

## Разработка новой безопасной рафинирующей смеси для силуминов на основе карбонатов<sup>1</sup>

В настоящее время внимание исследователей и производителей направлено на поиск новых высокоэффективных, экологически безвредных рафинирующе-модифицирующих материалов, обеспечивающих высокую стабильность получаемых результатов при рафинировании и модифицировании силуминов. Известно, что основное негативное влияние на свойства отливок из Al-сплавов оказывают водород и пленкообразные неметаллические включения  $Al_2O_3$  [1]. Среди распространенных способов удаления газовых и твердых включений из жидких силуминов наиболее эффективным и широко используемым является флюсовое рафинирование [2]. Известны универсальные флюсы и препараты, обработка которыми позволяет совместить ряд операций (покровную защиту, рафинирование и модифицирование) [3]. В составы флюсов и препаратов вводятся, в основном, фториды и хлориды натрия и калия, поэтому общим их недостатком является обильное дымовыделение и токсичность выделяющихся при обработке расплавов веществ [4]. Перспективными безвредными материалами являются карбонаты, которые в жидком алюминии претерпевают термическую диссоциацию с образованием большого количества рафинирующих высокодисперсных газовых пузырьков  $CO_2$ .

Для создания рафинирующей смеси с модифицирующим эффектом на основе карбонатов были проведены исследования. В качестве основного компонента в составе смеси использован карбонат кальция, который широко применяется в металлургии. Для интенсификации процесса применили тонкоизмельченный материал. Интенсивность газообразования при диссоциации карбоната кальция, погруженного в расплав алюминия, в значительной степени зависит от поверхности контакта  $CaCO_3-Al_x$ , так как реакция диссоциации будет протекать на поверхности кусков  $CaCO_3$ . По мере увеличения степени дисперсности карбоната газовыделение будет возрастать.

С физико-химической точки зрения важнейшим следствием увеличения дисперсности является возрастание удельной реакционной способности твердых тел, называемой также активностью. Оценим изменение реакционной способности порошков с различной дисперсностью.

Рассмотрим два монодисперсных порошка одного и того же вещества, состоящих из сферических частиц с размерами  $r_1$  и  $r_2$ . Исходя из того, что мольный объем  $V$  составляет  $M/d$  (и, считая, что все частицы представляют собой сферы одинакового радиуса), найдем количество частиц, содержащих один моль молекул рассматриваемых порошков:

$$n_1 = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi dr_1^3} \quad (1, a)$$

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках прикладной НИР № 01201000334 ФГНУ ЦИТИС.

Разработан экологически безопасный препарат для рафинирования и модифицирования силуминов на основе дисперсных карбонатов. Физико-химические и термодинамические расчеты подтвердили эффективность диспергирования материалов. Препарат на основе карбонатов кальция и стронция прошел успешные испытания в лабораторных и промышленных условиях.

**Ключевые слова:** силумины, карбонаты, рафинирование, модифицирование, состав смеси.

\*\*\*

**Chaykina N.V., Chaykin V.A., Zadrutskiy S.P., Nemenenok B.M., Rozum V.A.** Development of a new safety refined mixture for the silumins on the basis of carbonates.

The environmentally safe material for refining and inoculation of silumins on the basis of a disperse carbonates is made. Physico-chemical and thermodynamic calculations have confirmed the efficiency of materials dispersion. Successful laboratory and industrial experiments are carried out with the material on a basis of calcium and strontium carbonates.

**Key words:** silumins, carbonates, refining, inoculation, composition of the mixture.

$$n_2 = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi dr_2^3} \quad (1, b)$$

где  $M$  – молекулярная масса,  $d$  – плотность порошка.

Рассчитаем суммарную площадь поверхности частиц с радиусом  $r_1$  и  $r_2$ , а также соответствующую свободную поверхностную энергию:

$$S_1 = \frac{4\pi r_1^2 V}{\frac{4}{3}\pi r_1^3} = 3\frac{V}{r_1}, \quad F_1 = \frac{3\sigma V}{r_1}, \quad (2, a)$$

$$S_2 = \frac{4\pi r_2^2 V}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = 3\frac{V}{r_2}, \quad F_2 = \frac{3\sigma V}{r_2}, \quad (2, b)$$

где  $S_1$  – площадь поверхности частиц радиусом  $r_1$  в объеме  $V$ ,  $S_2$  – площадь поверхности частиц радиусом  $r_2$  в объеме  $V$ .

