



The regularities of phase conversions in metal-oxide compositions on the basis of aluminium and silicon oxide with the purpose of silumins synthesis by means of direct restoration of aluminium silicon are studied.

И. В. РАФАЛЬСКИЙ, А. В. АРАБЕЙ, БНТУ

УДК 621.746

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ОКСИДА КРЕМНИЯ

Введение

Сплавы на основе системы алюминий-кремний используются при производстве широкого ассортимента деталей в автомобилестроении, электротехнике, пищевой промышленности. Область применения алюминий-кремниевых сплавов (силуминов) в качестве материала для производства литых изделий и полуфабрикатов определяется не только их физико-механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами, но и стоимостью изготовления отливок гарантированного качества.

В литейном производстве в качестве легирующих компонентов для получения силуминов преимущественно используется импортное сырье, в том числе кристаллический кремний. Традиционная технология производства литейных алюминий-кремниевых сплавов предусматривает сплавление чистого алюминия с кристаллическим кремнием и другими присадками.

В производстве кремния и алюминий-кремниевых сплавов применяются электрические, руднотермические печи большой мощности 15000–35000 кВт·А, обеспечивающие протекание высокотемпературных процессов восстановления кремния углеродом (1800–2200 °С). Литейные предприятия Республики Беларусь, специализирующиеся на производстве отливок из силуминов, оснащены традиционным плавильным оборудованием значительно меньшей мощности (в 10–20 раз).

Возможность получения силуминов методом прямого восстановления кремния из его оксидов

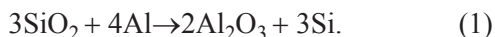
алюминием в плавильных печах, используемых в литейном производстве, при значительно более низких температурах (до 800–900 °С) представляется перспективным и экономичным способом низкотемпературного синтеза этих сплавов. Тем не менее, несмотря на очевидные преимущества получения кремния в расплавах алюминия из оксида кремния в процессе плавки, научные и технологические основы низкотемпературного синтеза литейных алюминиевых сплавов методом прямого восстановления кремния из металлооксидных композиций в настоящее время отсутствуют.

В данной работе изучены закономерности фазовых превращений в металлооксидных композициях на основе алюминия и оксида кремния с целью синтеза силуминов методом прямого восстановления кремния алюминием.

В настоящее время вопросы, связанные с взаимодействием расплавов алюминия с оксидом кремния, мало изучены. Авторы работы [1] определяли изменения химического состава расплава алюминия методом дифференциального термического анализа и показали, что температура ликвидус алюминиевого сплава при длительном его контакте с кремнеземсодержащей пылевой фракцией (в течение 10 ч) снижается на 11 °С. Был сделан вывод о возможном насыщении расплава кремнием порядка 2,5–3,0%. Также в этой работе приведен расчет изменения свободной энергии Гиббса (табл. 1) в зависимости от температуры расплава для химической реакции между расплавленным алюминием и оксидом кремния:

Таблица 1. Энергия Гиббса (ΔG^0) химической реакции между расплавленным алюминием и оксидом кремния [1]

Температура перегрева расплава, °С	700	850
Энергия Гиббса (ΔG^0), Дж/моль	-312 683	-302 261



Результаты расчета, приведенные в таблице, свидетельствуют о термодинамической возможности химического взаимодействия расплава алюминия с оксидом кремния.

Авторы работы [2] оксид кремния использовали в качестве основного рафинирующего реагента для рафинирования алюминиевого сплава. В данной работе авторы также указывают на незначительное увеличение содержания кремния в расплаве в результате протекания реакции (1).

Таким образом, изучение фазовых превращений в металлооксидных композициях на основе алюминия и оксида кремния с целью синтеза силуминов методом прямого восстановления кремния алюминием является актуальной задачей.

Методика эксперимента

Одним из наиболее эффективных и высокоточных методов получения достоверных данных о фазовых превращениях в сплавах является метод термического анализа пробы расплава. Метод термического анализа пробы расплава по кривой охлаждения заключается в прямом измерении температуры образца как функции от времени при непрерывном его охлаждении. Этот метод применяется для исследования равновесной и неравновесной кристаллизации металлических систем, экспресс-анализа качества литейных сплавов, широко используется для определения температур фазовых и структурных превращений, построения фазовых диаграмм [3,4].

