

<https://doi.org/10.15407/plit2024.02.003>

УДК 669.046.516

Д.В. Іванченко, асистент; e-mail: cortdm77@gmail.com;

ORCID 0000-0001-6162-8537,

М.М. Ямшинський, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри;

e-mail: yamshinskiy@ukr.net; ORCID 0000-0002-2293-2939

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
ім. Ігоря Сікорського» (Київ, Україна)

ТЕТРАФТОРИД ЦИРКОНІЮ ЯК ЗМІЦНЮВАЧ АЛЮМІНІЮ ТА СПЛАВІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

У роботі обґрунтовано твердження про те, що використання сполук цирконію, а саме діоксиду й тетрафториду цирконію, для введення цирконію в алюміній є актуальним, оскільки дозволяє насичувати сплави на основі алюмінію цирконієм із проміжних продуктів його отримання, а саме з ZrF_4 або ZrO_2 . Указано на недоліки насичення цирконієм алюмінію з лігатури. Використання ZrF_4 або ZrO_2 як донорів цирконію дозволяє позбутися необхідності отримання технічно чистого цирконію та лігатур із нього. Представлено результати термодинамічних розрахунків відновлення цирконію з тетрафториду цирконію алюмінієм. Встановлено, що термодинамічно більш імовірним є відновлення цирконію саме до сполуки Al_3Zr . Розроблено склад флюсу, що вміщує тетрафторид цирконію як донор цирконію, призначений для насичення цирконієм алюмінію та сплавів на його основі. Склад флюсу вибирався на основі аналізу діаграми стану $ZrF_4 - LiF$, де співвідношення компонентів мало забезпечити якомога меншу температуру плавлення суміші для підвищення її реакційної здатності. Встановлено механізм відновлення цирконію з тетрафториду, за яким у складі флюсу обов'язковою є наявність потрібних сполук, зокрема Li_2ZrF_6 або Li_3ZrF_7 , які взаємодіють з алюмінієм, у результаті чого утворюються частки інтерметалідної сполуки Al_3Zr . Встановлено, що вміст цирконію у флюсах через 15 хв після нанесення на поверхню металу знижувався з 96 % до 34 %. Цирконій, який відновився, переходив у алюмінієвий розчин. Розраховано кількість тетрафториду цирконію, яку потрібно вводити в алюміній або сплави на його основі з метою забезпечення типового його вмісту у сплавах, який, згідно з ДСТУ, складає 0,2 % для марок АМгбл, АМгблч, АМг10, АМг10ч. Досліджено зміну макроструктури алюмінію марки А7 після введення цирконію з його тетрафториду у складі флюсу. Насичення алюмінію марки А7 цирконієм із флюсу подрібнює розчин цирконію в алюмінії та формує бездендритну структуру.

Ключові слова: алюміній, цирконій, тетрафторид цирконію, зміцнення.

Вступ

Основним способом введення цирконію в алюміній та сплави на його основі є використання лігатури [1]. Необхідність використання лігатури зумовлена малою швидкістю розчинення цирконію в рідкому алюмінії та значною відмінністю у

температурі плавлення ($t_{\text{пл. Al}} = 660^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл. Zr}} = 1855^\circ\text{C}$). Серед переваг такого способу насичення алюмінію та алюмінієвих сплавів цирконієм є те, що весь цирконій із лігатури переходить у сплав, який зміцнюється. Проте не весь цирконій, що перейшов у сплав, виступає модифікатором або легувальною добавкою. У лігатурі цирконій перебуває у вигляді інтерметалідної сполуки Al_3Zr з температурою плавлення 1580°C [2]. Як і у випадку використання технічно чистого цирконію, розчинення Al_3Zr у алюмінієвому розплаві, температура якого зазвичай не перевищує 750°C , вимагає не менше 15 хв. витримки розплаву, що технологічно недоцільно.

Для того щоб позбутися необхідності витримки рідкого алюмінію для повного розчинення Al_3Zr лігатури, було проведено аналіз можливості насичення алюмінієвих розплавів цирконієм із його солей.

Проф. К.В. Михаленков провів дослідження із введення цирконію до складу алюмінію із фторцирконата калію. При невеликих наважках фторцирконата калію засвоюваність цирконію наближалася до 100 %, проте у випадку введення 2 % K_2ZrF_6 до металу переходить лише 43 % від розрахункової кількості цирконію.

