

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ
MATERIALS ENGINEERING, METALLURGY

УДК 669.011/012:502.174

Поступила в редакцию 18.11.2016
Received 18.11.2016**А. П. Ласковнѐв¹, А. И. Гарост², Е. В. Кривоносова²**¹*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*²*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ПРИ ДОВОДКЕ
РАСПЛАВОВ В ПЛАВИЛЬНЫХ АГРЕГАТАХ**

Предложены перспективные методы регулирования состава сплава при незначительных расходах шлакообразующих добавок. При реализации предлагаемой технологии шлак выполняет в основном защитную и электропроводящую функции, а окислительно-восстановительные процессы регулируются величиной и знаком приложенного потенциала. С использованием метода поляризационных кривых изучена катодная и анодная поляризации алюминиевых сплавов в алундовых и графитовых тиглях. Исследовано поведение компонентов алюминиевых сплавов при внешнем катодном и анодном воздействии на расплав постоянным электрическим полем. При катодной поляризации наблюдается значительное снижение угара Mg в процессе выдержки расплава, в то время как при анодной – происходит, наоборот, увеличение угара в сравнении с плавкой без внешнего электрохимического воздействия. Содержание Fe и Ni при анодной полярности расплава не уменьшается по сравнению с плавкой без электрохимического воздействия, что объясняется пассивацией. Наибольший защитный эффект наблюдается для элементов, которые стоят в конце электрохимического ряда напряжений. Так, медь как при катодной, так и особенно при анодной полярности меньше всего угорает.

Ключевые слова: внепечная обработка, плавка, расплав, шлак, электрод, поляризация, анодный эффект, потенциал, плотность тока.

A.P. Laskovnev¹, A.I. Harast², E.V. Kryvonosova²¹*Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***USING EXTERNAL ELECTRIC FIELDS WHEN IMPROVING QUALITY OF ALLOYS
IN MELT IN MELTING UNITS**

Some advanced methods for alloy composition regulation at negligible consumption of slag-forming additives are suggested. When implementing the proposed technology, the slag functions as a protector and electric conductor, and redox processes are determined by the magnitude and the applied potential function. Both cathodic and anodic polarization of aluminum alloys in alundum and graphite crucibles is studied with the curves polarization method. The behavior of components of aluminum alloys is studied under external cathodic and anodic effects of the melt with a constant electric field. During the cathode polarization there is a significant decrease of Mg loss in the aging process of the melt; on the contrary, anodic polarization increases the loss in comparison with the melting without external electrochemical action. The content of Fe and Ni under anodic polarity of the melt is not reduced if it is compared to the melting without electrochemical action due to passivation. The elements at the end of the electrochemical series are mostly protected. Thus, copper is wasted less under the cathodic and, especially, anodic polarization.

Keywords: off-furnace treatment, melting, melt, slag, electrode polarization, anode effect, potential, current density.

Введение. Характерными чертами эффективности развития и инновационности должны одновременно выступать сразу несколько критериев, в том числе снижение издержек на единицу производимой продукции [1]. Признание ведущего места науки в составе факторов роста объек-

тивно приводит к акцентированию их внимания на проблемном поле поиска так называемых прорывных направлений, реализация которых позволит принципиально изменить исследовательский фронт и облик современной науки, сформировать новые векторы ее развития [2].

Сложная ситуация на рынке металлошихты побудила коммерческие и технические службы предприятий, использующих при получении литейных сплавов лом, заняться поиском альтернативных материалов и технологий [3].

Связь «микро-мезо-макро» параметров структуры материалов закладывается при переходе из жидкого состояния в твердое, то есть от самого начала технологического процесса, требует применения новых научных и технологических подходов для создания прорывных высокоэффективных технологий¹.

Новые материалы и технологии, созданные на основе прорывных научных разработок Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси и Белорусского государственного технологического университета, позволяют эффективно извлекать металлы из нетрадиционных видов шихты (пыли железосодержащей, шлама ваграночных газов, шлама железосодержащего, окалина, ржавчины, шлифовочных шламов, чугуновой и стальной стружки, отходов футеровочных материалов, отработанных катализаторов химической и нефтехимической промышленности) при применении нового класса восстановителей (атомарных углерода и водорода) [4–7]. Восстановительная атмосфера образуется за счет пиролиза полимерных техногенных отходов (пластмасс и эластомеров) в расплаве в процессе плавки пакетированных совместно с полимерами металлосодержащих материалов. Такая технология позволяет эффективно перерабатывать тонкодисперсные концентраты, когда атомарные углерод и водород обеспечивают достаточную степень извлечения металлов даже в случае переработки оксидов Ti, Zr, Hf. Традиционно вводимый для этого структурно свободный углерод в виде коксовой и графитной пыли, порошкового древесного угля не создает необходимых условий для восстановления металлов.

Исследование составов и строения металлических и шлаковых расплавов, их влияния на технологию плавки, структуру и качество получаемого продукта является одной из важнейших проблем в металлургии. Воздействие различных факторов (атмосфера плавильного аппарата, состав шлака, наличие вредных примесей и др.) приводит к тому, что в реальных металлургических процессах невозможно полностью достичь прогнозируемого равновесия. Одновременно не всегда удается точно оценить вклад того или иного компонента в общий окислительно-восстановительный процесс в системе металл–шлак–газ (М–Ш–Г). Помимо главной движущей причины металлургического процесса – градиента концентраций, на границе металл–шлак возникают короткозамкнутые микрогальванические элементы, которые также определяют состав получаемого сплава. Однако влияние последнего фактора незначительно вследствие малой электродвижущей силы на границе М–Ш.

Ввиду указанных причин является целесообразным использование внешних электрических полей для доводки расплава непосредственно в плавильном агрегате, придание сплаву необходимых параметров как по химическому составу, так и по физико-механическим свойствам.

Электрохимическая поляризация электродов в электрошлаковых процессах вызывает дополнительное падение напряжения при прохождении тока через границу М–Ш или М–Ш–Г [8, 9]. Она может быть обусловлена замедленностью стадии доставки реагентов к границе раздела фаз или электрохимических актов взаимодействия [10].

