

– в составе разделительного покрытия должны также присутствовать компоненты, которые имели бы высокие смазывающие свойства. Это позволит создать благоприятные условия для разделения поверхностей в первоначальный момент удаления отливки из пресс-формы.

Литература

1. **Крагельский, И.В.** Трение и износ / И.В. Крагельский. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1968. – 480 с.
2. **Гриб, В.В.** Лабораторные испытания материалов на трение и износ / В.В. Гриб, Г.Е. Лазарев. – М.: Наука АН СССР, 1968. – 141 с.
3. **Макушок, Е.М.** Механика трения / Е.М. Макушок. – Минск: Наука и техника, 1974. – 256 с.

УДК 621.74.021

Н.В. ЧАЙКИНА (СРО РАЛ, г. Сафоново),
В.А. ЧАЙКИН, д-р техн. наук (филиал МГОУ, г. Сафоново),
С.П. ЗАДРУЦКИЙ, канд. техн. наук,
В.А. РОЗУМ, канд. техн. наук,
И.Л. ЗЫКОВИЧ,
О.В. СКУРАТОВИЧ (БНТУ)

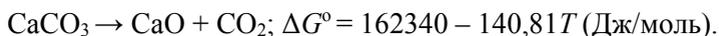
КОМПЛЕКСНАЯ КАРБОНАТНАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ СИЛУМИНА

Основное негативное влияние на свойства отливок из Al-сплавов оказывает водород и пленообразные неметаллические включения Al_2O_3 [1], для удаления которых широко используется флюсовое рафинирование [2]. Особую группу составляют универсальные флюсы и препараты, обработка которыми позволяет совместить ряд операций (покровную защиту, рафинирование и модифицирование). В составы флюсов и препаратов вводятся в основном фториды и хлориды, поэтому общим их недостатком является токсичность выделяющихся при обработке расплавов веществ.

В связи с этим в настоящее время пристальное внимание исследователей и производителей направлено на поиск новых высокоэффективных, экологически безопасных рафинирующе-модифицирующих материалов, обеспечивающих высокую стабильность получаемых результатов. Такими перспективными материалами являются карбонаты, которые в жидком алюминии претерпевают термическую диссоциацию с образованием большого количества рафинирующих высокодисперсных газовых пузырьков CO_2 .

Приведенные ниже исследования посвящены созданию рафинирующей смеси с модифицирующим эффектом на основе карбонатов. В качестве основного компонента в составе смеси использован карбонат кальция, который широко применяется в металлургии.

Диссоциация карбоната кальция протекает по реакции



Термодинамические расчеты показывают, что разложение CaCO_3 в атмосферном воздухе должно протекать при температурах свыше 1159 К. Однако перенос указанной температуры начала диссоциации на реакцию разложения карбоната кальция, помещенного в расплав алюминия, является ошибочным. Если CaCO_3 и CaO – чистые конденсированные фазы, то константа равновесия K_p реакции диссоциации 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 либо увеличить температуру, либо удалить часть образовавшегося 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 CaCO_3 идет непрерывно. Равновесное парциальное давление CO_2 реакции диссоциации CaCO_3 при 700 °С (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 CO_2 в жидком алюминии можно пренебречь. Таким образом, при по-

гружении карбоната кальция в расплав алюминия будет непрерывно протекать реакция диссоциации карбоната кальция в сторону образования 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 CO_2 , являясь вакуум-камерами для растворенного в расплаве водорода, будут, всплывая, рафинировать металл от неметаллических включений и водорода по классическому адсорбционно-флотационному механизму.

Интенсивность газообразования при диссоциации карбоната кальция, погруженного в расплав алюминия, в значительной степени зависит от поверхности контакта $\text{CaCO}_3\text{--Al}_{\text{ж}}$, т.к. 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:

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

$$n_2 = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi dr_2^3}, \quad (16)$$

где M – молекулярная масса; d – плотность порошка.

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

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

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

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 рассматривается как разность величин их свободной поверхностной энергии в виде изотермической разности химических потенциалов:

$$\mu_1 - \mu_2 = \Delta\mu = \sigma (S_1 - S_2) = \sigma \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right), \quad (3)$$

где μ – химический потенциал компонентов.

С другой стороны, для первого порошка приближенно можно записать

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln a_1, \quad (4)$$

где μ_0 – химический потенциал компонентов в стандартном его состоянии; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; a – активность.