Однак дослідження із введення цирконію до алюмінієвого розплаву із ZrF_4 або ZrO_2 під час його введення із комплексних флюсів не проводились. Одним із шляхів вирішення проблеми насичення алюмінію цирконієм із його солей є встановлення закономірностей відновлення цирконію з його діоксиду або тетрафториду та підтвердження термодинамічними розрахунками можливості протікання процесів відновлення цирконію із вищевказаних сполук.

Можна припустити, що введення цирконію з комплексних флюсів, що містять тетрафторид цирконію або діоксид, які є проміжними продуктами отримання цирконію, дає змогу, як і у випадку із фторцирконатом калію, отримати кристали інтерметалідів не тільки голкоподібної, а й округлої форми безпосередньо в алюмінієвому сплаві, що зменшує витрати цирконію для одержання необхідного зміцнення порівняно із тим, що було отримано під час використання лігатури, та забезпечує введення цирконію у розплав в атомарному стані. Це сприяло б активному утворенню великої кількості дисперсних кристалів інтерметалідів, які створюють у багато разів більше зародків центрів кристалізації, ніж при введенні цирконію з лігатур [3].

Разом із цим зауважимо, що отримання лігатури Al-Zr є технологічно складним процесом [4], який складається з отримання тетрафториду цирконію обов'язково з малою кількістю кисню, застосування для відновлення високочистого металічного кальцію або магнію, використання азотної кислоти, якою відмивається чорновий цирконій перед подаванням на електронно-променевий переплав, використання високочастотної індукційної вакуумної плавки для отримання лігатури.

Тому вибір тетрафториду або оксиду цирконію, які є проміжними продуктами отримання цирконію, для насичення алюмінію та його сплавів цирконієм — це важливе технологічне завдання.

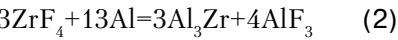
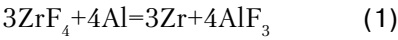
Постановка завдання

Виконати термодинамічні розрахунки взаємодії алюмінію з тетрафторидом цирконію. Дослідити вплив флюсу, який містить цирконій у вигляді тетрафториду цирконію та макроструктури алюмінію марки А7, із цирконієм, введеним із цирконіємистого флюсу.

Термодинаміка реакцій тетрафториду цирконію з алюмінієм

З метою перевірки теоретичної можливості використання тетрафториду цирконію як донора цирконію для алюмінієвих сплавів було проведено термодинамічні розрахунки. За допомогою методики [5] розраховано зміну вільної енергії Гіббса та константу рівноваги реакцій взаємодії фториду цирконію з алюмінієм.

Реакції з утворенням фториду алюмінію термодинамічно можливі та протікають повністю з огляду на високе значення коефіцієнта константи рівноваги (рис. 1, табл. 1, 2):



Окремо були перевірені реакції взаємодії тетрафториду цирконію з алюмінієм у присутності кисню. Це пов'язано з тим, що за наявності в розчині алюмінію сполуки AlF_3 термодинамічно можливо відновлювати цирконій із тетрафториду з проміжним утворенням сполуки ZrO_2 , яка в подальшому відновлюється алюмінієм до цирконію або алюмініду цирконію. Реакції взаємодії фториду цирконію з алюмінієм у присутності кисню (рис. 1, табл. 3, 4).

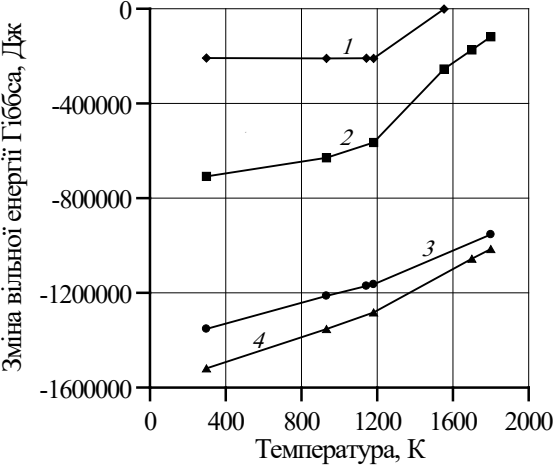


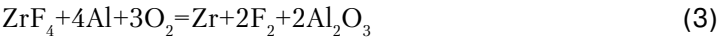
Рис. 1. Термодинамічна ймовірність реакції між фторидом цирконію та алюмінієм з утворенням фториду алюмінію (реакції 1, 2) та в присутності кисню (реакції 3, 4)