Имеется стойкий практический интерес к предлагаемым или уже используемым способам получения металлов и их сплавов электрохимическим разложением их оксидов или оксигалогенидных расплавов. Имеющиеся в литературе данные касаются в основном исследований на платиновых электродах [8] и на углеграфитовых анодах [11–13].

Целью настоящей работы является вольтамперометрическое изучение поведения расплавов на основе алюминия с использованием платиновых и углеграфитовых электродов и эквимольной смеси хлоридов натрия и калия в качестве флюса. Исследования заключались в выявлении каче-

¹ Гарост А. И., Мазец А. Ф. Способ выплавки чугуна: пат. 15409 Респ. Беларусь : МПК(2006.01) C21C1/00, C21C7/00, C25C7/00; дата публ.: 27.10.2011.

ственных особенностей процесса, определения режимов и рабочих параметров электрохимического воздействия.

Методика эксперимента. Поляризации подвергался алюминиевый сплав следующего химического состава (масс.%): Si – 5,11; Fe – 0,79; Cu – 7,18; Mn – 0,20; Mg – 0,42; Ni – 0,23; Zn – 0,40.

В качестве флюса при плавке алюминиевых сплавов использовали эквимольную смесь солей KCl-NaCl. Принимали во внимание, что в расплавленном состоянии гипотетическая плотность смеси солей не очень сильно отличается от фактической, так как при рабочих температурах гигроскопичность смеси невысока.

При подборе флюса исходили из следующих соображений:

плотность солевой смеси в расплавленном состоянии должна быть не более $2,7 \text{ г/см}^3$, чтобы, по возможности, исключить нежелательное перемешивание расплава и шлака;

соли должны иметь невысокую летучесть;

температура плавления солевого расплава не должна сильно отличаться от температуры плавления алюминия и его сплавов (не более $150 \text{ }^\circ\text{C}$);

солевой расплав не должен взаимодействовать с алюминием (катионы солей должны быть электроотрицательными по сравнению с алюминием);

расплав не должен поглощать влагу из воздуха.

Описание экспериментальной установки. Исследования проводились в температурном интервале $750\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ в трехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 1) в печи муфельного типа. Температура контролировалась с помощью платинородиевой термопары ТПП(S) в пределах $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве рабочего электрода в алундовом тигле служила платиновая проволока, в графитовом – сам тигель, поверхность контакта которого с расплавом определяла рабочую плотность тока.

Противоэлектрод представлял собой неэкранированный стержень из углеродистого графита диаметром 14 мм, глубина его погружения составляла около 5–10 мм и зависела от количества шлака. Навески солей марки «химически чистые» для солевого расплава (флюса) взвешивали на аналитических весах (масса загружаемого флюса составляла около 1/5 от массы переплавляемого сплава), помещали на расплавленный алюминиевый сплав, выдерживали до полного расплавления смеси. В качестве электрода (квазиэлектрода) сравнения использовали платиновую проволоку диаметром 0,5 мм, которая была отделена от рабочей части ячейки чехлом из алунда. Последний погружался в расплав и имел небольшое отверстие диаметром 2 мм для обеспечения электролитической связи между электродом сравнения и рабочим пространством ячейки. Токотводом и соединительными проводами в электрической цепи служила проволока из нихрома, которая не имела контакта с рабочей средой электролизера, чтобы не внести примесей в исследуемый расплав. Контакт между графитовым тиглем и нихромом выступала предварительно отполированная медная пластина, которая по мере эксплуатации незначительно окислялась и периодически зачищалась.

Исследуемый расплав поляризовали с помощью источника питания Б7-48 при постоянных токовых нагрузках и переменной полярности расплава кратковременно до установления постоянных показаний вольтметра относительно электрода сравнения (поляризационные измерения) и в гальваностатических условиях в течение 1–1,5 ч.

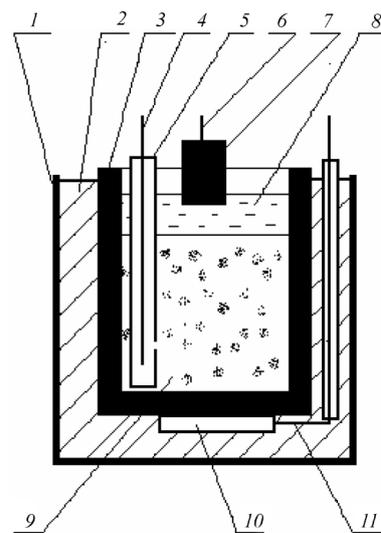


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки: 1 – стакан из нержавеющей стали, 2 – асбестовая изоляция, 3 – тигель из углеродистого графита, 4 – платиновый электрод сравнения, 5 – чехол из алунда, 6 – токоподвод, 7 – графитовый противоэлектрод, 8 – шлак, 9 – исследуемый расплав, 10 – медная пластина, 11 – токоподвод

Fig. 1. Scheme of the electrochemical cell: 1 – stainless steel, 2 – asbestos insulation, 3 – carbon graphite crucible, 4 – reference platinum electrode, 5 – alundum bag, 6 – current lead, 7 – graphite counter electrode, 8 – slag, 9 – the investigated melt, 10 – copper plate, 11 – current lead

По окончании работы тигель извлекали из печи, сливали отдельно солевую смесь, а затем – алюминиевый сплав.

Гальваностатические поляризационные исследования. В данной работе сделана попытка оценить электродную поляризацию в системе металл–шлак при указанных потенциалах в гальваностатических условиях с учетом известных закономерностей перехода зарядов через границу фаз [14, 15] и современных представлений об их многостадийности. Величину плотности тока рассчитывали, исходя из поверхности раздела металл–шлак. На снятых $I-E$ -кривых отражены потенциал расплава относительно платинового электрода сравнения и на $I-U$ -кривых – общее падение напряжения на ячейке (рис. 2–5). Потенциал расплава в случае отсутствия электрического поля (стационарный или квазиравновесный) составлял в разных случаях величину, не превышающую 50 мВ относительно платинового электрода сравнения. Это давало возможность предполагать, что соотношение окисленных и восстановленных форм компонентов до внешней поляризации в глубине расплава невелико. Смещение стационарного потенциала по окончании процесса электрохимического воздействия происходило незначительно относительно первоначального значения, что также указывало на отсутствие заметной пассивации расплава при использовании шлака.