Различная активность порошков реализуется как разность величин их свободной поверхностной энергии в виде изотермической разности химических потенциалов:

$$\mu_1 - \mu_2 = \Delta\mu = \sigma(S_1 - S_2) = \sigma(3V/r_1 - 3V/r_2), \quad (3)$$

где  $\mu$  – химический потенциал компонентов

С другой стороны, для первого порошка приближенно можно записать:

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln \alpha_1, \quad (4)$$

где  $\mu_0$  – химический потенциал компонентов в стандартном его состоянии,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $K$ ,  $\alpha$  – активность.

3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48

Для другого порошка имеем:

$$\mu_2 = \mu_0 + RT \ln \alpha_2 \quad (5)$$

Тогда

$$\mu_1 - \mu_2 = \Delta\mu = RT \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (6)$$

Приравняв правые части выражений (3) и (6), получаем:

$$RT \ln \frac{a_1}{a_2} = \sigma \left( \frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right)$$

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{3V\sigma}{RT} \left( \frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right)$$

или

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{3M\sigma}{RTd} \left( \frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right) \quad (7)$$

В нашем случае важна способность карбонатов к диссоциации. При диссоциации порошков разность величин их свободной поверхностной энергии реализуется в виде изотермической работы диссоциации:

$$A_1 - A_2 = \Delta A = \sigma (S_1 - S_2) = \sigma \left( \frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right) \quad (8)$$

С другой стороны, для карбоната с радиусом частиц  $r_1$  приближенно можно записать

$$A_1 = A_0 + RT \ln K_{p1} \quad (9, a)$$

Для другого карбоната с радиусом частиц  $r_2$  имеем:

$$A_2 = A_0 + RT \ln K_{p2} \quad (9, б)$$

Тогда

$$A_1 - A_2 = \Delta A = RT \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} \quad (10)$$

Приравняв правые части выражений (8) и (10), получаем:

$$RT \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \sigma \left( \frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{3V\sigma}{RT} \left( \frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right)$$

или

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{3M\sigma}{RTd} \left( \frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right) \quad (11)$$

Из уравнений (7) и (11) следует, что при уменьшении размеров частиц твердого тела активность системы растет. Это касается и процесса диссоциации карбонатов. В общем случае можно заключить: чем больше дисперсность системы, тем выше ее реакционная способность или физико-химическая активность.

Чем же объясняется своеобразие свойств дисперсных систем? Прежде всего, тем, что в этом состоянии значительная доля всех молекул или атомов, составляющих вещество, находится на поверхности раздела фаз. Эти молекулы отличаются от других, прежде всего, по своему энергетическому состоянию. Действительно, создание новой межфазной поверхности требует затраты работы по разрыву связей, значительная часть которой накапливается в виде избыточной потенциальной энергии здесь же на межфазной границе. Из этого следует, что молекулы в поверхностном слое должны обладать избыточной свободной энерги-

ей. Таким образом, основная и важнейшая особенность дисперсного состояния заключается в том, что значительная доля свободной энергии системы сосредоточена в межфазных поверхностных слоях. Избыток свободной энергии делает дисперсные системы термодинамически неустойчивыми. Для них характерны самопроизвольные процессы, стремящиеся снизить этот избыток различными путями. В нашем случае, избыток свободной энергии будет потрачен на изменение химического состояния вещества, то есть на диссоциацию карбонатов.

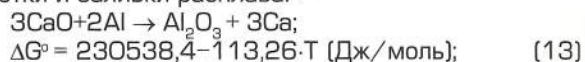
Рассмотрим диссоциацию  $\text{CaCO}_3$  с точки зрения термодинамики.

Диссоциация карбоната кальция протекает по реакции:



