



The results of investigation of creation of fining blend with modifying effect on the basis of carbonate are given.

Н. В. ЧАЙКИНА, СРО РАЛ, В. А. ЧАЙКИН, филиал МГОУ,
С. П. ЗАДРУЦКИЙ, Б. М. НЕМЕНЕНОК, В. А. РОЗУМ, БНТУ

УДК 621.74

КАРБОНАТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАФИНИРУЮЩИХ ПРИСАДОК ДЛЯ СИЛУМИНОВ

В настоящее время одними из наиболее перспективных и востребованных материалов ввиду благоприятного сочетания литейных, механических и ряда эксплуатационных свойств являются силумины. Для получения высокой стабильности результатов при рафинировании и модифицировании силуминов все более актуальным становится поиск новых высокоэффективных, экологически безвредных, рафинирующе-модифицирующих материалов.

Известно, что основное негативное влияние на свойства отливок из А1-сплавов оказывают водород и пленообразные неметаллические включения Al_2O_3 [1]. Для обеспечения чистоты А1-сплавов по вредным примесям необходимо соблюдение комплекса технологических и организационных мер начиная с подбора, хранения, подготовки шихтовых материалов, выбора плавильного оборудования и заканчивая дегазирующе-рафинирующей обработкой расплава.

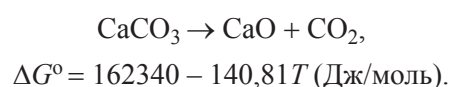
Среди известных способов удаления газовых и твердых включений из расплавов одним из наиболее эффективных и широко используемых является флюсовое рафинирование [2]. Особую группу составляют универсальные флюсы и препараты, обработка которыми позволяет совместить ряд операций (покровную защиту, рафинирование и модифицирование) [3]. В составы флюсов и препаратов вводятся в основном фториды и хлориды, поэтому общим их недостатком является токсичность выделяющихся при обработке расплавов веществ [4].

Учитывая сказанное выше, в настоящее время особое внимание исследователей и производителей направлено на поиск новых высокоэффективных, экологически безвредных рафинирующе-

модифицирующих материалов, обеспечивающих высокую стабильность получаемых результатов. Такими перспективными материалами служат карбонаты, которые в жидком алюминии претерпевают термическую диссоциацию с образованием большого количества рафинирующих высокодисперсных газовых пузырьков CO_2 .

Приведенные в настоящей работе исследования посвящены созданию рафинирующей смеси с модифицирующим эффектом на основе карбонатов. В качестве основного компонента в составе смеси использован карбонат кальция, который широко применяется в металлургии.

Диссоциация карбоната кальция протекает по реакции



Термодинамические расчеты показывают, что разложение $CaCO_3$ в атмосферном воздухе должно протекать при температурах выше 1159 К. Однако перенос указанной температуры начала диссоциации на реакцию разложения карбоната кальция, помещенного в расплав алюминия, является ошибочным. Если $CaCO_3$ и CaO – чистые конденсированные фазы, то константа равновесия K_p реакции диссоциации $CaCO_3$ численно равна упругости диссоциации: $K_p = p_{CO_2}$. Таким образом, равновесие реакции диссоциации карбоната кальция для каждой конкретной температуры устанавливается при некотором парциальном давлении углекислого газа. Чтобы сдвинуть установившееся равновесие в сторону диссоциации карбоната кальция, нужно или увеличить температуру, или удалить часть образовавшегося CO_2 , уменьшив, тем самым, его парциальное давление. Если при некоторой темпе-

ратуре парциальное давление углекислого газа поддерживается более низким, чем равновесное давление, то процесс разложения CaCO_3 идет непрерывно. Равновесное парциальное давление CO_2 реакции диссоциации CaCO_3 при 700°C (минимальная температура рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия) составляет 2,35 мм рт. ст. Учитывая то, что углекислый газ практически нерастворим в расплавах алюминия при температурах рафинирования, парциальным давлением CO_2 в жидком алюминии можно пренебречь. Таким образом, при погружении карбоната кальция в расплав алюминия будет непрерывно протекать реакция диссоциации карбоната кальция в сторону образования CaO . Выделяющийся при этом углекислый газ ввиду малой упругости диссоциации ($0,114 \cdot 10^{-4}$ атм при 737°C) не будет распадаться на атомы и переходить в расплав. Образующиеся пузырьки CO_2 , являясь вакуум-камерами для растворенного в расплаве водорода, будут, всплывая, рафинировать металл от неметаллических включений и водорода по классическому адсорбционно-флотационному механизму.

