
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 $\Delta G > 0$.

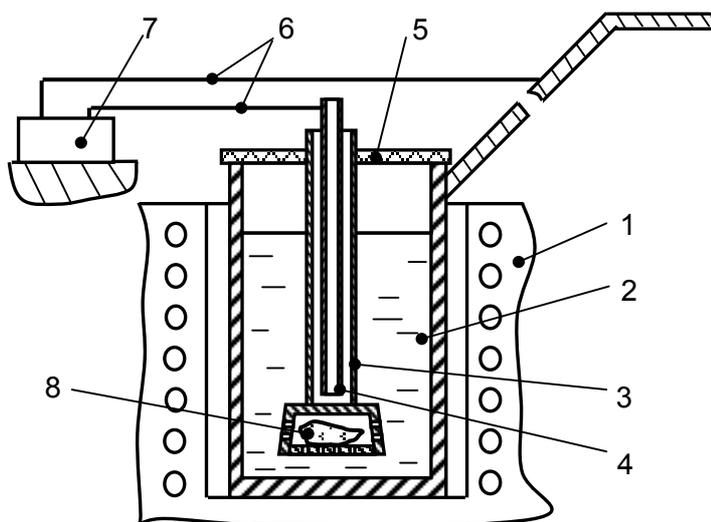


Рис. 1. Схема установки для обработки алюминиевых расплавов галогенидами тугоплавких металлов в поле НЭМИ:

- 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	5
		900	11
	с НЭМИ	700	9,6
		900	14
(2)	без НЭМИ	700	0,5
		800	0,83
	с НЭМИ	700	1
		1000	1,4
(5)	без НЭМИ	1000	39
		1150	46
	с НЭМИ	1000	73
		1200	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.

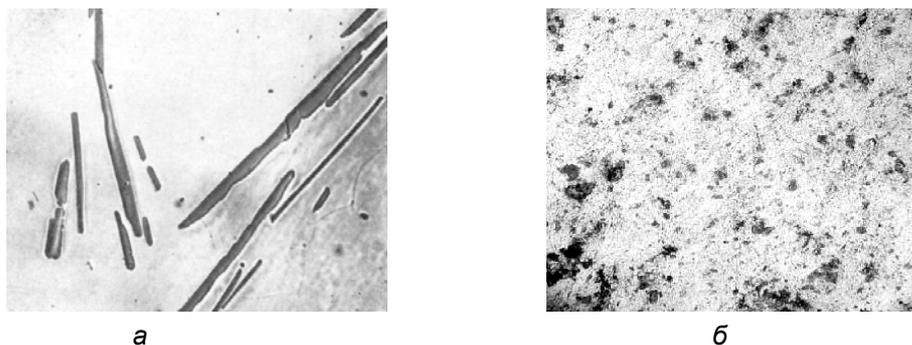


Рис. 2. Микроструктуры сплава Al–4%Ti:
а — без НЭМИ; б — с НЭМИ

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%Mo и Al–4%Ti на свойства полученных рабочих сплавов представлено в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Влияние способов приготовления лигатуры Al—Mo
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».

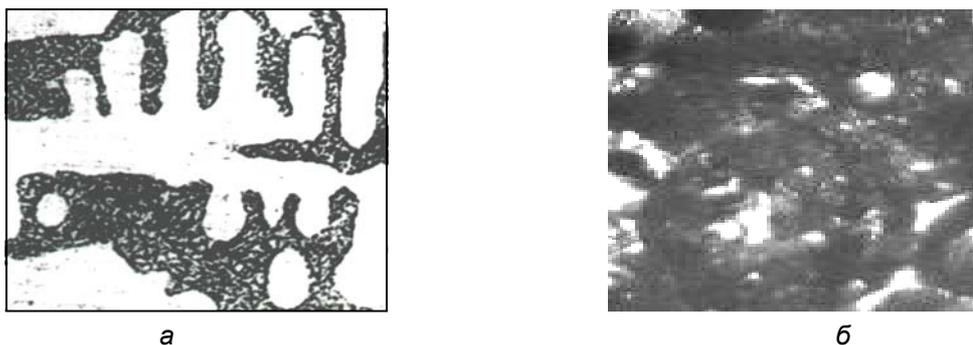


Рис. 3. Микроструктуры сплава АК7, дополнительно легированного 0,5% масс. Мо:
а — базовое приготовление лигатуры Al–2%Мо; б — подготовка лигатуры Al–2%Мо с применением НЭМИ

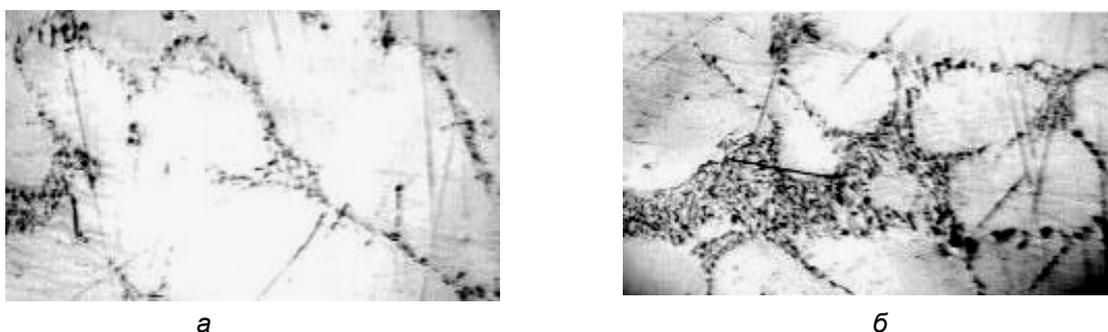


Рис. 4. Микроструктуры сплава АК7, дополнительно легированного 0,3% масс. Тi
(электролитическая полировка и травление):
а — приготовление лигатуры Al–4%Тi без НЭМИ; б — электроимпульсная подготовка лигатуры Al–4%Тi

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.