

## ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ТИТАНО-МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА В КАЧЕСТВЕ ФЛЮСА ПРИ ВЫПЛАВКЕ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

*Запорожский национальный технический университет*

Досліджено можливість використання хлоридних відходів титаномагнієвого виробництва як флюсу при виплавці магнієвих сплавів. Показано, що заміна флюсу ВІ-2 на твердий розплав соляового хлоратору під час виплавляння сплаву МЛ5 сприяє подрібненню структури та поліпшенню механічних властивостей дослідженого металу.

Исследована возможность использования хлоридных отходов титаномагниевого производства в качестве флюса при выплавке магниевого сплава. Показано, что замена флюса ВІ-2 на твердый расплав солевого хлоратора при выплавке сплава МЛ5 способствует измельчению структуры и улучшению механических свойств опытного металла.

Possibility of utilization of chloride wastes of titanium-magnesium production is researched as a gumboil at smelting of magnesium alloys. It is shown that substituting of gumboil of VI-2 by hard fusion of salt chlorinator at smelting of alloy of ML5 promotes growing of structure and improvement of mechanical properties of the experienced metal.

*Введение.* Промышленные отходы металлургической промышленности наносят значительный вред окружающей среде, так как токсичными соединениями загрязняются почва, водный и воздушный бассейны. На металлургических предприятиях из-за значительных затрат на транспортировку, размещение и хранение отходов повышается себестоимость готовой продукции. В то же время, такие отходы могут обеспечить потребности других предприятий в дорогостоящем и дефицитном сырье.

*Состояние вопроса.* В Украине в настоящее время накоплены миллионы тонн отходов металлургических предприятий, из которых лишь 10...15 % находят применение в качестве вторичных материальных ресурсов. Под складирование отходов сегодня отведено 160 тыс. га, а их общий объем превышает 25 млрд. т. Расходы на их складирование иногда превышают 20 % себестоимости продукции [1]. Темпы накопления промышленных отходов и уровень их влияния на здоровье людей и состояние окружающей среды в Украине в десятки раз превышают существующие в развитых странах.

При переработке титаносодержащих концентратов на ГП «Запорожский титаномагний комбинат» образуется значительное количество хлорсодержащих отходов, часть из которых удастся частично использовать в народном хозяйстве, другие еще не нашли применения на сегодняшний день. Так, при хлорировании титановых шлаков в производстве четыреххлористого титана образуется отработанный расплав солевого хлоратора (РСХ), объем производства которого составляет до 12 тысяч т в год. Отработанный РСХ имеет следующие физико-механические свойства: плотность – 2000...2300 кг/м<sup>3</sup>, насыпную массу – 980...1100 кг/м<sup>3</sup>, средняя температура плавления 910 °С, теплота плавления – 420...440 Дж/град, предел прочности при сжатии – до 20,3 МПа, предел прочности на изгиб – до 0,71 МПа. Данный материал утилизируется методом захоронения в траншеи, оборудованные известковой «подушкой», что по-

зволяет сдерживать распространение хлоридов в почве. Предприятие тратит сотни тысяч гривен на утилизацию отходов и содержание полигонов для их захоронения. Поэтому использование отходов для нужд промышленности является актуальной задачей.

*Постановка задачи.* Целью данной работы является исследование возможности применения твердого РСХ в качестве флюса при выплавке магниевого сплава вместо традиционно применяемого флюса ВИ-2 и изучение его влияния на структуру и свойства магниевого литья.

*Основная часть исследования.* Магниевый сплав МЛ5 выплавляли в индукционной тигельной печи ИПМ-500 по следующим технологиям:

- по серийной технологии с применением флюса ВИ-2 [2];
- с применением смеси флюса ВИ-2 и РСХ в соотношении 1:1;
- с использованием в качестве флюса РСХ.

РСХ предварительно измельчали до фракции 0,01...2,0 мм и прокаливали при температуре 150 °С. После рафинирования и отстаивания в течение 15 мин готовый расплав при температуре 720 °С заливали в песчано-глинистые формы для получения стандартных образцов с рабочим диаметром 12 мм для механических испытаний. Образцы проходили термическую обработку в печах типа Бельвью и ПАП-4М по режиму Т6: закалка от 415±5 °С, выдержка (15 ч), охлаждение на воздухе и старение при 200±5 °С, выдержка (8 ч), охлаждение на воздухе. Использование РСХ в качестве флюса при выплавке магниевого сплава МЛ5 не требует изменений в технологическом процессе проведения плавки и получения магниевого сплава, при этом его экологическая безопасность отвечает установленным нормам.

