

УДК 669.715

**И.В. РАФАЛЬСКИЙ**, канд. техн. наук (БНТУ)

### **ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ Al-SiO<sub>2</sub>**

Исследование и разработка ресурсосберегающих способов синтеза сплавов на основе алюминия является актуальной задачей металлургии цветных металлов, успешное решение которой обеспечивает необходимый технико-экономический уровень и технологические преимущества при производстве конкурентоспособной продукции в металлургической и литейной отраслях. Большой интерес для изучения представляют материалы на основе алюминия и его сплавов, компонентами которых являются неметаллические соединения, прежде всего, оксиды, как наиболее устойчивые и распространенные химические вещества.

Влияние термоциклической обработки композиций системы Al-SiO<sub>2</sub> на процесс восстановления кремния в расплаве алюминия изучалось с использованием различных составов кварцевых наполнителей. В качестве исходных материалов для приготовления композиций использовались следующие материалы: алюминий марки А7, размельченный бой кварцевого стекла с размером частиц 0,1–1,0 мм, кварцевый песок марки 2K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Термоциклирование композиций системы Al-SiO<sub>2</sub> осуществляли в печи сопротивления СНОЛ путем нагрева до полного расплавления алюминия и последующего его охлаждения до полного затвердевания, в диапазоне температур от 450 до 750–760 °С. Алюминий массой до 100 г разогревали в графитовых и алундовых тиглях при температуре 750–760 °С и после выдержки 20 мин (при этой температуре) тигель доставали из печи, вводили бой кварцевого стекла в количестве 8 % от массы расплава в алюминиевой фольге под зеркало металла и охлаждали расплав до полного затвердевания. Затем образцы помещались в печь, расплавлялись, после 30-минутной вы-

держки один образец в графитовом и один образец в алундовом тиглях доставали из печи, расплав перемешивали и, не давая ему закристаллизоваться, помещали обратно в печь.

Два других образца доставались из печи для проведения термического анализа, охлаждались на воздухе до температуры ниже температуры солидус, а затем вновь помещались в печь. Эти операции повторяли еще четыре раза (таким образом, общее число циклов «нагрев – охлаждение» составило пять). Для проведения термического анализа использовали хромель-алюмелевую термопару, помещенную внутрь кварцевой трубки длиной  $35 \pm 5$  мм с наружным диаметром не более 4,5 мм и внутренним не менее 3,0 мм. После каждого цикла нагрева с поверхности расплава удаляли образовавшуюся оксидную пленку вместе с использованной для защиты термопары кварцевой трубкой.

Циклограмма (для двух первых циклов) температурной обработки алюминия с дисперсными частицами кварцевого стекла в диапазоне температур  $450\text{--}750$  °С с перекристаллизацией расплава после проведения термического анализа представлена на рисунке 1

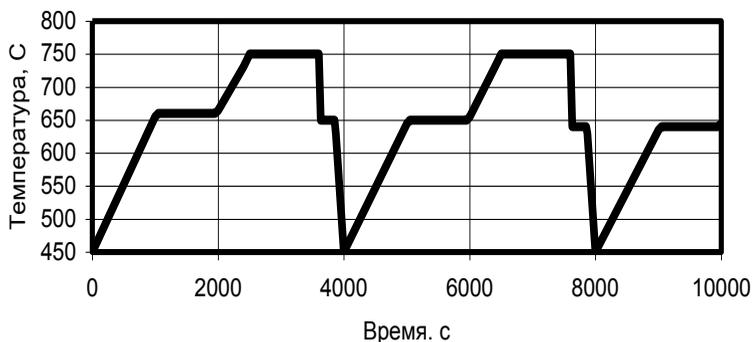


Рисунок 1 – Циклограмма температурной обработки расплава алюминия с дисперсными частицами кварцевого стекла в диапазоне температур  $450\text{--}750$  °С с перекристаллизацией расплава

Результаты термоциклирования композиций Al–SiO<sub>2</sub> с дисперсными частицами кварцевого стекла показали следующее. Во всех случаях после каждого цикла «нагрев – охлаждение» фиксировали снижение температуры начала затвердевания алюминия (таблицы 1, 2). При этом концентрация кремния в расплаве алюминия после тер-

моциклической обработки (ТЦО) в диапазоне температур 450–750 °С при многократной перекристаллизации увеличивается быстрее, чем при длительной выдержке расплава в печи с периодическим его перемешиванием без перекристаллизации. Существенного влияния типа тигля на процесс восстановления кремния расплавом алюминия из кварцевого стекла не установлено.