Интенсивность газообразования при диссоциации карбоната кальция, погруженного в расплав алюминия, в значительной степени зависит от поверхности контакта $\text{CaCO}_3\text{-Al}_ж$, так как реакция диссоциации будет протекать на поверхности кусков CaCO_3 . По мере увеличения степени дисперсности карбоната газовыделение будет возрастать.

С физико-химической точки зрения важнейшим следствием увеличения дисперсности является возрастание удельной реакционной способности твердых тел, называемой также активностью. Оценим изменение реакционной способности порошков с различной дисперсностью.

Рассмотрим два монодисперсных порошка одного и того же вещества, состоящих из сферических частиц с размерами r_1 и r_2 . Исходя из того, что мольный объем V составляет M/d (и, считая, что все частицы представляют собой сферы одинакового радиуса), найдем количество частиц, содержащих один моль молекул рассматриваемых порошков:

$$n_1 = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi dr_1^3}, \quad (1a)$$

$$n_2 = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi dr_2^3}, \quad (1б)$$

где M – молекулярная масса; d – плотность порошка.

Рассчитаем суммарную площадь поверхности частиц радиусом r_1 и r_2 , а также соответствующую свободную поверхностную энергию:

$$S_1 = \frac{4\pi r_1^2 V}{\frac{4}{3}\pi r_1^3} = 3\frac{V}{r_1}, \quad F_1 = \frac{3\sigma V}{r_1}, \quad (2a)$$

$$S_2 = \frac{4\pi r_2^2 V}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = 3\frac{V}{r_2}, \quad F_2 = \frac{3\sigma V}{r_2}, \quad (2б)$$

где S_1 и S_2 – соответственно площадь поверхности частиц радиусом r_1 и r_2 в объеме V .

Различная активность порошков реализуется как разность величин их свободной поверхностной энергии в виде изотермической разности химических потенциалов:

$$\mu_1 - \mu_2 = \Delta\mu = \sigma(S_1 - S_2) = \sigma\left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2}\right), \quad (3)$$

где μ – химический потенциал компонентов.

С другой стороны, для первого порошка приближенно можно записать

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln a_1, \quad (4)$$

где μ_0 – химический потенциал компонентов в стандартном его состоянии; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; a – активность.

Для другого порошка имеем

$$\mu_2 = \mu_0 + RT \ln a_2. \quad (5)$$

Тогда

$$\mu_1 - \mu_2 = \Delta\mu = RT \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (6)$$

Приравняв правые части выражений (3) и (6), получаем

$$RT \ln \frac{a_1}{a_2} = \sigma\left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2}\right),$$

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{3V\sigma}{RT}\left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2}\right),$$

или

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{3M\sigma}{RTd}\left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2}\right). \quad (7)$$

В нашем случае важна способность карбонатов к диссоциации. При диссоциации порошков разность величин их свободной поверхностной энергии реализуется в виде изотермической работы диссоциации:

$$A_1 - A_2 = \Delta A = \sigma(S_1 - S_2) = \sigma\left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2}\right). \quad (8)$$

С другой стороны, для карбоната с радиусом частиц r_1 приближенно можно записать

$$A_1 = A_0 + RT \ln K_{p1}. \quad (9a)$$

Для другого карбоната с радиусом частиц r_2 имеем

$$A_2 = A_0 + RT \ln K_{p2}. \quad (9b)$$

Тогда

$$A_1 - A_2 = \Delta A = RT \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}}. \quad (10)$$

