



УДК 67.02

**В.И. Болобов, А.П. Баталов, В.А. Плащинский**  
Санкт-Петербургский горный университет  
г. Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: SlavaPlash@yandex.ru  
Дата поступления 26.04.2018

## СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НАЛИПАНИЯ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ К ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОГО КРИСТАЛЛИЗАТОРА

### Аннотация

Предотвращение налипания жидкого алюминия к поверхности проточки медного кристаллизатора предлагается достигать получением на поверхности расплава оксидной пленки необходимой толщины. В качестве окислителя может быть использован марганцовокислый калий  $\text{KMnO}_4$  в виде водного раствора, положительный эффект от применения которого подтвержден экспериментально. Расчетно-экспериментальным путем определена необходимая толщина слоя  $\text{KMnO}_4$  на медной поверхности ( $\sim 0,3$  мкм), взаимодействие с жидким алюминием которого приводит к образованию на поверхности расплава оксидной пленки толщиной, достаточной для предотвращения налипания алюминия к меди. Необходимый расход раствора  $G_{\text{KMnO}_4}$ , подаваемого для разбрызгивания в проточке кристаллизатора для образования слоя  $\text{KMnO}_4$  указанной толщины, определяется выбранной концентрацией раствора, периметром  $l$  проточки и линейной скоростью перемещения ее поверхности  $V$  при вращении литейного колеса. (При концентрации  $\text{KMnO}_4$  равной, например, 0,3% и параметрах кристаллизатора  $l \sim 0,5$  м,  $V \sim 0,38$  м/с  $G_{\text{KMnO}_4} = 23$  л/ч.)

**Ключевые слова:** медный кристаллизатор, жидкий алюминий, наросты, оксидная пленка, раствор марганцовокислого калия

### Введение

Одним из факторов, существенно снижающих ресурс медного кристаллизатора литейной машины агрегата непрерывного литья и прокатки алюминиевой катанки, является налипание алюминиевого расплава к поверхности проточки кристаллизатора с формированием после затвердевания наростов алюминия, ухудшающих качество поверхности заготовки [1]. Удаление наростов при производстве осуществляется, как правило, механической зачисткой проточки абразивным материалом, при которой, наряду с налипшим алюминием, удаляется и поверхностный слой кристаллизатора, что приводит к утонению его стенок. При уменьшении их до определенной толщины кристаллизатор выбраковывают.

Для предотвращения указанного налипания поверхность проточки на отечественных производствах смазывают, как правило, животным жиром. Также для этой цели используют твердые смазки, масла,

эмульсии, охлаждающие жидкости, в том числе и хлорсодержащие [2,3,4], применение которых или недостаточно эффективно или ограничено из-за неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

В этой связи разработка эффективного и сравнительно недорогого способа защиты кристаллизатора от налипания жидкого алюминия является актуальной задачей. В настоящей работе предлагается один из вариантов ее решения.

### Обоснование технического решения

В соответствии с технологической схемой агрегата получения катанки, представленной на рисунке 1, расплавленный алюминий с температурой 700-730 °С поступает из миксера в литейную ванночку (1), через носик которой подается в проточку бандажа (2) водоохлаждаемого литейного колеса кристаллизатора (4) с температурой стенки  $\sim 120-150$  °С, и охватывается сверху стальной лентой (5). Совершая 3/4 оборота с кристаллизатором, расплав

внутри проточки затвердевает и в виде непрерывного слитка (6) подается на прокатный стан. Поверхность освободившейся от алюминия проточки с помощью башмака

(7) смазывается животным жиром и до места подачи расплава контактирует с воздухом, подвергаясь окислению [5, 6, 7].

