



The received calculation data confirm the assumption on possibility of carrying out of silumins modifying processing with strontium carbonate in production conditions.

Н. В. СЛЕТОВА, СРО РАЛ, В. А. ЧАЙКИН, филиал МГОУ,
С. П. ЗАДРУЦКИЙ, В. А. РОЗУМ, А. С. ПАНАСЮГИН, БНТУ

УДК 621.74

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КАРБОНАТА СТРОНЦИЯ В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ

В настоящее время известно более 40 элементов, оказывающих модифицирующее действие на структуру эвтектики в силуминах [1]. Вместе с тем, наибольшее практическое применение на постсоветском пространстве получил натрий, который вводится в сплавы обычно в виде фтористых соединений в составе флюсовых композиций, состоящих из смеси фтористых и хлористых солей. К недостаткам обработки расплава натрием относят необходимость тщательного контроля дозировки модификатора, нарушение которой связано с опасностью получения частично модифицированной или перемодифицированной структуры, снижение жидкотекучести силумина, повышенный расход тиглей, увеличение склонности расплава к газопоглощению, развитие рассредоточенной газосадочной пористости в отливках. Но основной сложностью в работе с натрием является ограниченное время сохранения модифицирующего эффекта, как правило, не более 30 мин, что связано с испарением и окислением легкоплавкого Na [2, 3]. Несмотря на перечисленные недостатки, натрий как модификатор продолжает достаточно широко использоваться в отечественном цветнолитейном производстве.

Большинство опробованных альтернативных модифицирующих присадок на базе других элементов не получило промышленного развития из-за различных технических и экономических трудностей. Исключение составляют стронций и сурьма [2], основным преимуществом которых по отношению к натрию является высокая живучесть, т. е. большая длительность сохранения модифицирующего эффекта. Так, модифицирующий эффект после обработки расплава стронцием в количестве 0,08% от массы расплава сохраняется до 8 ч и даже после нескольких переплавов [3–5]. Присадки

сурьмы в количестве 0,2% также дают длительный модифицирующий эффект, сохраняющийся после переплава [6–8].

Однако промышленное применение сурьмы в качестве модификатора эвтектики силуминов в цветнолитейных цехах на постсоветском пространстве пока не представляется возможным ввиду ее высокой токсичности, а также из-за того, что Sb является демодификатором в сплавах, модифицированных повсеместно применяемым натрием из-за образования соединения Na_3Sb [9].

Стронций наряду с длительным модифицирующим эффектом хорошо сочетается с натрием и дополняет его [10, 11]. В зарубежной цветнолитейной практике Sr в качестве модификатора эвтектического кремния применяется достаточно широко.

В связи с тем что ввод стронция в расплавы силумина в металлическом виде затруднен из-за его самовозгорания, токсичности паров, необходимости повышения температуры расплава, что влечет за собой дополнительные энергозатраты, повышение газопоглощаемости, а также, учитывая высокую стоимость Sr, в настоящее время для модифицирования эвтектического кремния используют стронцийсодержащие лигатуры или различные модифицирующие и универсальные флюсы, содержащие в своем составе соли Sr.

Применение лигатурного модифицирования в отечественном цветнолитейном производстве затруднено, в первую очередь, из-за высокой стоимости Sr-содержащих лигатур и отсутствия отечественного производителя. Кроме того, применение в действующих технологических цепочках стронциевых лигатур создает дополнительные трудности, связанные с их высоким водородосодержанием, окисленностью, гигроскопичностью, а зачастую

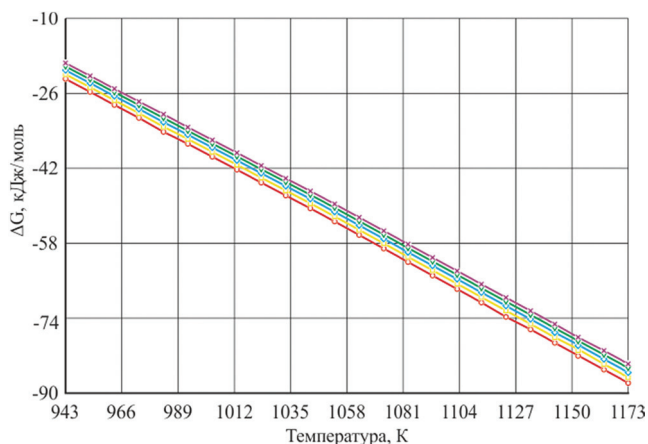


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции $2\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$ от температуры при различной глубине погружения навески карбоната стронция в расплав алюминия: $\text{—}\circ\text{—}$ – 0 м; $\text{—}\square\text{—}$ – 0,25; $\text{—}\diamond\text{—}$ – 0,5; $\text{—}\nabla\text{—}$ – 0,75; $\text{—}\times\text{—}$ – 1

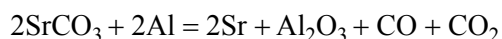
недостаточной эффективностью и необходимостью дополнительного их переплава и подготовки.