Приравняв правые части выражений (8) и (10), получаем

$$RT \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \sigma \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right),$$

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{3V\sigma}{RT} \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right),$$

или

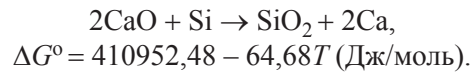
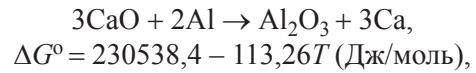
$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{3M\sigma}{RTd} \left(\frac{3V}{r_1} - \frac{3V}{r_2} \right). \quad (11)$$

Из уравнений (7) и (11) следует, что при уменьшении размеров частиц твердого тела активность системы растет. Это касается и процесса диссоциации карбонатов. В общем случае можно заключить: чем больше дисперсность системы, тем выше ее реакционная способность или физико-химическая активность.

Чем же объясняется своеобразие свойств дисперсных систем? Прежде всего, тем, что в этом состоянии значительная доля от всех молекул или атомов, составляющих вещество, находится на поверхности раздела фаз. Эти молекулы отличаются от других, прежде всего, по своему энергетическому состоянию. Действительно, создание новой межфазной поверхности требует затрат работы по разрыву связей, значительная часть которой накапливается в виде избыточной потенциальной энергии на межфазной границе. Из этого следует, что молекулы в поверхностном слое должны обладать избыточной свободной энергией. Таким образом, основная и важнейшая особенность дисперсного состояния заключается в том, что существенная доля свободной энергии системы сосредоточена в межфазных поверхностных слоях. Избыток свободной энергии делает дисперсные системы термодинамически неустойчивыми. Для них характерны самопроизвольные процессы, стремящиеся снизить этот избыток различными путями. В нашем случае избыток свободной энергии будет по-

трачен на изменение химического состояния вещества, т. е. на диссоциацию карбонатов.

Вторым продуктом диссоциации карбоната кальция является CaO. Термодинамические расчеты взаимодействия оксида кальция с компонентами расплава – алюминием и кремнием указывают на невозможность восстановления кальция при температурах обработки и заливки расплава:



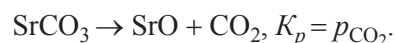
Изменение энергии Гиббса при 1000 К для этих реакций составляет 117,278 и 346,272 кДж/моль соответственно. Таким образом, карбонат кальция можно использовать как рафинирующий реагент, который при вводе в расплав претерпевает термическую диссоциацию с образованием рафинирующего газа CO_2 . Выделяющийся углекислый газ способствует перемешиванию металла, выравниванию его по температуре и химическому составу, а главное обеспечивает дегазацию и рафинирование расплава от неметаллических включений и водорода за счет адсорбции и флотации при высокой экологической чистоте процесса.

Для получения качественного литья, кроме эффективной рафинирующей обработки металла, зачастую необходимо обеспечить получение модифицированной структуры отливка.

Общеизвестно, что радикальным средством измельчения зерна в отливках является модифицирование сплавов за счет введения в расплав малых количеств элементов-модификаторов [5]. Классическим модификатором эвтектики в силуминах служит натрий. Вместе с тем, его применение для модифицирования связано с рядом недостатков, самым существенным из которых является быстрое выгорание натрия, что требует возобновления модифицирования через каждые 30–45 мин [6].

В связи с этим в последнее время большое распространение получают другие модификаторы, особенно стронций. Его преимущества перед натрием: более длительное сохранение модифицирующего эффекта, в том числе и после переплавов. Модифицирование кремниевой эвтектики в силуминах наблюдается уже при содержании стронция в расплаве свыше 0,008% [7].

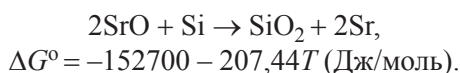
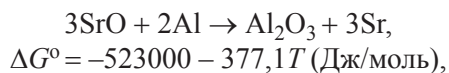
Термодинамические расчеты подтверждают протекание реакции диссоциации карбоната стронция:



При разложении SrCO_3 в расплаве на основе алюминия парциальным давлением CO_2 в жидком

металле можно пренебречь, таким образом, реакция диссоциации карбоната стронция будет непрерывно протекать в сторону образования SrO.