Таблица 1 – Температура ликвидус и содержание кремния в сплаве, полученном после термоциклической обработки композиций системы Al–SiO<sub>2</sub> (алюминий – кварцевое стекло, 8 % мас.) в диапазоне температур 450–750 °С с перекристаллизацией расплава

Число циклов температурной обработки расплава с перекристаллизацией	Графитовый тигель		Алундовый тигель	
	Температура ликвидус, °С	Содержание Si, %	Температура ликвидус, °С	Содержание Si, %
1	641,3	3,5	634,6	4,4
2	636,5	4,1	634,5	4,4
3	629,9	5,1	633,1	4,7
4	630,0	5,1	631,0	5,0
5	625,1	6,0	629,5	5,2

Таблица 2 – Температура ликвидус и содержание кремния в сплаве, полученном после термоциклической обработки композиций системы Al–SiO<sub>2</sub> (алюминий – кварцевое стекло, 8 % мас.) в диапазоне температур 660–750 °С без перекристаллизации расплава

Число циклов температурной обработки расплава без перекристаллизации	Графитовый тигель		Алундовый тигель	
	Температура ликвидус, °С	Содержание Si, %	Температура ликвидус, °С	Содержание Si, %
–	658,2	–	660,2	–
5	647,1	2,4	638,8	3,9

Влияние ТЦО композиций «алюминий – кварцевый наполнитель» при многократной перекристаллизации расплава детально изучалось с использованием различных фракций кварцевого стекла (до 1 мм и более 1 мм) и кварцевого песка, которые вводились при температуре 760–770 °С в расплав в количестве до 20 % от массы алюминия в алюминиевой фольге под зеркало металла (масса алюминия до 100 г), с последующим затвердеванием и охлаждением композиции до комнатной температуры. Циклическую температур-

ную обработку расплава проводили путем нагрева до 770 °С, с выдержкой в печи до 60 мин, после чего образцы извлекались из печи для проведения термического анализа. Перед проведением термического анализа расплав перемешивали, образец охлаждался на воздухе со скоростью 3 °С/с в предкристаллизационный период.

Содержание кремния в сплаве, полученного после термоциклической обработки расплава алюминия марки А7 с добавками различных фракций кварцевого стекла и песка, представлено на рисунке 2.

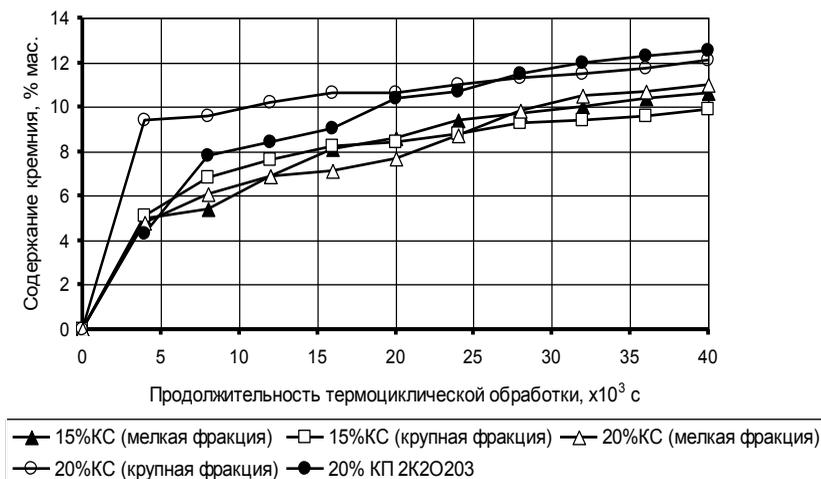


Рисунок 2 – Содержание кремния в сплаве, полученного после термоциклической обработки расплава алюминия марки А7 с добавками различных фракций кварцевого стекла и песка

Влияние размера фракции частиц кварцевого стекла на содержание кремния в расплаве алюминия становится заметным при увеличении количества вводимого в расплав кварца до 20 %, введение более грубодисперсных материалов приводит к увеличению концентрации кремния в расплаве алюминия, процессы физико-химического взаимодействия расплава алюминия с более дисперсными частицами протекают менее интенсивно. Результаты термоциклической обработки расплава алюминия с добавками 20 % (мас.)

