

- ности производства отливок из алюминиевых сплавов путем водородной обработки расплава и литья под давлением. – Киев: ФТИМС НАНУ, 2004. – 378 с.
7. Факторы эффективности водородной обработки силуминовых расплавов / Ф. М. Котлярский, Г. П. Борисов, В. И. Белик и др. // Процессы литья. – 2005. – № 2. – С. 61-69.
8. Котлярский Ф. М., Белик В. И. Предпосылки совершенствования технологической пробы для оценки газонасыщенности жидких алюминиевых сплавов // Там же. – 2009. – №1. – С. 17-27.
9. Котлярский Ф. М., Белик В. И., Борисов Г. П. Влияние стронция на свойства наводороженного силумина АК9 // Там же. – 2009. – № 5. – С. 28-33.

Поступила 15.09.2011

УДК 669.712

В. Ф. Сороченко

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ КАРБАМИДА НА ОПТИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА В ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ.

Сообщение 2 *

Разработана количественная (~0,11 %) математическая модель наномолекулярного модифицирования $CO(NH_2)_2$ литейных алюминиевых сплавов (ЛАС) АК7 и АК12М2 на основе объединения кинетической теории броуновской коалесценции и теории статистической решетки в растворах Г. Крестова. Модель соответствует минимальному дополнительному (0,15-0,3 см³/100 г ЛАС) насыщению водородом исследованных ЛАС.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, рафинирование, наномодель, карбамид, водород.

Розроблена кількісна (~0,11 %) математична модель наномолекулярного модифікування $CO(NH_2)_2$ ливарних алюмінієвих сплавів (ЛАС) АК7 і АК12М2 на основі об'єднання кінетичної теорії броунівської коалесценції і теорії статистичної ґратки у розчинах Г. Крестова. Модель відповідає мінімальному додатковому (0,15-0,3 см³/100 г ЛАС) насиченню воднем досліджених ЛАС.

Ключові слова: алюмінієві сплави, рафінування, наномодель, карбамід, водень.

Developed quantitative (~0,11 %) mathematical model of nanomolekular modifying $(NH_2)_2$ foundry of aluminum alloys (FAA) AK7 and AK12M2 by combining kinetic theory of Brownian coalescence and statistical theory ripening lattices in solutions G. Krestov. Model corresponds to the minimum additional (0,15-0,3 cm³/100 g FAA) hydrogen saturation FAA studied.

Keywords: aluminum alloys, refining, nanomodel, urea, hydrogen.

* Сообщение 1 опубликовано в журнале «Процессы литья». – 2011. – № 3. – С. 23-29

Как известно [1-3], водород, несмотря на его двойственную роль [4], применяют как легирующий элемент, влияющий на структуру и свойства литейных алюминиевых сплавов (ЛАС) [5]. Он продолжает привлекать внимание исследователей [6-8], при этом замену дорогостоящих модифицирующих и рафинирующих добавок можно проводить путем ввода карбамида (NH_2CO) [9] в качестве источника водорода.

В своей монографии Дж. Ньюмен [10] акцентировал внимание на четком различии между макроскопическими (термодинамикой) и микроскопическими (статистической механикой и кинетической теорией газов и жидкостей) теориями. Однако в литературных источниках недостаточно полно освещены физико-химические (нанотехнологические) основы, устанавливающие взаимосвязь между состоянием сплава вблизи его температуры кристаллизации и кинетикой броуновской коалесценции центров кристаллизации при вводе модифицирующих добавок. На примере применения карбамида как источника водорода рассмотрено его распределение в состоянии статистической решетки* ЛАС вблизи температуры его кристаллизации.

Рассматривая предыдущую математическую модель** (сообщение 1 [11]) зависимости увеличения содержания водорода в ЛАС АК7 и АК12М2 от количества карбамида (%), в данной работе сделали предположение о стабилизации модификаторами или рафинаторами вблизи температуры плавления ЛАС неопределенной микроскопической структуры (в состоянии броуновской коалесценции) до состояния статистической решетки – макроскопической структуры ЛАС.

Как следствие, актуальна разработка количественной модели (нанотехнологического) распределения карбамида (водорода) в состоянии статистической решетки ЛАС.

Работа выполнена согласно плану НИР НТУУ «КПИ» по разработке фундаментальных и прикладных г/б исследований под научным руководством чл.-кор. НАН Украины, д-ра техн. наук, профессора, зав. кафедрой ФХОТМ Д. Ф. Чернеги.

Цель работы – на основе представлений о статистической решетке в системе карбамид-ЛАС разработать нанотехнологическую модель минимального насыщения ЛАС водородом.

