

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАЗ КОМПОНЕНТОВ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al-SiO₂

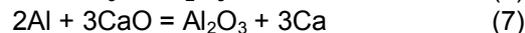
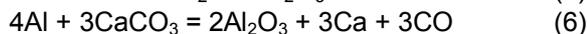
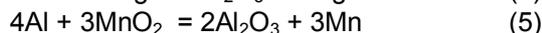
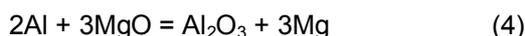
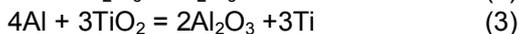
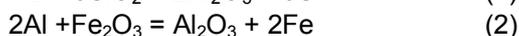
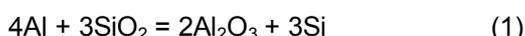
И. В. Рафальский, А. В. Арабей

Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь

Введение в металлическую матрицу дисперсных частиц упрочняющей фазы (оксидов, карбидов, нитридов и др.) позволяет получать композиционные материалы с высокими физико-механическими свойствами. В этом направлении непрерывно ведется активный научный поиск, в том числе по получению литейных композиционных сплавов на основе алюминия с использованием метода реакционного литья (in-situ процесс), при котором формирование упрочняющих фаз реализуется в процессе химического взаимодействия компонентов системы.

С точки зрения термодинамики композиционные материалы являются сложными системами, в которых активно протекают процессы межфазного взаимодействия. Изучение этих процессов чрезвычайно важно для анализа закономерностей взаимодействия фаз компонентов и разработки технологических решений получения литых композиционных материалов.

Авторами работы выполнен термодинамический расчет и анализ реакций взаимодействия фаз компонентов литейных алюмоматричных сплавов системы Al-SiO₂, полученных на основе алюминия и его сплавов, а также кварцевого песка в качестве наполнителя. Расчет проводили с учетом возможного влияния легирующих добавок и примесей, содержащихся в алюминии и сплавах на его основе, а также в наполнителе. Анализ возможности протекания химических реакций в композициях на основе системы Al-SiO₂ проводили на основе анализа значений изобарно-изотермических потенциалов (энергии Гиббса):



Результаты термодинамических расчетов при возможном взаимодействии компонентов алюмоматричных композиционных сплавов на основе алюминия и кварцсодержащих материалов представлены на рисунках 1-4.

Значения энергии Гиббса реакции восстановления кремния из его оксида алюминием от температуры характеризуются относительно широким разбросом, в зависимости от принятых к расчету исходных данных (термодинамических величин веществ в кристаллическом и жидком состоянии).

Термодинамический анализ реакции, происходящей при взаимодействии алюминия и оксида кремния с учетом различных полиморфных состояний кремнезема, показал, что с повышением температуры значения энергии Гиббса рассматриваемой реакции увеличиваются (рисунок 1), следовательно, восстановительный процесс, описываемый этой реакцией, при более высоких температурах будет протекать менее интенсивно. Скачкообразные изменения термодинамических величин исследуемых веществ связаны с фазовыми и полиморфными превращениями компонентов реакции.

Значения энергии Гиббса реакции восстановления кремния из его оксида алюминием от температуры характеризуются относительно широким разбросом, в зависимости от принятых к расчету исходных данных (термодинамических величин веществ в кристаллическом и жидком состоянии).

