолита в шлаке и сохраняется в регламентируемых пределах 0,8...1,3% при соотношении KCl·MgCl₂ к Na₃AlF₆ как (1,2...1,7) / 1. В результате для плавки отходов алюминиевого сплава АЛ25 разработан солевой шлак следующего состава, мас. %: 44...48 NaCl; 25...30 KCl; 10...15 Na₃AlF₆; 12...18 KCl·MgCl₂. Библиогр. 9, табл. 4, илл. 2.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы; магний; электрошлаковая плавка; солевые шлаки; криолит; карналлит; магний; химический состав; рафинирование

Одним из наиболее распространенных легирующих элементов большинства алюминиевых сплавов является магний, массовая доля которого может составлять от нескольких десятых (сплавы АВ, АД33, АЛ3, АЛ4, АЛ9) до 10...13% (сплавы АЛ8, АЛ22, АЛ27). Этот элемент значительно повышает прочность алюминия без заметного снижения пластичности, что важно для деформируемых сплавов. Небольшие добавки магния к сплавам системы Al–Si делают их термически упрочняемыми с возможностью варьировать механические свойства. Также сплавы алюминия с магнием характеризуются высокой коррозионной стойкостью и хорошо свариваются. Благодаря указанным качествам они широко применяются в авиационной, судостроительной, автомобильной, строительной, пищевой и других отраслях промышленности [1–3].

Такое широкое использование алюминиевых магнийсодержащих сплавов приводит к образованию значительного количества лома и отходов этих материалов, большую долю среди которых занимают так называемые некомпактные отходы (стружка, высечка, обрезь и т. п.). Переработка данных материалов в традиционно используемых плавильных агрегатах (плазменных стационарных и роторных, индукционных и электродуговых печах) сопровождается значительным угаром как основного металла, так легирующих компонентов. Получаемые вследствие такого перепада металлические

заготовки по химическому составу зачастую не соответствуют марочным сплавам. Особенно значительны потери магния — одного из наиболее активных элементов этих сплавов.

В последнее время применяются новые, более эффективные способы переработки некомпактных отходов алюминиевых сплавов, в частности плавка в так называемых ионных расплавах, позволяющая существенно сократить безвозвратные потери металла с одновременным рафинированием его от неметаллических включений и нежелательных примесей [4, 5]. Однако и в этом случае при переработке алюминиевых магнийсодержащих сплавов угар магния довольно большой, может достигать 50% и более [5, 6]. По сути, плавка алюминиевых отходов в слое ионного расплава, нагреваемого проходящим через него электрическим током, является разновидностью электрошлаковой плавки. При этом джоулево тепло выделяется в шлаковой ванне, а шлаком является солевой (ионный) расплав.

Для изучения поведения магния при электрошлаковой плавке отходов алюминиевых магнийсодержащих сплавов, а также принятия мер по предотвращению его угара в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины проведены соответствующие исследования и эксперименты. В качестве объекта исследования выбрали стружку алюминиевого поршневого сплава АЛ25 (табл. 1). Этот сплав предназначен для производства

Таблица 1. Химический состав алюминиевого сплава АЛ25, мас. %

Al	Si	Cu	Mg	Ni	Mn	Ti	Fe	Zn
Основа	$\frac{10,5}{10,0...13,0}$	$\frac{1,8}{1,5...3,0}$	$\frac{1,3}{0,8...1,3}$	$\frac{0,95}{0,8...1,3}$	$\frac{0,35}{0,3...0,6}$	$\frac{0,056}{0,05...0,20}$	$\frac{0,6}{\leq 0,8}$	$\frac{0,5}{\leq 0,5}$

Примечание. В числителе приведена массовая доля элементов в конкретном сплаве, в знаменателе — согласно ГОСТ 1583–93 (сплав АЛ25).

поршней мощных дизельных двигателей, при изготовлении которых в литейные отходы и стружку уходит около 30 % металла массы исходной литой заготовки. Поскольку сплав АЛ25, кроме магния, содержит и другие легирующие элементы (никель, марганец, медь), утилизация его отходов с точки зрения ресурсосбережения важна и экономически выгодна.