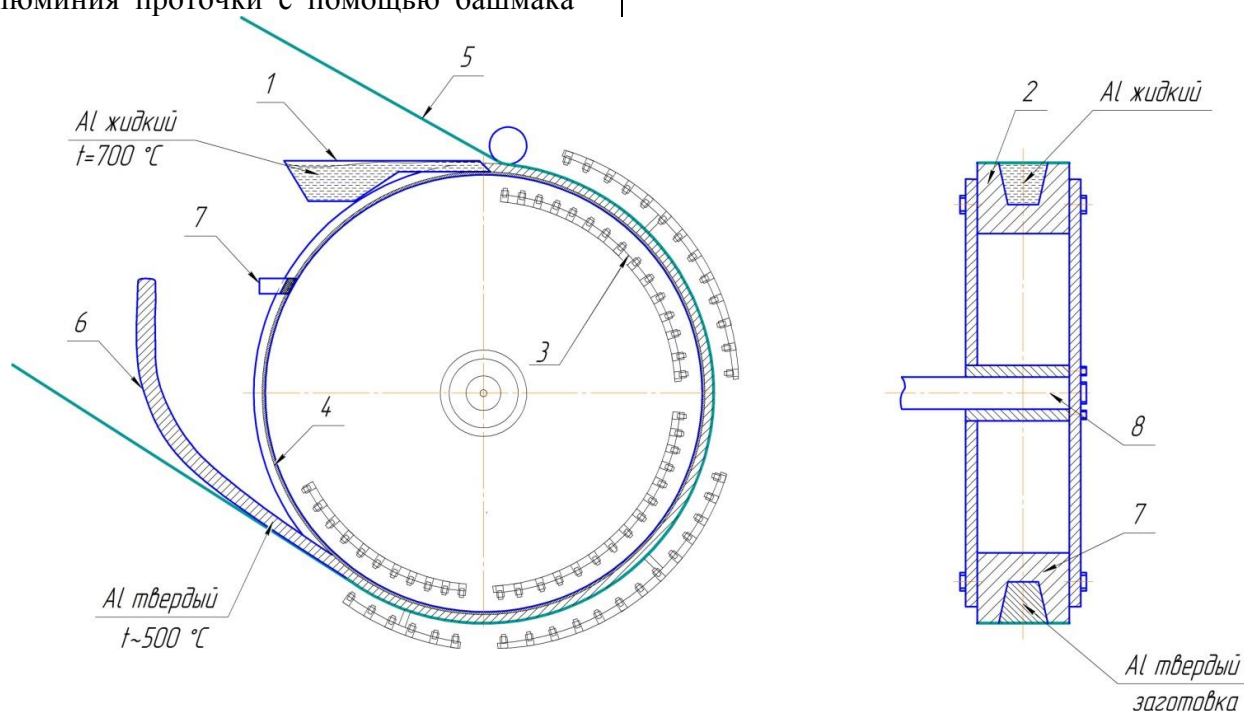


Рисунок 1. Схема кристаллизатора литейной роторной машины:

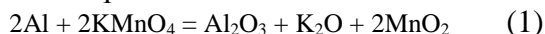
1- литейная ванночка, 2 – бандаж кристаллизатора, 3 – форсунки для разбрызгивания воды, 4 - литейное колесо, 5- стальная лента, 6 – алюминиевый слиток, 6- башмак с промасленной ветошью

При обосновании технического решения исходили из данных [8, 9], что при совершенном контакте чистых (т. е. не содержащих оксидов на поверхности) твердых металлов с жидкими их взаимодействие приводит к установлению между ними адгезионной связи (в силу металлических свойств), даже несмотря на возможное отсутствие растворимости между данными металлами. Наличие оксидной пленки на твердой металлической поверхности для одних жидких металлов резко ослабляет межметаллическое взаимодействие, для других – сохраняет на высоком уровне [10,11]. Как правило, последнее имеет место в случае жидкого металла, имеющего сильное сродство к кислороду [8], каким в нашем случае и является алюминий. При этом его адгезия к оксиду твердого металла растет с уменьшением термодинамической стабильности оксида, т. е. с уменьшением сродства к кислороду металла, образующего этот оксид. Поскольку образующиеся на поверхности кристаллизатора оксиды

меди ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) обладают низкой термодинамической стабильностью [12], следует ожидать высокой адгезии жидкого алюминия, как к чистой, так и к окисленной медной поверхности, что и наблюдается в процессе эксплуатации кристаллизатора, где расплав прилипает к окисленной медной поверхности.

В то же время известно, что при контакте жидкого алюминия с кислородом и кислородсодержащими окислителями на поверхности расплава мгновенно образуется оксидная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13], которая обладает высокими прочностными и защитными свойствами [14]. В этой связи можно было предположить, что, для предотвращения налипания жидкого алюминия к поверхности кристаллизатора, на расплаве до его контакта с медной поверхностью необходимо нарастить оксидную пленку толщины, достаточной для предотвращения установления адгезионной связи между расплавом и медной подложкой. Использование для такой цели в качестве окисляю-

шего агента кислорода воздуха, подаваемого в зазор между носиком литейной ванночки и поверхностью проточки, представлялось технически неосуществимым из-за возможности забивки указанного зазора продуктами окисления. После анализа химических реагентов, способных мгновенно вступать в реакцию с жидким алюминием, не оказывая негативного влияния на процесс кристаллизации расплава, в качестве такого окислителя был выбран марганцовокислый калий  $KMnO_4$ , в виде водного раствора, взаимодействующий с жидким алюминием по реакции:



с образованием на его поверхности пленки, состоящей из оксидов алюминия, калия и марганца.