В настоящей работе исследование фазовых превращений проводили методом компьютерного термического анализа, представленного в работах [5, 6]. Химический анализ исследуемых образцов проводили с использованием метода микрозондового анализа (рентгенофлуоресцентной спектроскопии) на сканирующем электронном микроскопе, металлографический анализ микроструктуры сплавов – в соответствии с ГОСТ 1778-70 на оптическом микроскопе при увеличении от 55 до 110. Приготовление шлифов осуществляли путем механической полировки с последующей обработкой образцов в 0,5%-ном водном растворе HF.

Результаты и обсуждение

Было изучено взаимодействие расплава алюминия с оксидом кремния при повторной кристаллизации. В качестве добавок оксида кремния использовали кварцевые трубки длиной 30 мм и диаметром 6 мм. Плавку образцов алюминия марки А7 массой 35 ± 5 г проводили в графитовых и алундовых тиглях при температуре 700–710 °С и вы-

держке 30 мин. Начало и окончание фазовых превращений определяли по результатам компьютерного термического анализа. Результаты исследований приведены в табл. 2 и на рис. 1–3.

Таблица 2. Температура ликвидус расплавов, выплавленных из алюминия марки А7 в графитовом и алундовом тиглях, при многократном переплаве

Количество переплавов образца	Графитовый тигель	Алундовый тигель
	температура ликвидус расплава, °С	температура ликвидус расплава, °С
1	657,7	658,5
2	655,2	655,1
3	654,0	653,1
6	622,8	643,7
8	617,5	643,5
12	600,4	642,9
16	572,7	641,4
20	633,5	635,2
22	642,0	628,5
24	665,9	623,1

Из рисунков видно, что увеличение содержания кремния в расплаве, выплавленного в графитовом тигле, происходит при каждой повторной кристаллизации расплава в среднем на 2,2–2,3%. В тех случаях, когда плавка проводилась в алундовых тиглях, то при каждой повторной кристаллизации расплава содержание кремния в расплаве увеличивалось в среднем на 0,5–0,6%.

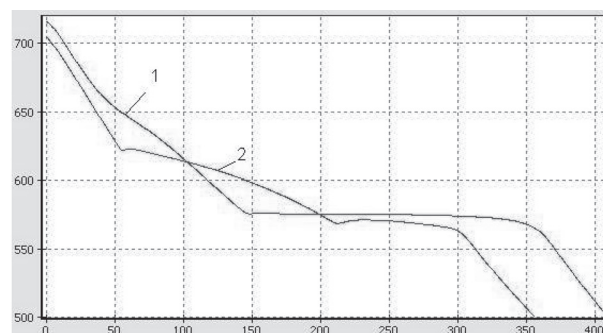


Рис. 1. Кривые охлаждения расплавов, выплавленных из алюминия марки А7 в графитовом (1) и алундовом (2) тиглях после 24 кристаллизаций

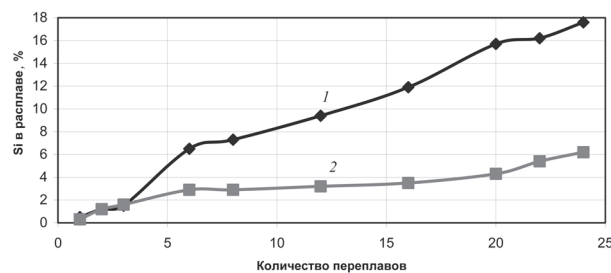


Рис. 2. Зависимость содержания кремния в алюминии после многократной кристаллизации в графитовом и алундовом тиглях от количества переплавов: 1 – плавка в графитовом тигле; 2 – плавка в алундовом тигле