Основная задача экспериментов состояла в разработке шлака, обеспечивающего сохранение в нормируемых пределах химического состава переплавляемого сплава. При плавке и обработке алюминия в промышленности используют шлаковые смеси, состоящие из хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Поэтому для экспериментов нами подготовлены солевые шлаки на основе хлорида натрия NaCl с добавлением для снижения температуры плавления хлорида калия KCl, а для придания им рафинирующих свойств — криолита Na₃AlF₆ (табл. 2). Данное вещество является основным рафинирующим компонентом большинства флюсов, применяемых при плавке алюминия и его сплавов, поскольку существенно влияет на удаление оксидных плен из расплава. Поэтому наличие этого соединения в шлаках, используемых при электрошлаковой плавке алюминиевой стружки, на поверхности которой содержится значительное количество оксидной пленки, является одним из необходимых условий.

Эксперименты проводили в лабораторной печи с выдержкой металла под шлаком в течение 5, 15 и 30 мин. Масса металла составляла 2 кг, шлака — около 2 кг (для обеспечения глубины шлаковой ванны 45...50 мм). Нагрев шлака в плавильной емкости, футерованной шамотным кирпичом, осуществляли посредством графитированного электрода диаметром 50 мм. Температуру шлакового расплава за счет подбора электрических параметров плавки поддерживали на уровне 1200 К.

Анализ химического состава алюминиевого сплава, выплавленного под данными шлаками, показал, что в металле снижается содержание магния, особенно при плавке под шлаком № 2 (табл. 3). Причем чем продолжительнее выдержка металла под шлаком, тем больше

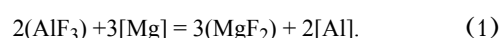
Таблица 2. Состав солевых шлаков

№ шлака	Массовая доля компонентов, %			Температура плавления, T _{пл} , К	Плотность при T _{пл} , г/см ³
	NaCl	KCl	Na ₃ AlF ₆		
1	60	40	—	963	1,52
2	52	38	10	943	1,60

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4 указаны номера шлаков, используемых в экспериментах.

потери этого элемента. Содержание остальных легирующих элементов изменяется незначительно.

Уменьшение содержания магния в сплаве объясняется перераспределением этого элемента между контактирующими фазами и протеканием обменной реакции между магнием в металле и AlF₃ в шлаке (как составляющего криолита):



Одним из способов сохранения того или иного элемента в металле при электрошлаковой плавке является повышение его активности в шлаке путем введения компонентов, содержащих данный элемент. Поэтому в дальнейшем изучали влияние добавок магнийсодержащих компонентов в шлаки, включающие криолит, на изменение массовой доли магния в металле.

Предварительно на основании термодинамических данных взаимодействия магния с фторидом алюминия согласно реакции (1) выполнен анализ распределения магния в системе шлак–алюминиевый сплав.

Константа равновесия K_p реакции (1) имеет следующий вид:

$$K_p = \frac{a_{(\text{MgF}_2)}^2 a_{[\text{Al}]}}{a_{(\text{AlF}_3)}^2 a_{[\text{Mg}]}} \quad (2)$$

где a_(MgF₂), a_(AlF₃) и a_[Mg], a_[Al] — активность фторидов соответственно магния и алюминия в шлаке, а также магния и алюминия в металле.

Активность компонента выражается соотношением

$$a_i = \gamma_i N_i,$$

где γ_i — коэффициент активности компонента; N_i — мольная доля компонента.

Активность алюминия (основа сплава) составляет a_[Al] = 1, магния — a_[Mg] = N_[Mg] γ_[Mg]. Согласно данным работы [7], раствор магния в алюминии близок к идеальному совершенному раствору, для которого действителен закон Рауля. Поэтому принимаем a_[Mg] = N_[Mg].

