

The results of the analysis of the processes of interfacial interaction in casting alloys, based on the system Al-SiO₂, obtained using heterophase (liquid-solid) mixing technology components-silica sand and aluminum are presented.

А. В. АРАБЕЙ, БНТУ

Научный руководитель канд. техн. наук, доцент И. В. РАФАЛЬСКИЙ, БНТУ

УДК 621.74

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al-SiO₂

Введение

Сплавы алюминия с кремнием (силумины) являются одними из важнейших литейных сплавов, используемых в промышленности. Разработка ресурсосберегающих технологий производства отливок из силуминов, синтезированных из алюмоматричных композиций с использованием вторичного металлосырья и доступных кварцевых материалов, является актуальной задачей цветной литейной промышленности.

В настоящей работе представлены результаты микроструктурного анализа алюмоматричных композиций, полученных с использованием гетерофазной (жидко-твердофазной) технологии смешивания компонентов – кварцевого песка и алюминия, изучены закономерности влияния основных легирующих элементов и примесей, содержащихся в компонентах алюмоматричных кварцсодержащих композиций (ЛАМК), на процесс восстановления кремния при синтезе силуминов.

Результаты и их обсуждение

Литейные алюмоматричные композиции, использованные для получения синтетических сплавов системы Al-Si, представляют сложную многокомпонентную систему, в состав которой входят алюминий или сплавы на его основе, а также наполнители, содержащие кварцевые материалы (кварцевый песок, бой кварцевого стекла и т. п.). С целью равномерного распределения несмачиваемых дисперсных частиц наполнителя в матричном расплаве ЛАМК получали путем введения кварцевых материалов в алюминий, находящийся в гетерофазном состоянии [1, 2].

Анализ возможности протекания химической реакции между оксидом кремния и алюминием

проводили на основе термодинамических расчетов изобарно-изотермических потенциалов (энергии Гиббса) в интервале температур 293–1600 К с учетом возможных полиморфных состояний оксида кремния.

Оксид кремния обладает сложным полиморфизмом, т. е. способностью менять кристаллическую структуру при изменении термодинамических условий. В настоящее время известно более десяти форм кристаллического кремнезема и несколько видов кремнеземистого стекла. Часть форм кристаллического кремнезема, называемых основными, встречается в природе и образуется в технических продуктах при нормальном давлении. К ним относятся α- и β-кварц, α-, β- и γ-тридимит, α- и β-кристобалит. Превращение между модификациями кварц, тридимит и кристобалит протекает медленно, а превращение между α-, β- и γ-модификациями – с большими скоростями, обусловленными малыми изменениями в кристаллической решетке [3].

Термодинамические расчеты проводили с учетом нелинейных зависимостей теплоемкости от температуры по данным работ В. А. Рябина, М. А. Остроумова, Г. В. Самсонова, В. П. Глушко, А. П. Зефинова., К. П. Мищенко и др., а также с использованием электронной базы данных Национального института стандартов и технологии США. Энергия Гиббса рассчитывалась с учетом изменения энтальпии, энтропии и теплоемкости конечных и начальных продуктов реакции [4]:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o. \quad (1)$$

Зависимости ΔH_T^o и ΔS_T^o от температуры имеют вид:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T_{пр}} \Delta C_{p1} dT + \Delta H_{пр}^o + \int_{T_{пр}}^{T_{пл}} \Delta C_{p2} dT + \Delta H_{пл}^o + \int_{T_{пл}}^T \Delta C_{p3} dT, \quad (2)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T_{пр}} \frac{\Delta C_{p1}}{T} dT + \Delta S_{пр}^o + \int_{T_{пр}}^{T_{пл}} \frac{\Delta C_{p2}}{T} dT + \Delta S_{пл}^o + \int_{T_{пл}}^T \frac{\Delta C_{p3}}{T} dT. \quad (3)$$

где $T_{пр}$ – температура полиморфного превращения, К; $T_{пл}$ – температура плавления, К; ΔC_{p1} , ΔC_{p2} , ΔC_{p3} , – теплоемкости в соответствующих температурных интервалах, Дж/(моль·К); $\Delta H_{пр}^o$, $\Delta H_{пл}^o$ – изменение энтальпии соответственно при полиморфном превращении и плавлении, Дж/моль; $\Delta S_{пр}^o$, $\Delta S_{пл}^o$ – изменение энтропии соответственно при полиморфном превращении и плавлении, Дж/моль; ΔH_{298}^o – изменение энтальпии при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях, Дж/моль; ΔS_{298}^o – стандартное значение энтропии, Дж/(моль·К).

