

<https://doi.org/10.15407/plit2023.02.016>

УДК 669.046.516

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

ORCID 0000-0001-6162-8537, Scopus Author ID:

6506671525, Researcher ID: AEE-0466 2022

М.М. Ямшинський, докт. техн. наук, доцент, зав. кафедри;

e-mail: yamshinskiy@ukr.net; ORCID 0000-0002-2293-2939, Scopus Author ID:

6508061815, Researcher ID: I-4267-2017

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

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИГОТОВЛЕННЯ СПЛАВУ АК7ч, ЗМІЦНЕНОГО ЦИРКОНІЄМ, УВЕДЕНИМ ІЗ ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ

У роботі розглянуто важливі особливості технології зміцнення алюмінієвого сплаву АК7ч цирконієм, уведеним із його тетрафториду. Обґрунтовано вибір комплексного флюсу, що містить у своєму складі тетрафторид цирконію. Указано, що для відновлення цирконію в середовищі алюмінієвого розплаву з його тетрафториду насамперед необхідно забезпечити утворення фторцирконату натрію або літію в суміші, що зміцнює. Представлено механізм відновлення цирконію з тетрафториду. Наведено технологічні рекомендації отримання сплаву АК7ч. Установлено, що комплексний флюс, призначений для зміцнення сплаву, потрібно вводити до рідкого алюмінію перед введенням в нього інших легуючих елементів, а саме кремнію та магнію. Указано максимально доцільну температуру введення цирконію в алюмінієвий розплав із комплексного флюсу. Максимальна кількість цирконію, яку вдалося відновити, — 0,4 %. Досліджено мікроструктуру та механічні властивості сплаву зміцненого цирконієм із його тетрафториду, введенного у сплав у кількості від 0,8 до 1,2 %. У результаті модифікування алюмінієвого сплаву АК7ч цирконієм відбувається подрібнення зерен розчину кремнію в алюмінії (α -фаза). Будь-яких інших змін структури не спостерігається. Величина міцності на розрив та відносного подовження сплаву в результаті зміцнення сплаву цирконієм, уведеним із його тетрафториду, збільшується в 1,3 та 1,7 разів відповідно.

Ключові слова: алюмінієві сплави, цирконій, тетрафторид цирконію, модифікування.

Вступ

Властивості ливарного алюмінієво-кремнієвого сплаву АК7ч визначаються його структурою і залежать від хімічного й фазового складу сплаву, термічного, хімічного, фізичного, механічного або комбінованого впливу. Тому питання зміцнення і вдосконалення технології отримання сплаву АК7ч вирішуються одночасно. Одним зі способів зміцнення алюмінієво-кремнієвих сплавів є їх модифікування.

За характером впливу на процес кристалізації елементи, що модифікують, поділяють на дві групи [1]. Модифікатори першого типу – поверхнево активні речовини, які спеціально вводяться у розплав та змінюють міжфазний натяг на межі розплаву із зародками й швидкість обміну атомами між ними (енергію активації), сприяють або перешкоджають утворенню та росту фази, що кристалізується. Модифікатори другого типу – нерозчинні або розчинні домішки, що їх спеціально вводять у розплав та які є каталізаторами зародження, що слугують центрами для утворення кристалів (досить часто ізоморфні з ними). Це, як правило, елементи, що утворюють із компонентами сплаву тугоплавкі сполуки, частки яких можуть бути додатковими центрами кристалізації.

Модифікатори другого типу забезпечують зміну первинних зерен — дендритів та інших продуктів первинної кристалізації. Для алюмінію і його сплавів одним із таких елементів може бути цирконій, що подрібнює зерна алюмінію і твердих розчинів на його основі.

Окремим питанням є спосіб введення цирконію в алюмінієвий розплав. Цирконій може вводиться у рідкий алюмінієвий сплав як у складі лігатури системи Al–Zr, так і у вигляді тієї чи іншої хімічної сполуки у складі комплексного флюсу з подальшим відновленням у розплаві.

Відомо, що отримання лігатури Al–Zr — технологічно складний та недешевий процес, який складається з таких стадій [2]:

- отримання тетрафториду цирконію, обов'язково з малою кількістю кисню (або отримання діоксиду цирконію);
- отримання високочистого металічного кальцію чи магнію;
- переплав в індукційних печах із мідними водоохолоджувальними тиглями, оснащеними вакуумною системою, системою завантаження й вивантаження продуктів, системою індукційного нагріву;
- відмивання азотною кислотою чорного цирконію перед направленням на електронно-променевий переплав;
- електронно-променевий переплав у печах типу ЕМО-250, ЭДП-07, УЭ-178М, УЭ-177РЛ;
- переплав в індукційній високочастотній печі при температурі не менше 1200 °С разом із алюмінієм для отримання лігатури.