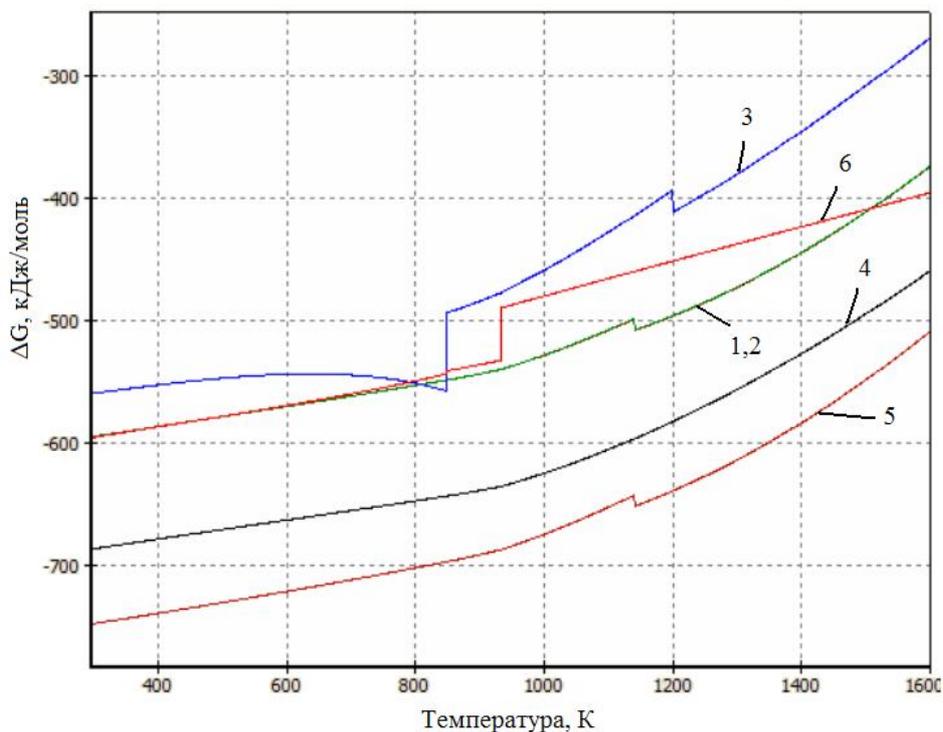


Рисунок 1 – Зависимости энергии Гиббса реакции взаимодействия оксида кремния с алюминием от температуры (в интервале 293–1600 К) с учетом полиморфных превращений кремнезема, рассчитанные по данным работ: 1 – [1], 2 – [2], 3 – [3, 4], 4 – [5], 5 – [6], 6 – [7]

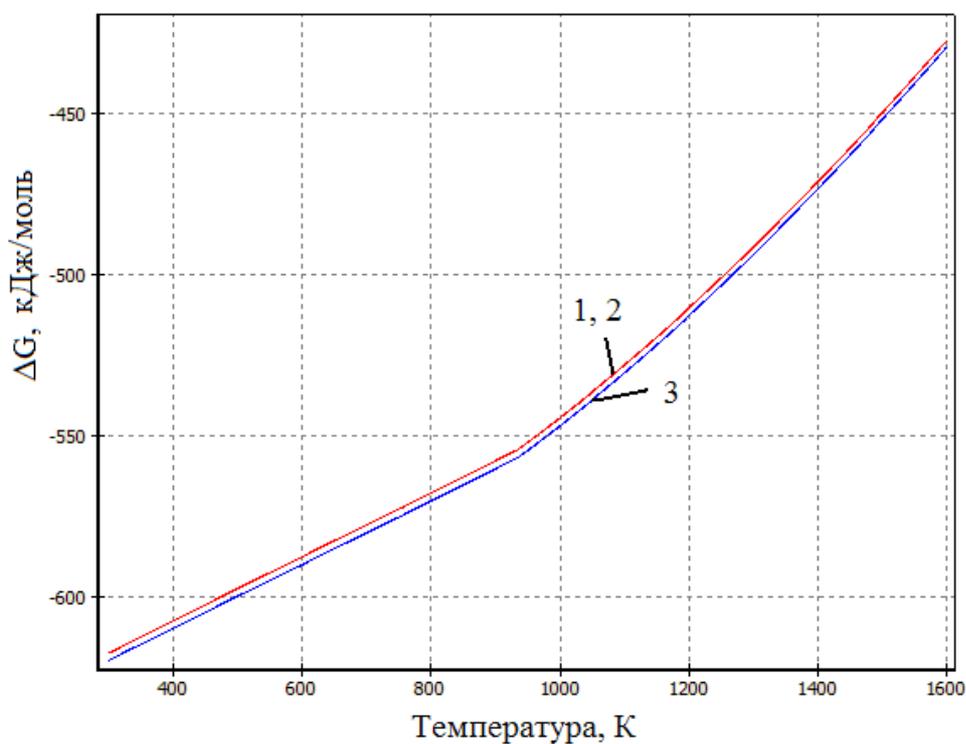


Рисунок 2 – Зависимости энергии Гиббса реакции взаимодействия кварцевого стекла с алюминием от температуры (в интервале 293–1600 К), рассчитанные по данным работ: 1 – [1], 2 – [2], 3 – [3, 4]

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАЗ КОМПОНЕНТОВ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ AL-SiO₂