Для другого порошка запишем:

$$\mu_2 = \mu_0 + RT \ln a_2. \quad (5)$$

Тогда

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

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

$$RT \ln \frac{\dot{a}_1}{\dot{a}_2} = \sigma \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right);$$

$$\ln \frac{\dot{a}_1}{\dot{a}_2} = \frac{3V\sigma}{RT} \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right)$$

или

$$\ln \frac{\dot{a}_1}{\dot{a}_2} = \frac{3\dot{I} \sigma}{RTd} \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right). \quad (7)$$

При решении поставленной задачи необходимо учитывать 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

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

Для карбоната с радиусом частиц r_2 имеем:

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

Тогда

$$A_1 - A_2 = \Delta A = RT \ln \frac{K_{p1}}{K_{\delta 2}}. \quad (10)$$

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

$$RT \ln \frac{K_{p1}}{K_{\delta 2}} = \sigma \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right);$$

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{\delta 2}} = \frac{3V\sigma}{RT} \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right)$$

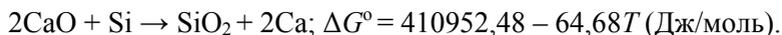
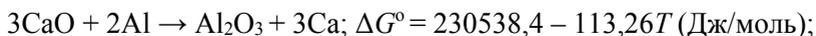
или

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{\delta 2}} = \frac{3l \sigma}{RTd} \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right). \quad (11)$$

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 сделать вывод: чем больше дисперсность системы, тем выше ее реакционная способность или физико-химическая активность.

Своеобразие свойств дисперсных систем объясняется следующим. Прежде всего, в этом состоянии значительная доля от всех молекул или атомов, составляющих вещество, находится на поверхности раздела фаз. Эти молекулы отличаются от других по своему энергетическому состоянию. Действительно, создание новой межфазной поверхности требует затрат работы по разрыву связей, значительная часть которой накапливается в виде избыточной потенциальной энергии на межфазной границе. Из этого следует, что молекулы в поверхностном слое должны обладать избыточной свободной энергией. 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 конкретном случае избыток свободной энергии будет потрачен на изменение химического состояния вещества, то есть на диссоциацию карбонатов.

Также в процессе диссоциации карбоната кальция образуется СаО. Термодинамические расчеты взаимодействия оксида кальция с компонентами расплава (алюминием и кремнием) указывают на невозможность восстановления кальция при температурах обработки и заливки расплава:



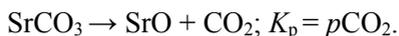
Изменение энергии Гиббса при 1000 К для этих реакций составляет 117,278 и 346,272 кДж/моль соответственно. Таким образом, карбонат кальция можно использовать как рафинирующий реагент, который при вводе в расплав претерпевает термическую диссоциацию с образованием рафинирующего газа СО₂. Выделяющийся углекислый газ способствует перемешиванию металла, выравниванию его по температуре и химическому составу, и, 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.

Общеизвестно, что радикальным средством измельчения зерна в отливках является модифицирование сплавов за счет введения в расплав малых количеств элементов-модификаторов [3]. 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 [4].

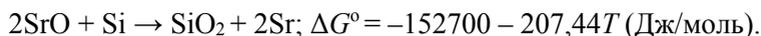
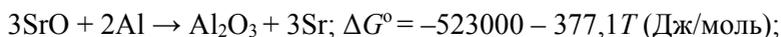
В связи с этим в последнее время большое распространение получают другие модификаторы, особенно стронций. Его преимущества перед натрием связаны, прежде всего, с более длительным сохранением модифицирующего эффекта, в том числе и после переплавов. Модифицирование кремниевой эвтектики в силуминах наблюдается уже при содержании стронция в расплаве свыше 0,008 % [5].

Термодинамические расчеты подтверждают протекание реакции диссоциации карбоната стронция



При разложении SrCO_3 в расплаве на основе алюминия парциальным давлением CO_2 в жидком металле можно пренебречь. Таким образом, реакция диссоциации карбоната стронция будет непрерывно протекать в сторону образования SrO .

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



Для реакций взаимодействия оксида стронция с алюминием и кремнием изменение энергии Гиббса при 1000 К составляет $-900,1$ и $-360,14$ кДж/моль соответственно, что свидетельствует о протекании указанных реакций в сторону восстановления стронция, который затем переходит в расплав, где является модификатором эвтектического кремния.

