

Д. х. н. Р. А. Апакашев, д. т. н. С. Я. Давыдов (✉)

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.2.017:620.193.93

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВЛЕННОГО АЛЮМИНИЯ С КОНТАКТНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ КВАРЦЕВОГО ОГНЕУПОРА

Представлены результаты исследований кинетики реакции восстановления кремния из диоксида расплавленным алюминием, а также микро- и наноструктура алюминия, контактировавшего в расплавленном состоянии с поверхностью кварцевого огнеупора. Установлено, что контактное взаимодействие компонентов гетерогенной системы Al-SiO₂ при 985 К развивается со средней скоростью $5,7 \cdot 10^{-1}$ моль/(м²·с). Показано, что матричная структура алюминия, кристаллизующегося в данной системе, характеризуется наличием микро- и наночастиц кремния.

Ключевые слова: расплавленный алюминий, кварцевый огнеупор, высокотемпературное взаимодействие, скорость гетерогенной реакции, микрочастицы, наночастицы, алюмоматричный композиционный материал.

Кварцевые огнеупоры, используемые в алюминиевой промышленности, характеризуются малым термическим расширением, высокой термостойкостью и низкой теплопроводностью. Плавленные кварцевые огнеупоры получают из расплава природного или синтетического кремнезема, содержащего более 99 % SiO₂. Способ отливки позволяет изготавливать кремнеземистые изделия сложных форм. Поэтому применение этих огнеупоров очень разнообразно, в том числе их используют при непосредственном контакте с расплавленным металлом.

Термодинамический анализ реакции в системе Al-SiO₂ свидетельствует о возможности восстановления кремния из его диоксида расплавленным алюминием [1]. Практическая реализация такого взаимодействия используется при получении алюминиево-кремниевых сплавов вследствие растворения в алюминии кремния, восстановленного из кремнезема [2, 3]. В научной литературе практически отсутствуют сведения о кинетических параметрах высокотемпературного взаимодействия в системе Al-SiO₂. Наличие подобной информации позволяет оценить скорость растворения в расплавленном алюминии контактной поверхности кварцевого огнеупора. Тем самым предоставляется возможность учитывать вероятный источник и количество поступления примесных элементов в металлический расплав, а также прогнозировать срок службы огнеупора.

В настоящей статье представлены результаты исследований скорости реакции восстановления кремния из диоксида расплавленным алюми-

ем, а также результаты электронной микроскопии структуры алюминия, контактировавшего в расплавленном состоянии с поверхностью кварцевого огнеупора.

В качестве компонентов модельной системы Al-SiO₂ использовали первичный алюминий марки А0 (аналог зарубежного материала ENAW-1100) и огнеупорные трубки из плавленного кварца оптического качества. Для реализации высокотемпературного контакта компонентов системы Al-SiO₂ нами было разработано специальное устройство [4].

Устройство (рис. 1) включает нагревательную печь 1 заданных мощности и объема рабочей зоны, тигель 2 для алюмоматричного расплава 3 с донной частью 4, в которую вставлен шибберный затвор 5 и сливной металлопровод 6. Внутренняя полость сливного металлопровода 6 по всей длине снабжена пустотелой вставкой 7 из плавленного кварца. Сливной металлопровод 6 замыкается дополнительным шибберным затвором 8.

Конструкция разработанной установки не требует применения дисперсных частиц SiO₂ и несущего газа для их доставки в расплавленный алюминий, а также последующего механическо-

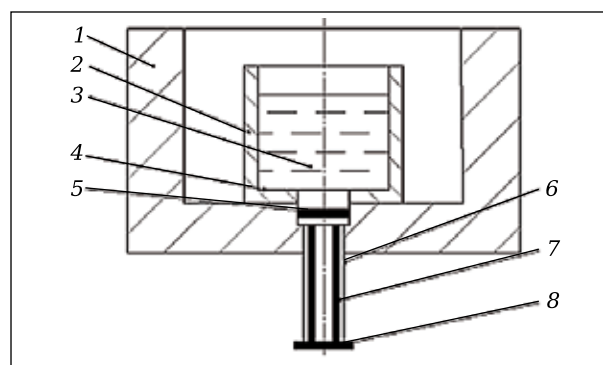


Рис. 1. Устройство для реализации высокотемпературного контакта компонентов системы Al-SiO₂



С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@mail.ru

го замешивания расплава. Это устраняет загрязнение расплавленного металла газами и необходимость применения специального оборудования для замешивания расплава.

Установку использовали для проведения экспериментов при 985 К. В корундовом тигле 2, размещенном в печи 1, плавил алюминий. Затем сливали расплав в металлопровод 6 с установленной в нем вставкой 7 из кварца. Время контакта расплава с материалом вставки 7 регулировали дополнительным шиберным затвором 8. Открыв затвор, сливали расплав в литейную форму для кристаллизации при комнатной температуре. Длину металлопровода 6 с внутренней вставкой из кварца в разных экспериментах варьировали от 50 до 160 мм, внутренний диаметр — от 5 до 10 мм.