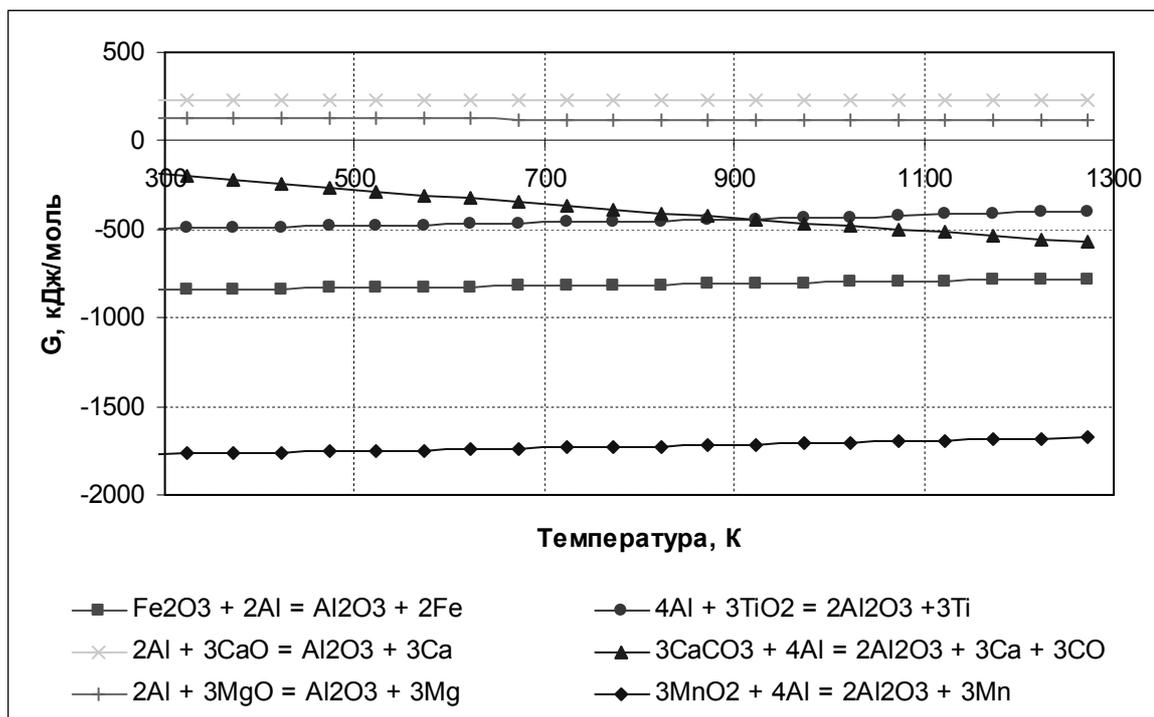


Рисунок 3 – Графики зависимости изобарно-изотермического потенциала реакций алюминия с основными примесями, содержащимися в кварцевом песке