Використання тетрафториду або діоксиду цирконію, що є проміжними продуктами отримання цирконію, як модифікатора алюмінієвих сплавів дозволить позбутися вищеперерахованих стадій отримання лігатури Al–Zr й дозволить наситити алюмінієві сплави цирконієм. Тому у даній роботі будемо використовувати в якості модифікатора тетрафторид цирконію – ZrF₄ або суміш тетрафторида з діоксидом цирконію.

Постановка задачі

Аналіз літератури показав, що проміжні продукти отримання цирконію — тетрафторид цирконію та діоксид цирконію, як хімічні сполуки, що містять цирконій, можуть бути використані для насичення алюмінієвих ливарних сплавів цирконієм. Необхідно вибрати склад модифікуючого флюсу та поєднати технологію отримання ливарного сплаву АК7ч із технологією його зміцнення цирконієм.

Вибір складу флюсу

Відомим є спосіб отримання лігатури Al–Zr із діоксиду цирконію [3] на основі реакцій взаємодії в системах ZrO₂–KF–AlF₃, ZrO₂–NaF–AlF₃–KCl через утворення фторцирконатів калію та натрію з подальшим відновленням цирконію алюмінієм.

Відомо також дослідження складу й локальної структури розплавленої солі системи LiF–ZrF₄ [4] вказує на наявність у цій суміші фторцирконатів літію різного складу. Тому складові комплексного флюсу підбиралися з таких компонентів та їх співвідношення, які б дозволили отримати якомога більший вихід цирконію з його фториду та оксиду в алюмінієвий розплав при мінімальній ціні.

Елементи 4А-групи, до яких належить і цирконій, утворюють із фтором дуже міцні хімічні сполуки. Тетрафторид цирконію при введенні в алюмінієвий розплав, незважаючи на термодинамічну можливість відновлення алюмінієм, не дисоціює і не насичує алюмінієвий розплав цирконієм при температурах 650–900 °С. Отже, виникає необхідність у виборі таких складових флюсу та їх співвідношення в розплаві, які дозволять відновити цирконій у середовищі рідкого алюмінію. З метою вибору таких компонентів було розглянуто системи LiF–ZrF₄, NaF–ZrF₄ та NaF–LiF–ZrF₄. Діаграми відповідних систем представлено на рис. 1–3.

Співвідношення між компонентами флюсу підбиралося таким чином, щоб забезпечити мінімальну температуру плавлення суміші, яка модифікує, та наявність такої сполуки в шлаковому розплаві, як Li₂ZrF₆ (Na₂ZrF₆). Утворення цих сполук відбувається за реакціями:

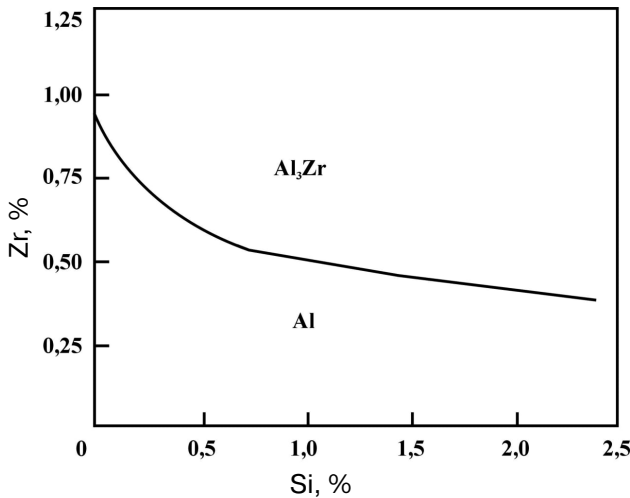


Рис. 4. Межа областей первинної кристалізації в системі Al–Zr–Si [7]

Очищені від бруду, олій і оксидів шихтові матеріали завантажуються в піч. Насамперед на дно тигля складаються великі шматки шихти, а потім простір між ними заповнюється дрібними шматками.

Відомо, що введення кремнію в алюмінієвий розплав помітно зменшує кількість цирконію, який може розчинитися в рідкому алюмінії, та перешкоджає насиченню алюмінію цирконієм (рис. 4).

