



УДК 621.74

Поступила 19.08.2013

И. А. ПЕТРОВ, А. Д. ШЛЯПЦЕВА, А. П. РЯХОВСКИЙ,
В. С. МОИСЕЕВ, МАТИ-РГТУ им. К. Э. Циолковского

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕКИСЛЫХ СОЛЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СПЛАВОМ АК12

Проводилось исследование модифицирующего воздействия карбонатов поверхностно-активных металлов на структуру и механические свойства эвтектического силумина. Результаты исследований проверялись термодинамическими расчетами.

The investigation of the modifying effects of surface-active metals carbonates on the structure and mechanical properties of eutectic silumin was held. The research results were checked by thermodynamic calculations.

Введение

В связи с возрастающими требованиями к эксплуатационным характеристикам машин и механизмов в настоящее время все более актуальными становятся вопросы разработки новых способов повышения механических свойств отливок из литейных алюминиевых сплавов.

Известно, что измельчение структуры благоприятно сказывается на механических свойствах литейных алюминиевых сплавов. Для улучшения структуры и повышения механических свойств литейных алюминиевых сплавов необходимо регулировать как режимы плавки, так и условия кристаллизации отливок. Наиболее действенно на структурообразование этих сплавов влияет модифицирование, т. е. измельчение структуры за счет введения в расплав небольшого количества модифицирующих добавок.

Сплавы системы алюминий – кремний широко применяются при производстве фасонного литья в авиастроении, автомобилестроении и других отраслях промышленности. Хорошие литейные свойства позволяют получать из этих сплавов сложные тонкостенные и герметичные отливки. Недостатком силуминов являются низкие механические свойства при литье в землю, что объясняется формированием грубой эвтектики ($\alpha + \text{Si}$) в структуре сплава. Это характерно как для доэвтектических силуминов (АК7, АК9 и др.), для которых игольчатые выделения кремния формируются в эвтектике, так и для эвтектических силуминов (АК12, АК12М2), в структуре которых могут образовываться гру-

бые выделения эвтектического и первичного кремния.

Известно, что литейные сплавы системы алюминий – кремний применяются для получения отливок литьем в землю только в модифицированном виде. Из анализа технической литературы следует, что для измельчения и облагораживания эвтектического кремния применяется модифицирование силуминов такими металлами, как натрий, стронций или сурьма, которые являются поверхностно-активными элементами [1]. Под воздействием этих модифицирующих добавок частицы эвтектического кремния при кристаллизации измельчаются и принимают глобулярную форму. В результате улучшения структуры повышаются механические свойства сплава, особенно его относительное удлинение.

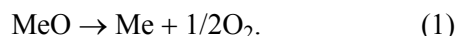
Теоретическое обоснование

В настоящей работе изучалась возможность модифицирующего воздействия на структуру силуминов в результате обработки расплава соединениями поверхностно-активных элементов. Основным критерием выбора поверхностно-активных элементов являлась величина их поверхностного натяжения.

Было проведено сравнение значений поверхностного натяжения исследуемых элементов и поверхностного натяжения основы сплава: алюминия и кремния. Все рассматриваемые элементы по величине поверхностного натяжения расположили в следующем порядке: Cs, Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Li, Y, La и соответственно имеют следующие значе-

ния поверхностного натяжения: 69, 83, 111, 195, 224, 303, 361, 395, 686, 720 мН/м. Выбранные элементы имеют меньшую величину поверхностного натяжения по сравнению с алюминием (914 мН/м) и кремнием (865 мН/м) [2].

Для определения возможности восстановления рассматриваемых металлов из оксидов в расплаве алюминия проведен анализ сродства этих элементов к кислороду. Нормальным химическим сродством элемента к кислороду называется стандартное изменение энергии Гиббса при диссоциации низшего оксида по реакции:



При расчете стандартного изменения энергии Гиббса при диссоциации оксида был выявлен следующий ряд элементов сродства кислорода при температуре 1100 К:



Элементы, расположенные в приведенном ряду левее алюминия, обладают более высоким химическим сродством к кислороду по сравнению с ним. Элементы, которые располагаются в приведенном выше ряду правее алюминия, обладают меньшим по сравнению с алюминием химическим сродством к кислороду.

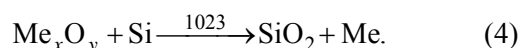
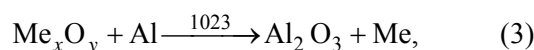
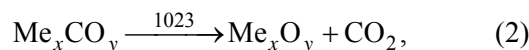
Для исследования были выбраны углекислые соли (карбонаты) рассматриваемых элементов, так как при их разложении образуется углекислый газ, который является относительно безвредным для окружающей среды.