кварцевого песка, введенного при аналогичных условиях в расплав, также показали, что с увеличением числа циклов ТЦО сплава в режиме «нагрев – охлаждение» происходит повышение содержания кремния вследствие физико-химического взаимодействия компонентов системы «алюминий – оксид кремния».

Микроструктуры сплавов, полученных из алюминия марки А7 с добавками 15 и 20 % кварцевого стекла мелкой и крупной фракций, после многократной перекристаллизации расплава представлены на рисунке 3.

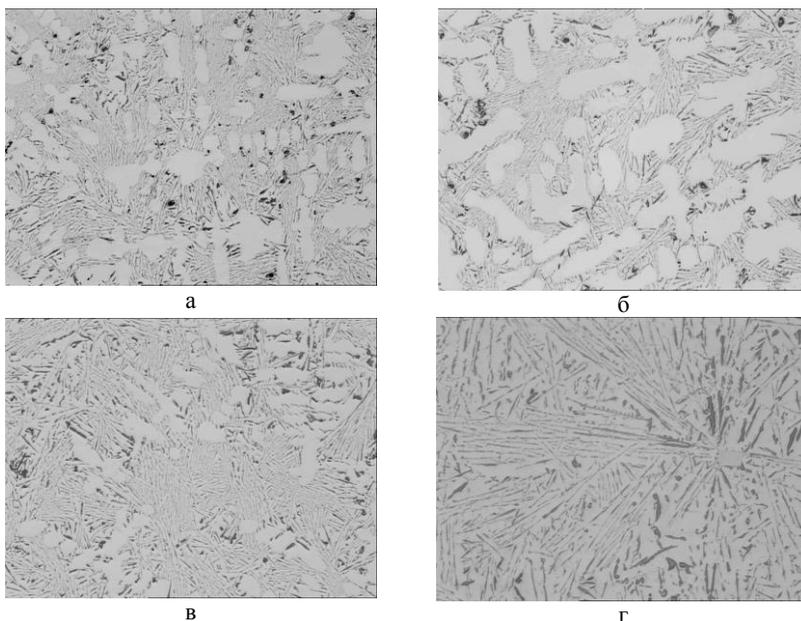


Рисунок 3 – Микроструктуры сплавов, полученных из алюминия марки А7 с добавлением 15 % (а, б), и 20 % (в, г) кварцевого стекла мелкой (а, в) и крупной (б, г) фракций после термоциклической обработки композиций Al-SiO<sub>2</sub>, ×110

Теоретически возможный выход кремния по массе при полном протекании реакции восстановления кремния алюминием из его оксида составляет:

$$m_{\text{Si}} = m_{\text{SiO}_2} \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiO}_2}}, \quad (1)$$

где  $m_{\text{SiO}_2}$  – масса оксида кремния, кг;  $M_{\text{Si}}$  – атомная масса кремния;  $M_{\text{SiO}_2}$  – молекулярная масса оксида кремния.

Содержание кремния в расплаве алюминия, образующегося в результате полного восстановления кремния алюминием из его оксида, без учета безвозвратных потерь металла (теоретически возможное) составляет, в процентах:

$$C_{\text{Si}}^T = 100 m_{\text{Si}} / (m_{\text{Si}} + m_{\text{Al}}), \quad (2)$$

где  $m_{\text{Si}}$  – масса кремния, кг;  $m_{\text{Al}}$  – масса алюминия, кг.