Из средней части полученных с помощью установки слитков вырезали цилиндрические образцы высотой 15 и диаметром 20 мм. Структуру образцов исследовали с помощью электронных микроскопов «Quanta 200» и «Zeiss Cross Beam AURIGA». Химический состав образцов изучали с помощью приставки рентгеновского микроанализа микроскопа «Quanta 200».

В результате исследований установлено, что высокотемпературный контакт алюминия с поверхностью кварцевой трубки сопровождается интенсивным восстановлением кремния из его диоксида. На рис. 2 показана характерная структура металлического материала, полученного при контакте расплавленного алюминия с внутренней поверхностью кварцевой трубки в течение 60 с. Материал представляет собой композит из металлической матрицы, наполненной дисперсными частицами кремния.

Преобладающий линейный размер частиц кремния в матрице алюминия на рис. 2 составляет 3–5 мкм. Процесс сливания металлического расплава из кварцевой трубки для последующей кристаллизации способствует относительно равномерному распределению частиц кремния в объеме слитка. По результатам рентгеновского микроанализа массовая доля этих частиц в композиционном материале достигает 29,86 %.

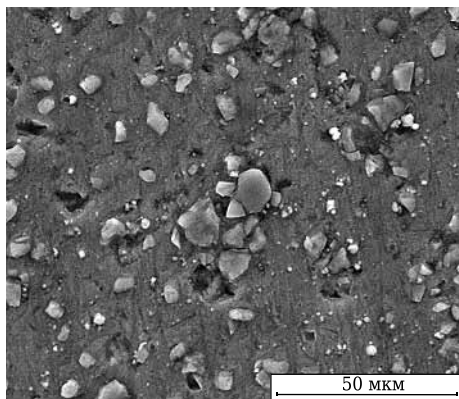


Рис. 2. Алюмоматричный композиционный материал, содержащий частицы кремния

На рис. 3 и 4 представлены результаты рентгеновского микроанализа как отдельной частицы кремния в матричном металле, так и самого матричного металла. Согласно результатам микроанализа содержание кремния в частице достигает 97,79 %. При этом содержание алюминия в матрице 98,18 %, а содержание растворенного кремния в матричном алюминии 1,82 %. Отметим, что массовая доля кремния в исходном алюминии марки А0 не более 0,95 %. Превышение этой величины свидетельствует о процессе растворения гетерогенных частиц кремния, образующихся в расплавленном алюминии при восстановлении из SiO_2 . Известно, что процесс растворения твердого кремния в алюминии проходит относительно медленно и, несмотря на гранулометрию, выбранную для вводимого кремния, растворение вполне может продолжаться около 1 ч [5]. По-видимому, способствовать интенсификации процесса может развитая поверхность большого числа микрочастиц кремния, образующихся в результате высокотемпературного взаимодействия компонентов системы Al-SiO_2 .

Полученные результаты экспериментальных исследований позволяют оценить среднюю скорость $v_{\text{ср}}$ гетерогенной реакции взаимодействия расплавленного алюминия с диоксидом кремния. Соответствующую величину в настоящей работе рассчитывали как отношение количества веще-

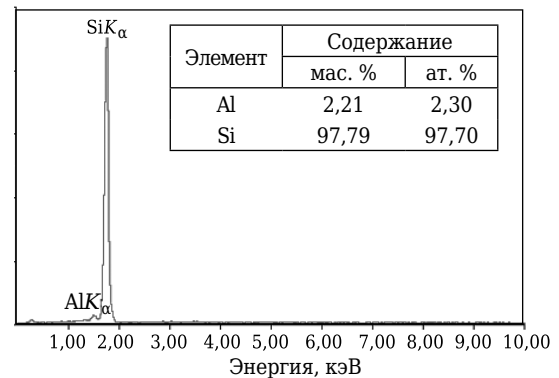


Рис. 3. Результаты рентгеновского микроанализа частицы кремния в алюмоматричном композиционном материале

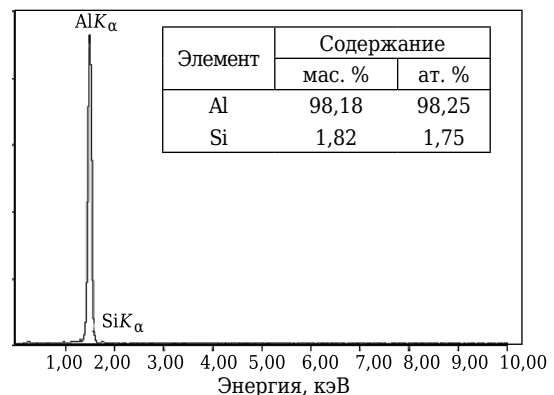


Рис. 4. Результаты рентгеновского микроанализа алюминиевой матрицы композиционного материала

ства кремния n , образовавшегося в ходе реакции, к площади S контактной поверхности кварцевой трубки и к продолжительности реакции t :

$$v_{cp} = n/(St).$$

Рассчитанное по приведенной зависимости значение средней скорости реакции при ее протекании в кварцевой трубке диаметром 5 и высотой 50 мм в течение 60 с составляет $5,7 \cdot 10^{-1}$ моль/(м²·с).