Стронцийсодержащие флюсы имеют в своем составе SrCl_2 , SrF_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, а также ряд других хлористых и фтористых соединений, что вызывает определенные трудности с решением экологических проблем [12].

Учитывая сказанное выше, особый интерес представляет изучение модифицирующего действия карбоната стронция, основными преимуществами которого по сравнению с другими Sr-содержащими солями являются экологическая безвредность и относительно невысокая стоимость. Необходимо заметить, что в литературных источниках [1, 13–15] отсутствуют термодинамические расчеты, обуславливающие поведение SrCO_3 в расплаве силимина, однако все авторы подтверждают модифицирующее действие SrCO_3 на включения эвтектического кремния. В связи с этим представляло интерес проведение термодинамического моделирования вероятных химических и фазовых превращений в системе $\text{SrCO}_3\text{-Al-Si}$. Моделирование проводили на основе минимизации изобарно-изотермического потенциала и максимизации энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ при различных температурах и давлениях с использованием программного комплекса HSC CHEMISTRY, Outotec, Финляндия, предназначенного для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава многокомпонентных гетерогенных высокотемпературных систем, моделирования и прогнозирования состава и свойств сложных гетерогенных, многоэлементных, мультифазных систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений.

Расчет термодинамического равновесия, т. е. определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава, осуществляли путем минимизации изобарно-изотермического потенциала и максимизации энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ.

В процессе термодинамического моделирования рассматривались результирующие реакции перехода стронция из его карбоната в расплав силимина:



и



Исследуемые температурный диапазон и область давлений выбирали исходя из реальных производственных условий. Температура модифицирующей обработки расплавов на основе алюминия составила 943–1173 К. Область исследуемого диапазона давлений 101,33–125,45 кПа.

Результат полного термодинамического анализа в исследованном диапазоне температур и давлений приведен на рис. 1, который свидетельствует о протекании реакции $\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$ в сторону восстановления стронция, причем с повышением температуры и снижением давления изучаемая реакция становится термодинамически более выгодной, так как сопровождается уменьшением ΔG .

Так, при температуре 943 К для давлений 103,33 кПа (на поверхности расплава) и 125,45 кПа (глубина погружения колокольчика 1,0 м) изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции взаимодействия карбоната кальция с алюминием составит соответственно –22,91 и –19,52 кДж/моль, а для температуры 1173 К соответственно –87,83 и –83,75 кДж/моль.

Необходимо заметить (рис. 2, 3), что с фиксированным повышением давления значение увеличения изменения изобарно-изотермического потенциала при каждой конкретной температуре снижается, причем указанное явление больше проявляется при повышенных температурах, в то время как аналогичный показатель значений разности изменений энергии Гиббса для фиксированного повышения температуры при каждом конкретном давлении распределен с тенденцией увеличения значений разности изменений изобарно-изотермического потенциала при повышении температуры и снижения разности изменений изобарно-изотермического потенциала при повышении давления в системе.

Из рис. 4 следует, что для температуры 943 К разница между изменениями энергии Гиббса при

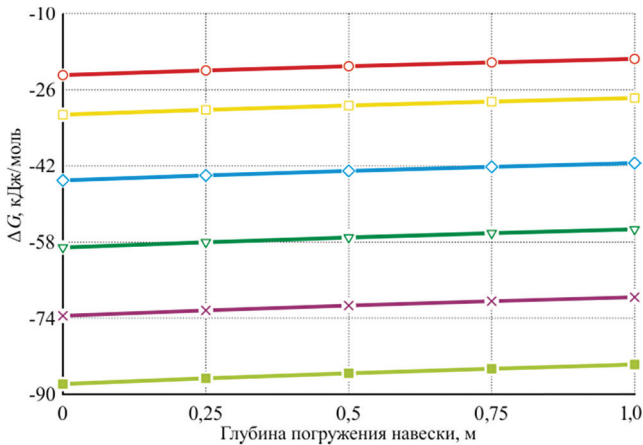


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции $2\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$ от глубины погружения навески SrCO_3 в расплав алюминия при различных температурах: \circ – 943 К; \square – 973; \diamond – 1023; ∇ – 1073; \times – 1123; \blacksquare – 1173