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

Термодинамические расчеты были проведены по упрощенному методу с использованием ряда допущений и приближений, поэтому в дальнейшем рафинирующая способность карбонатов оценивалась по увеличению плотности образцов, а модифицирующая способность изучалась 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 изучено действие дисперсных карбонатных композиций следующих составов:

Состав 1 – 95 % CaCO_3 + 5 % SrCO_3 .

Состав 2 – 90 % CaCO_3 + 10 % SrCO_3 .

Состав 3 – 85 % CaCO_3 + 15 % SrCO_3 .

Состав 4 – 80 % CaCO_3 + 20 % SrCO_3 .

Состав 5 – 60 % CaCO_3 + 40 % SrCO_3 .

Средний размер частиц карбонатов после измельчения составил 40 мкм. Эффективность смесей изучалась на сплаве АК12оч. Обработка расплава проводилась в тигельной печи сопротивления при температуре металла 740 °С. Емкость тигля составляла 250 кг по Al. Предварительно просушенные в течение 4-х ч при температуре 250 °С навески составов, завернутые в алюминиевую фольгу, вводились в донную часть расплава при помощи окрашенного стального погружного колокольчика. При вводе препаратов в жидкий металл наблюдался активный барботаж, продолжительность которого составляла от 1,5 до 2,5 мин. После окончания бурления расплава проводилась изотермическая выдержка при 740 °С в течение 15 мин для всплывания в шлаковую фазу продуктов рафинирующей обработки. Затем заливались образцы для определения плотности, предела прочности на разрыв, относительного удлинения, металлографии. Также снимались 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 на рисунке 1.

Как видно из рисунка, в исследованных пределах концентраций составы 1 и 2 наиболее интенсивно способствуют 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.

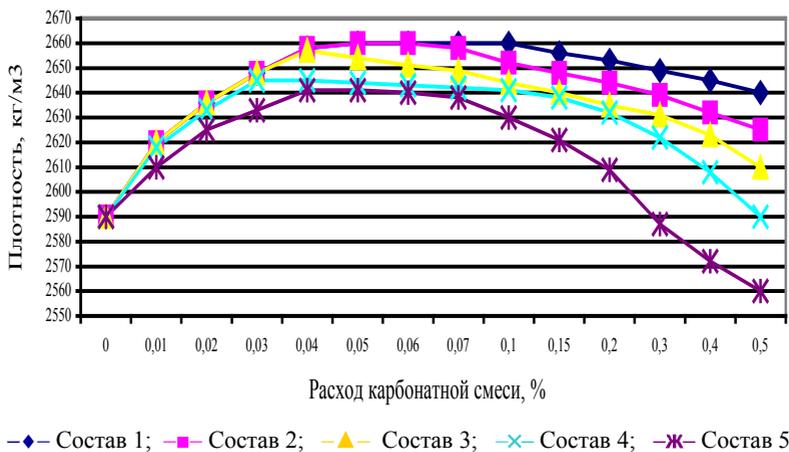
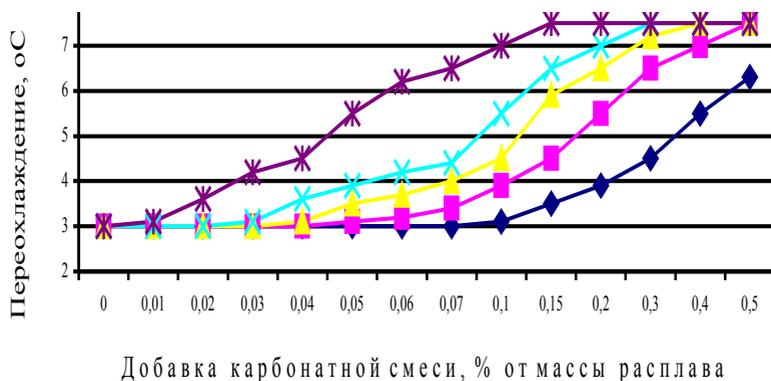


Рисунок 1 – Влияние добавок карбонатных смесей на плотность образцов из сплава АК12оч

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



—◆— Состав 1 —■— Состав 2 —▲— Состав 3 —×— Состав 4 —Ж— Состав 5

Рисунок 2 – Влияние добавок карбонатных композиций на переохлаждение сплава АК12оч

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 °С. Структура сплава получается при этом частично модифицированной. Обработка сплава композицией состава 2 в количестве 0,5 % обеспечила полное переохлаждение 7,5 °С и образование полностью модифицированной структуры, что подтвердилось результатами металлографического анализа.