Таблиця 1
Зміна ентальпії, ентропії, ізобарного потенціалу і логарифму константи рівноваги реакції алюмінію та фториду цирконію з утворенням фториду алюмінію

Температура, К	ΔH , Дж	ΔS , Дж/К	ΔG , Дж	$\lg K_p$
298	-221300	-44,37	-208078	36,5575
932	-220718	-11,73	-209785	11,784
1143	-189882	16,75	-209031	9,5748
1181	-884355	-571,25	-209712	9,2969
1553	265257	171,52	-1118	0,0377

Таблиця 2
Зміна ентальпії, ентропії, ізобарного потенціалу і логарифму константи рівноваги реакції алюмінію та фториду цирконію з утворенням фториду алюмінію та інтерметаліду Al_3Zr

Температура, К	ΔH , Дж	ΔS , Дж/К	ΔG , Дж	$\lg K_p$
298	-753505	-151,02	-708501	124,4775
932	-875938	-264,16	-629739	35,3762
1181	-1562182	-844,17	-565215	25,0571
1553	-1112957	-552,82	-254429	8,5775
1700	-1098598	-543,99	-173814	5,3531
1800	-1136675	-565,76	-118316	3,4414



Таблиця 3

**Зміна ентальпії, ентропії, ізобарного потенціалу
і логарифму константи рівноваги реакції алюмінію
та фториду цирконію у присутності кисню**

Температура, К	ΔH , Дж	ΔS , Дж/К	ΔG , Дж	$\lg K_p$
298	-1438100	-287,03	-1352565	237,6340
932	-1412018	-213,19	-1213323	68,1596
1143	-1378632	-181,38	-1171316	53,6530
1181	-1605765	-373,63	-1164510	51,6250
1800	-1511400	-309,76	-953830	27,7437

Таблиця 4

**Зміна ентальпії, ентропії, ізобарного потенціалу
і логарифму константи рівноваги реакції алюмінію
та фториду цирконію у присутності кисню з утворенням
інтерметаліду Al_3Zr**

Температура, К	ΔH , Дж	ΔS , Дж/К	ΔG , Дж	$\lg K_p$
298	-1615502	-322,58	-1519373	266,9406
932	-1630425	-297,34	-1353308	76,0234
1181	-1831707	-464,60	-1283011	56,8784
1700	-1754397	-410,69	-1056223	32,5292
1800	-1749919	-408,13	-1015281	29,5311

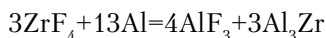
Як відомо [6], розчинність цирконію в алюмінії при температурі кристалізації останнього складає 0,11 %. При введенні в рідкий алюміній тетрафториду цирконію та відновленні з нього цирконію з подальшим переведенням його в розплав при вмісті останнього більше за 0,11 % від маси алюмінію найімовірнішим є утворення сполуки Al_3Zr , ніж відновлення цирконію у розплаві. Температурний інтервал взаємодії становить 750...850 °С. Час витримки флюсу — 15 хв.

Розрахунок кількості тетрафториду цирконію для отримання в алюмінії 0,2 % Zr

Перед проведенням дослідних плавок необхідно встановити розрахункову кількість тетрафториду цирконію, призначену для подальшого введення у розплав алюмінію. Як відомо [7], вміст цирконію у ливарних алюмінієвих сплавах має складати 0,2 %. Для визначення необхідної кількості тетрафториду цирконію, яку потрібно вводити в алюміній та сплави на його основі, щоб забезпечити перехід в алюмінієвий розплав не менше 0,2 %, необхідно скористатися одним із вищенаведених хімічних рівнянь.

Приймемо атомну вагу відповідних елементів згідно з періодичною системою елементів Менделєєва $Zr = 91$, $F = 19$, $Al = 27$.

Скористаймося рівнянням 2 для розрахунку відновлення тетрафториду цирконію алюмінієм:



Маса молекули $ZrF_4 = 91 + 4 \cdot 19 = 167$

Маса молекули $AlF_3 = 27 + 3 \cdot 19 = 84$

Маса молекули $Al_3Zr = 3 \cdot 27 + 91 = 172$, кількість цирконію в цій сполуці складає 53 % [6].