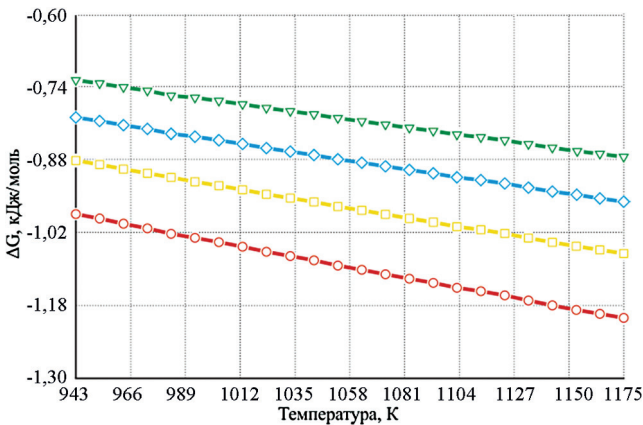


Рис. 3. Зависимость разности изменений изобарно-изотермического потенциала реакции $2\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$ от температуры при фиксированном увеличении глубины погружения навески карбоната стронция в расплав алюминия: \circ – 0,25 м; \square – 0,5; \diamond – 0,75; ∇ – 1

повышении давления в рассматриваемой системе от 101,33 до 107,36 кПа (погружение карбоната стронция с поверхности расплава алюминия на глубину 0,25 м) составит 0,98 кДж/моль, а при повышении давления от 119,42 до 125,45 кПа (погружение карбоната кальция с глубины 0,75 до 1,0 м) соответственно 0,73 кДж/моль. Для температуры 1173 К разница между изменениями изобарно-изотермического потенциала при повышении давления в рассматриваемой системе от 101,33 до 107,15 кПа (погружение карбоната кальция с поверхности расплава алюминия на глубину 0,25 м) составит 1,18 кДж/моль, а при повышении давления от 118,80 до 124,62 кПа (погружение карбоната кальция с глубины 0,75 м до 1,0 м) соответственно 0,88 кДж/моль. Общее приращение изменения изобарно-изотермического потенциала системы при погружении карбоната кальция

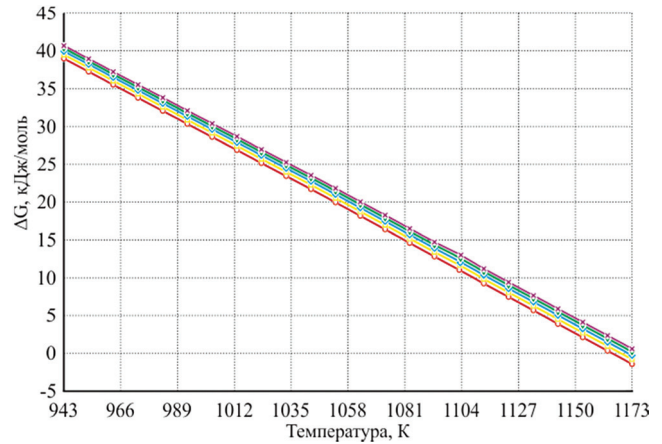


Рис. 4. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции $\text{SrCO}_3 + \text{Si} = \text{Sr} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$ от температуры при различной глубине погружения навески карбоната стронция в расплав алюминия: \circ – 0 м; \square – 0,25; \diamond – 0,5; ∇ – 0,75; \times – 1

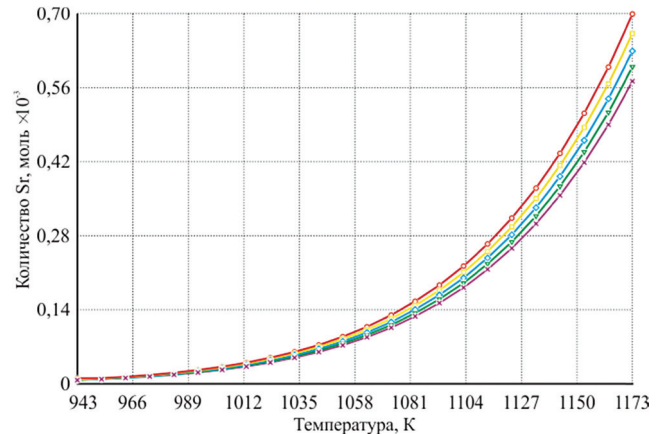


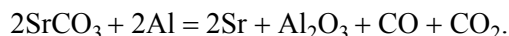
Рис. 5. Зависимость количества выделяющегося Sr при равновесии реакции $2\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$ от температуры на различной глубине в расплаве алюминия: \circ – 0 м; \square – 0,25; \diamond – 0,5; ∇ – 0,75; \times – 1