С нашей точки зрения, предпосылки нанотехнологического распределения первых добавок на процесс кристаллизации сплавов высказаны в работе [3], в которой предложена модель образования в расплаве примесных кластеров в процессе кристаллизации сплавов, основанная на представлении о влиянии первых добавок примесных атомов на координационное число и межатомное расстояние чистого металла растворителя. Это влияние определяется характером атомного упорядочения в кластерах. При этом на основе классической теории зародышеобразования [14] обсуждена зависимость работы образования критического зародыша $A_{кр}$ от разницы молярных свободных энергий G_1 расплава и кристаллической фазы G_2 соответственно

$$A_{кр} = 16\pi \sigma^2 M^2 / 3 (G_2 - G_1)^2 \rho^2,$$

где σ – поверхностное натяжение на границе раздела «расплав-кристалл»; ρ , M – плотность и молярная масса жидкости.

* Согласно Г. А. Крестову [12], вследствие подчинения закону электронейтральности статистически наиболее вероятным является распределение частиц в газе и растворе, при котором их число пропорционально величине макрообъема, занимаемой этими частицами (каноническое распределение). Такое распределение приводит «...к образованию своеобразной статистической решетки, которая обусловлена попеременным расположением разноименно заряженных частиц ... и не включает дополнительных энергетических взаимодействий. При этом в бесконечно разбавленных растворах стабилизация статистической решетки происходит только за счет определенной структуры растворителя».

** Экстенсивной, зависящей от массы карбамида

Получение и обработка расплавов

При температуре ниже $T_{пл}$ $G_1 < G_2$ с увеличением $\Delta G = G_2 - G_1 A_{кр}$ уменьшается.

Уменьшение $A_{кр}$, по мнению авторов работы [13], способствует увеличению скорости зарождения центров кристаллизации и, как следствие, измельчению структуры с одновременным уменьшением переохлаждения расплава. Однако, согласно Тернбалу [15], следует принимать во внимание, что зависимость от числа атомов площади и структуры поверхности зародышей, участвующих при переходе от жидкой фазы к твердой при температуре плавления, значительно уменьшает надежность теоретических расчетов.

Преодолеть эти трудности, с нашей точки зрения, можно обобщающей закономерностью:

- кинетический параметр – влияние броуновской металло-сольватной автокоалесценции центров кристаллизации ЛАС на микроскопическом уровне [16];
- термодинамический параметр – нанотехнологическую стабилизацию модификаторами или рафинаторами неопределенной структуры распределения центров кристаллизации во всем объеме ЛАС в состоянии стехиометрической решетки на макроскопическом уровне.

При анализе квазистатических моделей [17, 18] учитывали кинетический параметр физико-химических основ квазикинетической* модели гетеромодификации ЛАС тугоплавкими ультрадисперсными частицами (УДЧ) оксида скандия – Sc_2O_3 [19,20], разработанных на кафедре ФХОТМ. Эта модель основана на представлении об образовании в элементарных объемах ближнего окружения атома металла-растворителя [21] центров кристаллизации – сольватных комплексов из $n_{ме}$ атомов металла-растворителя. Предполагается, что в состоянии структуры – центра кристаллизации каждый атом алюминия на расстоянии первых трех координационных сфер может оказывать координационное влияние. В результате, согласно функции радиального распределения, в состоянии кристаллической структуры гранецентрированной кубической решетки могут разместиться соответственно $n_{ме}$ атомов алюминия [22]

$$n_{ме} = 12 + 6 + 24 = 42. \quad (1)$$

Согласно Максвелловскому распределению [15], отношение счетного числа кристаллоподобных кластеров $n_{кр}^*$, достигших размера критического радиуса, к счетному числу сферических кристаллоподобных кластеров $n_{кр}$ представлено следующим выражением:

$$n_{кр}^* / n_{кр} = \exp(-\Delta G_{кр}^* / kT), \quad (2)$$

где $\Delta G_{кр}^*$ – термодинамический барьер, препятствующий образованию критических зародышей; k – константа Больцмана для перевода Дж в температуру по Кельвину; T – температура по Кельвину.