При катодной поляризации расплава (рис. 2) в области рабочих значений тока 10–11 mA/cm^2 наблюдается резкое увеличение напряжения на электрохимической ячейке примерно в 2 раза, при этом потенциал катода несколько уменьшается. Стремительный рост напряжения указывает на то, что происходит пассивация анода, то есть растет омическая составляющая при заданных плотностях тока. Данное явление известно при электролизе ионных расплавов с применением угольных или графитовых анодов и носит название «анодный эффект». Возникновению анодного эффекта предшествует установление анодного перенапряжения, растущего до предела, при котором начинается указанный эффект. Между угольным анодом и электролитом наблюдается световая полоса, характеризующаяся желтым свечением и состоящая из массы мельчайших искр. В момент анодного эффекта образование пузырьков газа прекращается. При электролизе расплавленных хлоридов имеет место образование активных комплексов хлора, и даже CCl_4 [16].

Механизм разряда ионов хлора может быть изображен следующим образом:



Основной причиной возникновения анодного эффекта следует считать образование пленки поверхностного соединения углерода с галогеном (C_xCl_y). Когда поверхность покрывается этим

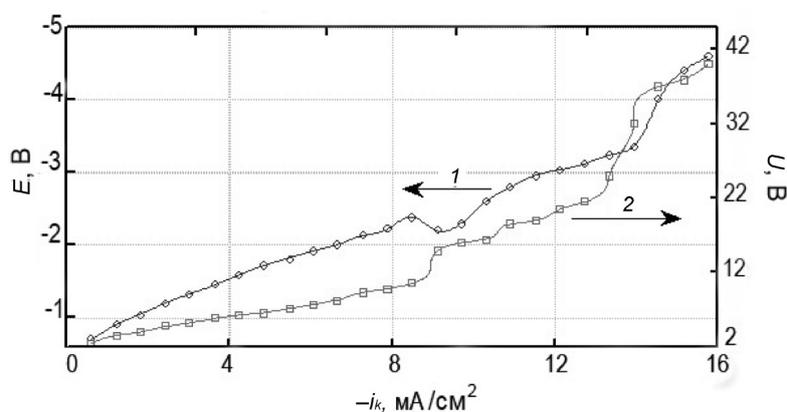


Рис. 2. Катодная поляризация расплава в алундовом тигле (токоподводы платиновые): 1 – потенциал расплава относительно платинового электрода сравнения, 2 – общее падение напряжения на ячейке

Fig. 2. Cathodic polarization of the melt in the alundum crucible (current leads are platinum): 1 – melt potential relating to the platinum reference electrode, 2 – total voltage decrease throughout the cell

соединением, наступает ухудшение смачиваемости электрода. Следует указать еще и на тот факт, что галогениды углерода являются изоляторами. Только одновременное проявление электроизолирующих свойств и плохой смачиваемости электрода может привести к возникновению анодного эффекта. Исследованию вышеуказанного явления посвящены работы [17, 18], но, несмотря на это, природа его окончательно не установлена. Поскольку в основе анодного эффекта лежит появление устойчивой газовой пленки, необходимо указать некоторые аспекты экспериментальных наблюдений:

- увеличение количества газа с ростом плотности тока;
- достаточно интенсивное испарение шлакового расплава;
- плохая смачиваемость углеродистого электрода расплавленным электролитом;
- электростатический эффект, заключающийся в задержке заряженных пузырьков газа на поверхности электрода.

В дальнейшем при более глубокой катодной поляризации расплава (в области потенциалов менее -3 В наблюдается скачок роста напряжения на ячейке до 40 В и выше. При этом на катодной кривой увеличение потенциала соответствует i_k , близкому к предельному. Это может быть связано с началом разряда ионов, стоящих в начале электрохимического ряда напряжений и содержание которых незначительно.

При анодной поляризации расплава (рис. 3) на инертных платиновых электродах повышение напряжения на ячейке пропорционально росту потенциала анода с ростом плотности тока. Однако в области потенциалов $\sim 1,5-3,0$ В наблюдается резкий рост анодного потенциала. Это, в свою очередь, не может быть связано с анодным эффектом жидкого расплава, так как не наблюдается резкого роста напряжения. В данном случае можно лишь предположить, что присутствует диффузионный режим окисления некоторых элементов силумина. Диффузионный режим окисления некоторых расплавов отмечен в работах [19, 20]. К тому же установлены следующие экспериментальные факты [21]:

- возникновение анодного эффекта происходит только на углеродистых анодах, на инертных (платина, золото) и растворимых анодах указанный эффект не наблюдается;

- критическая плотность тока возникновения анодного эффекта зависит от концентрации растворенных окислов, температуры электролита и растет с их увеличением;

- смачиваемость электрода зависит от изменения рабочей поверхности электрода и поверхностного натяжения электролита.

Последнее может меняться в результате электролиза значительно ввиду изменения концентраций компонентов в окисленном и восстановленном состоянии. Доставка ионов в жидких расплавах не может быть замедлена, поэтому дальнейшее увеличение анодного потенциала ведет к возрастанию концентрации ионов, способных разряжаться на границе М–Ш (к примеру Cl^-).

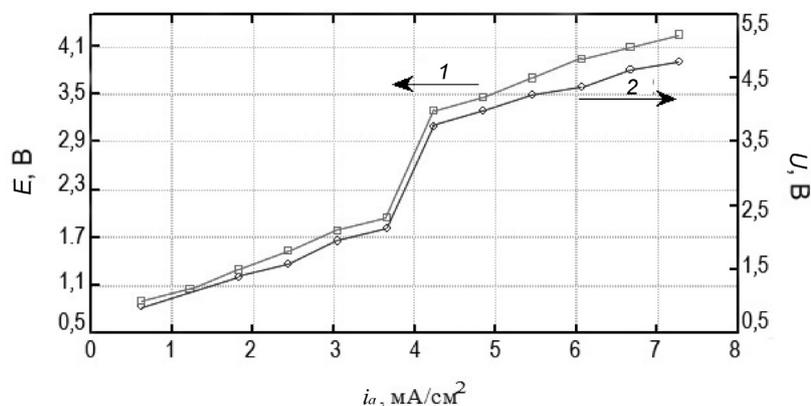


Рис. 3. Анодная поляризация расплава в алундовом тигле (токоподводы платиновые): 1 – потенциал расплава относительно платинового электрода сравнения, 2 – общее падение напряжения на ячейке