Образующийся оксид стронция будет вступать в реакции с алюминием и кремнием – основными компонентами расплава:

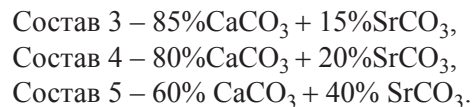
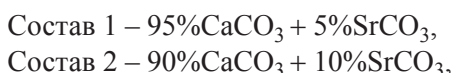


Для реакций взаимодействия оксида стронция с алюминием и кремнием изменение энергии Гиббса при 1000 К составляет –900,100 и –360,140 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о протекании указанных реакций в сторону восстановления стронция, который затем переходит в расплав, где является модификатором эвтектического кремния.

Таким образом, изучение влияния на силумины смеси карбонатов кальция и стронция как высокоэффективной экологически безопасной рафинирующе-модифицирующей присадки представляет большой интерес как с исследовательской точки зрения, так и с целью совершенствования технологий получения качественных отливок из силуминов.

Выполненные термодинамические расчеты были проведены по упрощенному методу с использованием ряда допущений и приближений, поэтому в дальнейшем рафинирующая способность карбонатов оценивалась по увеличению плотности образцов, а модифицирующая способность изучалась с использованием термоанализа затвердевающих проб и металлографическим методом.

Представляло интерес создание оптимальной карбонатной композиции $\text{CaCO}_3 \times \text{SrCO}_3$, обладающей стабильными рафинирующе-модифицирующими свойствами в сплавах системы алюминий–кремний. Для поиска оптимального соотношения карбонатных порошков было опробовано действие дисперсных карбонатных композиций следующих составов:



Средний размер частиц карбонатов после измельчения составил 40 мкм. Эффективность смесей изучали на сплаве АК12оч. Обработку расплава проводили в тигельной печи сопротивления при температуре металла 740 °С. Емкость тигля составляла 250 кг по Al. Предварительно просушенные в течение 4 ч при температуре 250 °С навески составов, завернутые в алюминиевую фольгу, вводили в донную часть расплава при помощи окрашенного стального погружного колокольчика. При вводе препаратов в жидкий металл наблюдался активный барботаж, время которого составляло от 1,5 до 2,5 мин. После окончания бурления расплава проводили изотермическую выдержку при 740 °С в течение 15 мин для всплывания в шлаковую фазу продуктов рафинирующей обработки. Затем заливали образцы для определения плотности, предела прочности на разрыв, относительного удлинения, металлографии. Также снимали термограммы затвердевания образцов с целью определения величины переохлаждения силумина при кристаллизации.

Результаты оценки плотности образцов сплава, обработанного карбонатными смесями и отлитых в сухую песчаную форму, приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Как видно из рисунка, в исследованных пределах концентраций составы № 1 и 2 наиболее интенсивно способствуют повышению плотности образцов. Для всех составов четко прослеживаются оптимальные концентрации добавок, превышение которых приводит к уменьшению плотности образцов, что, вероятно, связано с увеличением содержания в расплаве стронция. Оптимальный расход составов № 1 и 2 для максимального увеличения плотности образцов составил 0,05% от массы расплава.

Результаты термоанализа сплава, обработанного различными составами карбонатных смесей и залитого в сухую песчаную форму, приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Т а б л и ц а 1. Влияние добавок карбонатных смесей на плотность образцов из сплава АК12оч

Номер состава	Расход карбонатной смеси, %													
	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	
Плотность, кг/м ³	1	2590	2620	2636	2648	2658	2660	2660	2660	2660	2656	2653	2649	2645
	2	2590	2620	2636	2648	2660	2660	2660	2658	2652	2648	2644	2639	2632
	3	2590	2620	2636	2648	2657	2654	2651	2649	2644	2640	2635	2631	2623
	4	2590	2618	2633	2645	2645	2644	2643	2642	2641	2638	2632	2622	2608
	5	2590	2610	2625	2633	2641	2641	2640	2638	2630	2621	2609	2587	2572