При

$$\begin{aligned} \exp(-\Delta G_{кр}^* / kT) &\rightarrow e^0 = 1; \\ n_{кр}^* / n_{кр} &= 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Следовательно, при предположении

$$n_{ск} = n_{кр} \quad (4)$$

число кристаллоподобных сольватных комплексов $n_{ск}$ металла-растворителя с

*неравновесная для микроскопических объемов сольватированных атомов металла-растворителя в броуновской коалесценции

Получение и обработка расплавов

числом атомов $n_{\text{ме}}$ (1) может равняться числу сферических кристаллоподобных кластеров $n_{\text{кр}}^*$, достигающих размеров критического радиуса

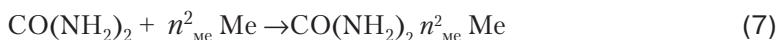
$$n_{\text{ск}} = n_{\text{кр}}^* \quad (5)$$

В этом случае равны и вероятности $P(n_{\text{кр}}^*)$ и $P(n_{\text{ск}})$ событий $n_{\text{кр}}^*$ и $n_{\text{ск}}$ (отношений числа исходов $n_{\text{кр}}^*$ и $n_{\text{ск}}$, благоприятствующих этому событию) к числу $(n_{\text{кр}}^* + n_{\text{ск}})$ – всех равновозможных несовместимых элементарных исходов, образующих полную группу

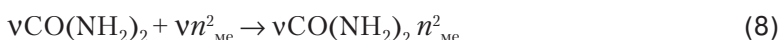
$$P(n_{\text{кр}}^*) = P(n_{\text{ск}}) = n_{\text{кр}}^* / (n_{\text{кр}}^* + n_{\text{ск}}) = n_{\text{ск}} / (n_{\text{кр}}^* + n_{\text{ск}}) \quad (6)$$

Таким образом, можно утверждать, что в качестве центров кристаллизации с одинаковой вероятностью (6) могут принимать участие как кристаллоподобные кластеры (3), так и сольватные комплексы (4), (5) с одинаковым числом атомов $n_{\text{ме}} = 42$ (1), достигшие критического радиуса (2).

Для учета кинетического фактора (параметра) следует принять, что скорость укрупнения в процессе броуновской коалесценции сольватных комплексов в самом общем виде пропорциональна счетному числу $n_{\text{ме}}^2$ [21]. В этом случае [16], предполагается образование стабилизированного модификатором наноструктурного кластера: одна молекула модификатора на один укрупненный кластерно-сольватный комплекс, состоящий из $n_{\text{ме}}^2$ атомов-растворителя Ме



в составе наноструктурно-статистической решетки



в количестве v (моль)

$$v = C_{\text{ме}} / \text{Ar}_{\text{ме}} n_{\text{ме}}^2, \quad (9)$$

где $C_{\text{ме}}$ – содержание металла-растворителя алюминия (% , г) в 100 г ЛАС; $\text{Ar}_{\text{ме}}$ – относительная атомная масса металла-растворителя (алюминия – 27) г/моль.

Для нахождения искомого оптимального содержания карбамида $\text{C}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$, % (г) обе части полученного уравнения умножаем на относительную молекулярную массу карбамида $\text{Ar}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$

$$v \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \text{Ar}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = C_{\text{ме}} \text{Ar}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) / \text{Ar}_{\text{ме}} n_{\text{ме}}^2.$$

После замены левой части на $\text{C}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ находим искомую нанотехноло-

Таблица 1. Химический состав литейных алюминиевых сплавов АК7 и АК12М2

ЛАС	Содержание элементов, %									Примечание
	Al	Mg	Ti	Si	Mn	Cu	Fe	Zn	Ni	
АК7 [6]	основа 91,6	0,2	0,05	6,9	0,23	0,49	0,45	0,05	0,03	ДСТУ 2839-94
АК12М2 [20]	основа 84,98	0,5*	0,1*	11,8	0,2	1,82	0,45	0,05	0,15	согласно сертификату, водородная обработка*: (0,1-0,5) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + +0,5Mg + 0,1Ti

*соответствует $j = 2$

гическую зависимость количества вводимого в ЛАС карбамида от исходного содержания в ЛАС металла-растворителя алюминия, %

$$vC(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = C_{\text{ме}} \text{Ar}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) / \text{Ar}_{\text{ме}} n_{\text{ме}}^2 \cdot (10)$$

Подставив в (10) $C_{\text{ме}}$ (табл. 1), $\text{Ar}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60,1$ г/моль, $\text{Ar}_{\text{ме}} = 27$ г/моль и $n_{\text{ме}} = 42$ из (1), вычисляем количественные теоретические значения, $C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$, % (табл. 2) для ввода в ЛАС

$$C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{\text{AK7}} = 91,6 \cdot 60,1 / 27 \cdot 42^2 = 0,110$$

и

$$C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{(\text{AK12M2})} = 84,98 \cdot 60,1 / 27 \cdot 42^2 = 0,107.$$