Fig. 3. Anodic polarization of the melt in the alundum crucible (current leads are platinum): 1 – melt potential relating to the platinum reference electrode, 2 – total voltage decrease throughout the cell

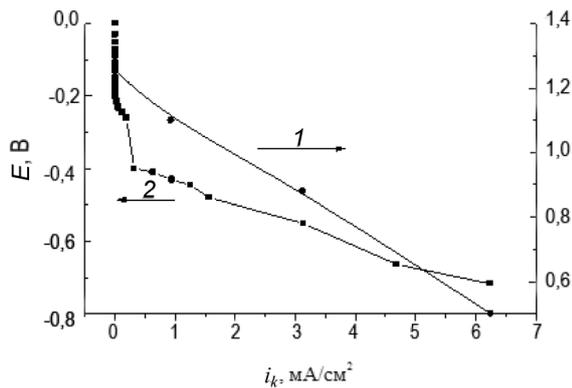


Рис. 4. Катодная поляризация расплава в графитовом тигле: 1 – потенциал расплава относительно платинового электрода сравнения, 2 – общее падение напряжения на ячейке

Fig. 4. Cathodic polarization of the melt in the graphite crucibles: 1 – melt potential relating to the platinum reference electrode, 2 – total voltage decrease throughout the cell

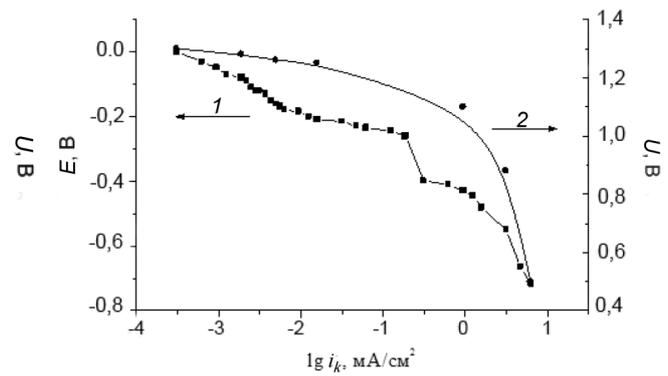


Рис. 5. Катодные кривые в логарифмических координатах: 1 – потенциал расплава относительно платинового электрода сравнения, 2 – общее падение напряжения на ячейке

Fig. 5. Cathodic curves in the logarithmic coordinates: 1 – melt potential relating to the platinum reference electrode, 2 – total voltage decrease throughout the cell

Катодная поляризационная кривая расплава в графитовом тигле (рис. 4) показывает, что в случае использования ячейки, проводящей электрический ток (тигель выполняет роль токоподвода), не наблюдается никаких ограничений по восстановительному процессу в жидком металле. Увеличение токовой нагрузки соответствует плавному росту катодного потенциала. Однако, как видно из кривых, представленных в логарифмических координатах (рис. 5), на зависимости $\lg i_k - E$ наблюдается несколько участков с предельными токами, что указывает на диффузионный характер восстановления некоторых ионов металлов, которые содержатся в расплаве в незначительном количестве (Mg, Mn). Диффузионные явления у электродов в ионных расплавах подчиняются тем же закономерностям, что и в водных растворах, однако благодаря высоким температурам и довольно высоким значениям вязкости коэффициенты диффузии очень часто существенно отличаются по величине.

Электрохимическое перенапряжение в данном случае очень мало, так как токи обмена i_0 для всех металлов велики и составляют 5–33 кА/см² (в водных растворах $i_0 = 10^{-2} - 10^{-6}$ кА/см²). Отклонение потенциала от равновесного невелико и составляет 2–30 мВ.

Следует отметить, что при использовании графитового тигля не наблюдается при указанных плотностях тока и анодного эффекта, так как достигается более равномерное распределение тока

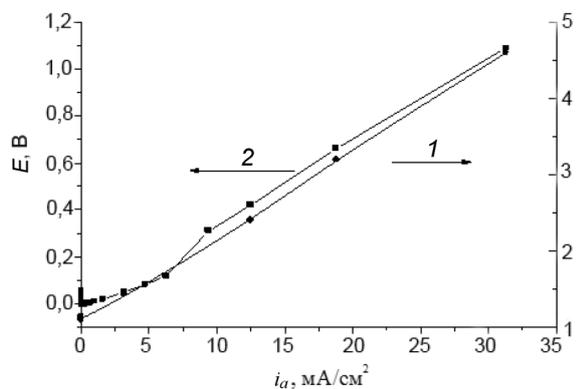


Рис. 6. Анодная поляризация в графитовом тигле: 1 – потенциал расплава относительно платинового электрода сравнения, 2 – общее падение напряжения на ячейке

Fig. 6. Anodic polarization of the melt in the graphite crucibles: 1 – melt potential relating to the platinum reference electrode, 2 – total voltage decrease throughout the cell

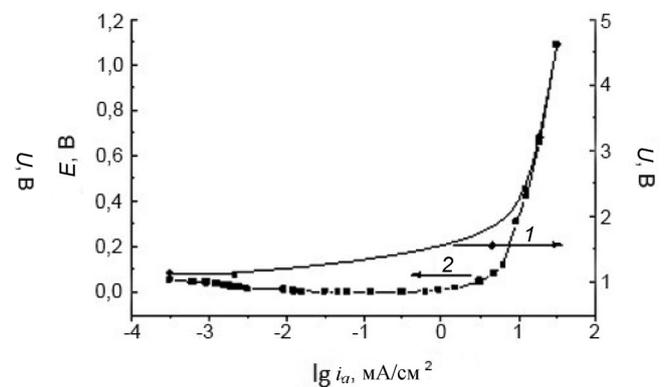


Рис. 7. Анодные кривые в логарифмических координатах: 1 – потенциал расплава относительно платинового электрода сравнения, 2 – общее падение напряжения на ячейке