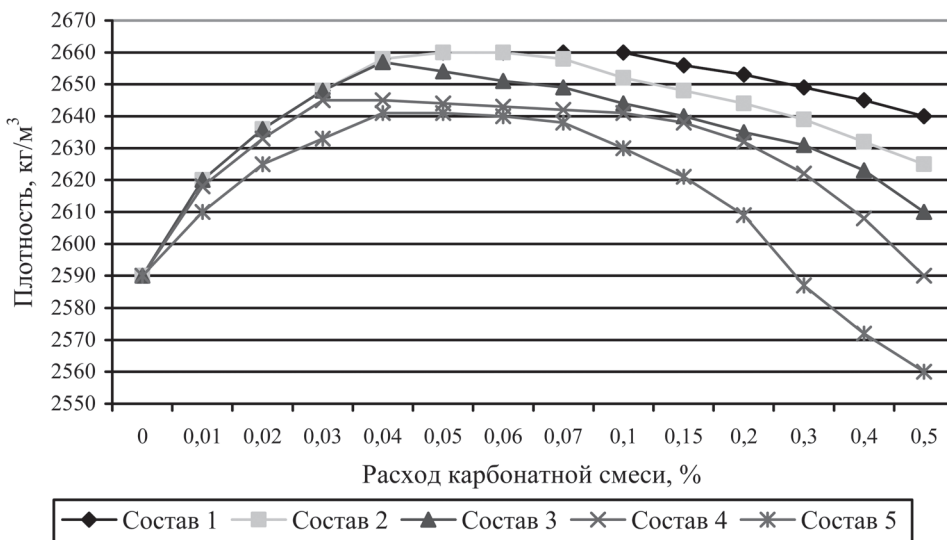


Рис. 1. Влияние добавок карбонатных смесей на плотность образцов из сплава АК120ч

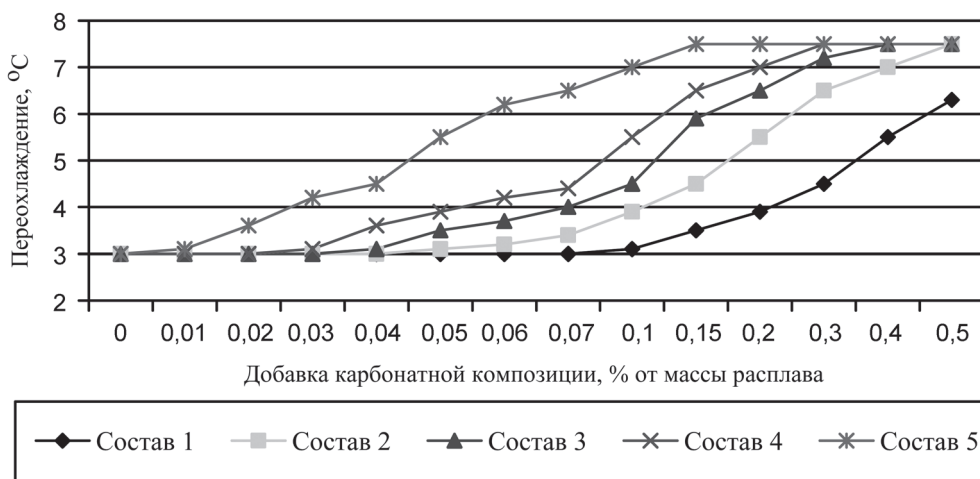


Рис. 2. Влияние добавок карбонатных композиций на переохлаждение сплава АК120ч

Т а б л и ц а 2. Влияние добавок карбонатных композиций на переохлаждение сплава АК120ч