**Экспериментальная проверка  
технического решения и оценка  
необходимого количества окислителя**

Образцы, вырезанные из медной проволоки ( $d = 1$  мм) с заострениями на конце,

выдерживали в термостате при температуре  $\sim 150^{\circ}C$ , как температуре поверхности проточки кристаллизатора в момент контакта с расплавом, в течение времени ( $\sim 1$  мин), необходимого для полного их прогрева и окисления поверхности. В другой термостат, нагретый до  $700^{\circ}C$  (температуры расплава в литейной ванночке), помещали навеску ( $\sim 10$  г) из проката технического алюминия и выдерживали ее в графитовом тигле до полного расплавления и нагрева до температуры термостата. Заостренные оконечности образцов окунали в расплав с последующим осмотром на наличие следов налипшего алюминия к их поверхности. Другую часть нагретых образцов погружали в воду или раствор  $KMnO_4$  различной концентрации, опять нагревали до  $150^{\circ}C$ , окунали в расплав и подвергали осмотру. Вид оконечности образцов после испытаний представлен на рисунке 2.



а



б



в



г

Рисунок 2. Вид поверхности образцов после контакта с расплавом алюминия: без обработки (а), с предварительным окунанием в воду (б), тоже в 2% раствор  $KMnO_4$  (в), тоже в 3% его раствор (г)

Было обнаружено, что окувание нагретых медных образцов в расплав приводит к появлению на их поверхности пленки алюминия (см. рисунок 2, а), крепко сцепленной с медной подложкой и удаляемой только с ее поверхностным слоем. Предварительное погружение образцов в воду и раствор  $\text{KMnO}_4$  концентрации 1-2 % картину процесса не изменяет (см. рисунок 1, а, б). В момент погружения образцов в раствор наблюдается вскипание воды в окружающем их локальном объеме жидкости, поверхность извлеченных из раствора образцов принимает слабо малиновый цвет. В то же время, начиная с концентрации 3%, последующее погружение образцов в расплав не приводит к налипанию на них жидкого металла, что может служить экспериментальным подтверждением благоприятного воздействия остающегося на образцах марганцовокислого калия на способность меди предохранять свою поверхность от налипания жидкого алюминия. Осмотр мест контакта расплава с медной подложкой, подвергнутой обработке 3% раствором, не выявил каких либо специфических особенностей в виде поверхностей затвердевшего расплава и подложки.

Толщину слоя  $\delta_{\text{KMnO}_4}$ , остающегося на образце после погружения в раствор указанной концентрации, устанавливали в допущении, что вся теплота  $Q$ , выделившаяся при охлаждении образца от  $T_1=150^\circ\text{C}$  до  $T_2=100^\circ\text{C}$ , как температуры прекращения кипения воды, расходуется на испарение воды из раствора, а все количество  $\text{KMnO}_4$ , содержавшееся в объеме испарившейся воды, остается на поверхности ( $S_{\text{обр}} = 35 \text{ мм}^2$ ) погруженной части образца.

Тогда масса выкипевшей воды:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = c_{p_{\text{Cu}}} M_{\text{Cu}} (T_1 - T_2) / L = 1 \cdot 10^{-6} \text{ кг},$$

где  $c_{p_{\text{Cu}}}$  – теплоемкость меди ( $385 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ) [16];

$M_{\text{Cu}}$  – масса погруженной части образца ( $0,142 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ );

$L$  – теплота парообразования воды ( $2,260 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}$ ).

Соответственно, масса  $\text{KMnO}_4$ , оставшаяся на медной поверхности, после выкипания воды из 3 % раствора, составляет  $0,03 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$ , а толщина слоя:

$$\delta_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} / (S_{\text{обр}} \rho_{\text{KMnO}_4}) = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ м} (0,32 \text{ мкм}),$$

где  $\rho_{\text{KMnO}_4}$  – плотность  $\text{KMnO}_4$  ( $2700 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) [17].

В соответствии с (1) такой толщине слоя  $\text{KMnO}_4$  соответствует толщина слоя оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

$$\delta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \delta_{\text{KMnO}_4} \cdot \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot M_{\text{KMnO}_4}} \cdot \frac{\rho_{\text{KMnO}_4}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 0,07 \cdot 10^{-6} \text{ м} (0,07 \text{ мкм}),$$

где  $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $M_{\text{KMnO}_4}$  – молекулярная масса  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0,102 \text{ кг}/\text{кмоль}$ ) [17] и  $\text{KMnO}_4$  ( $0,158 \text{ кг}/\text{кмоль}$ ) [17];

$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  – плотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $3990 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) [17].

