
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И МЕТАЛЛООБРАБОТКА

УДК 621.74

НАНОТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЛИГАТУР В МОЩНОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ПОЛЕ

Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина

e-mail: kul@lit.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 24 февраля 2006 г.

Аналитический обзор мирового развития металлургии позволяет выявить тенденцию к увеличению объемов выпуска литых алюминиевых сплавов. При этом современный этап научно-технического прогресса в этой области характеризуется ужесточением требований к отливкам и объективно поднимает проблему повышения качества их изготовления.

Одним из эффективных направлений ее решения выступает разработка нанотехнологий, основанных на использовании физико-химико-механических воздействий на субмикро-, мезо-, атомную структуру сплавов. Под термином «нанотехнология» понимают создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых регулируется в нанометровом масштабе, т. е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. В сущности, представляется очевидным, что все природные материалы и системы построены из нанообъектов. Именно в интервале наноразмеров, на молекулярном уровне, природа «программирует» основные характеристики веществ, явлений и процессов. Нанотехнологический подход означает такое же, но целенаправленное регулирование свойств объектов на молекулярном уровне, определяющем фундаментальные параметры [1].

В этом отношении представляет теоретический и практический интерес применение в процессах подготовки шихтовых материалов и плавки наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ). Они образуют локальные поля высоких мощности (1...7 МВт) и напряженности ($10^6...10^7$ В/м) и, тем самым, создают условия для управления наноструктурой и комплексом свойств литых заготовок.

Для получения высокопрочных алюминиевых сплавов применяется легирование тугоплавкими металлами [2, 3]. Указанный процесс осложняется низкой растворимостью легирующих элементов, их высокими температурами плавления и относительно низкой температурой кипения алюминия. В известных высокопрочных литейных алюминиевых сплавах наибольшее распространение нашли титан, цирконий. Использование более тугоплавких металлов, например таких как молибден, вольфрам, представляет серьезные трудности. Поэтому идут по пути предварительного приготовления лигатур с использованием химических соединений (галогенидов, карбониллов) тугоплавких металлов. Однако и в этом случае подготовка лигатур «алюминий — тугоплавкие металлы» характеризуется высокой температурой перегрева, испаряемостью, низкой растворимостью и неравномерностью распределения легирующих элементов.

Учитывая энергетические характеристики НЭМИ, представлялось целесообразным изучить закономерности процесса легирования алюминия тугоплавкими металлами при электроимпульсном воздействии. В связи с этим следует отметить, что используемые нанопорошки металлов дороги, процесс их подготовки сложен, трудоемок, требует применение нетрадиционных методов, например, использование плазмы и др. В отличие от этого в работе планировалось не вводить в металлические расплавы уже подготовленные наноматериалы (стандартный подход), а осуществить реакционное электроимпульсное легирование и модифицирование сплавов. Его

сущность состоит в том, что в жидкий металл вводятся специальные реактивы (галогениды тугоплавких металлов), взаимодействие которых в поле мощных НЭМИ вызывает образование на атомарном уровне модифицирующих и легирующих элементов, инициирующих формирование наноструктур в литейных сплавах, коренным образом, улучшающих их прочностные характеристики.

Выбраны галогениды тугоплавких металлов: MoCl_3 , TiCl_4 , TiI_4 , ZrCl_4 , ZrI_4 . Предполагалось их взаимодействие с расплавленным алюминием по реакциям:



Результаты термодинамического анализа процессов в исследуемых системах показывают, что при обработке расплавленного алюминия галогенидами тугоплавких металлов при $700 \dots 1100^\circ\text{C}$ возможно самопроизвольное протекание реакций восстановления Mo, Ti, Zr из их хлоридов или иодидов ($\Delta G < 0$). Для их термического разложения при указанных температурах $\Delta G > 0$.