Номер состава	Добавка карбонатной композиции, % от массы расплава														
	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	
Пере- охлаж- дение, °C	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3,1	3,5	3,9	4,5	5,5	6,3
	2	3	3	3	3	3	3,1	3,2	3,4	3,9	4,5	5,5	6,5	7	7,5
	3	3	3	3	3	3,1	3,5	3,7	4,0	4,5	5,9	6,5	7,2	7,5	7,5
	4	3	3	3	3,1	3,6	3,9	4,2	4,4	5,5	6,5	7	7,5	7,5	7,5
	5	3	3,1	3,6	4,2	4,5	5,5	6,2	6,5	7	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5

Термоанализ выявил смещение температуры кристаллизации эвтектики в область более низких температур при постоянной скорости охлаждения. Так, при вводе карбонатной композиции состава № 1 в количестве 0,5% достигается полное переохлаждение 6,3 °С. Структура сплава получается при этом частично модифицированной. Обработка сплава композицией состава № 2 в количестве 0,5% обеспечила полное переохлаждение 7,5 °С и образование полностью модифицированной струк-

туры, что подтвердилось результатами металлографического анализа.

Для оценки эффективности влияния карбонатных композиций на механические свойства сплава были исследованы зависимости прочностных и пластических характеристик от состава и количества вводимой карбонатной композиции. Результаты приведены в табл. 3, 4 и на рис. 3, 4.

Как видно из рисунков, все исследованные карбонатные композиции способствуют повышению