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 на рисунках 3 и 4.

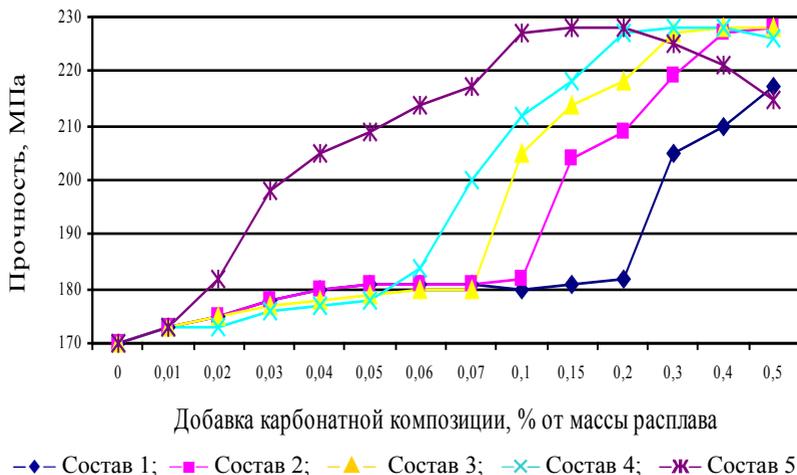
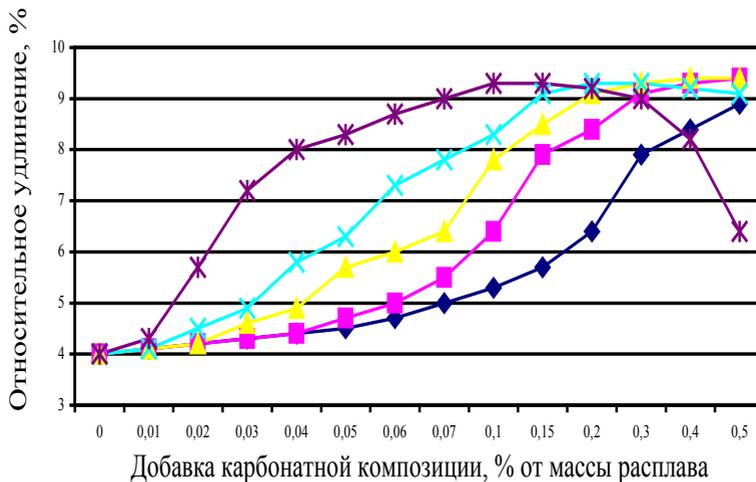


Рисунок 3 – Влияние добавок карбонатных композиций на прочность сплава АК12оч



♦ – Состав 1; ■ – Состав 2; ▲ – Состав 3; × – Состав 4; ✱ – Состав 5

Рисунок 4 – Влияние добавок карбонатных композиций на относительное удлинение сплава АК12оч

Как видно из рисунков 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 МПа 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 регулярного использования разработанной композиции в качестве рафинирующе-модифицирующего препарата в условиях какого-либо предприятия, ее расход в связи с низкими значениями уга ра 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 «корпус 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 вводилась в расплав, как и таблетки, с помощью колокольчика. В отливках отсутствовала газовая пористость, механические свойства сплава соответствовали требованиям чертежа.

Литература

1. **Газы** в цветных металлах и сплавах / Д.Ф. Чернега [и др.]. – М.: Металлургия, 1982. – 72 с.

2. **Влияние** дегазации алюминиевых сплавов газовой смесью азота и фреона на качество отливок / С. Томович [и др.]. // Литейное производство. – 1994. – № 7. – С.12–13.

3. **Газы** и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В.И. Добаткин [и др.]. – М.: Металлургия, 1986. – 264 с.

4. **О влиянии** некоторых элементов на кристаллизацию силуминов / А.М. Галушко [и др.] // Металлургия: сб. ст. / под ред. В.С. Пашенко. – Минск: Выш. школа, 1981. – Вып.15. – С.19–22.

5. **Модифицирование** силуминов стронцием / под ред. К.В. Горева. – Минск: Наука и техника, 1985. – 143 с.