Fig. 7. Anodic curves in the logarithmic coordinates: 1 – melt potential relating to the platinum reference electrode, 2 – total voltage decrease throughout the cell

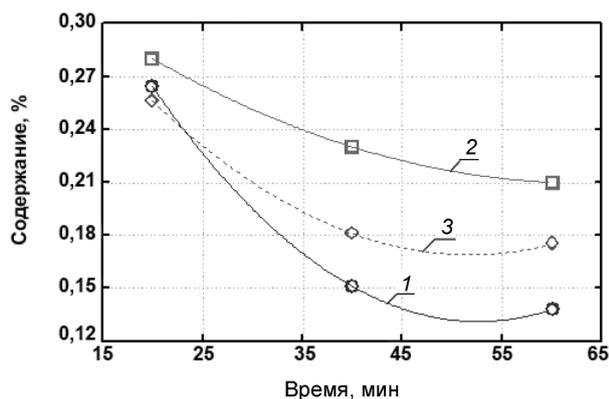


Рис. 8. Изменение содержания магния в расплаве: 1 – анодная поляризация, 2 – катодная поляризация, 3 – поляризация не проводилась

Fig. 8. Magnesium content changes in the melt: 1 – anodic polarization, 2 – cathodic polarization, 3 – no polarization

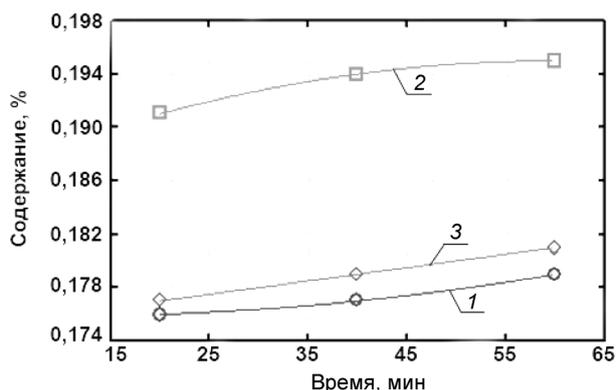


Рис. 9. Изменение содержания марганца в расплаве: 1 – анодная поляризация, 2 – катодная поляризация, 3 – поляризация не проводилась

Fig. 9. Manganese content changes in the melt: 1 – anodic polarization, 2 – cathodic polarization, 3 – no polarization

по всему расплаву и окислительно-восстановительный процесс протекает во всем объеме жидкого металла.

В случае анодной полярности расплава в графитовом тигле (рис. 6, 7) лишь при значительной поляризации (выше 100 mA/cm^2) наблюдается пассивация расплава, то есть возрастают критические значения плотности тока, что позволяет интенсифицировать анодный процесс.

Поведение элементов алюминиевого сплава при внешнем электрохимическом воздействии. С целью изучения влияния природы и полярности внешнего электрохимического воздействия на поведение элементов алюминиевого сплава была произведена длительная выдержка расплава при постоянном рабочем токе $I = 25 \text{ mA}$, или $1,56 \text{ mA/cm}^2$, в расчете на поверхность раздела М–Ш. При такой анодной нагрузке не достигается пассивное состояние расплава. Поляризация производилась отдельно при катодной и анодной полярности расплава в течение 20, 40 и 60 мин. После разливки и охлаждения образцов проводились исследования (рис. 8–14) химического состава (ГОСТ 21132.1).

Характер перераспределения компонентов между расплавом и шлаком в первом приближении связан с их расположением в электрохимическом ряду напряжений.

На положение металла в ряду напряжений влияют ионный состав расплава и температура. В связи с отсутствием единого растворителя, который имеется в случае использования водных растворов, для расплавов невозможно построить единый ряд напряжений металлов. Такие ряды

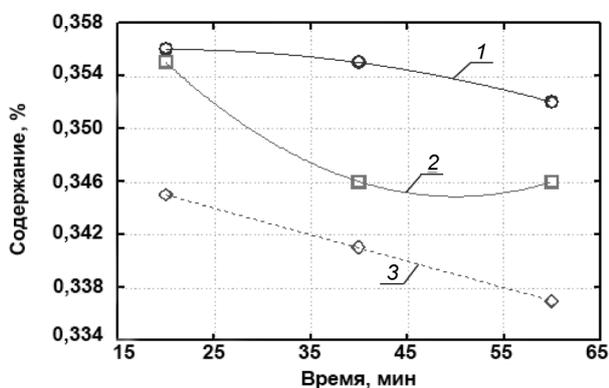


Рис. 10. Изменение содержания цинка в расплаве: 1 – анодная поляризация, 2 – катодная поляризация, 3 – поляризация не проводилась

Fig. 10. Zinc content changes in the melt: 1 – anodic polarization, 2 – cathodic polarization, 3 – no polarization

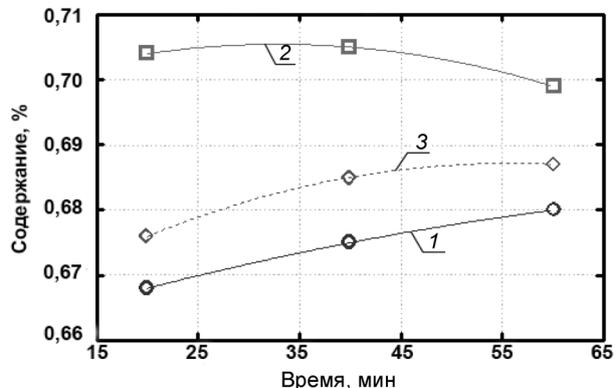


Рис. 11. Изменение содержания железа в расплаве: 1 – анодная поляризация, 2 – катодная поляризация, 3 – поляризация не проводилась

Fig. 11. Iron content changes in the melt: 1 – anodic polarization, 2 – cathodic polarization, 3 – no polarization