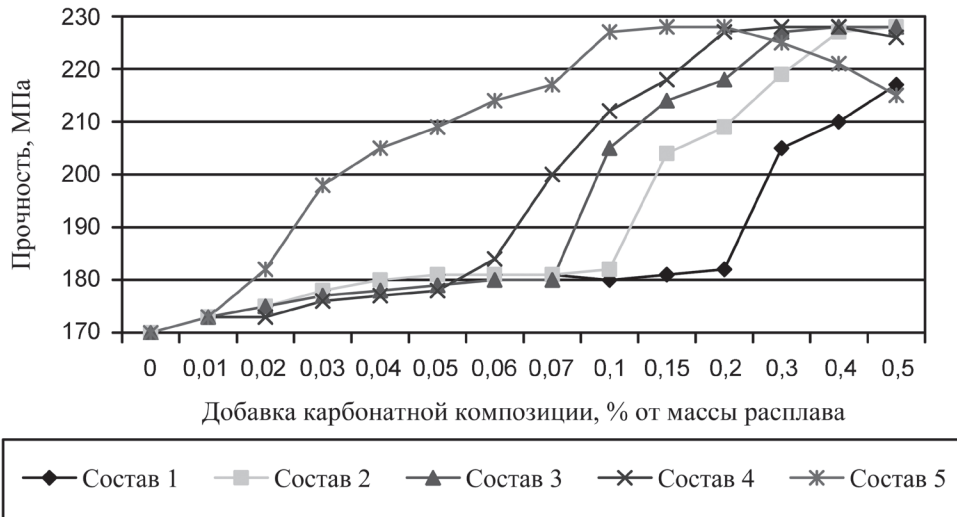


Рис. 3. Влияние добавок карбонатных композиций на прочность сплава АК12оч

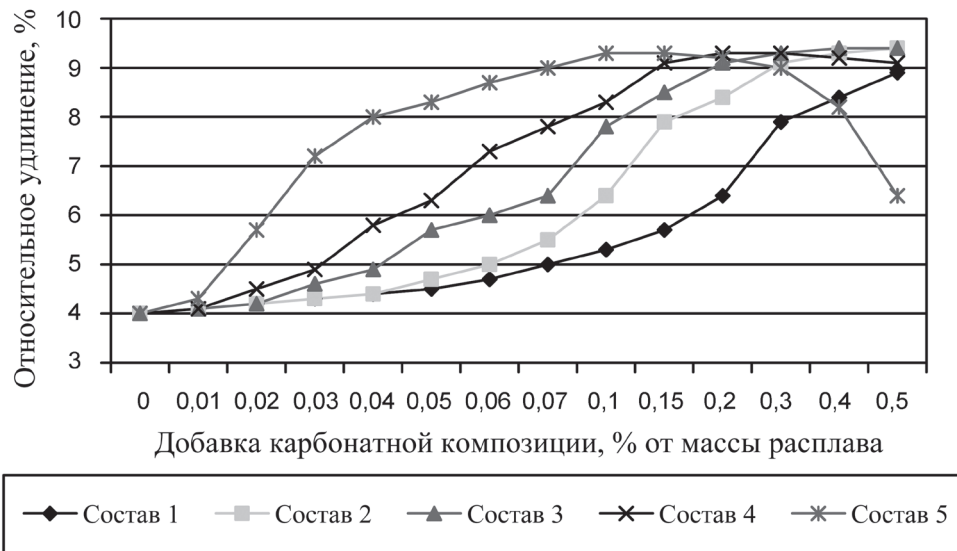


Рис. 4. Влияние добавок карбонатных композиций на относительное удлинение сплава АК12оч

Таблица 3. Влияние добавок карбонатных композиций на прочность сплава АК12оч

Номер состава		Добавка карбонатной композиции, % от массы расплава													
		0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Прочность, МПа	1	170	173	175	178	180	181	181	181	180	181	182	205	210	217
	2	170	173	175	178	180	181	181	181	182	204	209	219	227	228
	3	170	173	175	177	178	179	180	180	205	214	218	227	228	228
	4	170	173	173	176	177	178	184	200	212	218	227	228	228	226
	5	170	173	182	198	205	209	214	217	227	228	228	225	221	215

Таблица 4. Влияние добавок карбонатных композиций на относительное удлинение сплава АК12оч

Номер состава		Добавка карбонатной композиции, % от массы расплава													
		0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Относительное удлинение, %	1	4	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,7	5	5,3	5,7	6,4	7,9	8,4	8,9
	2	4	4,1	4,2	4,3	4,4	4,7	5	5,5	6,4	7,9	8,4	9,1	9,3	9,4
	3	4	4,1	4,2	4,6	4,9	5,7	6	6,4	7,8	8,5	9,1	9,3	9,4	9,4
	4	4	4,1	4,5	4,9	5,8	6,3	7,3	7,8	8,3	9,1	9,3	9,3	9,2	9,1
	5	4	4,3	5,7	7,2	8	8,3	8,7	9	9,3	9,3	9,2	9	8,2	6,4

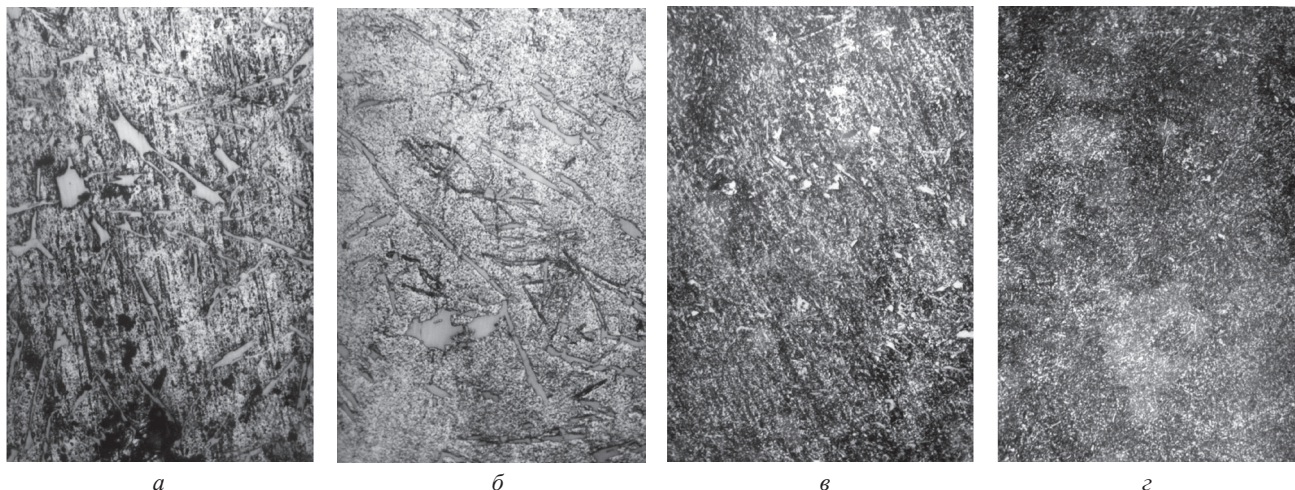


Рис. 5. Влияние карбонатной композиции на микроструктуру сплава АК12оч: а – с добавкой смеси 0,05%; б – 0,1; в – 0,25; з – 0,5%. $\times 200$