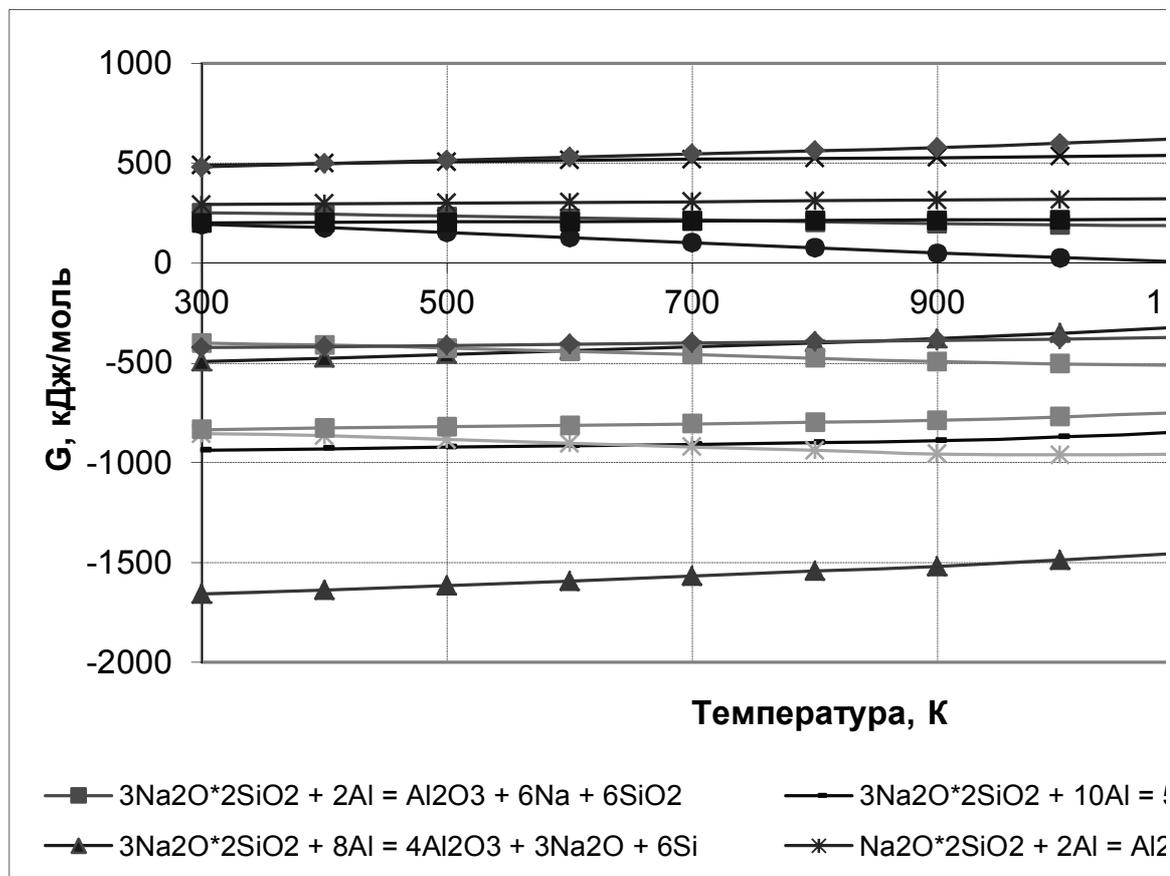


Рисунок 4 – Графики зависимости изобарно-изотермического потенциала реакций алюминия с компонентами глинистой составляющей кварцевых песков

Значения энергии Гиббса реакции восстановления кремния из его оксида алюминием от температуры характеризуются относительно широким разбросом, в зависимости от принятых к расчету исходных данных (термодинамических величин веществ в кристаллическом и жидком состоянии).

Термодинамический анализ реакции, происходящей при взаимодействии алюминия и оксида кремния с учетом различных полиморфных состояний кремнезема, показал, что с повышением температуры значения энергии Гиббса рассматриваемой реакции увеличиваются (рисунок 1), следовательно, восстановительный процесс, описываемый этой реакцией, при более высоких температурах будет протекать менее интенсивно. Скачкообразные изменения термодинамических величин исследуемых веществ связаны с фазовыми и полиморфными превращениями компонентов реакции.

Зависимость энергии Гиббса от температуры реакции взаимодействия кварцевого стекла с алюминием характеризуется более низкими значениями (рисунок 2), чем реакции взаимодействия кварцевого песка с алюминием (рисунок 1).

Таким образом, термодинамический анализ реакции в системе Al-SiO₂ подтверждает возможность восстановления кремния из его оксида алюминием при температурах выше температуры плавления алюминия и сплавов на его основе.

Анализ результатов термодинамических расчетов реакций алюминия с примесями, содержащимися в кварцевом песке, показывает, что теоретически в изученном интервале температур (до 1300 К) возможно восстановление алюминием железа, марганца, титана из их оксидов, а также кальция из карбоната (рисунок 3). 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 -Al₅FeSi фазы, снижающей механические свойства сплава.

Таким образом, при использовании в качестве наполнителей кварцсодержащих материалов следует ограничивать на минимально возможном уровне.

Компоненты глинистой составляющей, в том числе силикаты щелочных металлов, содержащиеся в кварцсодержащих наполнителях, могут вступать в химическую реакцию с алюминием (рисунок 4). При взаимодействии алюминия с силикатами щелочных металлов термодинамически возможно образование в расплаве алюминия Si, Na (К), Na₂O, Al₂O₃. Образование оксида натрия является термодинамически менее вероятным, чем образование Na. В связи с тем, что Na (К) являются модификаторами эвтектического кремния, наличие их в расплаве может оказывать дополнительный модифицирующий эффект.

Список литературы:

1. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.В. Л.: Химия, 1977. 392 с.
2. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Самсонов Г.В., Борисова А.Л. и др. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание под редакцией В.П.Глушко, Л.В.Гурвич и др. Издание 3-е. М., Наука, т. 2, 1979. 440 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание под редакцией В.П.Глушко, Л.В.Гурвич и др. Издание 3-е. М., Наука, т. 3, 1981. 472 с.
5. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник под редакцией А.П. Зефирова. У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов, Издание седьмое, М.: Амотиздат, 1965. 461 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин, под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А., Л.: Химия, 1974. 200 с.
7. NASA