

**В. Ф. Сороченко, Д. Ф. Чернега, П. Д. Кудь, В. Н. Рыбак**

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ КАРБАМИДА НА ПРОЧНОСТЬ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ.**

### **Сообщение 3**

*Предложена модель влияния карбамида  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (~0,1 %) на прочность литейных алюминиевых сплавов.*

**Ключевые слова:** карбамид, физико-химическая модель, прочность, алюминиевые сплавы.

*Запропонована фізико-хімічна модель впливу карбаміду  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (~0,1 %) на міцність ливарних алюмінієвих сплавів.*

**Ключові слова:** карбамід, фізико-хімічна модель, міцність, алюмінієві сплави.

*A model effects of urea  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (0,11 %) on the strength of cast aluminum alloys.*

**Keywords:** urea, physical-chemical model, the strength, aluminum alloys.

Как известно [1-3], несмотря на двойственную роль водорода [4], его применение как легирующего элемента литейных алюминиевых сплавов (ЛАС) [5] продолжает привлекать внимание исследователей [6-8]. При этом замена дорогостоящих модифицирующих и рафинирующих добавок (солярового топлива, фреона-12,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  и других) может быть осуществлена путем ввода в качестве источника водорода карбамида  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , существенно влияющего как на структуру, так и на средний размер зерна, например, алюминия А7 [9, 10]. Если в сообщении 1 [11] предлагается упрощенная (на основе уравнения прямой с угловым коэффициентом) математическая модель зависимости увеличения содержания водорода в ЛАС АК7 и АК12М2 от ввода в эти сплавы карбамида, то в сообщении 2 [12] (на основе объединения кинетической теории броуновской коалесценции и теории статистической решетки в растворах Г. Крестова [13]) уделено внимание разработке количественной (0,11 %  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) математической модели наномолекулярного модифицирования  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  литейных алюминиевых сплавов (ЛАС) АК7 и АК12М2. Эта модель позволяет рассчитать минимальное дополнительное (0,15-0,3  $\text{см}^3/100$  г ЛАС) насыщение водородом исследованных ЛАС. Современная и актуальная реотермическая концепция управления кристаллическим строением литых изделий В. А. Мамишева [14] учитывает возникающие при этом особенности формирования двухфазной зоны. Эта концепция предполагает учет не только системного механизма реотермической обработки сплавов в интервале кристаллизации, но и, что важно для данной публикации, разработки системного механизма стабилизации условий формирования литой структуры. Однако, физико-химические основы влияния минимальных количеств\* карбамида на

\*В сообщении 2 [12] показано, что в качестве центров кристаллизации с одинаковой вероятностью могут принимать участие как кристаллоподобные кластеры, достигшие критического радиуса, так и сольватные комплексы с одинаковым числом атомов  $n_{\text{Me}} = 42$ . Предложена модель распределения карбамида (одна молекула карбамида на  $n_{\text{Me}}^2$ ) и насыщения водородом ЛАС АК7 и АК12М2 в состоянии статистической решетки.

## Получение и обработка расплавов

процесс упрочнения литейных алюминиевых сплавов в литературных источниках [1-6, 9] освещены не в полной мере. Данная работа восполняет этот пробел, выполнена она 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 физико-химических представлений разработать количественную модель координационно-ориентировочного влияния минимального количества карбамида на увеличение механической прочности ЛАС.

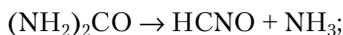
Известна модель упрочнения ЛАС [15] на основе применения и решения дифференциально-кинетического уравнения первого порядка

$$d\sigma_B/dt = k_{op} k_{\sigma} \sigma_B, \quad (1)$$

где  $\sigma_B$  – временное сопротивление разрыву модифицированного ЛАС;  $k_{op}, k_{\sigma}$  – коэффициенты;  $k_{op}$  – коэффициент координационно-ориентировочного влияния.

Представления об объемном захолаживании затвердевающего расплава [14] до начала кристаллизации ЛАС и модели [15] характеризуют взаимосвязь между физико-химическим влиянием минимального количества карбамида и состоянием статистической решетки металла-растворителя алюминия в микроструктуре ЛАС.