Нам необхідно мати у сплаві 0,2 % Zr. В інтерметаліді його 53 %. Переведемо ат. % у ваг. % за формулою:

$$P = \frac{100 \cdot N}{N + (1-N) \cdot \frac{M_p}{M}}; \quad P = \frac{100 \cdot 0,53}{0,53 + 0,47 \cdot \frac{27}{91}} \approx 79\%$$

де $N = 0,53$ — атомна частка; M_p — молярна вага розчинника; M — молярна вага розчиненої речовини; P — число грамів розчиненої речовини у 100 г розчинника.

В інтерметаліді цирконію 79 % ваг.

Складемо пропорцію:

$$x \cdot \frac{3 \cdot 167}{0,79} = \frac{3 \cdot 172}{0,79} \times \frac{0,2}{0,79} \quad \left| x = \frac{3 \cdot 167 \cdot 0,2}{0,79 \cdot 3 \cdot 172} = 0,246 \text{ г.} \right.$$

Отримаємо $x = 0,246$ г цирконію на 100 г розчинника у випадку, якщо ми маємо 100 % утворення Al_3Zr . Або ж у випадку ZrF_4 це складає 0,447 г.

Макроструктура алюмінію А7 із цирконієм

Наступним кроком в роботі є дослідження макроструктури алюмінію А7 до та після введення цирконію до його складу із ZrF_4 . Такі дослідження мають сенс з огляду на те, що основні легувальні елементи алюмінієвих ливарних сплавів, такі як Si, Mg, Cu, або зменшують розчинність цирконію в алюмінії або утворюють, як наприклад кремній із цирконієм, силіциди. Усе це сприяє зниженню кількості цирконію, який може перейти в алюміній. В усіх випадках плавлення здійснювали при температурі 750 °С, а час витримки флюсу на поверхні розплаву становив 15 хв.

У результаті проведення досліджень отримано макроструктуру литого алюмінію А7 (зразки протравлювались згідно з [8]), що являє собою сукупність стовпчастих зерен значного розміру. Зерна зорієнтовані в напрямку охолодження металу. Кількість становить 5 одиниць/см² (рис. 2).

Після введення в алюміній комплексного флюсу, що містить фторид цирконію та фторид літію у співвідношенні 1:2, та вмісті ZrF_4 у кількості 2 % реалізується структура, представлена на рис. 3. Вибір саме такого співвідношення компонентів флюсової суміші продиктований необхідністю мати якомога нижчу температуру плавлення флюсу та наявність сполуки Li_2ZrF_6 відповідно до діаграми стану $\text{LiF}-\text{ZrF}_4$, яка сприяє насиченню алюмінію цирконієм.

На рис. 3 та 4 під час кристалізації сплаву Al–Zr із вмістом останнього понад 0,11 % утворюються первинні зерна інтерметаліду Al_3Zr , які подрібнюють розчин цирконію в алюмінії та формують бездендритну структуру. Це сприяє формуванню дрібної рівномірної сітчастої дислокаційної структури (рис. 4), що володіє високою термічною стабільністю за рахунок закріплення дислокаційних субкордонів.

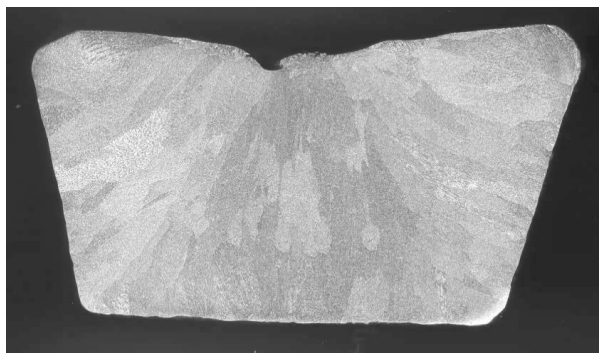


Рис. 2 Макроструктура алюмінію А7

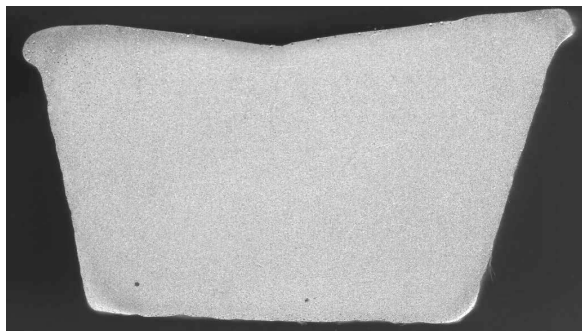


Рис. 3. Макроструктура алюмінію А7, модифікованого 2 % ZrF_4 та 4 % LiF у литому стані