Шлаки солевого типа являются совершенными ионными растворами [3, 8]. Поэтому активность фторидов алюминия и магния, являющихся компонентами такого шлака, в выражении (2) можно заменить их мольными долями: a_(AlF₃) = N_(AlF₃), a_(MgF₂) = N_(MgF₂). В этом случае γ_(AlF₃) = 1 и γ_(MgF₂) = 1.

Из этого следует, что константу равновесия реакции (1) можно записать в следующем виде:



Т а б л и ц а 3. Химический состав полученного алюминиевого сплава, мас. %

№ шлака	Время выдержки металла под шлаком, мин	Основные элементы						Примеси	
		Si	Cu	Mg	Ni	Mn	Ti	Fe	Zn
1	5	10,5	1,80	1,00	0,94	0,35	0,056	0,49	0,50
	15	10,5	1,82	0,75	0,95	0,35	0,055	0,51	0,50
	30	10,7	1,80	0,67	0,95	0,33	0,055	0,52	0,50
2	5	10,5	1,80	0,42	0,96	0,35	0,055	0,50	0,50
	15	10,5	1,82	0,37	0,95	0,34	0,054	0,50	0,48
	30	10,4	1,81	0,28	0,95	0,34	0,054	0,54	0,48

Примечание. Алюминий — основа.

$$K_p = \frac{N_{(MgF_2)}^3}{N_{(AlF_3)}^2 N_{[Mg]}^3}, \quad (3)$$

где $N_{(MgF_2)}$, $N_{(AlF_3)}$, $N_{(Mg)}$ — мольные доли фторидов соответственно магния и алюминия в шлаке, а также магния в металле.

Из выражения (3) мольная доля фторида магния составляет

$$N_{(MgF_2)} = \sqrt[3]{K_p} \sqrt[3]{N_{(AlF_3)}^2} N_{[Mg]}. \quad (4)$$

Мольные доли фторида алюминия в шлаке и магния в металле находим по формуле

$$N_i = \frac{n_i}{n_i + n_j + n_k + \dots}$$

где N_i — мольная доля компонента i ; n_i, n_j, n_k — количество молей компонентов.

Константу равновесия K_p определяем по формуле

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^0}{RT},$$

где ΔG^0 — изменение энергии Гиббса реакции (1); R — универсальная газовая постоянная; T — температура процесса.

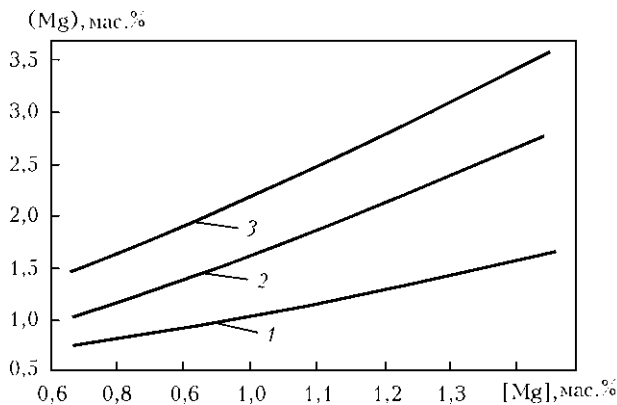


Рис. 1. Взаимосвязь между концентрациями магния в металле и шлаке в зависимости от содержания криолита. Содержание криолита Na_3AlF_6 в шлаке, мас. %: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15

Значение ΔG_T^0 для реакции (1), согласно данным работы [9], при $T = 1200$ К $\Delta G_{1200}^0 = -121$ кДж/моль. Подставляя в выражение (4) рассчитанные значения K_p , можно определить для состояния равновесия концентрации магния в металле и MgF_2 в шлаке при различных содержаниях криолита, а пересчитав $N_{(MgF_2)} \Rightarrow N_{(Mg^{+2})} \Rightarrow C_{(Mg)}$ — построить зависимость равновесного содержания магния в шлаке от содержания магния в металле, приведенную на рис. 1.