Можно отметить, что толщина оксидной пленки близка к максимальной ее толщине, что образуется на поверхности алюминия в процессе его нахождения на воздухе [ $\sim 0,2 \text{ мкм}$ ] [14].

### Технологическое оформление технического решения

Водный раствор  $\text{KMnO}_4$  заданной концентрации предлагается непрерывно разбрызгивать с необходимым расходом  $G_{\text{р-ра}}$  на поверхность проточки кристаллизатора перед узлом подачи жидкого металла. Попадая на нагретую (до  $T \sim 150^\circ\text{C}$ ) поверхность массивного кристаллизатора, вода из раствора моментально выкипает и к моменту контакта с расплавом на поверхности проточки остается слой перманганата, рассчитанной выше толщины ( $\delta_{\text{KMnO}_4} = 0,32 \text{ мкм}$ ). Величина  $G_{\text{р-ра}}$  определяется выбранной концентрацией  $\text{KMnO}_4$  (%  $\text{KMnO}_4$ ), геометрическими параметрами проточки и линейной скоростью перемещения ее поверхности  $V$  при вращении литейного колеса:

$$G_{\text{р-ра}} = (\delta_{\text{KMnO}_4} \cdot \rho_{\text{KMnO}_4} \cdot \Pi \cdot V) \cdot \frac{\% \text{ KMnO}_4}{100\%};$$

где  $\Pi$  – периметр проточки.

При выборе концентрации  $\text{KMnO}_4$  равной, например 0,3%, необходимый расход раствора для кристаллизатора ЛПА-АК 1,5 с параметрами  $\Pi = 0,5 \text{ м}$ ,  $V = 0,38 \text{ м}/\text{с}$ , составит 23 л/ч. Подачу и разбрызгивание раствора с таким расходом могут обеспе-

чить агрегат электронасосный дозировочный мембранный фирмы «ГМЗ», модель НДГ 1,0 РЭ 40/25 ( $G_{\text{номин.}} = 40$  л/час;  $P_{\text{макс}} = 25$  бар;  $N = 0,25$  кВт) [18] и плоскоструйная форсунка фирмы ВКТ, модель СУ 7622-110 08 ( $G_{\text{макс}} = 30$  л/час; угол распыла  $110^\circ$ ; диаметр отверстия 0,8 мм) [19].

Представленное техническое решение, обеспечивая защиту поверхности кристаллизатора от налипания алюминия, является доступным и недорогим в исполнении. Поскольку оксидная пленка будет наноситься на поверхность расплава, без какого либо динамического воздействия исключается ее попадание в объем расплава, что могло бы негативно сказаться на качестве затвердевшего металла.

### Библиографический список

1. Гридин А. Ю. Влияние налипания алюминиевого сплава на профиль поверхности инструмента при бесслитковой прокатке/А. Ю. Гридин //Обработка материалов давлением. -2013. - № 4 (37). -с.160
2. Масло для смазки кристаллизатора машин для непрерывного литья: Пат. 75294С2, Украина: МПКВ22Д 11/07. / Оверко Т.А., Стахурский А.Д., Гаврюшенко Р.И., Сергеев С. Л., Котляр Е.Е, Македонский О.А., Сергеева О.В., Шапошник А.В., Печенкина Е.В; заявитель и патентообладатель ОАО «Азовские смазки и масла».- N 20041210004; заявл.06.12.2004; опубл. 15.03.2006., 6 с.
3. Смазка для улучшения качества поверхности литого алюминия и метод: Пат. 2006089268 США: МПКВ22Д 11/07. / Стьюарт П.А (США), Англин Д.Р. , Ритчер Р.Т, Вайзерман Л.Ф., Рейнольдс Б.С., Вайнидж Д.К., Харт Д.В; заявитель и патентообладатель «ALCOA INC».- N 11\19685711; заявл. 04.08. 2005; опубл. 27.04.2006. Бюл. No 27. -14 с.
4. Смазка для улучшения качества поверхности литого алюминия и метод: Пат. 2007019438А2 США: МПКВ22Д 11/07. / Стьюарт П.А (США), Англин Д.Р. , Ритчер Р.Т, Вайзерман Л.Ф., Рейнольдс Б.С., Вайнидж Д.К., Харт