Зависимости энергии Гиббса от температуры реакций взаимодействия кварцсодержащих материалов с алюминием с учетом полиморфных превращений приведены на рис. 1, 2.

Несмотря на то что значения изменений энергии Гиббса, вычисленные по данным различных работ, существенно отличаются между собой, результаты

термодинамического анализа реакции между алюминием и оксидом кремния подтверждают возможность протекания реакции в системе Al-SiO₂ для всех полиморфных состояний оксида кремния при температурах выше температуры плавления алюминия и сплавов на его основе. Это свидетельствует о теоретической возможности использования недорогих и доступных кварцевых песков для синтеза сплавов системы Al-Si. При этом анализ зависимости энергии Гиббса реакций взаимодействия алюминия и оксида кремния с учетом различных полиморфных состояний показал, что с повышением температуры значения энергии Гиббса увеличиваются, следовательно, восстановительный процесс при более высоких температурах будет протекать менее интенсивно.

На процесс восстановления кремния в ЛАМК при использовании формовочного кварцевого песка при синтезе силуминов существенное влияние могут оказывать присутствующие в формовочном кварцевом песке примеси: щелочные и щелочноземельные оксиды (Na₂O, K₂O, CaO, MgO), полевые шпаты (натриево-известняковые и калиевые), слюда, оксиды и гидраты оксидов железа, магнитный железняк, ильменит (FeO·TiO₂), карбонаты (кальцит CaCO₃, магнезит MgCO₃, сидерит FeCO₃), глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, гидрослюда) и др. Таким образом, в системе Al-SiO₂ алюминий может вступить во взаимодействие как с частицами оксида кремния (кварца), так и с примесями, находящимися в наполнителе.

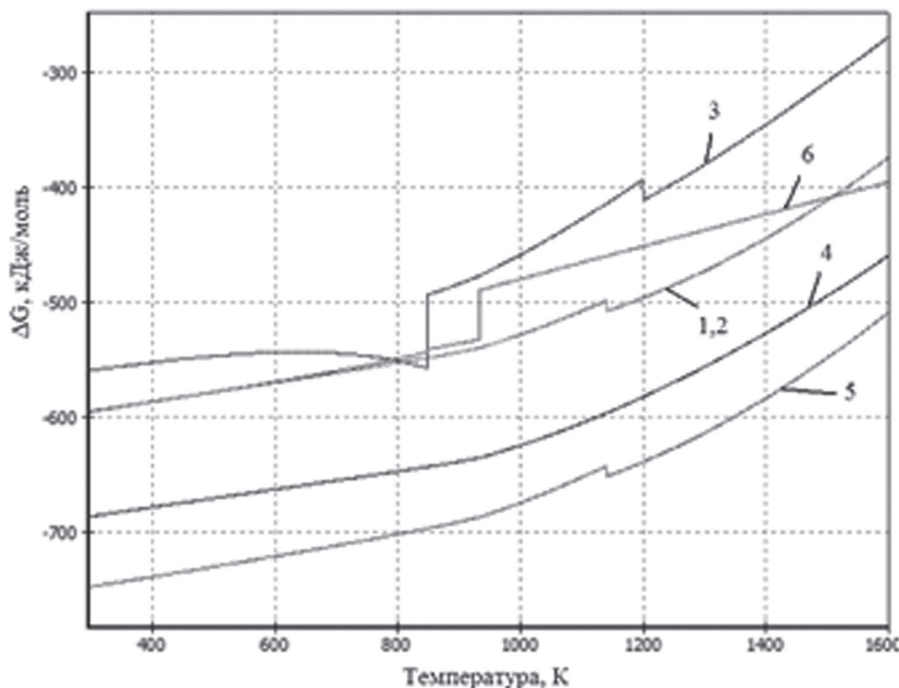


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса реакции взаимодействия оксида кремния с алюминием от температуры (в интервале 293–1600 К) с учетом полиморфных превращений кремнезема, рассчитанные по данным работ: 1 – [4]; 2 – [5]; 3 – [6, 7]; 4 – [8]; 5 – [9]; 6 – [10]