С учетом полученных расчетных данных проведены дополнительные исследования с целью уточнения поведения магния. Для этого подготовлены новые шлаковые композиции, составы наиболее характерных из них приведены в табл. 4. При этом в качестве магнийсодержащего компонента использовали карналлит ($KCl \cdot MgCl_2$). В итоге, экспериментально подтверждено, что массовая доля магния в сплаве АЛ25 зависит от содержания в шлаке магнийсодержащего компонента (карналлита) и рафинирующего (криолита) и сохраняется в регламентированных пределах 0,8...1,3 % при соотношении $KCl \cdot MgCl_2 / Na_3AlF_6$ как (1,2...1,7) / 1 (рис. 2).

В ходе экспериментов установлено, что при введении в шлак свыше 18 % карналлита нарушалась стабильность электрошлакового процесса из-за увеличения электропроводности шлака. Отмечено повышенное дымовыделение вследствие испарения $KCl \cdot MgCl_2$, имеющего более высокую упругость пара, по сравнению с другими компонентами шлака. Поэтому целесообразно ограничиться максимальной массовой долей карналлита в шлаке на уровне 18 %.

Т а б л и ц а 4. Наиболее характерные составы солевых шлаков с карналлитом для плавки сплава АЛ25, мас. %

№ шлака	NaCl	KCl	Na_3AlF_6	$KCl \cdot MgCl_2$
3	51,5	34,5	5	9,0
4	48,5	32,5	10	9,0
6	47,0	31,0	10	12,0
7	44,0	29,0	10	17,0
8	45,0	29,5	11	14,5
9	44,0	28,5	11	16,5
10	42,0	28,0	12	18,0
11	40,0	27,0	15	18,0

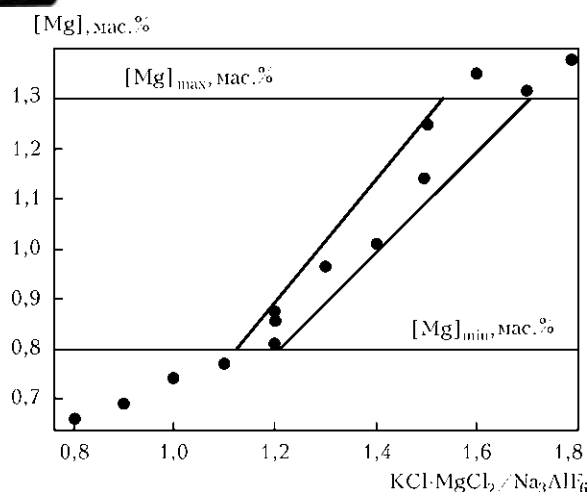


Рис. 2. Зависимость содержания магния в сплаве АЛ25 от соотношения между карналлитом и криолизом в шлаке

В ходе исследований влияния полученного сплава на газонасыщенность и загрязненность оксидными пленками установлено, что содержание в шлаке рафинирующего компонента криолита должно составлять не менее 10 % и согласно установленному соотношению $KCl \cdot MgCl_2 / Na_3AlF_6$ не превышать 15 %. При таком содержании Na_3AlF_6 в шлаке обеспечивается эффективное рафинирование металла от оксидных включений и газов (водорода). Содержание карналлита при этом составляет 12...18 %.

На основании всего комплекса проведенных исследований для плавки некомпактных отходов алюминиевого поршневого сплава АЛ25 разработан солевой шлак следующего состава, %: 44...48 NaCl; 25...30 KCl; 10...15 Na_3AlF_6 ; 12...18 $KCl \cdot MgCl_2$. Эффективность данного шлака с точки зрения рафинирования металла и сохранения его химического состава, в том числе и магния, в пределах нормы подтверждена при плавке отходов других алюминиевых магнийсодержащих сплавов, например Д16 и АМг2.