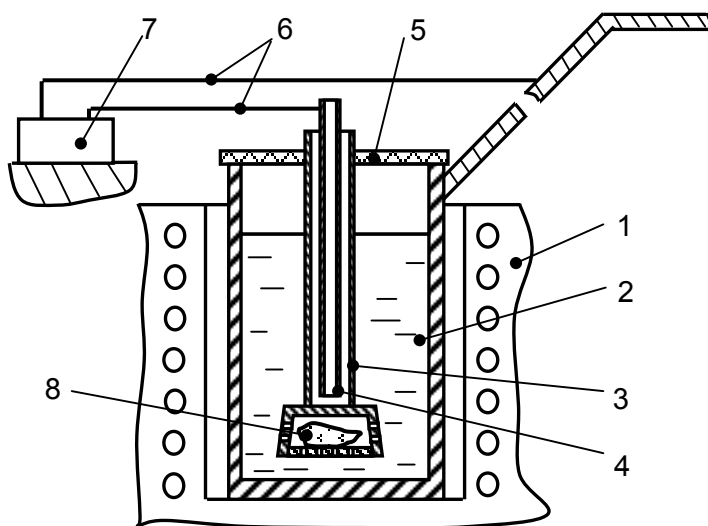


Рис. 1. Схема установки для обработки алюминиевых расплавов галогенидами тугоплавких металлов в поле НЭМИ:

- 1 — печь сопротивления; 2 — алюминиевый расплав; 3 — кварцевый «колокольчик»;
4 — излучатель; 5 — асбестовая крышка; 6 — провода;
7 — генератор НЭМИ; 8 — галогенид тугоплавкого металла

Проведены также кинетические исследования рассматриваемых взаимодействий в поле НЭМИ и без него. Схема установки для обработки алюминиевых расплавов галогенидами тугоплавких металлов представлена на рис. 1. Использовали НЭМИ с частотой повторения импульсов 1000 Гц и мощностью $1,0 \dots 1,3$ МВт. Полноту протекания реакций оценивали по степени превращения (α), равной отношению содержания продуктов реакций (Mo, Ti, Zr) в сплаве к их теоретически возможному количеству, исходя из стехиометрии химических уравнений. Во всех случаях исследуемые галогениды тугоплавких металлов в порошкообразном состоянии помещали в «колокольчик» и выдерживали их в расплавленном алюминии (А85) массой 5 кг при заданной температуре в течение различных промежутков времени с воздействием на расплав НЭМИ или без него. По окончании обработки «колокольчик» с реагентом удалялся из расплава. Затем отливались в кокиль образцы и определялось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ100У) процентное содержание в сплаве продуктов реакций (Mo, Ti, Zr).

В результате проведенных исследований установлено, что без воздействия НЭМИ восстановление Mo и Ti из их хлоридов алюминием начинается при 700°C и протекает крайне медленно. При увеличении температуры до 800...900°C и изотермической выдержке в течение 40...60 минут реакции заканчиваются практически полностью ($\alpha = 0,8...0,96$).

В случае действия электроимпульсного поля в течение 15...20 минут при 700°C $\alpha = 0,8$, тогда как без НЭМИ степень превращения достигает этого значения только при выдержке в течение 50...60 минут. При 900°C для полного завершения реакций (1) и (2) достаточно воздействия поля в течение всего 10...15 минут ($\alpha = 0,9...0,98$).

Аналогичные результаты получены при исследовании действия НЭМИ на кинетику восстановления Zr из его иодида алюминием. Без электроимпульсной обработки расплава указанная реакция начинается при 1000°C, интенсивно протекает при 1150 °C и изотермической выдержке в течение 60...80 минут. Воздействие НЭМИ приводит к тому, что при 1000...1100°C и действии поля в течение 15...20 минут рассматриваемое взаимодействие практически полностью заканчивается ($\alpha = 0,84...0,92$).

Для определения констант скоростей восстановления алюминием Mo, Ti, Zr из их галогенидов в условиях воздействия НЭМИ или без электроимпульсной обработки расплава рассчитаны температурные зависимости обратных концентраций элементов в сплаве. Их линейный характер свидетельствует о том, что рассматриваемые химические взаимодействия являются реакциями второго порядка. Влияние НЭМИ и температуры на значения констант скоростей реакций (1), (2) и (5) отражено в табл. 1.