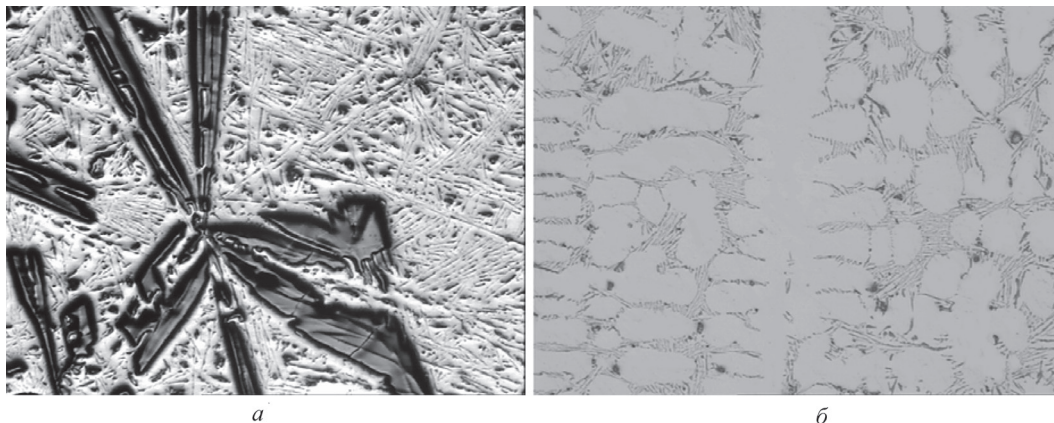


Рис. 3. Микроструктура образцов алюминиевых сплавов, содержащих добавки оксида кремния (кварца) после 24 переплавов в графитовом (а) и алундовом (б) тиглях. а – $\times 55$; б – $\times 110$

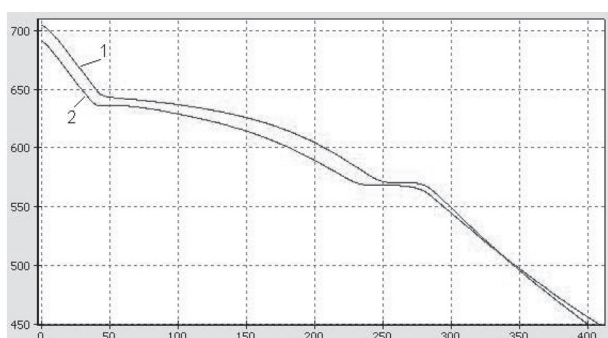


Рис. 4. Кривые охлаждения расплавов, полученных из алюминия марки А7 с добавлением 8% кварцевого стекла, выплавленных в графитовом (1) и алундовом (2) тиглях, при многократном перемешивании расплава

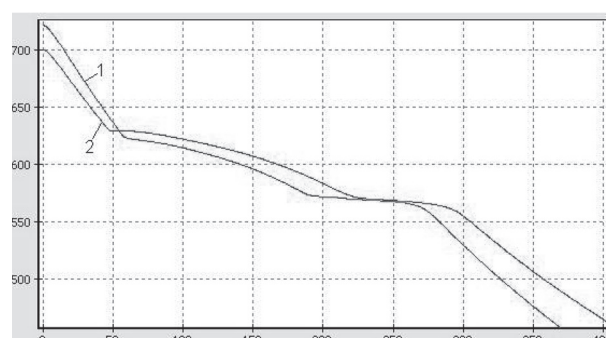


Рис. 5. Кривые охлаждения расплавов, полученных из алюминия марки А7 с добавлением 8% кварцевого стекла, выплавленных в графитовом (1) и алундовом (2) тиглях, при многократном переплаве расплава

На следующем этапе исследовали закономерности взаимодействия алюминиевого сплава с мелкодисперсными частицами кварцевого стекла.

Алюминий марки А7 плавил в графитовых и алундовых тиглях при температуре 750–760 °С, выдерживали 20 мин и вводили бой кварцевого стекла в количестве 8% от массы расплава. Затем образцы (в графитовых и алундовых тиглях) вновь помещали в печь, расплавляли, после 30-минутной выдержки образцы доставали из печи, интенсивно перемешивали расплав и, не давая ему закристаллизоваться, помещали обратно в печь. Параллельно два других образца доставали из печи, давая им закристаллизоваться, и проводили термический анализ, а затем вновь повторно расплавляли. Эти операции повторяли четыре раза. Результаты эксперимента приведены на рис. 4, 5 и в табл. 3, 4.