Временное сопротивление разрыву ( $\sigma_B$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ ) образцов определяли на разрывной машине Р5 при комнатной температуре. Микроструктуру отливок изучали методом световой микроскопии («Neophot 32») на термически обработанных образцах после травления реактивом, состоящем из 1 % азотной кислоты, 20 % уксусной кислоты, 19 % дистиллированной воды и 60 % этиленгликоля. Микротвердость структурных составляющих сплава определяли на микротвердомере фирмы «Buehler» при нагрузке 0,1 Н.

Химический состав РСХ и флюса ВИ-2 для выплавки магниевых сплавов представлен в табл. 1. Химический состав сплава опытных плавов удовлетворял требованиям ГОСТ 2856-79 и по содержанию основных элементов находился примерно на одном уровне, % мас.: 7,8...8,9 алюминия; 0,4...0,7 цинка; 0,35...0,50 марганца; остальное – магний.

**Таблица 1** – Химический состав флюса ВИ-2 и РСХ

Флюс	Массовая доля соединений, %										
	$MgCl_2$	$KCl$	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$CaF_2$	$MgO$	$TiCl_4$	$FeCl_3$	$AlCl_3$	$CrCl_3$	$NaCl$
ВИ-2	38...46	32...43	10...11	5...9	3...5	< 1,5	-	-	-	-	-
РСХ	15...20	24...28	2...4	-	-	-	7...10	19...21	8...10	5...9	8...10

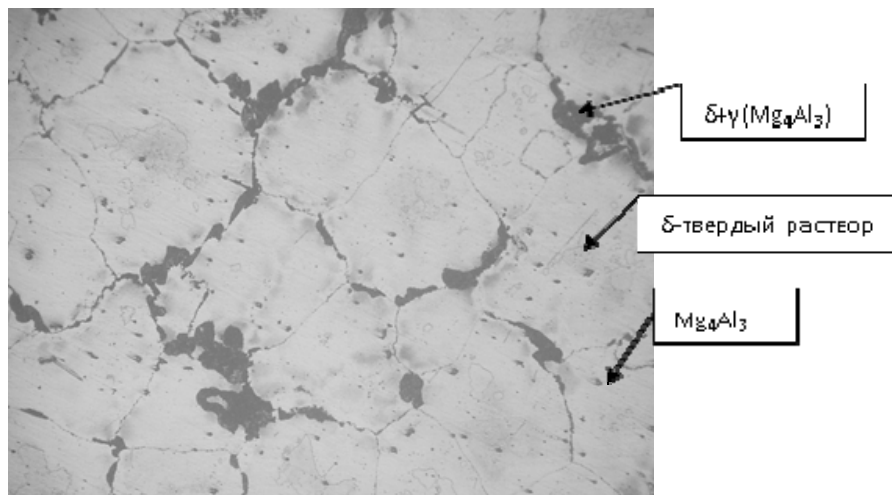
Примечание: кроме перечисленных хлоридов, в состав РСХ могут входить РЗМ и другие металлы

Макроструктура образцов опытных плавов была плотной и однородной без усадочной рыхлоты, плен, газовых пор и других дефектов.

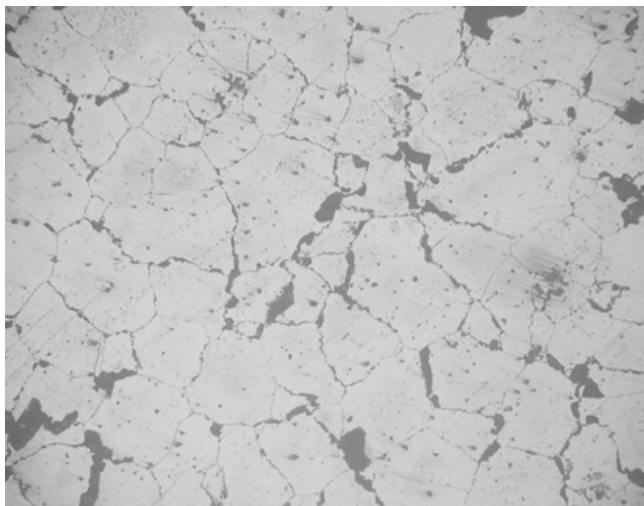
Микроструктура исследуемых образцов состояла из  $\delta$ -твердого раствора алюминия, цинка и марганца в магнии с четкими границами зерен, эвтектики  $\delta+\gamma(Mg_4Al_3)$

и мелкодисперсной упрочняющей интерметаллидной  $\gamma(Mg_4Al_3)$ -фазы. Эвтектика была сосредоточена по границам зерен, интерметаллидная фаза выделялась в виде частиц глобулярной формы преимущественно в центре зерен.