Анализ составов сплавов, полученных после многократной перекристаллизации с дисперсными частицами кварцевого наполнителя показал, что содержание кремния  $C_{\text{Si}}$  в расплаве алюминия после 2–3 циклов «нагрев – охлаждение» ТЦО композиций (в опытах с 20 % мелкой фракции после 6 циклов) превышает теоретически возможные значения  $C_{\text{Si}}^T$ , которые составляют: для составов «алюминий – 20 % кварцевого стекла» 9,6 %, для составов «алюминий – 15 % кварцевого стекла» – 7,2 %. Это объясняется влиянием безвозвратных потерь алюминия, связанных с окислением расплава алюминия.

Полагая, что зависимость содержания кремния в сплаве после термоциклической обработки композиции «алюминий – кварцевый наполнитель» может быть описана показательной функцией, широко используемой для описания кинетических процессов физико-химического взаимодействия различных веществ,

$$C_{\text{Si}} = \xi \tau^m, \quad (3)$$

где  $\xi$  – коэффициент скорости роста концентрации кремния в расплаве алюминия,  $\% \cdot \text{с}^{-m}$ ;  $m$  – показатель степени;  $\tau$  – продолжительность ТЦО композиции, определяемая числом циклов  $n$  «нагрев –

охлаждение» ( $\tau = 4 \cdot 10^3 n$ ), с, в работе были рассчитаны и сведены в таблицу 3 значения параметров функции (3) путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов для композиций «алюминий – кварцевый наполнитель»: 15 % (мас.) кварцевого стекла мелкой фракции (15КСМФ); 15 % (мас.) кварцевого стекла крупной фракции (15КСКФ); 20 % (мас.) кварцевого стекла мелкой фракции (20КСМФ); 20 % (мас.) кварцевого стекла крупной фракции (20КСКФ); 20 % (мас.) кварцевого песка (20КП).

Таблица 3 – Значения параметров функции  $C_{Si} = \xi \tau^m$  для описания зависимости содержания кремния в сплаве, полученного после термоциклической обработки композиции «алюминий – кварцевый наполнитель»

Кварцевый наполнитель	Параметры функции $C_{Si} = \xi \tau^m$		Число циклов $n$ ТЦО, для которых $C_{Si} > C_{Si}^T$	$C_{Si}^T$ , %	Достоверность аппроксимации (коэффициент детерминации $R^2$ )
	$\xi$	$m$			
15КСМФ	0,231	0,363	4	7,2	0,9675
15КСКФ	0,569	0,272	3	7,2	0,9736
20КСМФ	0,217	0,369	7	9,6	0,9683
20КСКФ	3,635	0,111	3	9,6	0,9465
20КП	0,143	0,428	5	9,6	0,9411

Полученные расчетные зависимости содержания кремния от продолжительности термоциклической обработки композиции «алюминий – кварцевый наполнитель» совместно с экспериментальными данными представлены на рисунке 4. Более высокие значения показателя степени  $m$  наблюдаются для зависимостей с большей продолжительностью восстановления кремния из кварцевого материала (число циклов ТЦО  $n \geq 5$ ), а их близость к значению 0,5 свидетельствует о существенном влиянии диффузионных процессов на восстановление кремния из его оксидов. Меньшие значения показателя степени  $m$  для зависимостей, для которых наблюдается небольшая продолжительность восстановления кремния из кварцевого материала (число циклов ТЦО  $n = 3$ ), свидетельствуют о том, что повышение содержания кремния в расплаве при увеличении времени ТЦО преимущественно связано с уменьшением массы

алюминия в результате его окисления уже после восстановления кремния из его оксидов.