Таблица 3. Температуры ликвидус расплавов, полученных из алюминия марки А7 с добавлением 8% кварцевого стекла, выплавленных в графитовом и алундовом тиглях, при многократном перемешивании расплава

Тип тигля	Графитовый	Алундовый
Температура ликвидус расплава, °С	647,0	638,8

Таблица 4. Температура ликвидус расплавов, полученных из алюминия марки А7 с добавлением 8% кварцевого стекла, выплавленных в графитовом и алундовом тиглях, при многократном переплаве

Количество переплавов образца	Графитовый тигель	Алундовый тигель
	температура ликвидус, °С	температура ликвидус, °С
1	641,3	634,6
2	636,5	634,5
3	629,9	633,1
4	630,0	631,0
5	625,1	629,5

Результаты термического анализа свидетельствуют о том, что эффект насыщения расплава кремнием при многократном переплаве расплава и повторной кристаллизации выражен заметнее, чем при длительной выдержке расплава в печи с периодическим интенсивным его перемешиванием.

Из табл. 4 видно, что после первой кристаллизации расплав, находившийся в алундовом тигле, имеет несколько большее содержание кремния, чем в графитовом. Однако уже после третьей кристаллизации расплава содержание кремния в рас-

плаве, выплавленного в графитовом тигле, становится больше. Данный факт говорит о том, что процесс насыщения расплава кремнием при взаимодействии его с кварцем проходит быстрее при плавке в графитовом тигле.

На следующем этапе исследования было изучено влияние размера фракции кварцевого стекла и его процентного содержания в расплаве алюминия на степень восстановления кремния алюминием в расплаве.

В сплав алюминия вводили частицы кварца двух фракций (до 1 и более 1 мм) в пропорции 10, 15, 20 мас.% при температуре 760–770 °С. После

10-кратной кристаллизации были проведены термический, металлографический и химический анализы. Результаты эксперимента приведены на рис. 6, 8, 9.

На следующем этапе исследовали закономерности взаимодействия алюминия с кварцевым песком, который вводили при температуре 760–770 °С в количестве 20 мас.%. После 10-кратной кристаллизации были проведены термический, металлографический и химический анализы. Результаты эксперимента приведены на рис. 7, 8.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что алюминий активно взаимодействует с кварце-