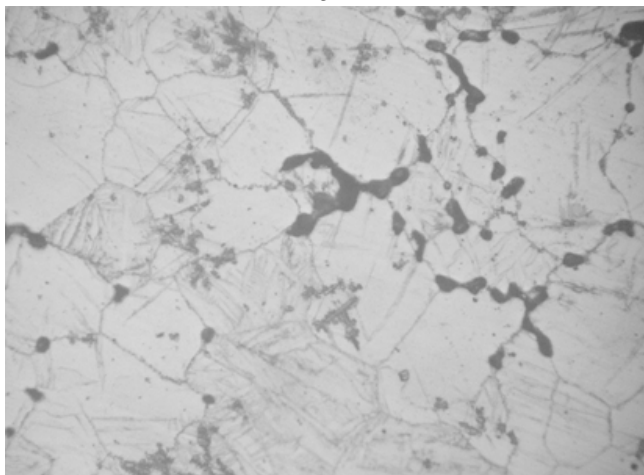
Повышение доли РСХ в общем объеме флюса способствовало уменьшению размеров и количества микрзерна (рис. 1). При этом размер структурных составляющих и величина микрзерна уменьшались в  $\sim 1,5$  раза, а микротвердость структурных составляющих сплава увеличивалась (табл. 2).



*а*



*б*

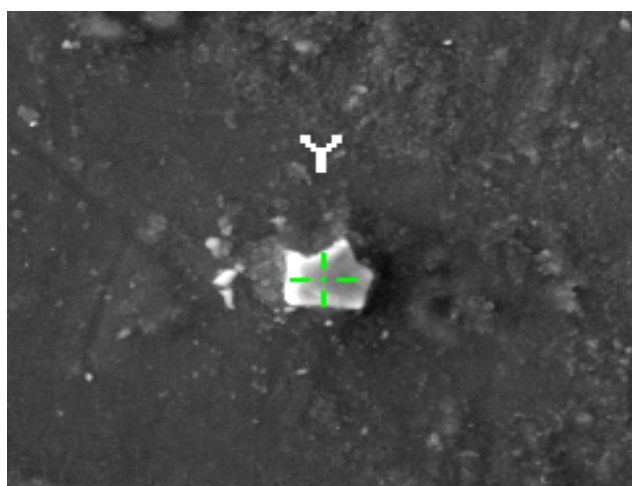


*в*

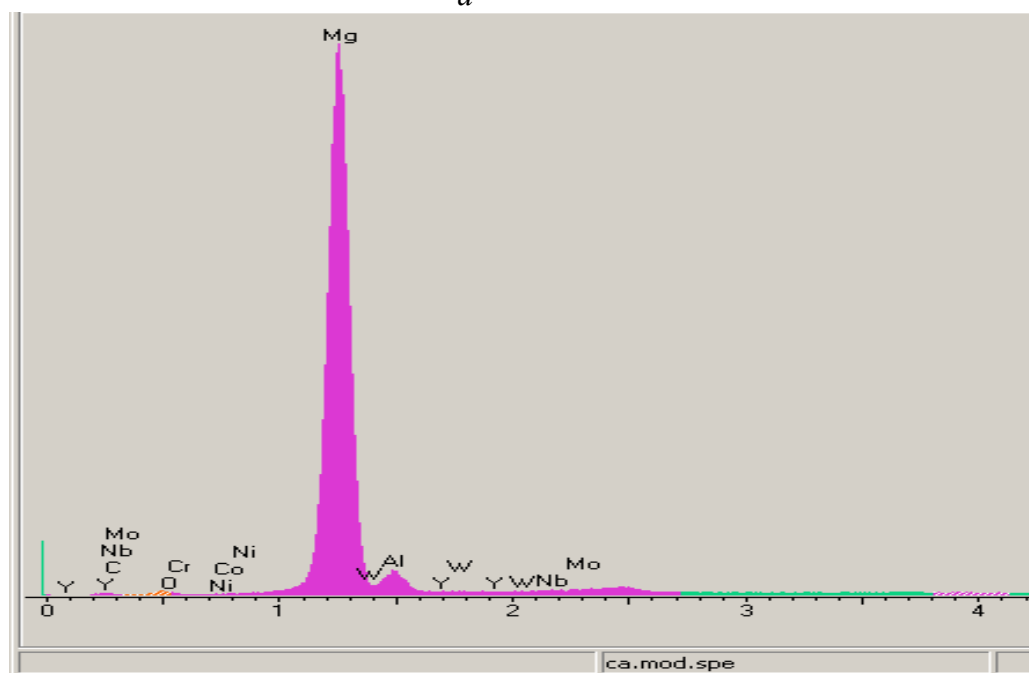
**Рисунок 1** – Микроструктура образцов сплава МЛ5, выплавленных с использованием различных флюсов: *а* – ВИ-2 (100 %), *б* - ВИ-2 (50 %)+РСХ (50 %), *в* - РСХ (100 %), х 200