Влияние вероятно возможного взаимодействия или замещения двух атомов металла-растворителя алюминия в его первой 12-атомной ( $n_{Al} = 12$ ) координационной сфере водородсодержащими продуктами деструкции карбамида, например, циановой кислоты и аммиака вычисляется (табл. 1) как произведение доли  $\theta$



$$\theta = n_{cp} / n_{Al}$$

и доли  $\theta - 1$  остальных атомов металла-растворителя

$$k_{op} = \theta (1 - \theta).$$

После подстановки значения  $\theta = 0,83$  (табл. 1) находим значение  $k_{op}$

$$k_{op} = 0,83 (1 - 0,83) = 0,14. \quad (2)$$

Разделив переменные в уравнении (1)

$$d\sigma_B / \sigma_B = k_{op} k_{\sigma} dt$$

и выполнив интегрирование, получим

$$\ln \sigma_B = k_{op} k_{\sigma} t + C.$$

В этом уравнении постоянная интегрирования  $C$  равна значению натурального логарифма показателя временного сопротивления разрыву  $\ln \sigma_B^0$  ЛАС без карбамида ( $t = 0$ ).

$$\ln \sigma_B = \ln \sigma_B^0 + k_{op} k_{\sigma} t. \quad (3)$$

Остается неизвестным произведение  $k_{\sigma} t$ . Для его вычисления обратим внимание на характерную особенность реакции (уравнения) первого порядка.

Время, необходимое для выполнения условия  $\sigma_B^0 = \sigma_B / 2$ , не зависит от исходного

**Таблица 1. Влияние компонентов на величину  $k_{оп}$  в состоянии статистической решетки ЛАС**

Фазовое состояние	Компоненты	$n_{AL}$	$n_{cp}$	$\theta = n_{cp}/n_{AL}$	$1-\theta$	$k_{оп} = \theta(1-\theta)$
Al	Al <sub>ж</sub>	12	–	–	–	–
Al	Al <sub>ж</sub> HCNO NH <sub>3</sub>	–	12-2=10	10/12=0,83	1-0,83=0,17	0,83·0,17=0,14

показателя временного сопротивления разрыву  $\sigma_B^0$  относительно времени периода полупревращения  $t_{1/2}$ . Это следует из решения уравнения (1) относительно времени полупревращения

$$t_{1/2} = \{\ln [\sigma_B / (\sigma_B / 2)]\} / k_{\sigma} = (\ln 2) / k_{\sigma}.$$

Умножив обе части этого равенства на величину  $2k_{оп}$ , получим «идеальную» величину произведения  $k_{\sigma}t$

$$k_{\sigma}t = 2 \ln 2. \quad (4)$$

Однако для логарифмического уравнения (3) (без учета  $k_{оп}$ ) это очень большая величина, равная  $\sim 200\% \sigma_B^0$ . Согласно нашему предположению, приблизить к предполагаемым (экспериментальным) величинам  $\sigma_B$  упрочнения ЛАС величину  $k_{\sigma}t = 2 \ln 2$  следует путем умножения на  $k_{оп}$

$$k_{оп}k_{\sigma}t = k_{оп}2 \ln 2. \quad (5)$$

После подстановки левой части этого равенства в уравнение (3) получим

$$\ln \sigma_B = \ln \sigma_B^0 + k_{оп}2 \ln 2. \quad (6)$$

Для практических расчетов более целесообразна зависимость, в которой произведение  $k_{оп}2 \ln 2$  заменено на его численное значение, равное  $0,14 \cdot 2 \ln 2 = 0,19$

$$\ln \sigma_B = \ln \sigma_B^0 + 0,19. \quad (7)$$

Относительное отклонение ( $\sigma$ , %) теоретического увеличения показателя временного сопротивления разрыву  $\sigma_{в теор}$  от фактического  $\sigma_{в факт}$  для ЛАС рассчитывали на основании данных табл. 1, 2, согласно формуле

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

Как видно из табл. 2, применение карбамида в количестве  $\sim 0,1\%$  способствует увеличению временного сопротивления на разрыв ЛАС АК7, АК5М2, АК12М2 на 15-25%. Эти величины сопоставимы с известными литературными данными по увеличению ЛАС АК7 + 0,1 Мг  $\sigma_B$  на 6-11% водородсодержащими реагентами: фреоном-12, соляровым топливом,  $C_2C_{14}$  и  $C_2F_4$ . Одновременно экспериментально подтверждены физико-химические основы модели влияния количества ( $\sim 0,1\%$ ) карбамида на упрочнение ЛАС АК7, АК5М2, АК12М2 с относительным отклонением 2-9% от фактических (табл. 2).