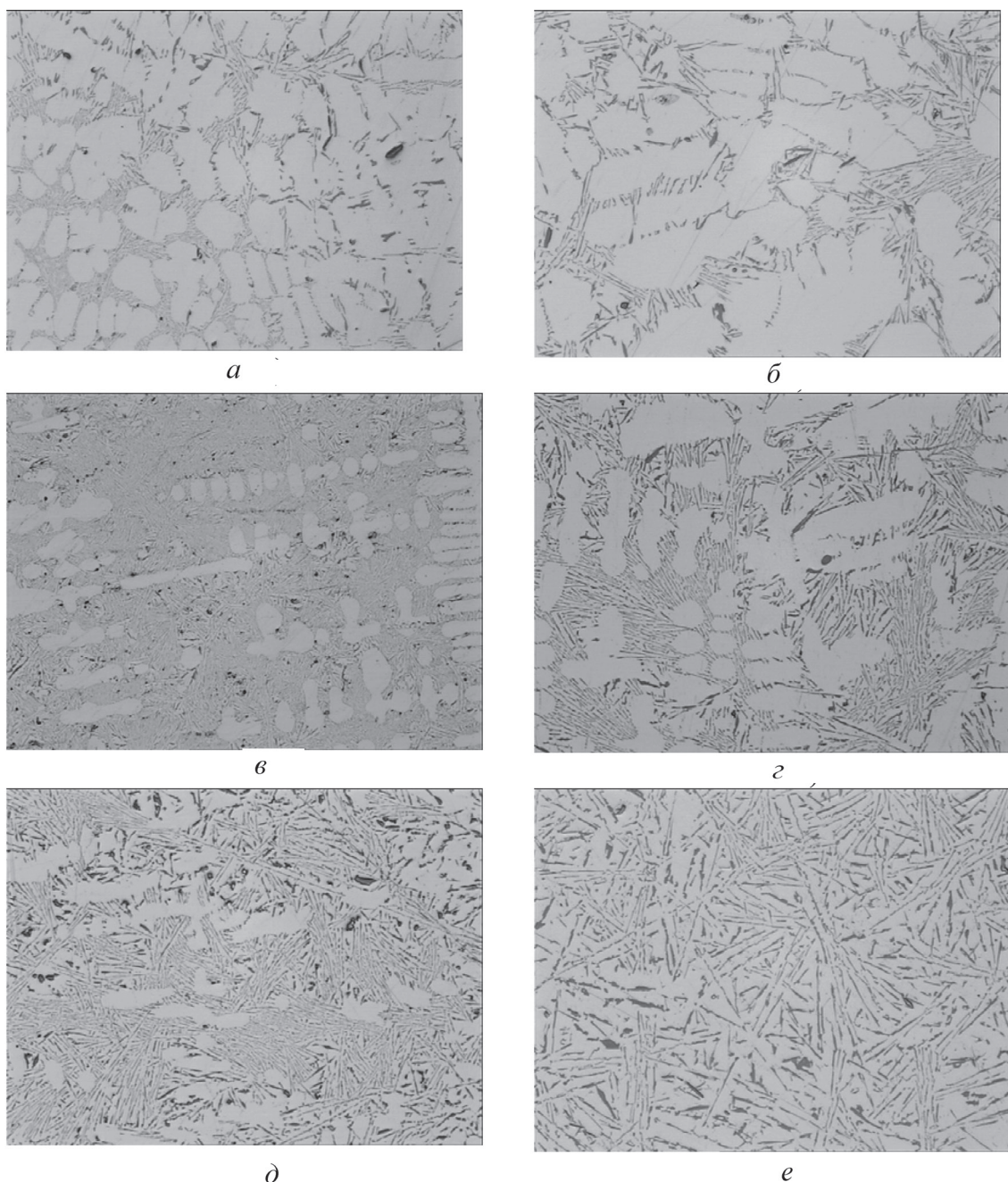


Рис. 6. Микроструктура сплавов, полученных из алюминия марки А7 с добавлением 10% (а, б) 15% (в, г) и 20% (д, е) кварцевого стекла фракции до 1 мм (а, в, д) и фракции более 1 мм (б, г, е). $\times 110$

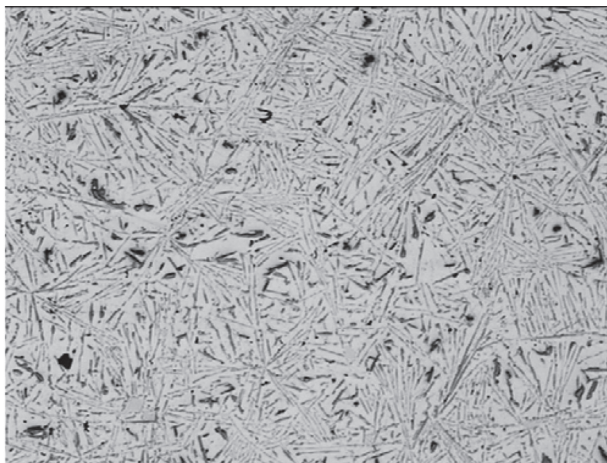


Рис. 7. Микроструктура сплава, полученного из алюминия марки А7 с добавлением 20% кварцевого песка. $\times 110$

вым песком при повторной кристаллизации. Например, после 10-кратной кристаллизации металлооксидной композиции на основе алюминия, содержащей 20 мас.% песка, полученный сплав содержит 12,5% кремния.

Также представляло научный и практический интерес изучить закономерности взаимодействия алюминия с оксидом кремния в расплавах с высоким содержанием кремния. Исследования проводили на сплавах Al-11,0%Si и Al-16%Si, в которые вводили кварцевый песок в количестве 20 мас.% при температуре 760–770 °С. Анализ полученных результатов показал, что после пяти повторных кристаллизаций содержание кремния в сплаве Al-11,0%Si увеличилось на 3%, в сплаве Al-16%Si – на 4,4%.