Термодинамические расчеты показывают, что разложение  $\text{CaCO}_3$  в атмосферном воздухе должно протекать при температурах выше 1159 К. Однако является ошибочным перенос указанной температуры начала диссоциации на реакцию разложения карбоната кальция, помещенного в расплав алюминия. Если  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$  – чистые конденсированные фазы, то константа равновесия  $K_p$  реакции диссоциации  $\text{CaCO}_3$  численно равна упругости диссоциации:  $K_p = p\text{CO}_2$ . Таким образом, равновесие реакции диссоциации карбоната кальция для каждой конкретной температуры устанавливается при некотором парциальном давлении углекислого газа. Чтобы сдвинуть установившееся равновесие в сторону диссоциации карбоната кальция, нужно или увеличить температуру, или удалить часть образовавшегося  $\text{CO}_2$ , уменьшив тем самым его парциальное давление. Если при некоторой температуре парциальное давление углекислого газа поддерживается более низким, чем равновесное давление, то процесс разложения  $\text{CaCO}_3$  идет непрерывно. Равновесное парциальное давление  $\text{CO}_2$  реакции диссоциации  $\text{CaCO}_3$  при 700°C (минимальной температуре рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия) составляет 2,35 мм. рт. ст. Учитывая то, что углекислый газ практически нерастворим в расплавах алюминия при температурах рафинирования, парциальным давлением  $\text{CO}_2$  в жидком алюминии можно пренебречь. Таким образом, при погружении карбоната кальция в расплав алюминия будет непрерывно протекать реакция диссоциации карбоната кальция в сторону образования  $\text{CaO}$ . Выделяющийся при этом углекислый газ ввиду малой упругости диссоциации ( $0,114 \cdot 10^{-4}$  атм. при 737°C) не будет распадаться на атомы и переходить в расплав. Образующиеся пузырьки  $\text{CO}_2$ , являясь вакуумкамерами для растворенного в расплаве водорода, будут, всплывая, рафинировать металл от неметаллических включений и водорода по классическому адсорбционно-флотационному механизму.

Вторым продуктом диссоциации карбоната кальция является  $\text{CaO}$ . Термодинамические расчеты взаимодействия оксида кальция с компонентами расплава – алюминием и кремнием, указывают на невозможность восстановления кальция при температурах обработки и заливки расплава:



Изменение энергии Гиббса при 1000 К для этих реакций составляет 117,278 и 346,272 кДж/моль соответственно.

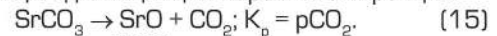
Таким образом, дисперсный карбонат кальция можно использовать как рафинирующий реагент, который при вводе в расплав претерпевает термическую диссоциацию с образованием рафинирующего газа CO<sub>2</sub>. Выделяющийся углекислый газ способствует перемешиванию металла, выравниванию его по температуре и химическому составу, а, главное, обеспечивает дегазацию и рафинирование расплава от неметаллических включений и водорода за счет адсорбции и флотации при высокой экологической чистоте процесса.

Для получения качественного литья, кроме эффективной рафинирующей обработки металла, зачастую необходимо обеспечить получение модифицированной структуры отливок.

Известно, что средством измельчения зерна в отливках является модифицирование сплавов за счет введения в расплав малых количеств элементов-модификаторов. [5]. Классическим модификатором эвтектики в силуминах является натрий. Вместе с тем применение натрия для модифицирования связано с рядом недостатков, самым существенным из которых является быстрое выгорание натрия, что требует возобновления модифицирования через каждые 30–45 мин [6]. В связи с этим в последнее время большое распространение получают другие модификаторы, особенно стронций. Его преимущества перед натрием связаны, прежде всего, с более длительным сохранением модифицирующего эффекта, в том числе и после переплавов. Модифицирование кремниевой эвтектики в силуминах наблюдается уже при содержании стронция

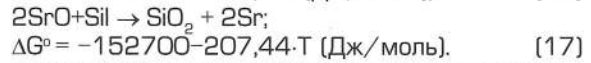
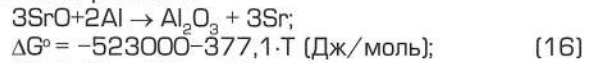
в расплаве свыше 0,008% [7].

Термодинамические расчеты подтверждают протекание реакции диссоциации карбоната стронция:



При разложении SrCO<sub>3</sub> в расплаве на основе алюминия парциальным давлением CO<sub>2</sub> в жидком металле можно пренебречь, таким образом, реакция диссоциации карбоната стронция будет непрерывно протекать в сторону образования SrO.

Образующийся оксид стронция будет вступать в реакции с алюминием и кремнием – основными компонентами расплава:



Для реакций взаимодействия оксида стронция с алюминием и кремнием изменение энергии Гиббса при 1000 К составляет – 900,100 и –360,140 кДж/моль, соответственно, что свидетельствует о протекании указанных реакций в сторону восстановления стронция, который затем переходит в расплав, где является модификатором эвтектического кремния.

Таким образом, изучение влияния на силумины смеси карбонатов кальция и стронция как высокоэффективной экологически безопасной рафинирующей модифицирующей присадки представляет большой интерес как с исследовательской точки зрения, так и с целью совершенствования технологий получения качественных отливок из силуминов.