Таблица 1

Температурная зависимость констант скоростей реакций

№ уравнения	Вид обработки	T, °C	Константа скорости реакции, $10^6, \text{м}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$
(1)	без НЭМИ	700 900	5 11
	с НЭМИ	700 900	9,6 14
(2)	без НЭМИ	700 800	0,5 0,83
	с НЭМИ	700 1000	1 1,4
(5)	без НЭМИ	1000 1150	39 46
	с НЭМИ	1000 1200	73 100

Анализ полученных результатов показывает, что НЭМИ оказывают существенное влияние на кинетику взаимодействий в системе «алюминиевый расплав — галогениды тугоплавких металлов». Указанное мощное электроимпульсное поле позволяет снизить температуру и значительно сократить длительность реакций, обеспечив повышение практически в 2 раза констант их скоростей и максимальный выход продуктов.

На основании установленных закономерностей влияния НЭМИ на характер протекания взаимодействий в системе «жидкий алюминий — галогениды тугоплавких металлов» отработывались электроимпульсные способы подготовки соответствующих лигатур и сплавов с повышенным комплексом литейных и физико-механических свойств [4].

Обработка в поле НЭМИ расплавленного алюминия хлоридом титана и иодидом циркония обеспечивает значительное сокращение продолжительности и температуры приготовления лигатур. При этом наблюдается переход от крупной (200...300 мкм) пластинчатой и игольчатой формы интерметаллидов (Al_3Ti , Al_3Zr), пронизывающих зерна матрицы и «ослабляющих» ее, к сильно диспергированным под действием НЭМИ компактным включениям со средним размером 3...5 мкм (рис. 2). Такая микроструктура создает условия для усиления модифицирующего эффекта Ti и Zr при выплавке алюминиевых сплавов.

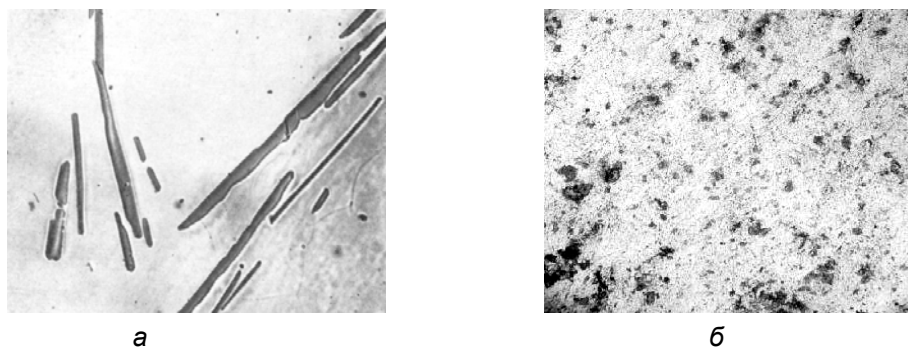


Рис. 2. Микроструктуры сплава Al–4%Ti:
а — без НЭМИ; б — с НЭМИ

одготовленные лигатуры применялись для выплавки сплавов АК7, АК5М (ГОСТ 1583–93), дополнительно легированных соответственно 0,5...1,0 % масс. Мо и 0,3...0,5 % масс. Ti и Zr. Влияние разработанного способа приготовления лигатур Al–2%Мо и Al–4%Ti на свойства полученных рабочих сплавов представлено в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Влияние способов приготовления лигатуры Al—Мо
на свойства алюминиевого сплава

Свойства	Базовый вариант	Разработанный способ
1. Предел прочности, МПа при температурах: 20 °С 300 °С	200 80	390 154
2. Твердость, НВ	79	124
3. Жидкотекучесть, м	0,48	0,81
4. Форма включений кремния	Игольчатая	Компактная
5. Размер включений кремния, мкм	90...100	20...30

Таблица 3

Влияние способов приготовления лигатуры Al—Ti
на свойства алюминиевого сплава

Свойства	Базовый вариант	Разработанный способ
1. Предел прочности, МПа при температурах: 20 °С 300 °С	198 90	410 130
2. Твердость, НВ	87	145
3. Жидкотекучесть, м	0,29	0,53
4. Форма включений кремния	Пластинчатая	Компактная
5. Размер включений кремния, мкм	60...70	15...20

Примечание. Аналогичные результаты получены по влиянию разработанного электроимпульсного способа приготовления лигатуры Al–3%Zr на свойства сплава АК5М.

