

**Н. В. Слетова, С. П. Задрецкий, В. А. Розум, Б. М. Немененок,
А. С. Панасюгин, Г. В. Довнар**

Белорусский национальный технический университет, Минск

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ СИЛУМИНОВ КАРБОНАТОМ СТРОНЦИЯ

С точки зрения разработки экологически безвредной модифицирующей присадки для изменения морфологии эвтектического кремния в силуминах, обладающей длительным модифицирующим эффектом и относительно невысокой стоимостью, представляет интерес изучение модифицирующего действия карбоната стронция. Было проведено термодинамическое моделирование вероятных химических и фазовых превращений в системе $\text{SrCO}_3\text{-Al-Si}$ на основе минимизации изобарно-изотермического потенциала и максимизации энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ при различных температурах и давлениях с использованием программного комплекса HSC CHEMISTRY. Рассматривались результирующие реакции перехода стронция из его карбоната в расплав силумина: $2\text{SrCO}_3+2\text{Al}=2\text{Sr}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CO}+\text{CO}_2$ и $\text{SrCO}_3+\text{Si}=\text{Sr}+\text{SiO}_2+\text{CO}$.

Исследуемый температурный диапазон и область давлений, выбирались исходя из реальных производственных условий. Так, температура модифицирующей обработки расплавов на основе алюминия, как правило, находится в пределах 943...1173 К, причем нижняя граница лимитирована началом образования твердой фазы и снижением скорости протекания конвекционных процессов в расплаве, а верхняя - увеличением энергоемкости плавки, повышением газонасыщения, интенсификацией окисления компонентов расплава и модифицирующих элементов при перегреве. Область исследуемого диапазона давлений находится в пределах 101,33...125,45 кПа. Нижнее значение соответствует давлению на зеркале расплава, а верхнее регламентируется глубиной погружения колокольчика с рафинирующим реагентом (в данном случае - с карбонатом стронция) в расплав, которая, как правило, не превышает 1,0 м, и рассчитано для нижней границы температурного интервала (943 К), которой соответствует наиболее высокое значение плотности расплава силумина эвтектического состава (2462 кг/м^3) в исследуемом диапазоне температур.

Проведенный полный термодинамический анализ в исследованном диапазоне температур и давлений однозначно свидетельствует о протекании реакции $2\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$ в сторону восстановления стронция, причем с повышением температуры и снижением давления изучаемая реакция становится термодинамически более выгодной, так как сопровождается уменьшением ΔG .

Так, при температуре 943 К для давлений 103,33 кПа (на поверхности расплава) и 125,45 кПа (глубина погружения колокольчика 1,0 м), изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции взаимодействия карбоната кальция с алюминием составит соответственно -22,91 кДж/моль и -19,52 кДж/моль, для температуры 1173 К соответствующие показатели будут -87,83 кДж/моль и -83,75 кДж/моль.

Необходимо отметить, что реакция взаимодействия карбоната стронция с кремнием в жидком силумине $\text{SrCO}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{Sr} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$ в диапазоне температур 943...1163 К при давлениях, соответствующих глубине погружения SrCO_3 в расплав от 0 м до 1,0 м сопровождается увеличением изменения Энергии Гиббса, что говорит о нецелесообразности рассматривания Si в качестве восстановителя стронция из его карбоната для модифицирования в производственных условиях эвтектического кремния.

Анализ зависимости мольных концентраций фаз SrCO_3 , Al_2O_3 , CO, CO_2 от температуры при различных давлениях в системе $\text{SrCO}_3\text{-Al-Sr-Al}_2\text{O}_3\text{-CO-CO}_2$ позволяет сделать вывод о незначительном влиянии температуры и давления в исследуемом диапазоне на скорость протекания реакции взаимодействия карбоната стронция с жидким алюминием. С увеличением температуры расплава с 943 К до 1173 К и уменьшением глубины погружения колокольчика с SrCO_3 в жидкий силумин с 1,0 м до 0 м отмечается плавная интенсификация реакции $2\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$.

Полученные данные подтверждают предположение о возможности проведения в производственных условиях модифицирующей обработки силуминов карбонатом стронция.