Выполненные термодинамические расчеты были проведены по упрощенному методу с использованием ряда допущений и приближений, поэтому в дальней-

Таблица 1. Влияние добавок карбонатных смесей на плотность образцов из сплава АК12оч

	№ состава	Расход карбонатной смеси, %									
		0	0,01	0,03	0,05	0,07	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1	2590	2620	2648	2660	2660	2660	2656	2653	2649	2645
	2	2590	2620	2648	2660	2658	2652	2648	2644	2639	2632
	3	2590	2620	2648	2654	2649	2644	2640	2635	2631	2623
	4	2590	2618	2645	2644	2642	2641	2638	2632	2622	2608
	5	2590	2610	2633	2641	2638	2630	2621	2609	2587	2572

Таблица 2. Влияние добавок карбонатных композиций на переохлаждение сплава АК12оч

	№ состава	Расход карбонатной смеси, %										
		0	0,01	0,03	0,05	0,07	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Переохлаждение, °С	1	3	3	3	3	3	3,1	3,5	3,9	4,5	5,5	6,3
	2	3	3	3	3,1	3,4	3,9	4,5	5,5	6,5	7	7,5
	3	3	3	3	3,5	4,0	4,5	5,9	6,5	7,2	7,5	7,5
	4	3	3	3,1	3,9	4,4	5,5	6,5	7	7,5	7,5	7,5
	5	3	3,1	4,2	5,5	6,5	7	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48

шем рафинирующую способность карбонатов оценивали по увеличению плотности образцов, а модифицирующую способность изучали с использованием термоанализа затвердевающих проб и металлографическим методом.

Представляло интерес создание оптимальной карбонатной композиции  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{SrCO}_3$ , обладающей стабильными рафинирующе-модифицирующими свойствами в сплавах системы алюминий-кремний. Для поиска оптимального соотношения карбонатных порошков было опробовано действие дисперсных карбонатных композиций следующих составов:

- Состав 1 – 95% $\text{CaCO}_3$  + 5% $\text{SrCO}_3$ ,
- Состав 2 – 90% $\text{CaCO}_3$  + 10% $\text{SrCO}_3$ ,
- Состав 3 – 85% $\text{CaCO}_3$  + 15% $\text{SrCO}_3$ ,
- Состав 4 – 80% $\text{CaCO}_3$  + 20% $\text{SrCO}_3$ ,
- Состав 5 – 60% $\text{CaCO}_3$  + 40% $\text{SrCO}_3$ .

Средний размер частиц карбонатов после измельчения составил 40 мкм. Эффективность смесей изучали на сплаве АК12оч. Обработку расплава проводили в тигельной печи сопротивления при температуре металла 740°C. Емкость тигля составляла 250 кг по Al. Предварительно просушенные в течение 4-х ч при температуре 250°C навески составов, завернутые в алюминиевую фольгу, вводили в донную часть расплава при помощи окрашенного стального погружного колокольчика. При вводе препаратов в жидкий металл наблюдали активный барботаж, время которого составляло от 1,5 до 2,5 мин. После окончания бурления расплава проводили изотермическую выдержку при 740°C в течение 15 мин для всплывания в шлаковую фазу продуктов рафинирующей обработки. Затем

заливали образцы для определения плотности, предела прочности на разрыв, относительного удлинения, металлографии. Также снимали термограммы затвердевания образцов с целью определения величины переохлаждения силумина при кристаллизации.

Результаты оценки плотности образцов сплава, обработанного карбонатными смесями и отлитых в сухую песчаную форму, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в исследованных пределах концентраций состава №1 и №2 наиболее интенсивно способствует повышению плотности образцов. Для всех составов четко прослеживаются оптимальные концентрации добавок, превышение которых приводит к уменьшению плотности образцов, что, вероятно, связано с увеличением содержания в расплаве стронция. Оптимальный расход составов №1 и №2 для максимального увеличения плотности образцов составил 0,05% от массы расплава.

Результаты термоанализа сплава, обработанного различными составами карбонатных смесей и залитого в сухую песчаную форму, приведены в табл. 2.

Термоанализ выявил смещение температуры кристаллизации эвтектики в область более низких температур при постоянной скорости охлаждения. Так, при вводе карбонатной композиции состава №1 в количестве 0,5% достигается полное переохлаждение 6,3°C. Структура сплава получается при этом частично модифицированной. Обработка сплава композицией состава №2 в количестве 0,5% обеспечила полное переохлаждение 7,5°C и образование полностью модифицированной структуры, что подтвердилось результатами металлографического анализа.