Эффект воздействия вводимых солей зависит от степени их усвоения расплавом и возможности взаимодействовать с компонентами сплава. Поэтому были проведены термодинамические расчеты наиболее вероятных реакций, протекающих в расплаве при введении солей карбонатов исследуемых элементов.

Для термодинамических расчетов был использован метод расчета энергии Гиббса с учетом изменения энтальпии и энтропии при полиморфных и агрегатных превращениях в интервале температур 298–1023 К.

Предположили, что при введении в расплав АК12 углекислых солей поверхностно-активных

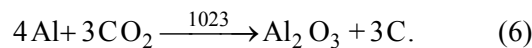
элементов возможно их разложение с образованием углекислого газа и оксидов (по реакции 2), которые в дальнейшем могут восстанавливаться алюминием (по реакции 3) или кремнием (по реакции 4). Для проверки этих предположений оценивали вероятность реакции диссоциации углекислых солей и восстановление оксидов поверхностно-активных элементов при 750 °С (1023 К) по количественным показателям энергии Гиббса:



Термодинамический анализ приведенных реакций при выбранной температуре обработки расплава, равной 750 °С (1023 К), свидетельствует о протекании реакций диссоциации с образованием CO₂ и оксидов Li, Na, Ba, Sr, K. В то же время расчеты показывают, что карбонаты Ca, Cs, Y, Rb, La в исследуемых условиях являются относительно устойчивыми. Разложение данных карбонатов протекает по реакции



Также оценивали восстановительную способность Al и Si по отношению к образующимся оксидам. Термодинамические расчеты (табл. 1) показали, что при данной температуре алюминий должен восстанавливать Rb, Cs, K, Na, Ba из оксидов и не восстанавливает Li, Sr, La, Ca, Y. Кремний также должен восстанавливать Rb, Cs, K, Na, а восстановление Ba, Li, Sr, La, Ca, Y из оксидов в расплаве маловероятно. Полученные результаты согласуются с выводами работ [3, 4]:



Изучено взаимодействие газа CO₂ с алюминием (по реакции 6) при температуре 750 °С (1023 К). Полученные результаты согласуются с литературными данными. Известно, что в интервале температур плавки алюминия, равной 700–800 °С, расплав не взаимодействует с CO₂. Взаимодействие расплава алюминия с CO₂ проявляется при темпе-

Таблица 1. Расчетная энергия Гиббса (ΔG) химических реакций восстановления элементов из оксидов

Восстановитель	ΔG _{x, p.} , кДж/моль									
	Rb	Cs	K	Na	Ba	Li	Sr	La	Ca	Y
Al	-754,6	-689,8	-671,0	-466	-164,7	52, 2	93,7	166,6	225,0	228,4
Si	-348,7	-430,5	-294,6	-19,0	124,3	171,5	216,6	666,6	355,8	529,5

Т а б л и ц а 2. Влияние исследуемых добавок на механические свойства сплава АК12

Расчетное количество элемента, %	Механические свойства	Cs	Na	Ba	Li	Sr	Ca	Y
0,1	σ_B , МПа	153	142	154	132	151	143	152
	δ , %	4,4	3,6	4,15	3,3	4,3	3,2	5,3
0,2	σ_B , МПа	155	137	150	140	147	147	154
	δ , %	5,1	4,6	4,85	4,2	4,6	3,5	6,0
0,3	σ_B , МПа	146	130	147	144	149	147	152
	δ , %	5,7	5,3	5,42	4,8	4,75	4,0	5,1
Сплав АК12 (немодифицированный), $\sigma_B = 135$ МПа; $\delta \approx 2,6$ %								
Сплав АК12, модифицированный стандартным флюсом, $\sigma_B = 155$ МПа; $\delta \approx 7,0$ %								

ратуре выше 1500 °С с образованием карбида алюминия [5].

Методика проведения эксперимента по модифицированию сплава АК12

Исследования проводили на силумине АК12. Расчетное количество исследуемых элементов, вводимых в сплав, было выбрано равным 0,1, 0,2 и 0,3% от массы плавки. Для исследований выбраны карбонаты металлов, приведенные в табл. 2.

Экспериментальные плавки сплава АК12 проводили в муфельной электрической печи сопротивления. Масса одной плавки составляла 900 г. Исследуемые соли просушивали при 200 °С в течение 2 ч, затем вводили в расплав с помощью колокольчика на дно тигля при температуре 750±5 °С. Обработку расплава исследуемыми карбонатами сопровождали «барботажем», что свидетельствовало о протекании реакций диссоциации. Расплав выдерживали в течение 10 мин. При температуре 700–710 °С литьем в землю отливали образцы для механических испытаний.