It was found in electroslag melting of non-compact wastes of aluminium alloy AL25 under the salt slags of $NaCl-KCl$ and $NaCl-KCl-Na_3AlF_6$ systems, that magnesium content in metal is significantly decreased, that is explained by the redistribution of magnesium between contacting phases and proceeding of exchange reaction between this element and aluminium fluoride AlF_3 contained in a slag. To retain Mg in the alloy within the standardized limits, it is necessary to increase its activity in a slag by adding the magnesium-containing components. Therefore, the purpose of experiments was to study the influence of additions of these components to slags, containing a cryolite, on the change of magnesium content in the metal. Taking into account the thermodynamic data of magnesium interaction with AlF_3 , the analysis of magnesium distribution in the slag-aluminium alloy system was made. Interrelation between the concentrations of magnesium in metal and slag depending on cryolite content in the latter was determined. On the basis of the calculation data the new slag compositions were selected, in which the karnallit ($KCl \cdot MgCl_2$) was used as a magnesium component, and the additional experiments were conducted for clarification of the magnesium behavior. It was found that content of magnesium in the aluminium alloy AL25 depends on the concentrations of karnallit and cryolite in a slag and is retained in the regulated limits (0.8...1.3 %) at correlation of $KCl \cdot MgCl_2$ to Na_3AlF_6 as (1.2...1.7)/1. As a result, for melting of wastes of aluminium alloy AL25 the salt slag of the following composition was developed, %: NaCl 44...48, KCl 25...30, Na_3AlF_6 10...15, $KCl \cdot MgCl_2$ 12...18. Ref. 9, Tables 4, Fig 2.

Key words: aluminium alloys; magnesium; electroslag melting; salt slags; cryolite; karnallit; chemical composition; refining

Поступила 06.12.2012

Выводы

1. Установлено, что при электрошлаковой плавке некомпактных отходов алюминиевого сплава АЛ25 для сохранения марганца в регламентируемых пределах в шлак необходимо добавлять карналлит $KCl \cdot MgCl_2$, а для рафинирования металла — криолит Na_3AlF_6 .

2. На основе термодинамических расчетов и практических исследований определено соотношение между концентрациями карналлита и криолита $KCl \cdot MgCl_2 / Na_3AlF_6$ как (1,2...1,7) / 1 в шлаке, при котором содержание магния в сплаве АЛ25 сохраняется в регламентируемых пределах 0,8...1,3 %.

3. Для плавки отходов сплава АЛ25 разработан солевой шлак следующего состава, %: 44...48 NaCl; 25...30 KCl; 10...15 Na_3AlF_6 ; 12...18 $KCl \cdot MgCl_2$, обеспечивающий стабильное ведение процесса, сохранение химического состава сплава в нормируемых пределах и рафинирование металла. Подтверждена эффективность данного шлака при плавке отходов магнийсодержащих сплавов Д16 и АМг2.

1. Альтман М. Б., А. А. Лебедев, М. В. Чухров. Плавка и литье легких сплавов. 2-е изд. испр. и доп. — М.: Металлургия, 1969. — 680 с.
2. Смирязин А. П., Смирязина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. 3-е изд. — М.: Металлургия, 1974. — 488 с.
3. Рабкин Д. М. Металлургия сварки плавлением алюминия и его сплавов. — Киев: Наук. думка, 1986. — 256 с.
4. Барбин Н. М., Казанцев Г. Ф. Энерго- и ресурсосберегающая солевая электрическая печь для переплавки отходов алюминия // Экология и бизнес: трансфер. технол.: Материалы междунар. семинара (Москва, 4–6 дек. 1996 г.). — М., 1996. — С. 48–51.
5. Переработка лома и отходов цветных металлов в ионных расплавах / Г. Ф. Казанцев, Н. М. Барбин, И. Г. Бродова и др. — Екатеринбург: УроРАН, 2005. — 210 с.
6. Переработка алюминиевой стружки в солевых расплавах / А. В. Гнатушенко, Ф. К. Биктагиров, В. А. Шаповалов и др. // Вісник ДДМА. — 2009. — № 1. — С. 13–16.
7. Баталин Г. И., Белобородова Е. А., Казимиров В. П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. — М.: Металлургия, 1983. — 160 с.
8. Подгаецкий В. В., Кузьменко В. Г. Сварочные шлаки. — Киев: Наук. думка, 1988. — 256 с.
9. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А. В. Курдюмов, С. В. Инкин, В. С. Чулков и др. — М.: Металлургия, 1980. — 196 с.