Таблица 3. Влияние добавок карбонатных композиций на прочность сплава АК12оч

	№ состава	Расход карбонатной смеси, %										
		0	0,01	0,03	0,05	0,07	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Прочность, МПа	1	170	173	178	181	181	180	181	182	205	210	217
	2	170	173	178	181	181	182	204	209	219	227	228
	3	170	173	177	179	180	205	214	218	227	228	228
	4	170	173	176	178	200	212	218	227	228	228	226
	5	170	173	198	209	217	227	228	228	225	221	215

Таблица 4. Влияние добавок карбонатных композиций на относительное удлинение сплава АК12оч

	№ состава	Расход карбонатной смеси, %										
		0	0,01	0,03	0,05	0,07	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Относительное удлинение, %	1	4	4,1	4,3	4,5	5	5,3	5,7	6,4	7,9	8,4	8,9
	2	4	4,1	4,3	4,7	5,5	6,4	7,9	8,4	9,1	9,3	9,4
	3	4	4,1	4,6	5,7	6,4	7,8	8,5	9,1	9,3	9,4	9,4
	4	4	4,1	4,9	6,3	7,8	8,3	9,1	9,3	9,3	9,2	9,1
	5	4	4,3	7,2	8,3	9	9,3	9,3	9,2	9	8,2	6,4

Для оценки эффективности влияния карбонатных композиций на механические свойства сплава были исследованы зависимости прочностных и пластических характеристик от состава и количества вводимой карбонатной композиции. Результаты приведены в таблицах 3 и 4.

Как видно из таблиц 3 и 4, все исследованные карбонатные композиции способствуют повышению прочности и пластичности сплава. Так, обработка расплава составом №2 в количестве 0,5% от массы металла обеспечивает увеличение предела прочности на растяжение со 170 до 228 МПа, относительное удлинение при этом возрастает с 4 до 9,4%, что характерно для сплавов подобного состава с хорошо модифицированной структурой.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наиболее эффективной карбонатной композицией, с точки зрения повышения прочностных, пластических свойств образцов и их плотности, является карбонатная композиция состава №2 при расходных характеристиках 0,05% от массы обрабатываемого расплава в качестве дегазирующе-рафинирующей присадки, а также 0,5% от массы обрабатываемого расплава в качестве рафинирующе-модифицирующей присадки. Необходимо отметить, что в случае использования разработанной композиции в качестве рафинирующе-модифицирующего препарата постоянно в условиях какого-либо предприятия, ее расход в связи с низкими значениями угара стронция будет снижен, что связано с остаточным содержанием Sr в возврате.

На основании проведенных исследований в качестве основы разрабатываемого рафинирующе-модифицирующего препарата была принята смесь  $90\%CaCO_3 + 10\%SrCO_3$ .

Карбонатная дегазирующая смесь прошла успешное испытание в промышленных условиях на Старооскольском заводе автотракторного электрооборудования на отливке «корпуса подшипника», изготавливаемой из сплава АК12М2. Смесь пакетировалась в пакеты по 200 г. Ею были заменены таблетки «Дегазал Т 200» производства фирмы Schafer (Германия). Смесь в количестве 0,05% от массы жидкого металла вводили в расплав, как и таблетки, с помощью колечка. В отливках отсутствовала газовая пористость, механические свойства сплава соответствовали требованиям чертежа.

#### Список литературы

1. Чернега Д.Ф., Бялик О.М., Иванчук Д.Ф., Ремизов Г.А. Газы в цветных металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1982. – 72 с.
2. Томович С., Томович М., Арчинович З., Гулишие З. Влияние дегазации алюминиевых сплавов газовой смесью азота и фреона на качество отливок // Литейное производство. – 1994. – №7. – С.12–13.
3. Condon J.B., Schober T. Hydrogen bubbles in metals // Nucl. Mater. – 1993. – 207. – P.1–24.
4. Петров С.М., Петрова С.Г. Флюсы для алюминиевых сплавов // Современные литейные материалы и технологии получения отливок: Тез. докл. науч.-техн. конф. – Л.: Знание, 1991. – С.54–55.
5. Добаткин В.И., Габидулин Р.М., Колачев Б.А., Макаров Г.С. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. – М.: Металлургия, 1986. – 264 с.
6. Галушко А.М., Немененок Б.М., Довнар Г.В., Акунец А.К. О влиянии некоторых элементов на кристаллизацию силуминов / Металлургия: Под ред. В.С.Пащенко. – Мн.: Вышэйшая школа, 1981. – Вып.15. – С.19–22.
7. Модифицирование силуминов стронцием / Под ред. К.В.Горева. – Мн.: Наука и техника, 1985. – 143 с.