Результаты исследований

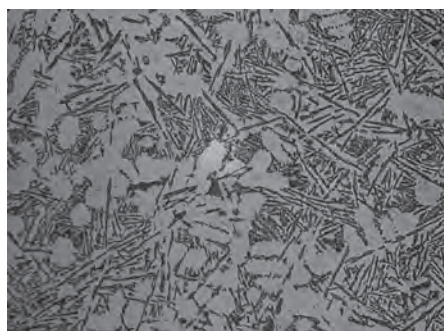
Результаты механических испытаний сплава АК12 после его обработки углекислыми солями приведены в табл. 2. Обработка углекислыми солями сплава АК12 вызывает повышение механических свойств, особенно относительного удлинения сплава.

В исходном состоянии основной структурной составляющей сплава АК12 является эвтектика ($\alpha + Si$), также присутствуют дендриты алюминия и отдельные кристаллы первичного кремния (рис. 1, а).

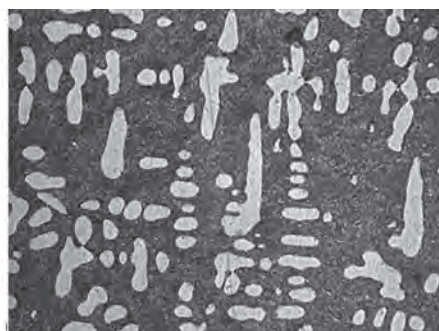
Структура сплава АК12, модифицированного стандартным флюсом (62,5% NaCl; 12,5% KCl; 25% NaF), характеризуется глобулярной формой и измельчением размеров кремниевой фазы в эвтектике ($\alpha + Si$) и более упорядоченным распределением первичных дендритов α -твердого раствора (рис.1, б).

Микроструктурные исследования сплава АК12, обработанного углекислыми солями, показали, что при введении карбонатов Li, Na и Sr в микроструктуре наблюдается равномерное распределение первичных дендритов алюминия по объему сплава. Добавки Li, Na и Sr оказывают модифицирующее воздействие на структуру сплава, измельчая и облагораживая эвтектику ($\alpha + Si$). В то же время в сплаве наблюдаются участки немодифицированной структуры (рис. 2, а, б, в).

При введении солей Ba, Cs и Y в микроструктуре сплава (рис. 2, д, е, ж) наблюдаются измельчение и облагораживание эвтектики ($\alpha + Si$), а также более равномерное распределение первичных дендритов алюминия. По сравнению со структурой сплава АК12, обработанного солями Li, Na и Sr, наблюдается уменьшение количества длинных игольчатых кристаллов эвтектического крем-



а



б

Рис. 1. Микроструктура сплава АК12: а – немодифицированного; б – модифицированного стандартным флюсом. ×200