Из предыдущей публикации (сообщение 1 [11]) известна зависимость влияния карбамида (%) на содержание водорода в ЛАС в виде уравнения прямой с угловым коэффициентом k

$$y = kx + c_i, \quad (11)$$

где $k = 0,62$ – угловой коэффициент прямой; x – содержание в ЛАС карбамида,%; c_i – отрезки, отсекаемые на оси ординат, включающие поправки $j\Delta c_i^0$

$$c_i = c_i^0 + j\Delta c_i^0, \quad (12)$$

где c_i^0 – содержание водорода в исходном ЛАС; $j = 1$ для ЛАС АК7, АК12М2 и $j = 2$ для ЛАС АК12М2 + 0,5 % Mg и 0,1 % Ti; $c_i^0 = 0,15$ см³/100 г – поправка на содержание водорода в ЛАС (табл. 2) в интервале содержания карбамида 0-0,2 %.

В этот интервал содержания в ЛАС карбамида для модификации ЛАС АК7 и АК12М2, как видно из табл. 2, попадают его теоретически определенные выше нанотехнологические количества 0,110 и 0,107.

Относительное отклонение (σ , %) теоретического содержания карбамида $C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{\text{теор}}$ и водорода $C(\text{H}_2)_{\text{теор}}$ от фактического $C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{\text{факт}}$ и $C(\text{H}_2)_{\text{факт}}$, для ЛАС АК7 и алюминиево-кремниевого сплава АК12М2 рассчитывали на основании данных табл. 1, 2, согласно формуле

$$\sigma = |(C_{\text{теор}} / C_{\text{факт}} - 1)| \cdot 100.$$

Таблица 2. Сопоставление теоретических и фактических данных

Состав [11]	Содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, %			Содержание водорода в ЛАС, см ³ /100 г							
	теоретическое, x	фактическое [11]	% отклонения	c_i^0 [11]	Δc_i^0 ($2\Delta c_i^0$) [11]	$c_i = c_i^0 + j\Delta c_i^0$ ($+2\Delta c_i^0$) [11]	k [11]	kx	теоретическое $y = kx + c_i$	фактическое [11]	% отклонения
AK7	0,110	0,1	9	0,81	0,15	0,96	0,62	0,07	1,03	1,10	6
AK12M2	0,107	0,1	6	0,60	0,15	0,75	0,62	0,07	0,82	0,78	5
AK12M2 + 0,5 % Mg + 0,1 % Ti	0,107	0,1	6	0,60	$0,15 \times 2 = 0,3^*$	0,9*	0,62	0,07	0,97	0,90	7

* соответствует $j = 2$

Теоретические основы моделей нанотехнологического применения карбамида (10) и насыщения (11), (12) в состоянии статистических решеток водородом ЛАС АК7 и АК12М2 с относительным отклонением в интервале 5-9 % подтверждены экспериментальными данными (табл. 2).

В дальнейшем целесообразно физико-химическое обоснование пределов повышения механического и коррозионного сопротивления ЛАС оптимальными (нанотехнологическими) количествами карбамида.

Выводы

• Высказано предположение о стабилизации модификаторами или рафинаторами вблизи температуры плавления ЛАС неопределенной микроскопической структуры (в состоянии броуновской коалесценции) в состоянии статистической решетки – макроскопической структуры ЛАС. Показано, что в качестве центров кристаллизации с одинаковой вероятностью могут принимать участие как кристаллоподобные кластеры, так и сольватные комплексы с одинаковым числом атомов $n_{\text{ме}} = 42$, достигшие критического радиуса.

• Предложена модель нанотехнологического распределения карбамида и насыщения водородом ЛАС АК7 и АК12М2 в состоянии статистической решетки.