с поверхности расплава алюминия на глубину 1,0 м для 943 и 1173 К составит соответственно 3,39 и 4,08 кДж/моль. Аналогично для давления 101,33 кПа (на зеркале расплава) разница между изменениями энергии Гиббса при увеличении температуры рассматриваемой системы от 943 до 993 К составит –13,86 кДж/моль, а при увеличении температуры от 1123 до 1173 К соответственно –14,30 кДж/моль. Для глубины погружения 1,0 м разница между изменениями изобарно-изотермического потенциала при увеличении температуры рассматриваемой системы от 943 до 993 К составит –13,70 кДж/моль, а при увеличении температуры от 1123 до 1173 К соответственно –14,15 кДж/моль. Общее приращение изменения изобарно-изотермического потенциала системы при увеличении температуры от 943 до 1173 К на зеркале расплава и глубине 1,0 м составит соответственно –64,92 и –64,23 кДж/моль.

Анализ зависимости мольных концентраций фаз SrCO_3 , Al_2O_3 , CO , CO_2 от температуры при различных давлениях в системе $\text{SrCO}_3\text{--Al--Sr--Al}_2\text{O}_3\text{--CO--CO}_2$ представлен на рис. 5.

Из рисунка видно, что влияние температуры и давления в исследуемом диапазоне на скорость протекания реакции взаимодействия карбоната стронция с жидким алюминием незначительно. С увеличением температуры расплава от 943 до 1173 К и уменьшением глубины погруже-

ния колокольчика с SrCO_3 в жидкий силумин с 1,0 до 0 м отмечается плавная интенсификация реакции



Вывод

Полученные расчетные данные подтверждают предположение о возможности проведения в производственных условиях модифицирующей обработки силуминов карбонатом стронция.

Литература

1. Немененок Б. М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Минск: Технопринт, 1999.
2. Модифицирование силуминов стронцием / Под ред. К. В. Горева. Минск: Наука и техника, 1985.
3. Применение модификаторов длительного действия при производстве отливок из сплава АЛ4/ А. И. Храмченков, А. А. Андрушевич, Б. А. Краев, Л. Ф. Осипов // Литейное производство. 1984. № 6. С. 11–13.
4. Обработка алюминиевых сплавов модификаторами длительного действия / А. И. Храмченков, А. А. Андрушевич, Л. Ф. Осипов, Г. М. Пронина // Технология автомобилестроения. 1982. № 8. С. 11–13.
5. Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов стронцием / А. А. Андрушевич, М. З. Лубенский, Г. П. Пименова // Литейное производство. 1983. № 10. С. 9–10.
6. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. М.: Metallurgia, 1979.
7. Пути улучшения структуры и свойств алюминиевых сплавов / N. Motoyuki, A. Yoji, Y. Ikuhiro и др. // J. Jap. Foundrymen's Soc. 1989. Vol. 61. N 5. P. 334–342.
8. Куприянова И. Ю., Пархутик П. А., Савицкая Е. Н. Модифицирующее влияние добавок сурьмы на структуру и свойства силуминов // Metallurgia. Минск: Выш. шк., 1988. Вып. 22. С. 22–27.
9. Металлические примеси в алюминиевых сплавах (Проблемы цветной металлургии) / А. В. Курдюмов, С. В. Инкин, В. С. Чулков, Г. Г. Шадрин. М.: Metallurgia, 1988.
10. Brunhuber E. Kurz und Langzeit- Veredelung von Aluminium- Silicium- Gußlegierungen // Giesserei- Praxis. 1981. N 4. S. 61–66.
11. Handiak N., Gruzleski J. E., Argo D. Wechselwirkungen zwischen Natrium, Strontium und Antimon bei der Veredelung von G-AlSi7Mg-Legierungen // Giesserei- Praxis. 1989. N 3. S. 25–33.
12. Модифицирование силуминов стронцием / И. Н. Ганиев, П. А. Пархутик, А. В. Вахобов, Ю. И. Куприянова. Минск: Наука и техника, 1985.
13. Zadruckij S. P., Neenenok B. M. Problemy ekologii pri modifirovanii siluminov // Technologia'97. Bratislava, 1997. P. 414–417.
14. Немененок Б. М., Задруцкий С. П., Ковальчук Т. А. Разработка низкотоксичных универсальных флюсов для обработки силуминов // Состояние и перспективы развития науки и подготовки инженеров высокой квалификации в Белорусской государственной политехнической академии: Тез. докл. науч. конф. Минск, 21 ноября 1995г. Минск, 1995. С. 20–21.
15. Задруцкий С. П., Немененок Б. М. Низкотоксичные способы обработки силуминов // Metallurgia и литейное производство: Под ред. Д. М. Кукуя. Минск: Белорганкинпромиздат, 1997. С. 51–53.