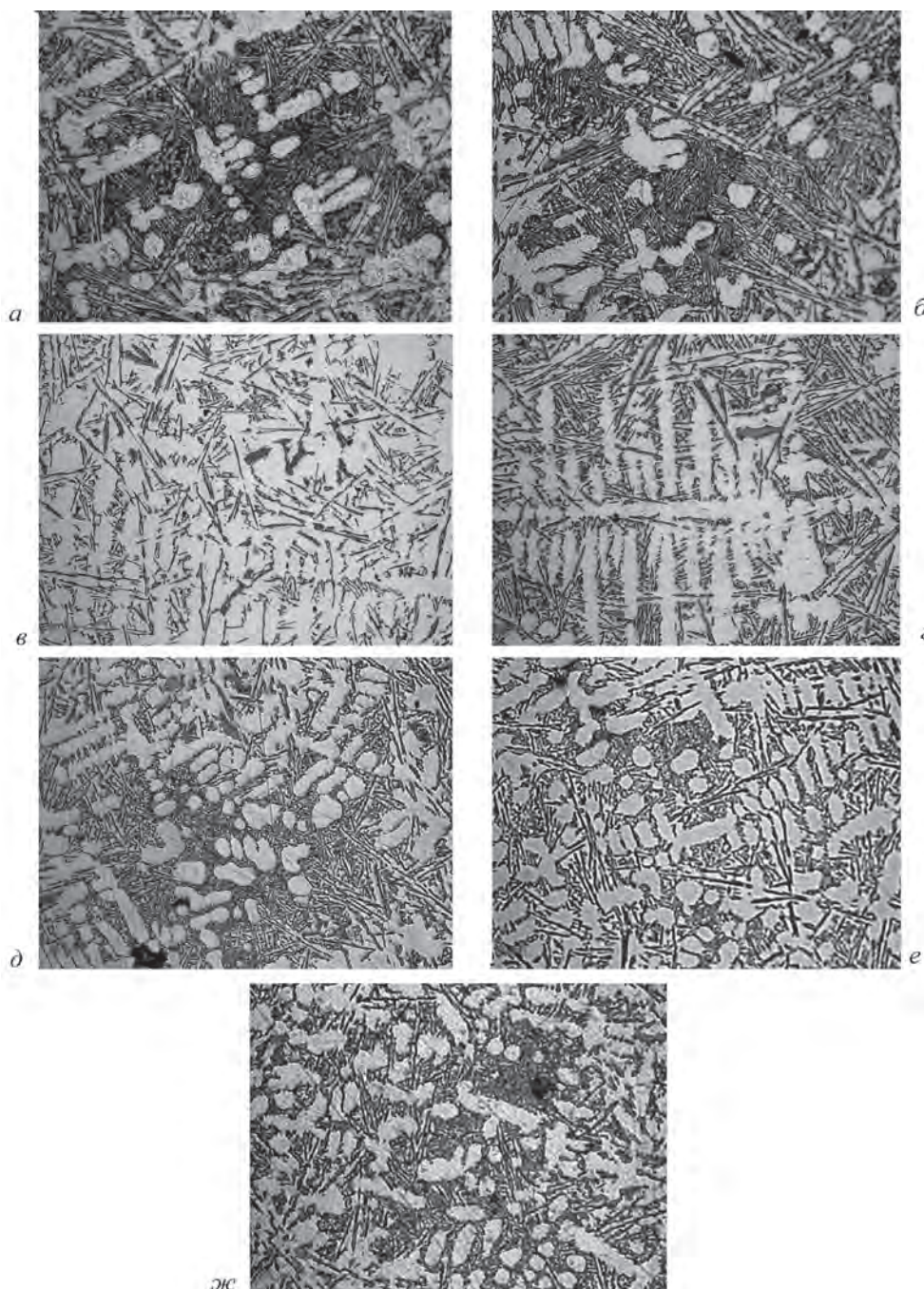


Рис. 2. Микроструктура сплава АК12, обработанного солями: *a* – Li; *б* – Na; *в* – Ca; *г* – Sr; *д* – Y; *е* – Cs; *ж* – Ba. $\times 200$

ния, а колонии эвтектики ($\alpha + \text{Si}$) становятся более компактными.

Исследования микроструктуры сплава АК12, обработанного карбонатом кальция (рис.2, *в*), показали, что исследуемая добавка не влияет на структуру сплава. Эвтектика ($\alpha + \text{Si}$) имеет грубую игольчатую форму, как у немодифицированного сплава АК12. Карбонат кальция оказывает рафинирующее воздействие на сплав.

Выводы

Обработка углекислыми солями (карбонатами) Li, Na, Ca, Sr, Y, Ba и Cs оказывает положительное воздействие на механические свойства. Наиболее

высокие механические свойства, измельчение и облагораживание частиц эвтектического кремния наблюдаются при обработке сплава АК12 солями на основе карбонатов цезия и бария, что подтверждается термодинамическими расчетами. Механизм воздействия карбоната иттрия на сплав АК12 до конца не изучен, нужно проводить дополнительные исследования.

Необходимо проведение дальнейших исследований по использованию углекислых солей, что позволит продолжить практику совершенствования технологии модифицирования силуминов и улучшить экологическую обстановку в литейных цехах.

Литература

1. Гудченко А. П., Залинова И. М. Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов стронцием // Литейное производство. 1972. № 1. С. 12–17.
2. Смитлз К. Дж. Металлы: Спр. изд. / Пер. с англ., 1980.
3. Немененок Б. М., Задруцкий С. П. и др. Экологически чистый способ рафинирования и модифицирования расплавов на основе алюминия // Литейное производство. 2000. № 5. С. 26–27.
4. Слетова Н. В., Задруцкий С. П., Розум В. А., Немененок Б. М. и др. Термодинамические закономерности рафинирования расплавов на основе алюминия карбонатом кальция // Литье Украины. 2012. № 9 (145).
5. Напалков В. И., Махов С. В., Бобрышев Б. Л., Моисеев В. С. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов. М.: Теплотехник, 2011. С. 253.