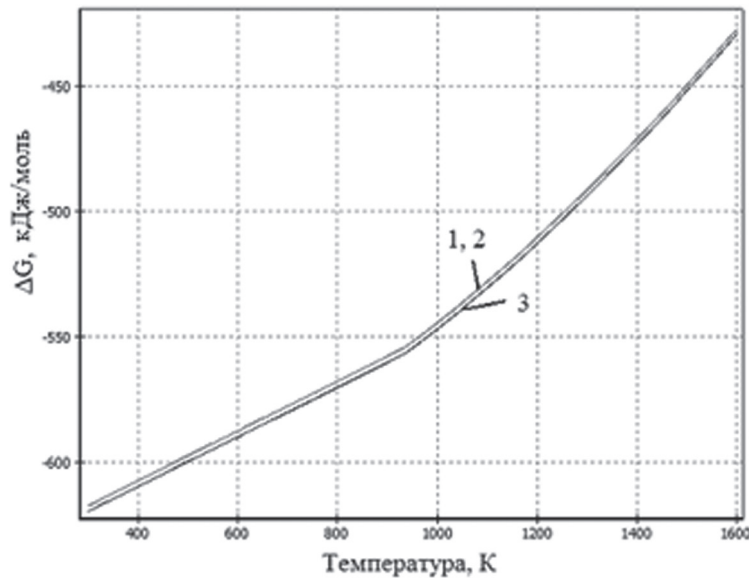


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса реакции взаимодействия кварцевого стекла с алюминием от температуры (в интервале 293–1600 К), рассчитанные по данным работ: 1 – [4]; 2 – [5]; 3 – [6, 7]

Анализ возможности протекания химических реакций между алюминием и примесями, содержащимися в формовочных кварцевых песках, проводили на основе термодинамических расчетов изобарно-изотермических потенциалов (энергии Гиббса) в интервале температур до 1300 К. Результаты термодинамических расчетов при возможном взаимодействии компонентов алюмоматричных кварцосодержащих композиций при синтезе силицинов приведены на рис. 3, 4.

Анализ результатов термодинамических расчетов показывает, что теоретически в изученном интервале температур возможно восстановление алюминием, помимо кремния, также железа, марганца, титана из их оксидов и кальция из его карбоната. Следует отметить, что увеличение содержания железа в расплаве алюминия является нежелательным, так как в процессе кристаллизации литейных сплавов системы Al-Si-Fe происходит

образование иглообразных включений β -Al₃FeSi-фазы, снижающей механические свойства сплава. Таким образом, при использовании в качестве наполнителей кварцосодержащих материалов необходимо ограничить в них содержание оксида железа на минимально возможном уровне.

При наличии примесей силикатов щелочных металлов и глинистой составляющей в кварцосодержащих наполнителях также возможно протекание химических реакций между алюминием и указанными веществами. При взаимодействии алюминия с силикатами щелочных металлов термодинамически возможно образование в расплаве алюминия Si, Na (K), Na₂O, Al₂O₃. При взаимодействии алюминия с компонентами глинистой составляющей термодинамически возможно образование в расплаве алюминия Si, Al₂O₃. Образование оксида натрия является термодинамически менее вероятным, чем образование Na. В связи с тем что

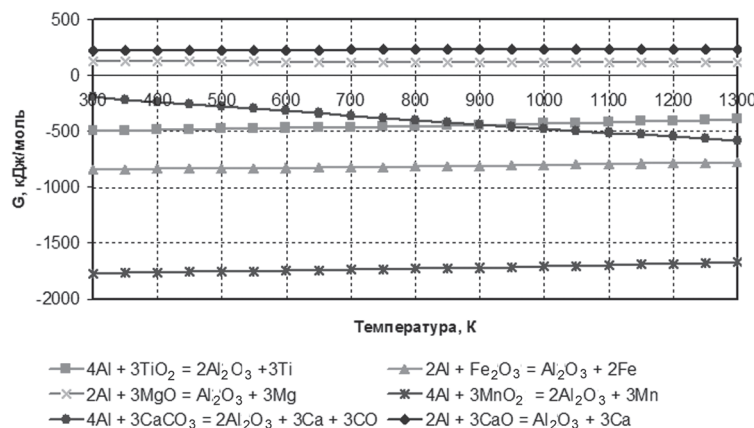


Рис. 3. Зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия алюминия с основными примесями, содержащимися в кварцевом песке