Высокотемпературное взаимодействие компонентов системы Al–SiO₂ проводили при различной длительности контакта расплавленного алюминия с поверхностью кварца. Минимальное время контакта составило не более 2 с. Структура полученного при этих условиях металломатричного материала показана на рис. 5. Структура материала соответствует высокотемпературному контакту расплавленного алюминия с внутренней поверхностью кварцевой трубки в течение 2 с.

Линейный размер частиц кремния в матрице алюминия составляет около 10 нм (см. рис. 5). Массовая доля этих частиц в композиционном материале по результатам рентгеновского микроанализа для данного образца достигает 2 %. В свою очередь, расчетное значение массовой доли кремния, при условии средней скорости реакции восстановления SiO₂ равной $5,7 \cdot 10^{-1}$ моль/(м²·с), составляет 1,5 %. Имеющее место расхождение значений массовой доли частиц кремния, вероятно, связано со сложностью и многостадийностью, характерными для большинства гетерогенных реакций.

Также следует принимать во внимание, что значение средней скорости реакции может меняться в зависимости от длительности временного интервала, в котором рассчитывается средняя скорость.

Ранее нами установлено [6], что взаимодействие алюминия с плавным кварцем разрушает контактирующую с металлическим расплавом поверхность огнеупора. Разрушение отдельных участков поверхности происходит неравномерно, что приводит к появлению выраженного рельефа поверхности огнеупора. По-видимому, соответствующее изменение площади S контактной поверхности влияет на величину мгновенной ско-

Библиографический список

1. **Рафальский, И. В.** Термодинамический анализ реакций взаимодействия фаз компонентов литейных сплавов, полученных из алюмоматричных композиций на основе системы Al–SiO₂ / И. В. Рафальский, А. В. Арабей // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — 2012. — Т. 9, № 3. — С. 375–378.
2. **Пат. 117439 РФ.** Установка для получения алюмоматричных композиционных расплавов и отливок из них / Алимова О. Т., Гришанова М. С., Минаев А. А. — № 2012110096/02; заявл. 16.09.12; опубл. 27.06.12.
3. **Пат. 16558 ВУ.** Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов / Рафальский И. В., Арабей А. В. — № а 20101849; заявл. 20.12.10; опубл. 30.08.12.
4. **Пат. 149240 РФ.** Устройство для получения литого кремнийсодержащего алюмоматричного композицион-

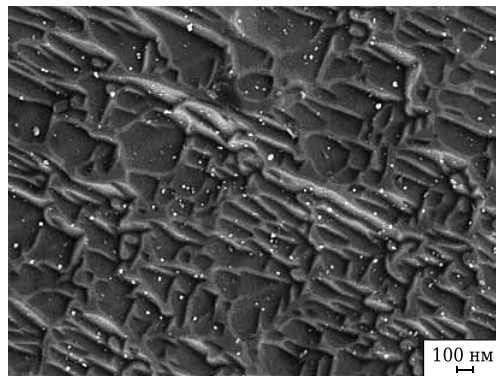


Рис. 5. Алюмоматричный композиционный материал, содержащий наноразмерные частицы кремния; белые мелкодисперсные включения в матрице — наночастицы кремния

рости реакции, но усредняется при относительно большой длительности гетерогенной реакции.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что высокотемпературное взаимодействие компонентов гетерогенной системы Al–SiO₂ развивается со средней скоростью $5,7 \cdot 10^{-1}$ моль/(м²·с). В результате отмеченного взаимодействия образуется алюмоматричный композиционный материал, наполненный микро- и нанодисперсными частицами кремния.

Показано, что преобладающий линейный размер частиц кремния и их массовая доля в композиционном материале зависят от длительности высокотемпературного контакта компонентов системы Al–SiO₂. Так, при длительности высокотемпературного контакта 60 с массовая доля кремния в дисперсных частицах достигает 97,79 %, а массовая доля алюминия в матрице составляет 98,18 %. При этом отмечено частичное растворение восстановленного кремния, повышающее содержание этого элемента в матричном металле.

Полученные результаты позволяют оценить скорость растворения поверхности кварцевого огнеупора при ее контакте с расплавленным алюминием, а также прогнозировать срок службы огнеупора.

* * *

Результаты настоящей работы получены в рамках реализации проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

ного материала / Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Валиев Н. Г. — № 2014127377; заявл. 04.07.14; опубл. 28.12.14.

5. **Пат. 2269583 РФ.** Производство сплавов типа алюминий — кремний / Тома М. — № 2003112624; заявл. 27.09.01; опубл. 10.02.2006.

6. **Апакашев, Р. А.** Образование алюмоматричного композиционного материала при высокотемпературном взаимодействии компонентов системы Al–SiO₂ / Р. А. Апакашев, С. Я. Давыдов // *Новые огнеупоры*. — 2014. — № 3. — С. 91–93.

Apakashev, R. A. Formation of aluminum matrix composite material with high-temperature reaction of Al–SiO₂ system components // *R. A. Apakashev, S. Ya. Davydov // Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 54, № 2. — P. 84–86. ■

Получено 11.11.14

© Р. А. Апакашев, С. Я. Давыдов, 2015 г.