- Д.В; Бохайчик Д., Ферразоли Т. заявитель и патентообладатель «ALCOA INC» ».- N PCT/US2006/030714; заявл. 04.08. 2006; опубл. 15.02.2007., Бюл. No 27. - 39 с.
5. Курдюмов. А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учебник / А.В. Курдюмов, В.Д. Белов, М.В. Пикунов [и др.]; под ред. В.Д. Белова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 615 с.
  6. Добаткин В.И. Слитки алюминиевых сплавов: монография/ В.И. Добаткин-Свердловск: Гос. науч.-технич. изд-во лит. по черн. и цветн. металлургии, 1960. -170 с.
  7. Корушко В.С. Исследование, разработка и совершенствование оборудования и технологии литейно-прокатных агрегатов по производству алюминиевой катанки: Дис. канд техн. наук. Москва. 1999.-56 с.
  8. Шауцуков А.Г. Современное представление о возможных механизмах адгезии металлических пленок к различным подложкам/ А.Г. Шауцуков / Прикладная физика. - 2006 - №5,- с. 16
  9. Губанов А. И. Теория адгезии двух любых металлов/ФММ. 1977. Т. 43. Вып. 1. С. 15—21.
  10. Найдич Ю. В., Костюк Б. Д., Колесниченко Г. А., Шайкевич С. С. Смачивание в системе металлический расплав—тонкая металлическая пленка—неметаллическая подложка/ В сб.: Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и границ их раздела. — Киев. 1975. С. 15—27.
  11. Карашаев А. А., Задумкин С. Н. Межфазная поверхностная энергия на границе контакта разнородных металлов/ В сб.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик, 1965. С. 79—84.
  12. Кубашевский О. Окисление металлов и сплавов: монография/О.Кубашевский, Б. Гопкинс— М.: Металлургия, 1965. — 428 с.
  13. Ангал. Р. Коррозия и защита от коррозии: учебное пособие/ Р.Ангал – 2-е

- изд.- Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2014. - 344с.
14. Бенар Ж. Окисление металлов: монография в 2-х т./Ж.Бенар М: Изд-во «Металлургия», 1969.-Т.2. - 421с.
15. Смирнова О.В. Пособие по биоорганической химии: учебное пособие часть 1/ О.В. Смирнова-В: изд-во кафедры общей и биологической химии ВНМУ им. Н.И.Пирогова, 2009.-369 с.
16. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Тепловые свойства металлов и сплавов: справочник/ Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко - Киев: Наукова думка, 1985. - 439 с.
17. Зефилов А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ : справочник / под общ. ред. д-ра техн. наук А.П. Зефилова. - М. : Атомиздат, 1965. - 460 с., 1 л. табл. : граф. ; 22 см. - Библиогр.: с. 459-460
18. Талнахский механический завод. Агрегаты электронасосные дозировочные герметичные мембранные [Электронный ресурс]. URL: [http://www.dosnasos.ru/production/nasos\\_ndg](http://www.dosnasos.ru/production/nasos_ndg) (дата обращения 12.04.2018).
19. ВКТ- производство форсунок [Электронный ресурс]. URL: <http://rusforsunka.ru> (дата обращения 12.04.2018).

---

*Information about the paper in English*

V.I. Bolobov, A.P. Batalov,  
V.A. Plashchinsky  
Saint Petersburg Mining University,  
Saint Petersburg, Russia  
Received 04.04.2018

METHOD OF PREVENTING LIQUID ALUMINUM FROM STICKING TO THE SURFACE  
OF A COPPER MOLD

**Abstract**

Preventing liquid aluminum from sticking to the surface of a copper mold groove is achieved by applying an oxide film with the required thickness on the surface of a metal bath. A water solution of potassium permanganate  $\text{KMnO}_4$  can be used as an oxidizer, whose positive influence was proved with tests.

By means of calculations and experiments, we determined a required thickness of a  $\text{KMnO}_4$  layer on the copper surface ( $\sim 0.3 \mu\text{m}$ ), whose interaction with liquid aluminum entails an oxide film, formed on a surface of the metal bath, with a thickness preventing aluminum from sticking to copper. A required flow rate of solution  $\text{GKMnO}_4$  sprayed in the mold groove to form a  $\text{KMnO}_4$  layer of the specified thickness is calculated by a selected solution concentration, the groove perimeter  $P$  and the linear speed of movement of its surface  $V$ , when rotating a casting wheel. For example, for the  $\text{KMnO}_4$  solution concentration equal to 0.3% and mold parameters  $P \sim 0.5 \text{ m}$ ,  $V \sim 0.38 \text{ m/s}$ ,  $\text{GKMnO}_4 = 23 \text{ l/h}$ .

**Keywords:** copper mold, liquid aluminum, build-up, oxide film, potassium permanganate solution

---