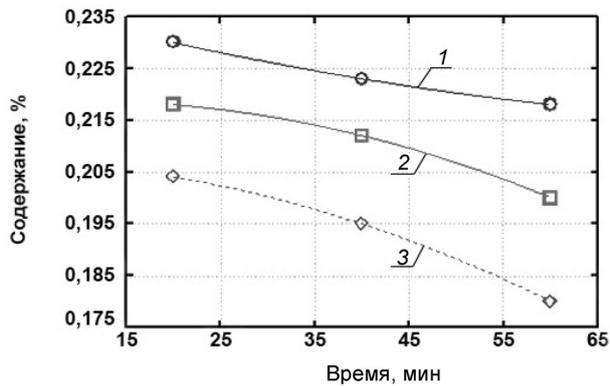


Рис. 12. Изменение содержания никеля в расплаве: 1 – анодная полярзация, 2 – катодная полярзация, 3 – полярзация не проводилась

Fig. 12. Nickel content changes in the melt: 1 – anodic polarization, 2 – cathodic polarization, 3 – no polarization

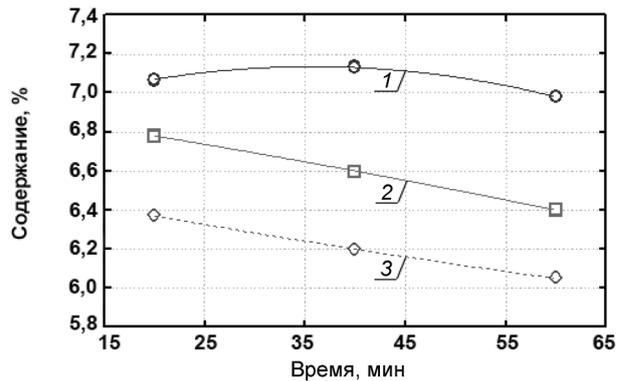


Рис. 13. Изменение содержания меди в расплаве: 1 – анодная полярзация, 2 – катодная полярзация, 3 – полярзация не проводилась

Fig. 13. Copper content changes in the melt: 1 – anodic polarization, 2 – cathodic polarization, 3 – no polarization

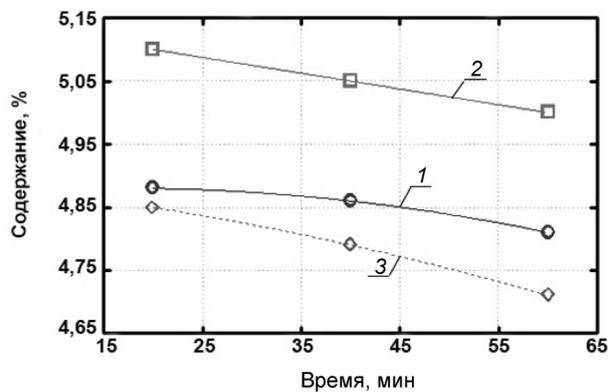


Рис. 14. Изменение содержания кремния в расплаве: 1 – анодная полярзация, 2 – катодная полярзация, 3 – полярзация не проводилась

Fig. 14. Silicon content changes in the melt: 1 – anodic polarization, 2 – cathodic polarization, 3 – no polarization

можно построить для расплавов и для индивидуальных солей металлов, имеющих один общий ион, или для металлов в расплавах определенного ионного состава. При переходе от одного типа анионов к другому и в зависимости от температуры в некоторых случаях изменяется положение металла в ряду напряжений.

Электрохимический ряд металлов для эквимольной смеси NaCl-KCl при температуре 700 °C: Mg, Th, U, Mn, Al, Zr, Ti, Zn, Cr, Fe, Pb, Sn, Co, Cu, Ni, Ag, Pt, Au.

При катодной полярзации (рис. 8) наблюдается значительное снижение угара Mg в процессе выдержки расплава, в то время как при анодной происходит, наоборот, увеличение угара в сравнении с плавкой без внешнего электрохимического воздействия.

Магний как активный металл будет в первую очередь окисляться при анодной обработке. Также следует отметить, что, меняя полярность расплава, можно лишь уменьшить угар Mg, но нельзя полностью его исключить при увеличении продолжительности обработки.

Естественно, что данный ряд может быть использован при анализе поведения компонентов в шлаке, и хотя рассматриваемый расплав имеет другой ионный состав, но в целом положение элементов в ряду практически сохраняется.

Поведение Mn (рис. 9) при изменении полярности алюминиевого расплава, в первом приближении, аналогично поведению Mg. Однако можно заметить, что при катодной полярности Mn можно защитить от угара и при увеличении длительности обработки.

Угар Zn (рис. 10) как при анодной, так и при катодной полярзации меньший, чем в отсутствие электрохимического воздействия, и практически одинаковый.

При анодной полярности расплава содержание Fe (рис. 11), Ni (рис. 12) не уменьшается по сравнению с плавкой без электрохимического воздействия, что объясняется пассивацией.

Наибольший защитный эффект наблюдается для элементов, которые стоят в конце электрохимического ряда напряжений. Так, Cu как при катодной, так и особенно при анодной полярности (рис. 13) меньше всего угорает.

Такие составляющие расплава, как Si (рис. 14), возможно защитить при анодном и при катодном воздействиях на расплав.

Выводы. Новые материалы и технологии, обсуждаемые в представленных материалах, позволяют эффективно извлекать металлы из нетрадиционных видов шихты (пыли железосодержащей, шлама ваграночных газов, шлама железосодержащего, окалины, ржавчины, шлифовочных шламов, чугуновой и стальной стружки, отходов футеровочных материалов, отработанных катализаторов химической и нефтехимической, промышленности) при применении нового класса восстановителей (атомарных углерода и водорода). Восстановительная атмосфера образуется в процессе пиролиза полимерных техногенных отходов (пластмасс и эластомеров) в расплаве в процессе плавки пакетированных совместно с полимерами металлосодержащих материалов.

В представленном исследовании показано, что при воздействии слабыми электрическими полями на систему металл–шлак или металл–шлак–газ можно интенсифицировать окислительно-восстановительные процессы. Определено, что возможно регулирование состава сплава при незначительных расходах шлакообразующих добавок. При реализации предлагаемой технологии шлак будет выполнять в основном защитную и электропроводящую функции, а скорость окислительно-восстановительных процессов регулируется величиной и знаком приложенного потенциала.

С использованием метода поляризационных кривых исследованы катодная и анодная поляризации расплавов в алундовых и графитовых тиглях, влияние электрохимических параметров (плотность тока, природа поляризации) на массообменные процессы и состав получаемого продукта.