Список литературы

1. Афанасьев В. К. Некоторые итоги и перспективы металлургии //Литейн. пр-во. – 2000. – № 3. – С. 3-5.
2. Афанасьев В. К., Афанасьева И. Н., Попова М. В. Водород и свойства сплавов алюминия с кремнием. – Абакан: Хакасское изд-во, 1998. – 192 с.
3. Афанасьев В. К., Попова М. В., Ружило А. А. Применение водорода для получения литых алюминиевых сплавов // Водородное материаловедение и химия гидридов металлов. – Киев: АНУ, 2005. – С. 294-299.
4. Котлярский Ф. М., Борисов Г. П. О двойственной роли водорода в процессах формирования отливок из алюминиевых сплавов // 50 лет в Академии наук Украины: ИЛП, ИПЛ, ФТИМС. – Киев: Процессы литья, 2008. – С. 423-461.
5. Шаповалов В. И. Водород как новый легирующий элемент // Водородное материаловедение, химия гидридов металлов. – Киев: АНУ, 1999. – С. 213.
6. Рыбак В. М., Иванченко Д. В. Вплив карбаміду на вміст водню, азоту та вуглецю в алюмінієвому сплаві АК7 // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ: НТУУ «КПІ», ВПК «Політехніка», 2007. – С. 181-183.
7. Попова М. В. Легирование силуминов водородом, фосфором и фтором для получения сплавов с малым тепловым расширением // Металлургия машиностроения. – 2002. – № 6 (9). – С. 30-32.
8. Влияние водородной обработки силуминовых расплавов на механические свойства отливок / Ф. М. Котлярский, Г. П. Борисов, В. И. Белик. и др. // Процессы литья. – 2004. – № 2. – С. 56-61.
9. Д. Ф. Чернега, Рыбак В. Н., Сороченко В. Ф. Технология обработки алюминия и литых алюминиевых сплавов азотуглеродсодержащим реагентом (карбамидом) // Там же. – 2004. – № 2. – С. 47-50.
10. Ньюмен Дж. Электрохимические системы: Пер. с англ. В. Ф. Пастушенко. – М.: Мир, 1981. – 423 с.
11. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д., Рыбак В. Н. Модель влияния карбамида на содержание водорода в процессах рафинирования литых алюминиевых сплавов. Сообщение 1 // Там же. – 2011. – № 3. – С. 23-29.
12. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
13. Базин Ю. А., Баум Б. А. О механизме модифицирования сплавов растворимыми добавками // Цв. металлы. – 1994. – № 7. – С. 55-58.
14. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 686 с.
15. Флемингс М. Процессы затвердевания: Пер. с англ. В. Н. Виноградова и др. – М.: Мир, 1977. – 423 с.

Получение и обработка расплавов

16. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Теоретические основы влияния оксида скандия на флюсовое повышение химического и механического сопротивления литейных алюминиевых сплавов. Сообщение 1 // Процессы литья. – 2002. – № 3. – С. 43-51.
17. Гуляев Б. Б. Синтез сплавов (Основные принципы. Выбор компонентов). – М.: Металлургия, 1984. – 166 с.
18. Сороченко В. Ф., Прилуцкий М. И., Тарасюк С. В. Квазистатическая модель распределения интерметаллида $ScAl_3$ в скандийалюминиевой лигатуре. Сообщение 1 // Процессы литья. – 2005. – № 4. – С. 45-47.
19. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Физико-химические основы механизма оптимального модифицирования Sc_2O_3 в составе флюсовой композиции литейного сплава АК5М2. Сообщение 2 // Там же. – 2003. – № 1. – С. 37-41.
20. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Теоретические основы оптимизации содержания Sc_2O_3 в составе флюсовой композиции для модифицирования литейного сплава МЛ5. Сообщение 4 // Там же. – 2002. – № 4. – С. 14-17.
21. Сороченко В. Ф. Модель модифицирования литейных алюминиевых сплавов // Там же. – 2008. – № 6. – С. 19-27.
21. Шурхал В. Я., Ларін В. К., Чернега Д. Ф. Фізико-хімія металургійних систем і процесів. – Київ: Вища школа, 2000. – 407 с.
22. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
23. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Физико-химические основы повышения износостойкости сплава АК12М2, модифицированного комплексным модификатором. Сообщение 4 // Процессы литья. – 2006. – № 4. – С. 34-39.

Поступила 30.10.2011

ВНИМАНИЕ!

Предлагаем разместить в нашем журнале рекламу Вашей продукции или рекламный материал о Вашем предприятии. Редакция также может подготовить заказной номер журнала.

Стоимость заказного номера - 4000 грн.

Расценки на размещение рекламы (цены приведены в гривнях)

Размещение	Рекламная площадь	Стоимость, грн.
Рекламные блоки в текстовой части журнала		
Цветные	1/2 страницы	900
	1/3 страницы	600
	1/4 страницы	300
Черно-белые	1/2 страницы	550
	1/3 страницы	380
	1/4 страницы	200
Цветная реклама на обложке		
Третья страница обложки	1 страница	2800
	1/2 страницы	1400
	1/4 страницы	700
Четвертая страница обложки	1 страница	3100
	1/2 страницы	1550
	1/3 страницы	1000

При повторном размещении рекламы - скидка 15 %

Наш адрес: **Украина, 03680, г. Киев-142, пр. Вернадского, 34/1**
 Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины
телефоны: (044) 424-12-50, 424-04-10, 424-34-50
факс: (044) 424-35-15; E-mail: proclit@ptima.kiev.ua