Анализ микроструктур (рис. 3 и 4) показывает существенное сокращение размеров зерна и изменение формы включений кремния с пластинчатой на компактную при использовании разработанного электроимпульсного способа приготовления лигатур «алюминий — тугоплавкие металлы».



Рис. 3. Микроструктуры сплава АК7, дополнительно легированного 0,5% масс. Мо:
а — базовое приготовление лигатуры Al–2%Мо; б — подготовка лигатуры Al–2%Мо с применением НЭМИ

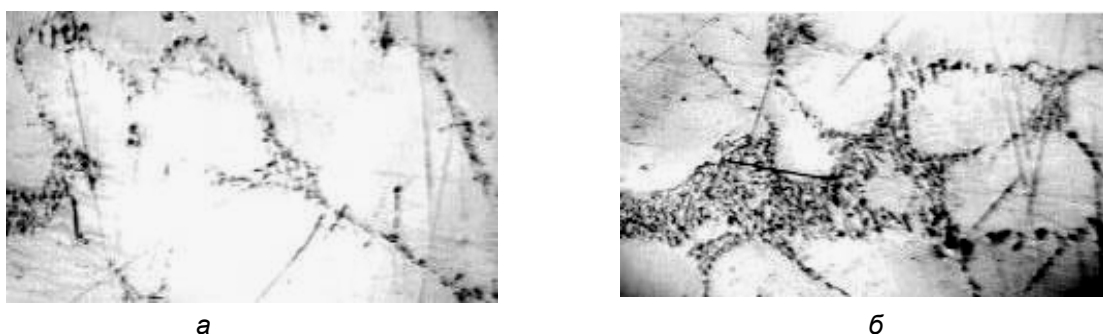


Рис. 4. Микроструктуры сплава АК7, дополнительно легированного 0,3% масс. Ti
(электролитическая полировка и травление):
а — приготовление лигатуры Al–4%Ti без НЭМИ; б — электроимпульсная подготовка лигатуры Al–4%Ti

Это обеспечивает получение алюминиевых сплавов с комплексом высоких как литейных, так и физико–механических свойств. При этом четко проявляются следующие закономерности:

- зависимость эффекта модифицирования от параметров интерметаллидов в лигатуре;
- сохранение наследственного влияния структурных параметров лигатур в течение длительных изотермических выдержек модифицированного расплава (60...90 мин.);
- сохранение наследственного влияния мелкокристаллических лигатур после кристаллизации, повторного расплавления, перегрева до 900...1000°C и выдержках при этих температурах в течение 20...30 мин.

Заключение

В статье рассмотрены теоретические и технологические основы обработки алюминиевых расплавов в электроимпульсном поле. Установлено, что легирование алюминия тугоплавкими металлами из их галогенидов при одновременном воздействии наносекундных электромагнитных импульсов создает условия для эффективного управления процессами формирования высокодисперсной микроструктуры алюминиевых сплавов и обеспечивает улучшение их литейных и механических свойств.

Список литературы

1. Роко М.К. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. Производство отливок из сплавов цветных металлов / Под ред. А.В. Курдюмова. М.: Metallurgia, 1986. 416 с.
3. Разрушение алюминиевых сплавов при растягивающих напряжениях. Коллективная монография / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Наука, 1973. 215 с.
4. Пат. 2232827 РФ, МПК⁷ С 22 С 21/00, 1/03, С 22 F 3/00. Способ приготовления лигатуры алюминий — тугоплавкий металл / Знаменский Л.Г. Бюллетень изобретений № 20, 2004.