Проведена оценка процессов поляризации в системе металл–шлак в гальваностатических условиях с учетом известных закономерностей перехода зарядов через границу фаз и современных представлений об их многостадийности. При катодной поляризации расплава в алундовом тигле в области рабочих значений тока $10\text{--}11\text{ мА/см}^2$ наблюдается резкое увеличение напряжения на электрохимической ячейке примерно в 2 раза, при этом потенциал катода несколько уменьшается. Стремительный рост напряжения указывает на то, что происходит пассивация анода, то есть растет омическая составляющая при заданных плотностях тока.

На катодной поляризационной кривой в токопроводящем графитовом тигле не наблюдается никаких ограничений по восстановительному процессу в жидком металле. Увеличение токовой нагрузки соответствует плавному росту катодного потенциала. При этом присутствует несколько участков с предельными токами, что указывает на диффузионный характер восстановления некоторых ионов металлов, которые содержатся в расплаве в небольшом количестве (Mg, Mn).

Исследовано поведение компонентов алюминиевых сплавов при внешнем катодном и анодном воздействии на расплав постоянным электрическим полем. Характер перераспределения компонентов между расплавом и шлаком в первом приближении связан с их расположением в электрохимическом ряду напряжений. На положение металла в ряду напряжений влияют ионный состав расплава и температура. При катодной поляризации наблюдается значительное снижение угара Mg в процессе выдержки расплава, в то время как при анодной происходит, наоборот, увеличение угара в сравнении с плавкой без внешнего электрохимического воздействия. Магний как активный металл будет в первую очередь окисляться при анодной обработке. Также следует отметить, что, меняя полярность расплава, можно лишь уменьшить угар Mg, но нельзя полностью его исключить при увеличении продолжительности обработки. Поведение Mn при изменении полярности алюминиевого расплава, в первом приближении, аналогично поведению Mg. Однако можно заметить, что при катодной полярности Mn можно защитить от угара и при увеличении длительности обработки. Угар Zn как при анодной, так при катодной поляризации меньший, чем при отсутствии электрохимического воздействия. При анодной полярности расплава содержание Fe и Ni не уменьшается по сравнению с плавкой без электрохимического воздействия, что объясняется пассивацией.

Список использованных источников

1. Короткевич, А. В. Инновационный потенциал Беларуси / А. И. Короткевич, А. В. Козлов, Д. В. Шпарун // Наука и инновации. – 2015. – № 11 (153). – С. 37–42.
2. Гончаров, В. Научные прорывы: проблемы выбора и реализации / В. Гончаров // Наука и инновации. – 2015. – № 1 (143). – С. 43–47.

3. Гарост, А. И. Железоуглеродистые сплавы: структурообразование и свойства / А. И. Гарост. – Минск : Беларуская навука, 2010. – 252 с.
4. Ласковнѣв, А. П. Многофункциональные (износостойкие и антифрикционные) покрытия на изделиях из чугуна / А. П. Ласковнѣв, А. И. Гарост, А. И. Покровский // *Литье и металлургия*. – 2015. – № 2. – С. 89–94.
5. Ласковнѣв, А. П. Создание литейных материалов из техногенных отходов / А. П. Ласковнѣв, А. И. Гарост // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук*. – 2015. – № 3. – С. 88–95.
6. Ласковнѣв, А. П. Использование железосодержащих материалов с органическими загрязнителями в качестве шихты при выплавке серых чугунов / А. П. Ласковнѣв, А. И. Гарост // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук*. – 2016. – № 1. – С. 62–74.
7. Ласковнѣв, А. П. Устойчивость состава и структуры материала к воздействию факторов окружающей среды при создании полиакрилонитрильных охлаждающих сред / А. П. Ласковнѣв, А. И. Гарост, Е. В. Кривоносова // *Наукові нотатки : міжвуз. зб. / Луцьк. нац. техн. ун-т. – Луцьк, 2015. – Вип. 49. – С. 89–96.*
8. Калмыков, В. А. Влияние термоэлектронных свойств шлаков на межфазные процессы в системе газ – шлак – металл / В. А. Калмыков, П. Я. Агеев // *Изв. вузов. Черн. металлургия*. – 1969. – № 8. – С. 10–13.
9. Патон, Б. Е. Металлургия электрошлакового процесса / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар. – Киев: Наук. думка, 1986. – 247 с.
10. Есин, О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О. А. Есин, П. В. Гельд. – М.: Металлургия, 1966. – Ч. 2. – 704 с.
11. Grjotheim, K. Aluminium electrolysis / K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovski. – Dusseldorf: Aluminium Verlag GmbH, 1982. – 630 p.
12. Haupin, W. E. Electrometallurgy of Aluminium / W. E. Haupin, W. B. Frank // *Comprehensive Treatise Electrochemistry*. – N. Y. ; London: Plenum Press. – 1981. – Vol. 2. – P. 301–325.
13. Ветюков, М. М. Электрометаллургия алюминия и магния / М. М. Ветюков, А. М. Цыплаков, С. Н. Школьников. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.
14. Есин, О. А. Концентрационная поляризация при высоких температурах / О. А. Есин, Г. А. Топорищев // *Журн. физ. химии*. – 1957. – № 2. – С. 51–54.
15. Скорость ионного обмена между жидким железом и оксидным расплавом / А. А. Плышевский [и др.] // *Электрохимия*. – 1968. – № 3. – С. 304–306.
16. Делимарский, Ю. К. Кинетика электродных процессов в расплавленных солях / Ю. К. Делимарский // *Физическая химия расплавленных солей и шлаков : тр. Всесоюз. совещ. по физ. химии расплавл. солей и шлаков, Свердловск, 22–25 нояб. 1960 г. / Акад. наук СССР, Урал. фил., Ин-т электрохимии ; [отв ред. А.И. Беляев]. – М., 1962. – С. 7–21.*
17. Антипин, Л. Н. Электрохимия расплавленных солей / Л. Н. Антипин, С. Ф. Важенин. – М.: Металлургиздат, 1964. – 365 с.
18. Баймаков, Ю. В. Электролиз расплавленных солей / Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюков. – М.: Металлургиздат, 1965. – 560 с.
19. Попель, С. И. Теория металлургических процессов / С. И. Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
20. Взаимодействие расплавленного металла с газом и шлаком / С. И. Попель [и др.]. – Свердловск: УПИ, 1975. – 184 с.
21. Делимарский, Ю. К. Электрохимия ионных расплавов / Ю. К. Делимарский. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