Выводы

В результате проведенных экспериментальных исследований были получены новые данные о влиянии температурно-временных параметров плавки и механического перемешивания на процесс восстановления кремния из металлооксидных композиций на основе алюминия и оксида кремния.

Литература

1. Guo R. Q., Venugopalan D., Rohatgi P. K. Differential thermal analysis to establish the stability of aluminum-fly ash composites during synthesis and reheating // *Materials Science and Engineering A241*. 1998. P. 184–190.
2. Бранчуков Д. Н., Панфилов А. В. Физико-механические свойства сплава АК12, обработанного новыми комбинированными флюсами // *Литейное производство*. 2007. № 7. С. 14–13.
3. Использование пробы жидкого металла для экспресс-оценки обрабатываемости отливок из сложнелегированных силуминов / О. М. Бялик, В. П. Ефименко, С. Н. Гея и др. // *Процессы литья*. 1993. № 2. С. 18–22.
4. Бялик О. М., Смольский А. А., Иванчук Д. В. Определение качества металла термическим анализом // *Литейное производство*. 1981. № 5. С. 2–3.
5. Рафальский И. В., Арабей А. В., Киселев С. В., Довнар Г. В. Компьютерный анализ фазовых переходов и интервала кристаллизации заэвтектических силуминов с учетом влияния температурной обработки расплава // *Металлургия*. 2008. № 31. С. 169–179.
6. Рафальский И. В., Арабей А. В., Киселев С. В., Гурченко П. С. Идентификация и определение значимых температурно-временных параметров фазовых переходов литейных сплавов в системах термического экспресс-анализа // *Металлургия*. 2009. № 32. С. 231–240.

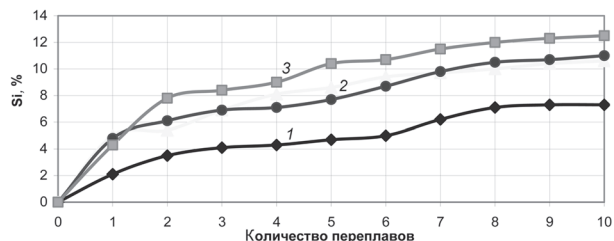


Рис. 8. Влияние повторного переплавания с последующей кристаллизацией на содержание кремния в расплавах алюминия с добавками кварцевых материалов (размер фракции до 1 мм): 1 – 10% кварца; 2 – 15–20% кварца; 3 – 20% кварцевого песка

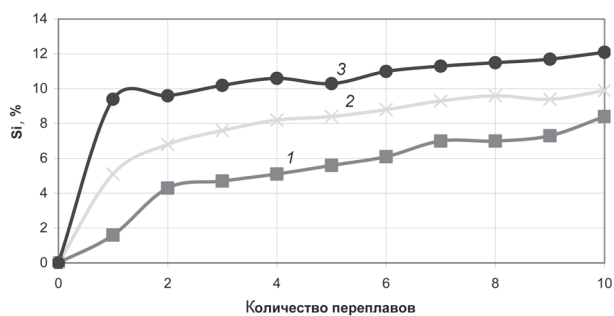


Рис. 9. Влияние повторного переплавания с последующей кристаллизацией на содержание кремния в расплавах алюминия с добавками кварцевых материалов (размер фракции более 1 мм): 1 – 10% кварца; 2 – 15; 3 – 20% кварца

Установлено, что алюминий интенсивно взаимодействует с оксидом кремния в металлооксидных композициях при повторном переплавании и кристаллизации. Прямое восстановление кремния в расплавах алюминия обеспечивает получение сплавов системы алюминий-кремний (силуминов) с высоким содержанием кремния. Процесс синтеза силуминов из металлооксидных композиций интенсивнее протекает при плавке в графитовых тиглях.

Установлено, что кремний из металлооксидных композиций интенсивно восстанавливается при фазовых превращениях не только при использовании технически чистого алюминия, но и его сплавов, в том числе с высоким содержанием кремния эвтектического и заэвтектического типов.