**Таблица 2. Влияние водородсодержащих реагентов на увеличение показателя временного сопротивления разрыву ЛАС**

ЛАС	Содержание водородсодержащих реагентов, %	Временное сопротивление разрыву $\sigma_b$ , МПа				
		без $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	теоретическое	фактическое	%, увеличение	%, отклонение от фактического
АК5М2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 0,1-0,11 [12]	149 [9]	171	176 [9]	15	3
АК9ч	–	137	171	154	15	2
АК12М2	–	151	174	192	21	9
для сравнения [9]						
А7+1% Mg	фреон-12, 0,2, дм <sup>3</sup> /кг	76	–	84	9,5	–
	топливо соляровое, 0,5	76	–	83	8	–
	$\text{C}_2\text{Cl}_6$ , 0,3	59	–	66	11	–
	$\text{C}_2\text{F}_4$ , 0,3	59	–	63	6	–

**Выводы**

Предложена и подтверждена экспериментально с относительным отклонением (2-9 %) от фактических физико-химическая модель (1)-(7) влияния (сообщение 2 [12]) количества (~0,1 %) карбамида –  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  на прочность литейных алюминиевых сплавов АК7, АК5М2, АК12М2

$$\ln \sigma_b = \ln \sigma_b^0 + 0,19,$$

где  $\ln \sigma_b$  и  $\ln \sigma_b^0$  – искомое и исходное значение показателя временного сопротивления разрыву ЛАС.



**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: Хакаское изд-во, 1998. – 192 с.
3. Применение водорода для получения необходимых свойств алюминиевых сплавов / *В. К. Афанасьев, М. В. Попова, А. А. Ружило* и др. // Материалы международной научно-технической конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». – Киев, 2005. – С. 243-245.
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: ФТИМС НАН Украины, 2008. – С. 423-461.
5. *Шаповалов В. И.* Водород как новый легирующий элемент // Водородное материаловедение химия гидридов металлов. – Киев, 1999. – С. 213.
6. Пат. 6503 України, МПК<sup>7</sup> С 22 В 21/06. Спосіб рафінування алюмінію та його сплавів / *Д.Ф. Чернега, В. М. Рибак, В. Ф. Сороченко.* – Опубл. 16.05.2005, Бюл. № 5.
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. Чернега Д. Ф., Рыбак В. Н., Сороченко В. Ф. Технология обработки алюминия и литейных алюминиевых сплавов // Там же. – 2004. – № 2. – С. 47-50.
10. 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.
11. Модель влияния карбамида на содержание водорода в процессах рафинирования литейных алюминиевых сплавов. Сообщение 1 / В. Ф. Сороченко, Д. Ф. Чернега, П. Д. Кудь и др. // Процессы литья. – 2011. – № 3. – С. 23-29.
12. Сороченко В. Ф. Нанотехнологическая модель влияния карбамида на оптимальное содержание водорода в литейных алюминиевых сплавах. Сообщение 2. // Там же. – 2012. – № 2. – С. 23-29.
13. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
14. Мамишев В. А. Реотермическая концепция управления кристаллическим строением литых изделий // Там же. – 2004. – № 3. – С. 43-48.
15. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Теоретические основы повышения эффективности влияния оксида скандия на процесс упрочнения литейного сплава МЛ5. Сообщение 5 // Там же. – 2004. – № 3. – С. 39-42.

Поступила 15.11.2011

### ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Рукопись с рецензией подается в редакцию в одном экземпляре, также прилагаются подробные сведения об авторах и контактная информация (адрес, телефон, факс, e-mail).
2. Объем статьи не должен превышать 10 страниц формата А4, количество иллюстраций – 5.
3. Последовательность расположения материала в статье следующая: индекс УДК, инициалы и фамилия автора, полное название учреждения, в котором работает автор, город, название статьи, текст. Список цитируемой литературы (на отдельной странице), подписи к рисункам (на отдельной странице).
4. Аннотации и ключевые слова к статье подаются на русском, украинском и английском языках, название статьи – на украинском и английском.
5. Автор подписывает экземпляр рукописи и рисунки (на обороте).
6. Текст должен быть сохранен в программе **Microsoft Word** (шрифт **PragmaticaC**, номер шрифта – 12, интервал – 1,5).
7. Формулы и буквенные обозначения должны быть набраны четко, крупно (**шрифт PetersburgC**).
8. Все единицы измерения даются по Международной системе единиц (**СИ**).
9. Каждая таблица печатается на отдельной странице, которая вкладывается в текст вслед за страницей, содержащей первую ссылку на нее.
10. Рисунки должны быть четкими (с разрешением как минимум **300 dpi**) и сделаны отдельными файлами со стандартными графическими расширениями **\*.jpeg, \*.tiff**.
11. Список литературы составляется в порядке цитирования работ. В тексте ссылка на литературу дается порядковым номером в квадратных скобках (например, [2]). Библиографическое описание должно соответствовать титульной странице издания и даваться на языке оригинала. Для статей обязательно указывать название журнала, сборника и т. п., в которых они опубликованы, год издания, том, начальную и конечную страницы, а для монографий – место издания, издательство, год издания, общее число страниц.
12. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.
13. Иностранные фамилии в тексте даются в русской транскрипции.
14. Редакция принимает рукописи, оформленные в строгом соответствии с настоящими правилами.

тел.: 424-04-10, 424-12-50

E-mail: proclit@ptima.kiev.ua