прочности и пластичности сплава. Так, обработка расплава составом № 2 в количестве 0,5% от массы металла обеспечивает увеличение предела прочности на растяжение со 170 до 228 МПа, относительное удлинение при этом возрастает от 4 до 9,4%, что характерно для сплавов подобного состава с хорошо модифицированной структурой.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что наиболее эффективной карбонатной композицией с точки зрения повышения прочностных, пластических свойств образцов и их плотности является карбонатная композиция состава № 2 при расходных характеристиках 0,05% от массы обрабатываемого расплава в качестве дегазирующе-рафинирующей присадки, а также 0,5% от массы обрабатываемого расплава в качестве рафинирующе-модифицирующей присадки. Необходимо отметить, что в случае использования разработанной композиции в качестве рафинирующе-модифицирующего препарата постоянно в условиях какого-либо предприятия ее расход в связи с низкими значениями угара стронция будет снижен, что связано с остаточным содержанием Sr в возврате.

На основании проведенных исследований в качестве основы разрабатываемого рафинирующе-модифицирующего препарата была принята смесь 90% CaCO_3 + 10% SrCO_3 . При этом получают оптимальные физико-механические свойства и микроструктура сплава (рис. 5).

Как видно из рисунка, при добавлении карбонатной дегазирующей смеси в количестве 0,05 и 0,1% структура сплава получается немодифицированная, при увеличении до 0,25% – почти модифицированная, тогда как до 0,5% – полностью модифицированная, что подтверждает сделанные ранее выводы.

Карбонатная дегазирующая смесь прошла успешное испытание в промышленных условиях на Старооскольском заводе автотракторного электрооборудования на отливке «корпус подшипника», изготавливаемой из сплава АК12М2. Смесь пакетировалась в пакеты по 200 г. Ею были заменены таблетки «Дегазал Т 200» производства фирмы «Schafet» (Германия). Смесь в количестве 0,05% от массы жидкого металла вводилась в расплав, как и таблетки, с помощью колокольчика. В отливках отсутствовала газовая пористость, механические свойства сплава соответствовали требованиям чертежа.

Литература

1. Газы в цветных металлах и сплавах/Д. Ф. Чернега, О. М. Бялик, Д. Ф. Иванчук, Г. А. Ремизов. М.: Metallurgy, 1982.
2. Влияние дегазации алюминиевых сплавов газовой смесью азота и фреона на качество отливок/С. Томович, М. Томович, З. Арчинович, З. Гулиши // Литейное производство. 1994. № 7. С. 12–13.
3. S o n d o n J. V., S c h o b e r T. Hydrogen bubbles in metals // Nucl. Mater. 1993. 207. P. 1–24.
4. П е т р о в С. М., П е т р о в а С. Г. Флюсы для алюминиевых сплавов // Современные литейные материалы и технологии получения отливок: Тез. докл. науч.-техн. конф. Л.: Знание, 1991. С. 54–55.
5. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах/В. И. Добаткин, Р. М. Габидулин, Б. А. Колачев, Г. С. Макаров. М.: Metallurgy, 1986.
6. О влиянии некоторых элементов на кристаллизацию силуминов/А. М. Галушко, Б. М. Немененок, Г. В. Довнар, А. К. Акунец // Metallurgy: Мн.: Выш. шк., 1981. Вып. 15. С. 19–22.
7. Модифицирование силуминов стронцием/Под ред. К. В. Горева. Мн.: Наука и техника, 1985.