Крім того, згідно з діаграмою стану Zr–Si [8], в системах Al–Si, у які шляхом використання лігатури чи способу введення цирконію з комплексних флюсів

уводять цирконій, можливе утворення силіцидів цирконію. Проте дослідження [9] показали, що кремній не розчиняється в алюмініді цирконію при кристалізації сплаву, а отже, не може змінювати кількість первинних кристалів Al_3Zr , що утворились при технологічному способі отримання Al–Si–сплавів, який передбачає насамперед насичення алюмінію цирконієм, і тільки потім уведення в нього за допомогою лігатури необхідної кількості кремнію та магнію.

Тому плавка ливарного алюмінієво-кремнієвого сплаву АК7ч проводиться в дві стадії.

У розплавлений і доведений у шахтній печі опору до 900 °С рідкий алюміній марки А6 вводили тетрафторид або діоксид цирконію у складі механічної суміші. Суміш наносили на ретельно очищену поверхню алюмінію і витримували до розплавлення флюсу та замішували в розплав до повного розчинення, після чого піч вимикалась і сплав розливався у виливниці. У подальшому модифікований указаним способом алюміній розплавляли в печі опору, після чого вводили сплав АК12пч і ретельно перемішували розплав упродовж 15 хв. Далі розчиняли в отриманому розплаві магній Мг95 з метою отриманням зразків, призначених для дослідження мікроструктури та визначення міцності й відносного подовження (лиття в кокіль). Як покривний флюс використовували $MnCl_2$.

Мікроструктура й механічні характеристики сплаву АК7ч, зміцненого цирконієм, уведеним із його сполук

Структура сплаву АК7ч, обробленого комплексним флюсом, складається з розчину кремнію в алюмінії та евтектики, зосередженої по кордонах зерен у вигляді сітчастих виділень. Загалом фазовий склад після обробки флюсом не змінюється

Механічні властивості сплаву АК7ч, зміцненого цирконієм, введеним із його тетрафториду

Сплав	Міцність на розрив, МПа	Відносне подовження, %
АК7ч	185	2,5
АК7ч + 0,8 % ZrF_4	215	3,5
АК7ч + 1 % ZrF_4	230	4,2
АК7ч + 1,2 % ZrF_4	240	4,4

відносно не модифікованого сплаву [10], проте введення цирконію у сплав із його тетрафториду, вміст якого у комплексному флюсі складав від 0,8 до 1,2 %, подрібнює первинну структуру (розчин кремнію в алюмінії).

У результаті проведених досліджень встановили, що модифікування сплаву АК7ч флюсом, який вміщує фторид цирконію, підвищує тимчасовий опір розриву і відносне

подовження у литому стані з 185 МПа до 240 МПа і з 2,5% до 4,4% відповідно при вмісті цирконію у сплаві в кількості до 0,4 %. Загальні дані, щодо зміни міцності на розрив та відносного подовження в залежності від кількості введенного тетрафториду цирконію наведені у таблиці.

Мікроструктуру сплаву АК7ч показано на рис. 5–7.

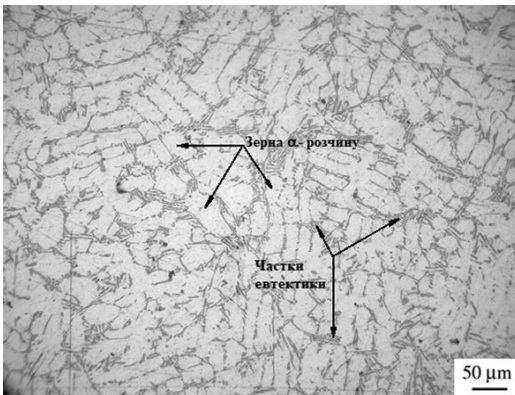


Рис. 5. Мікроструктура алюмінієво-кремнієвого сплаву АК7ч, модифікованого сумішшю, що містить 0,8 % ZrF_4 від маси металу при збільшенні в 400 разів

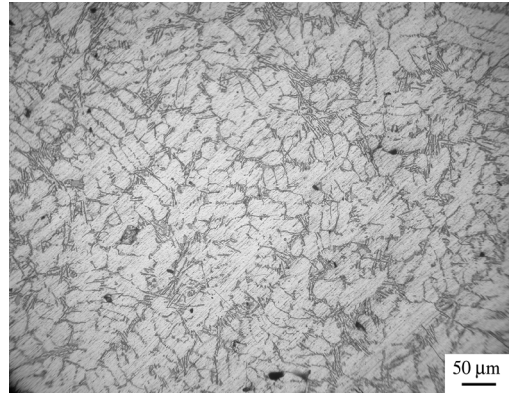


Рис. 6. Мікроструктура алюмінієво-кремнієвого сплаву АК7ч, модифікованого сумішшю, що містить 1 % ZrF_4 від маси металу при збільшенні в 400 разів