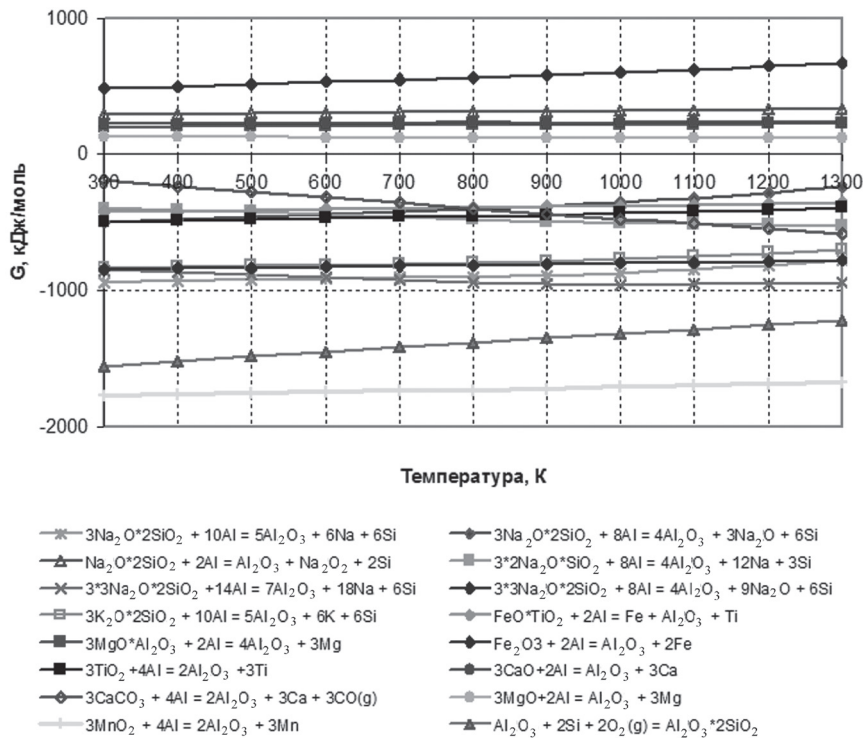


Рис. 4. Зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия алюминия с компонентами глинистой составляющей кварцевых песков

Na (К) являются модификаторами эвтектического кремния, наличие их в расплаве может оказать дополнительный модифицирующий эффект.

При наличии в расплаве оксидов щелочных металлов (Na_2O , K_2O) термодинамически возможно протекание реакций, в которых восстановленный кремний может взаимодействовать с алюминием, кислородом печной атмосферы и указанными оксидами с образованием силикатных соединений. При этом изобарно-изотермический потенциал таких реакций характеризуется очень низкими значениями, что указывает на высокую вероятность такого рода взаимодействия.

В алюмоматричных кварцсодержащих композициях легирующие элементы и примеси, находящиеся

в сплаве на основе алюминия, могут вступать во взаимодействие с оксидами кремния и алюминия. Анализ результатов термодинамических расчетов между оксидом кремния и основными легирующими элементами и примесями литейных сплавов на основе алюминия показал, что химическое взаимодействие возможно с магнием и титаном с образованием их оксидов и кремния (рис. 5).

Основной фазой, образующейся в результате химического взаимодействия кварцсодержащих материалов с алюминием, является оксид алюминия (Al_2O_3), термодинамически устойчивый к воздействию основных легирующих элементов и примесей литейных сплавов на основе алюминия кроме магния (рис. 5).

Влияние способа обработки формовочного кварцевого песка на расчетное содержание кремния в синтетическом сплаве, полученном из ЛАМК

Способ обработки формовочного кварцевого песка	$\text{Si}_{\text{cp}}, \%$	S_{Si}^2	$\Delta\text{Si}, \pm\%$
Исходное состояние (без обработки)	5,7	0,65	2
Гидравлическая обработка	8,9	0,06	0,6
Обработка 0,5%-м раствором NaCl	1,3	0,27	1,3
Обработка 15%-м раствором NaCl	0	0	0
Обработка 0,5%-м раствором HF	5	1,46	3
Обработка 0,5%-м раствором NaOH	5,5	0,37	1,5
Механическая активация после гидравлической обработки	4,8	1,27	2,8
Механическая активация с добавлением порошка Al после гидравлической обработки	7,3	0,27	1,3

Примечание. Содержание кварцевого песка в ЛАМК – 20 % от массы алюминия; Si_{cp} – среднее содержание кремния по результатам трех повторных опытов; S_{Si}^2 – дисперсия; ΔSi – доверительный интервал.