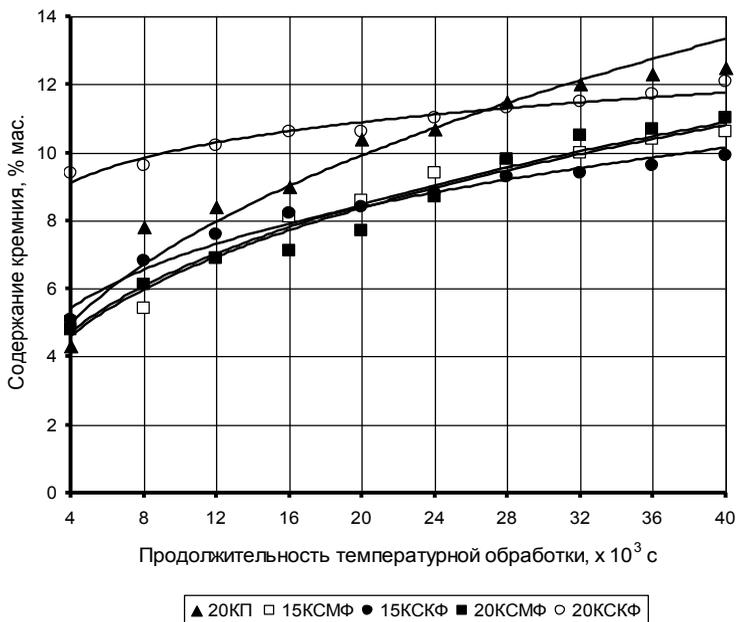


Рисунок 4 – Расчетные зависимости содержания кремния в сплаве на основе алюминия от продолжительности термоциклической обработки композиции «алюминий – кварцевый наполнитель» (точками на графике показаны экспериментальные данные): 15 % (мас.) кварцевого стекла мелкой фракции (15КСМФ); 15 % (мас.) кварцевого стекла крупной фракции (15КСКФ); 20 % (мас.) кварцевого стекла мелкой фракции (20КСМФ); 20 % (мас.) кварцевого стекла крупной фракции (20КСКФ); 20 % (мас.) кварцевого песка (20КП)

Для оценки значений массы алюминия  $m_{\text{Al ост}}$ , оставшейся за вычетом безвозвратных потерь алюминия  $\Delta m_{\text{Al}}$ , необходимо также учесть потери алюминия на восстановление оксида кремния  $\Delta m_{\text{Al вос}}$ :

$$m_{\text{Al ост}} = m_{\text{Al нач}} - \Delta m_{\text{Al вос}} - \Delta m_{\text{Al}}, \quad (4)$$

где  $m_{\text{Al нач}}$  – начальная масса алюминия, кг.

Потери алюминия на восстановление оксида кремния можно оценить, исходя из уравнения химической реакции между оксидом кремния и алюминием:



Теоретически возможные потери алюминия (кг) при полном протекании реакции восстановления кремния алюминием из его оксида можно найти на основе уравнения (3) по формуле:

$$\Delta m_{\text{Al вос}} = m_{\text{SiO}_2} \frac{4M_{\text{Al}}}{3M_{\text{SiO}_2}}, \quad (6)$$

где  $M_{\text{Al}}$  – молекулярная масса оксида алюминия.

Массу безвозвратных потерь алюминия  $\Delta m_{\text{Al}}$  можно определить через соотношение:

$$\Delta m_{\text{Al}} = k_n m_{\text{Al нач}}, \quad (7)$$

где  $k_n$  – коэффициент безвозвратных суммарных потерь (угара) алюминия, образовавшихся за  $n$  циклов ТЦО композиций в режиме «нагрев – охлаждение»,  $0 \leq k_n \leq 1$ .

Содержание кремния в расплаве алюминия, образующегося в результате полного восстановления кремния алюминием из его оксида, с учетом безвозвратных потерь металла составляет, в процентах:

$$C_{\text{Si}} = 100 m_{\text{Si}} / (m_{\text{Si}} + m_{\text{Al ост}}) \quad (8)$$

Из соотношений (4), (6)–(8) можно выразить коэффициент суммарных безвозвратных потерь алюминия для  $n$  циклов температурной обработки композиции, для которых наблюдается превышение содержания кремния в сплаве над теоретически возможным, то есть при условии, что  $C_{\text{Si}}(n) > C_{\text{Si}}^T$  и  $k_n > 0$ :