Рис. 4. Макроструктура алюмінію А7, модифікованого 2 %ZrF₄ та 4% LiF в литому стані ×100

Аналіз складу флюсу, що містить фторид цирконію

Окрім аналізу макроструктури алюмінію А7 із цирконієм, введеним із його тетрафториду, додатково здійснено хімічний аналіз флюсу. Вибране співвідношення компонентів забезпечувало мінімальну температуру плавлення та утворення потрібних сполук, зокрема Li₂ZrF₆, із подальшим розпадом останніх під час охолодження розплаву та, завдяки заміщенню літію алюмінієм, утворення останнім

інтерметалідної сполуки Al₃Zr, що в подальшому поглинався металевим розплавом. Вміст цирконію у флюсі після його розплавлення на поверхні розплаву та після 15 хв витримки наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Хімічний склад флюсу після його розплавлення на поверхні металу та через 15 хв після нанесення на поверхню розплавленого алюмінію

Склад флюсу після розплавлення на поверхні металу			Склад флюсу через 15 хв витримки на поверхні металу		
Елемент	Частка, %	Похибка, %	Елемент	Частка, %	Похибка, %
Fe	1,257	0,092	Al	64,281	0,168
Zn	0,096	0,040	Cl	1,202	0,053
Zr	95,962	0,369	Fe	0,307	0,023
Nb	0,932	0,185	Zn	0,016	0,004
Mo	0,969	0,298	Zr	33,95	0,158
Hf	0,488	0,081	Nb	0,185	0,013
Re	0,295	0,072	Hf	0,06	0,011

Аналіз показує, що вміст цирконію у складі флюсу протягом плавки зменшується з 96 до 34 %, що свідчить про засвоєння цирконію із шлакової фази.

Висновки

- Встановлено, що цирконій відновлюється із тетрафториду цирконію алюмінієм з утворенням фториду алюмінію. Відновлення в присутності кисню відбувається з утворенням оксиду алюмінію. При відновленні цирконію із тетрафториду цирконію утворюється інтерметалід Al₃Zr, якщо його вміст у алюмінієвому розплаві більший за межу розчинності.
- Розраховано необхідну кількість тетрафториду цирконію, у складі комплексного флюсу, з метою. з метою отримання в алюмінієвому розплаві цирконію не менше 0,2 %.
- Встановлено, що під час кристалізації сплаву Al–Zr із вмістом останнього понад 0,11 % у литому сплаві Al–Zr формується бездендритна структура.
- Вміст цирконію у шлаці системи ZrF₄–LiF протягом плавки знижується з 96 до 34 %.

Список літератури

- 1 ДСТУ EN 575:2006 Алюміній та алюмінієві сплави. Лігатури, одержані переплавленням. Технічні умови (EN 575:1995, IDT).
- 2 Wenchang Zhang, Kun Xu, Wei Long Xiaoping Zhou. Microstructure and Compressive Properties of Porous 2024Al-Al3Zr Composites. *Metals*, 2022, 12(12), 2017, 1–15.
- 3 Могилатенко В.Г., Исследование влияния фторцирконата калия и нитрида титана на морфологию кремния в заэвтектическом силумине KS470. *Металл и литье Украины*. 2015. №10 (269). С. 22–24.
- 4 Ажажа В.М. Цирконий и его сплавы: технология производства, области применения / Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Линдт К.А., Мухачев А.П., Пилипенко Н.Н. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998. 90 с.
- 5 Готвянський Ю.А. Фізико-хімічні та металургійні основи виробництва металів. Навч. посібник. Київ: ІЗМН, 1996. 392 с.
- 6 Mondolfo, L.F. Aluminum Alloys: Structure and Properties. London: Butterworths and Co., Ltd., 1976. 806 p.
- 7 ДСТУ 2839-94 Сплави алюмінієві ливарні. Технічні умови. [Чинний від 1996-01-01]. Вид. офіц. Київ, 1995. 55 с. (Інформація та документація).
- 8 Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления. Справочник. [пер. с нем. Туркина Н.И., Капуткина Е.Я.]. Москва: Металлургия, 1988. 400 с.