References

1. Korotkevich A.I., Kozlov A.V., Shparun D.V. Innovation Facilities in the Republic of Belarus. *Nauka i innovatsii* [Science and Innovations], 2015, no. 11 (153), pp. 37–42. (In Russian).
2. Honcharov V. Scientific Breakthrough: Problems of Choice and Implementation. *Nauka i innovatsii* [Science and Innovations], 2015, no. 1 (143), pp. 43–47. (In Russian).
3. Harast A.I. *Carbon Iron Alloys: Structure Formation and Properties*. Minsk, Belaruskaya Navuka Publ., 2010, 252 p. (In Russian).
4. Laskovnev A.P., Harast A.I., Pokrovsky A.I. Multipurpose (wearproof and antifrictional) coverings on products from cast iron. *Lit'e i metallurgiya* [Foundry Production and Metallurgy], 2015, no. 2, pp. 89–94. (In Russian).
5. Laskovnev A.P., Harast A.I. Casting Materials Production from Industrial Wastes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series], 2015, no. 3, pp. 88–95. (In Russian).
6. Laskovnev A.P., Harast A.I. Use of Iron-containing materials with organic impurities as charge in cast iron melting. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series], 2016, no. 1, pp. 62–74. (In Russian).
7. Laskovnev A.P., Harast A.I., Kryvonosova E.V. Stability of Materials Composition and Structure to Environment Factor When Obtaining Polyacrylonitrile Cooling Media. *Naukovi notatki: mizhvuz. zb.* [Scientific Notes: interuniversity collection]. Lutsk, 2015, vol. 49, pp. 89–96. (In Russian).
8. Kalmykov V.A., Ageev P.Ya. Impact of thermionic properties of slag on interphase processes in the system Gas–Slag–Metal. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya. Ferrous Metallurgy], 1969, no. 8, pp. 10–13. (In Russian).
9. Paton B.E., Medovar B.I. *Metallurgy of Electroslag Process*. Kiev, Navukova dumka Publ., 1986. 247 p. (In Russian).

10. Esin O.A., Gel'd P.V. *Physical chemistry of pyrometallurgical processes. Part. 2*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1966. 704 p. (In Russian).
11. Grjothheim K., Krohn C., Malinovski M. *Aluminium Electrolysis*. Dusseldorf, Aluminium Verlag GmbH, 1982. 630 p.
12. Haupin W.E., Frank W.B. Electrometallurgy of Aluminium. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York – London, Plenum Press, 1981, vol. 2, pp. 301–325. Doi:10.1007/978-1-4684-3785-0_5
13. Vetyukov M.M., Tsyplakov A.M., Shkol'nikov S.N. *Electrometallurgy of Aluminium and Magnesium*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 320 p. (In Russian).
14. Esin O.A., Toporishchev G.A. Concentration polarization under high temperatures. *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry], 1957, no. 2, pp. 51–54. (In Russian).
15. Plyshevskii A.A., Sotnikov A.I., Esin O.A., Barmin L.N. Ion exchange rate between liquid iron oxide melt. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 1968, no. 3, pp. 304–306. (In Russian).
16. Delimarskii Yu.K. Kinetics of electrode processes in melted salts. *Fizicheskaya khimiya rasplavlennykh solei i shlakov: trudy Vsesoyuznogo soveshchaniya po fizicheskoi khimii rasplavlennykh solei i shlakov*. [Physical Chemistry of melted salts and slags: works of All-Union Conference on Physical Chemistry of molten salts and toxins]. Moscow, 1962, pp. 7–21. (In Russian).
17. Antipin L.N., Vazhenin S.F. *Electrochemistry of Melted Salts*. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1964. 365 p. (In Russian).
18. Baimakov Ju.V., Vetyukov M.M. *Electrolysis of Melted Salts*. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1965. 560 p. (In Russian).
19. Popel' S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. *Theory of Metallurgical Processes*. Moscow, Metallurgija Publ., 1986. 463 p. (In Russian).
20. Popel' S.I., Nikitin Yu.P., Barmin L.A., Boronenkov V.N., Pavlov V.V., Sotnikov A.I., Khlynov V.V., Nemchenko V.P. *Interaction of the Melt Metal, Gas, and Slag*. Sverdlovsk, Ural Polytechnic Institute, 1975. 184 p. (In Russian).
21. Delimarskii Yu.K. *Electrochemistry of Ionic Melts*. Moscow, Metallurgija Publ., 1978. 248 p. (In Russian).

Информация об авторах

Ласковнѳв Александр Петрович – академик НАН Беларуси, доктор технических наук, академик-секретарь Отделения физико-технических наук Национальной академии наук Беларуси, Президиум Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Гарост Александр Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии металлов, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: garost-51@tut.by

Кривonosова Елена Валерьевна – старший преподаватель кафедры межкультурных коммуникаций и технического перевода, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ekrivonosova@tut.by

Для цитирования

Ласковнѳв, А. П. Использование внешних электрических полей при доводке расплавов в плавильных агрегатах / А. П. Ласковнѳв, А. И. Гарост, Е. В. Кривonosова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тѳхн. навук. – 2017. – № 1. – С. 7–17.

Information about the authors

Laskovnev Aliaxandr Petrovich – Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Belarus, D. Sc. (Engineering), Academician-secretary of the Department of Physical and Technical Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Harast Aliaxandr Ivanavich – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Department of Materials and Metals Technology, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: garost-51@tut.by

Kryvonosova Elena Valeryevna – Senior Lecturer, Department of Intercultural Communications and Technical Translation, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ekrivonosova@tut.by

For citation

Laskovnev A.P., Harast A.I., Kryvonosova E.V. Using external electric fields when improving quality of alloys in melt in melting units. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series], 2017, no.1, pp. 7–17. (In Russian).