Висновки

- Установлено, що вибір комплексного флюсу, призначеного для модифікування алюмінієвого сплаву АК7ч цирконієм, міститься у такому поєднанні тетрафториду або суміші тетрафториду та діоксиду цирконію з іншими компонентами комплексного флюсу, яке забезпечує мінімальну температуру плавлення флюсу й утворення у шлаковій фазі після розплавлення таких хімічних сполук, як Li_2ZrF_6 та/або Na_2ZrF_6 .

- На основі літератури та дослідних плавок визначено, що введення цирконію в алюмінієвий сплав необхідно здійснювати до його насичення іншими легуючими елементами, зокрема кремнієм, з метою запобігання утворенню силіцидів цирконію.

- Установлено, що модифікуюча дія цирконію в алюмінієвому сплаві АК7ч полягає в подрібненні зерен α -розчину.

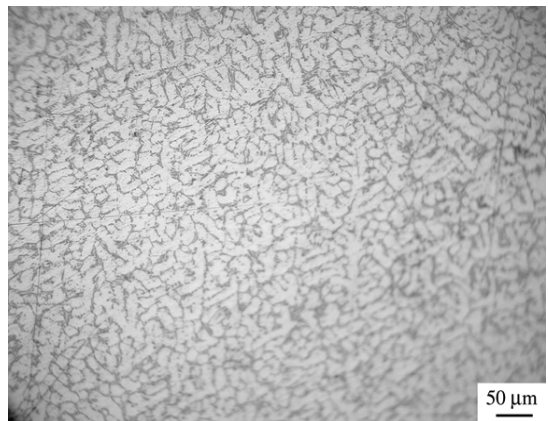


Рис. 7. Мікроструктура алюмінієво-кремнієвого сплаву АК7ч, модифікованого сумішшю, що містить 1,2 % ZrF_4 від маси металу при збільшенні в 400 разів

Список літератури

- Гохштейн М.Б. О классификации модификаторов и модифицирования. *Цветные металлы*. 1973. №5. С.72–74.
- Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Линдт К.А., Мухачев А.П., Пилипенко Н.Н. Цирконий и его сплавы: технология производства, области применения. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998. 90 с.

- 3 Москвитин В.И., Попов Д.А., Махов С.В. Термодинамические основы алюмини-термического восстановления циркония из ZrO_2 в хлоридно-фторидных солевых расплавах. *Цветные металлы*. 2012. № 4. С. 43–46.
- 4 Timothy J. Lynch, Nancy R. Birkner, Matthew S. Christian, Jacob A. Wrubel, Juliano Schorne-Pinto, Arjen Van Veelen, John R. Bargar, Theodore M. Besmann, Kyle S. Brinkman, and Wilson K. S. Chiu Determination of Speciation and Local Structure of NaCl–SrCl₂ and LiF–ZrF₄ Molten Salts *Physical Chemistry B*. 2022. Vol. 126. Issue 7. P. 1539–1550.
- 5 Williams D. F., Toth L. M., Clarno K. T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR). Tennessee: Oak Ridge, 2006. P. 86.
- 6 Thoma R. E., Insley H., Friedman H. A., and Hebert G. M. The Condensed System LiF–NaF–ZrF₄–Phase Equilibria and Crystallographic Data. *Journal of chemical and engineering data*. 1965. №3. P. 219–230.
- 7 Белов Н.А., Истомин-Кастровский В.В., Алабин А.Н. Влияние циркония на структуру и механические свойства микролегированных сплавов системы Al–Fe–Si. *Известия вузов. Серия: Цветная металлургия*. 2003. №4. С. 54–60.
- 8 Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов и сплавов». Москва: СП Интернет Инжиниринг, 1999. 764 с.
- 9 Litynska L., Abou-Ras D., Kostorz G., Dutkiewicz J. TEM and HREM study of Al₃Zr precipitates in an Al–Mg–Si–Zr alloy. *Journal of Microscopy*. 2006. Vol. 223. P. 182–184.
- 10 Белов Н. А. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание. Белов Н. А., Савченко С. В., Хван А. В. – М.: МИСИС, 2007. – 283 с.