Надійшла 29.03.2024

References

- 1 DSTU EN 575:2006 Aluminum and aluminum alloys. Ligatures obtained by remelting. Technical conditions (EN 575:1995, IDT).
- 2 Wenchang Zhang, Kun Xu, Wei Long Xiaoping Zhou. (2022) Microstructure and Compressive Properties of Porous 2024Al-Al3Zr Composites. *Metals*. 12(12). 1–15.
- 3 Mogilatenko V. G., Vlasjuk I. A. (2015). Study of the influence of potassium fluorozirconate and titanium nitride on the morphology of silicon in hypereutectic silumin KS470. *Metal and casting of Ukraine*. 10 (269). P. 22–24 [In Ukrainian].
- 4 Azhazha V.M., Vyugov P.N., Lavrinenko S.D., Lindt K.A., Mukhachev A.P., Pilipenko N.N. (1998) Zirconium and its alloys: production technology, areas of application. Kharkov. NSC KIPT. 90 p. [in Russian].
- 5 Gotvyanskiy Yu.A. (1996) Physico-chemical and metallurgical principles of metal synthesis. Educational manual. Kyiv: IZMN. 392 p. [In Ukrainian].
- 6 Mondolfo, L.F. (1976) Aluminum Alloys: Structure and Properties. Butterworths and Co., Ltd. London, 806.
- 7 DSTU 2839-94 Foundry aluminum alloys. Specifications. [Effective from 1996-01-01]. Kind. officer Kyiv, 1995. 55 p. (Information and documentation) [In Ukrainian].
- 8 Beckert M. (1988) Methods of metallographic etching. Reference book. Moscow: Metallurgy. 400 [in Russian].

Received 29.03.2024

D. Ivanchenko, assistant; e-mail: cortdm77@gmail.com;

ORCID 0000-0001-6162-8537

M. Yamshinskij, Dr. Sci. (Engin.), Professor, Department Chair;

e-mail: yamshinskiy@ukr.net; ORCID 0000-0002-2293-2939

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" (Kyiv, Ukraine),

ZIRCONIUM TETRAFLUORIDE AS A HARDENER FOR ALUMINUM AND ALUMINUM-BASED ALLOYS

The paper substantiates that the use of zirconium compounds, namely zirconium dioxide and zirconium tetrafluoride, for the introduction of zirconium into aluminum is relevant, as it allows saturating aluminum-based alloys with zirconium from its intermediate products, namely ZrF_4 or ZrO_2 . The article points out the disadvantages of saturating aluminum with zirconium from the ligature. The use of ZrF_4 or ZrO_2 as zirconium donors eliminates the need to obtain technically pure zirconium and ligatures from it. The results of thermodynamic calculations of the reduction of zirconium from zirconium tetrafluoride by aluminum are presented. It is established that the reduction of zirconium to Al_3Zr is thermodynamically more likely. A flux composition containing zirconium tetrafluoride as a zirconium donor was developed for saturation of aluminum and alloys based on it with zirconium. The composition of the flux was selected based on the analysis of the ZrF_4 - LiF state diagram, where the ratio of components was to ensure the lowest possible melting point of the mixture to increase its reactivity. The mechanism of zirconium reduction from tetrafluoride was established, according to which the presence of ternary compounds, in particular Li_2ZrF_6 or Li_3ZrF_7 , which interact with aluminum, is mandatory in the flux, resulting in the formation of particles of the intermetallic compound Al_3Zr . It was found that the zirconium content in the fluxes decreased from 96 % to 34 % 15 minutes after application to the metal surface. The recovered zirconium was transferred to the aluminum solution. The amount of zirconium tetrafluoride that should be introduced into aluminum or alloys based on it to ensure its typical content in the alloys, which, according to DSTU, is 0.2 % for AMg6I, AMg6Ich, AMg10, and AMg10ch grades, was calculated. The change in the macrostructure of A7 aluminum after the introduction of zirconium from its tetrafluoride in the flux was studied. The saturation of A7 aluminum with zirconium from the flux grinds the zirconium solution in aluminum and forms a non-dendrite structure.

Keywords: aluminum, zirconium, zirconium tetrafluoride, strengthening.