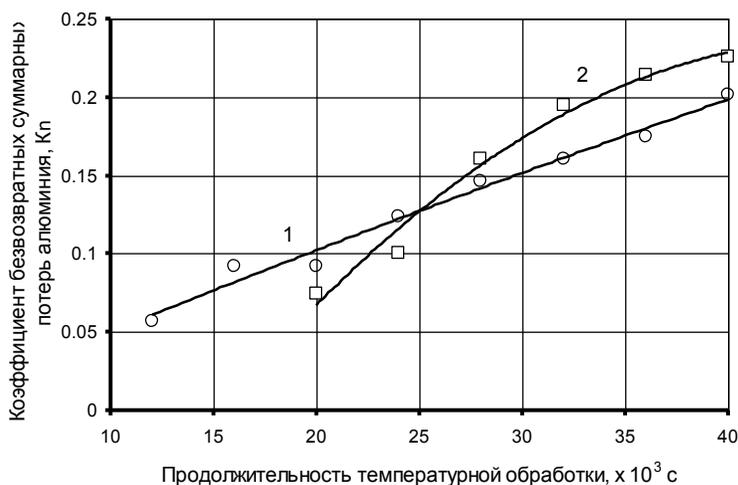
$$k_n = 1 - \frac{C_{\text{SiO}_2}}{3 \cdot 10^2 M_{\text{SiO}_2}} (4M_{\text{Al}} - 3M_{\text{Si}}) - \frac{M_{\text{Si}} C_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2} C_{\text{Si}}}, \quad (9)$$

где  $C_{\text{SiO}_2}$  – содержание оксида кремния, выраженное в процентах от начальной массы алюминия, которое можно найти по формуле:

$$C_{\text{SiO}_2} = 100 m_{\text{SiO}_2} / m_{\text{Al нач.}} \quad (10)$$

Величина  $k_n$  является интегральной оценкой безвозвратных потерь алюминия и характеризует суммарные безвозвратные потери за  $n$  циклов ТЦО композиций «алюминий – кварцевый наполнитель» в режиме «нагрев – охлаждение».

На рисунке 5 представлены зависимости коэффициента суммарных безвозвратных потерь алюминия  $k_n$  от продолжительности ТЦО композиций «алюминий – 20 % (мас.) кварцевый наполнитель» в режиме «нагрев – охлаждение».



1 – кварцевое стекло, крупная фракция; 2 – кварцевый песок

Рисунок 5 – Зависимость коэффициента суммарных безвозвратных потерь алюминия  $k_n$  от продолжительности термоциклической обработки композиций «алюминий – 20 % (мас.) кварцевый наполнитель»

Средние значения безвозвратных потерь алюминия за время одного цикла ТЦО композиций «алюминий – 20 % (мас.) кварцевый

наполнитель» в режиме «нагрев – охлаждение» составили 0,02–0,03. Таким образом, безвозвратные потери алюминия, связанные с окислением расплава, за время одного цикла термоциклической обработки композиции Al–SiO<sub>2</sub> в диапазоне температур 450–750 °С варьировались от 2 до 3 % от массы алюминия.

**Заключение.** Проведенные исследования позволили получить новые данные о влиянии термоциклической обработки композиций системы Al–SiO<sub>2</sub> на процесс восстановления кремния в расплаве алюминия. С использованием термического и металлографического анализов установлено, что в процессе термоциклической обработки композиций «алюминий – кварцевый наполнитель» расплав алюминия интенсивно взаимодействует с дисперсными частицами оксида кремния, находящегося как в аморфном (кварцевое стекло), так и в кристаллическом состояниях (кварцевый песок), восстанавливая кремний из его оксида. Близость значений показателя степени  $m$  в расчетной зависимости, описываемой содержание кремния в сплаве для композиции «алюминий – кварцевый песок», функцией  $C_{Si} = \xi \tau^m$  к значению 0,5 может свидетельствовать о существенном влиянии диффузионных процессов на физико-химическое взаимодействие компонентов рассматриваемой системы при циклической температурной обработке.

По результатам проведенных исследований предложен новый способ получения силуминов, включающий введение кремнезема (в количестве 20–25 %) в расплавленный алюминий с дальнейшей циклической температурной обработкой расплава выше температуры ликвидус и ниже температуры солидус (патент РБ № 14528 от 30.06.2011 «Способ получения алюминиево-кремниевого сплава»). Способ обеспечивает возможность восстановления кремния из его оксидов, находящихся в аморфном и кристаллическом состояниях в виде дисперсных фаз кварцевых наполнителей, расплавом алюминия до значений, соответствующих теоретически возможным при полном протекании реакции восстановления кремния. При этом достигаются концентрации кремния в расплаве алюминия, соответствующие его содержанию в литейных сплавах системы Al–Si.