Надійшла 14.04.2023

References

- 1 Gokhshtein M.B (1973). On the classification of modifiers and modifications. *Non-ferrous metals*. 5. 72–74 [in Russian].
- 2 Azhazha V.M. (1998) Zirconium and its alloys: production technology, areas of application. Kharkov: NSC KIPT. 90 [in Russian].
- 3 Moskvitin V.I. (2012) Thermodynamic principles of aluminothermal reduction of zirconium from ZrO₂ in chloride-fluoride salt melts. *Non-ferrous metals*, 4, 43–46 [in Russian].
- 4 Timothy J. Lynch (2022) Determination of Speciation and Local Structure of NaCl–SrCl₂ and LiF–ZrF₄ Molten Salts. *Phys. Chem. B*. 126. 7. 1539–1550.
- 5 Williams D.F. (2006) Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR). Tennessee: Oak Ridge. 86.
- 6 Thoma R.E. (1965) The Condensed System LiF–NaF–ZrF₄–Phase Equilibria and Crystallographic Data. *Journal of chemical and engineering data*, 3, 219–230.
- 7 Belov N.A. (2003) Influence of zirconium on the structure and mechanical properties of microalloyed alloys of the Al–Fe–Si system. *Izvestiya vuzov. Series: Non-ferrous metallurgy*, 4, 54–60 [in Russian].
- 8 Gasik M.I. (1999) Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys: A textbook for students of higher educational institutions studying in the specialty «Metallurgy of ferrous metals and alloys». Moscow: SP Internet Engineering, 764 [in Russian].
- 9 Litynska L. (2006) TEM and HREM study of Al₃Zr precipitates in an Al–Mg–Si–Zr alloy. *Journal of Microscopy*, Vol. 223, 182–184.
- 10 Belov N. A. (2007) Phase composition and structure of silumins: Reference. Moscow: MISIS, 283 [in Russian].

Received 14.04.2023

D. Ivanchenko, assistant, email: cortdm77@gmail.com;
ORCID 0000-0001-6162-8537

M. Yamshinskij, Dr. Sc. (Tech.), Docent, Department Chair;
e-mail: yamshinskiy@ukr.net; ORCID 0000-0002-2293-2939, Scopus Author ID:
6508061815, Researcher ID: I-4267-2017

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

TECHNOLOGICAL FEATURES OF MANUFACTURING ALLOY AK7h STRENGTHENED WITH ZIRCONIUM INTRODUCED WITH ZIRCONIUM TETRAFLUORIDE

The paper considers the important features of the technology of strengthening AK7ch aluminum alloy with zirconium introduced with its tetrafluoride. The choice of a complex flux containing zirconium tetrafluoride in its composition is justified. It is indicated that in order to recover zirconium from its tetrafluoride in the aluminum melt, it is first of all necessary to ensure the formation of sodium or potassium fluorozirconate in the strengthening mixture. The mechanism of recovery of zirconium from tetrafluoride is presented. Technological recommendations for obtaining AK7ch alloy are given. It has been established that the complex flux intended to the alloy, which is modified, must be injected into liquid aluminum before the introduction of other alloying elements, namely silicon and magnesium. The maximum appropriate temperature for injecting zirconium into the aluminum melt from the complex flux is indicated. The maximum amount of zirconium that was recovered is 0.4%. The microstructure and mechanical properties of an alloy strengthened by zirconium from its tetrafluoride, which was injected into the alloy in the amount from 0.8 to 1.2%, were studied. As a result of the modification of aluminum alloy AK7ch with zirconium, the grains of silicon solution in aluminum (α -phase) are grind. No other structural changes are observed. The value of tensile strength and relative elongation of the alloy increases by 1.3 and 1.7 times, respectively.

Keywords: aluminum alloys, zirconium, zirconium tetrafluoride, modification.

ШАНОВНІ ЧИТАЧІ!

Передплата журналу

«Процеси лиття»

здійснюється через редакцію.
Журнал виходить 4 рази на рік.
Для отримання журналу з будь-якого числа
необхідно надіслати лист-запит
за адресою: 03142, р. Київ-142
б-р Вернадського, 34/1,
ФТИМС НАН України з позначкою
журнал «Процеси лиття» або
факсом: (044) 424-35-15; e-mail: proclit@ptima.kiev.ua.
Рахунок-фактуру згідно із запитом редакція
надсилає листом, факсом або по e-mail.
Вартість одного журналу – 100 грн.
Річна передплата з урахуванням
поштових витрат – 480 грн. (для України).