**Таблица 2** – Средние размеры структурных составляющих и их микротвердость в образцах из сплава МЛ15 при различных технологиях выплавки

Вариант технологии выплавки	Размеры структурных составляющих, мкм		Микротвердость, $HV$ , МПа	
	эвтектика	микрозерно	матрица	эвтектика
ВИ-2 (100 %)	190	210	827,5	1065,3
ВИ-2 (50 %) + РСХ (50 %)	155	145	1018,4	1320,5
РСХ (100 %)	150	140	1090,3	1435,4



а



б

**Рисунок 2** – Результаты микрорентгеноспектрального анализа интерметаллида в сплаве МЛ15, выплавленного с использованием РСХ: а - место анализа; б – спектрограмма анализируемого места

Микрорентгеноспектральный анализ сплава МЛ15, полученного с применением РСХ (рис. 2, табл. 3), показал, что интерметаллидная фаза содержала молибден, ниобий, вольфрам и иттрий, которые, очевидно, входили в состав опытного флюса и изменяли структурные характеристики металла.

**Таблица 3** – Химический состав участка Y, %, (рис. 2)

Участок	Mg	Al	O	Mo	Nb	W	Y	Примеси
Y	78,00	13,20	3,89	2,79	0,30	1,41	0,37	0,04

Механические свойства термообработанных образцов в сплаве МЛ5 опытных плавок с использованием РСХ имели более высокий уровень как прочностных, так и пластических характеристик металла (табл. 4). Этому способствовало микролегирование и модифицирование металла компонентами РСХ.

**Таблица 4** – Средние механические свойства образцов из сплава МЛ5 с применением РСХ

Сплав	Механические свойства		
	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	НВ
серийный	230	3,4	105
опытный	270	4,8	120

Отливки, изготовленные в промышленных условиях из сплава МЛ5 с применением РСХ в качестве флюса, имели однородную мелкодисперсную структуру и высокий комплекс механических свойств, превышающий требования нормативно-технической документации [3,4]. При этом использование РСХ позволяет экономить до 400 кг флюса ВИ-2 на тонну годного и значительно снизить себестоимость магниевого сплава.

*Выводы:*

1. Установлена возможность использования РСХ в качестве флюса при выплавке магниевых сплавов.

2. Применение РСХ в качестве флюса не требует никаких дополнительных изменений в технологическом процессе проведения плавки и получения магниевого сплава, при этом его экологическая безопасность отвечает установленным нормам.

3. Отмечено положительное влияние РСХ при выплавке сплава МЛ5 на показатели механических свойств и гранулярность структуры металла.

4. Возможность использования РСХ в качестве флюса позволит ГП «Запорожский титаномагниевого комбинат» снизить затраты на его утилизацию и повысить экологическую безопасность производства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапива, С. Н. Отвальная страна [Текст] / С. Н. Крапива // Бизнес. – 2006. – № 33 (708). – С. 85-87.
2. Белоусов, Н. Н. Плавка и разливка сплавов цветных металлов [Текст] / Н. Н. Белоусов. – Л. : Машиностроение, 1981. – 80 с. – Библиогр. : с. 76-78.
3. Флюс для выплавки магниевых сплавов [Текст] : пат. 29387 Украина, МПК7 С 22 В 9/00 / В. А. Шаломеев, Е. І. Цивірко, В. В. Лукінов та ін. ; заявник й патентовласник ВАТ «Мотор Січ». – № 200710525 ; заявл. 24.09.07 ; опубл. 10.01.08. – Бюл. № 10. – 2008. – 4 с.
4. Спосіб модифікування магниевых сплавов [Текст]: пат. 29388 Украина, МПК7 С 22 Р 1/06 / В. А. Шаломеев, Е. І. Цивірко, В. В. Лукінов та ін. ; заявник й патентовласник ВАТ «Мотор Січ». – № 200710526 ; заявл. 24.09.07 ; опубл. 10.01.08. – Бюл. № 10. – 2008. – 4 с.

Стаття надійшла до редакції 13.12.2012 р.

Рецензент, проф. Е. І. Цивірко