

УДК 544.653.3

А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. Наук
(ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

МОДИФИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННОЙ ЛИГАТУРЫ Al-Zr

В настоящее время, в связи с интенсивным развитием промышленности, возрастает спрос на алюминий и многокомпонентные сплавы на его основе. Одними из наиболее востребованных в аэрокосмической отрасли и электротехнике являются алюминиевые сплавы с добавками циркония, поскольку его содержание в алюминии в пределах 0.2 мас. % существенно измельчает зерно, повышает прочность и термоустойчивость свойств при нагреве до 300°C. Легирование алюминия тугоплавкими металлами осуществляют путем растворения в чистом алюминии соответствующих лигатур, состав и структура которых может существенно влиять на свойства производимых сплавов.

В настоящее время существует ряд промышленных и разрабатываемых способов производства лигатур Al-Zr [1]. Одним из перспективных является способ получения лигатуры Al-Zr при электролизе расплавов KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ при температуре 750-800°C [2]. Ранее нами была показана возможность получения таким способом лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас.% при извлечении циркония из оксида до 100 %. Благодаря высокой растворимости оксидов и постоянной регенерации электролита получение лигатуры может осуществляться непрерывно без потерь циркония. Однако наряду с преимуществами возникает вопрос о возможности дальнейшего практического использования такой лигатуры, в частности, для модификации свойств алюминиевых сплавов.

В данной работе изучена возможность модификации структуры и свойств алюминиевого сплава лигатурой Al-Zr, полученной при электролизе расплава KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ из оксидного сырья.

Исходную лигатуру Al-Zr получали электролизом расплава KF-NaF-AlF₃ с периодической подгрузкой ZrO₂ при температуре 800°C в электролизере на силу тока до 100 А, по ранее описанному способу [2]. Синтез лигатуры проводили в графитовом контейнере на воздухе при постоянном перемешивании алюминия со скоростью 100 об/мин. Перемешивание алюминия осуществляли при помощи графитовой

мешалки, которая дополнительно являлась токоподводом к алюминиевому катоду, расположенному на дне контейнера. Анодом служил цилиндрический графитовый анод. Катодную плотность тока в процессе электролиза поддерживали равной 0.5 A/cm^2 на основании результатов поляризационных измерений в используемом расплаве [3]. Электролиз периодически приостанавливали для извлечения лигатуры Al-Zr из электролизера. Для изучения модифицирующей способности полученной лигатуры использовали сплав АК6 (мас.%): 1.8Cu; 0.7Fe; 0.7Si; 0.4Mn; 0.4Mg; 0.3Zn; 0.1Ni; 0.1Ti; остальное - алюминий.

Модификацию сплава лигатурой Al-Zr осуществляли в высокотемпературной камерной электропечи ПВК-1.4 25. Слиток сплава АК6 загружали в печь в графитовом тигле. Печь нагревали до 900°C , после чего убирали шлак с поверхности сплава, и добавляли расчётное количество лигатуры Al-Zr. Тигель со сплавом выдерживали в печи 10 минут при температуре 900°C , после чего сплав перемешивали графитовой мешалкой, извлекали тигель из печи, и выливали часть расплава в установку быстрой закалки в медный щелевой кокиль с зазором 2 мм, а избыточную часть лигатуры в чугунный кокиль. После охлаждения полученные образцы извлекали и анализировали на предмет состава и микроструктуры.

Всего было получено более 8 кг лигатуры Al-Zr с содержанием циркония от 10 до 11 мас.%, типичная микрофотография которой представлена на Рис. 1. Цирконий в лигатуре преимущественно представлен интерметаллидными соединениями размером от 5 до 50 мкм, преимущественно состава Al_3Zr по данным рентгенофазового анализа.

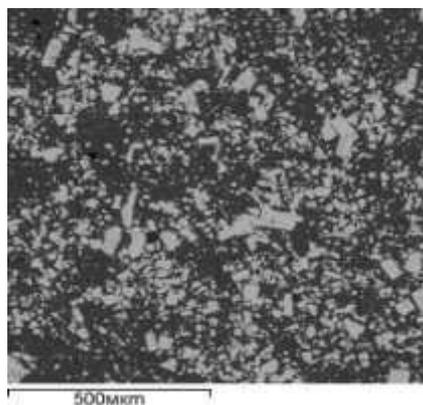


Рисунок 1 – Микрофотография лигатуры Al-Zr с 10 мас. % циркония

Для изучения модифицирующей способности добавок циркония, были получены слитки сплавов АК6 с добавками циркония 0,1; 0,3; 0,5 мас. % при стандартной скорости охлаждения в графитовой изложнице при комнатной температуре. При изучении макроструктуры полученных сплавов было установлено, что добавка циркония уже в количестве 0,1 мас % измельчает зерно в 4-5 раз (Рис. 2), что согласуется с известными представлениями о влиянии циркония на макроструктуру алюминиевых сплавов [4].

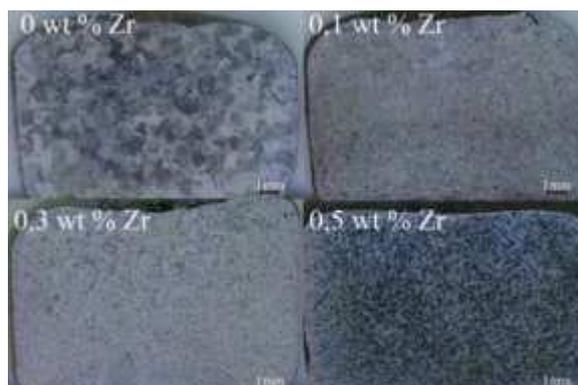


Рисунок 2 – Фотографии сплава АК6 без добавки циркония и с содержанием циркония 0.1, 0.3 и 0.5 мас. % циркония

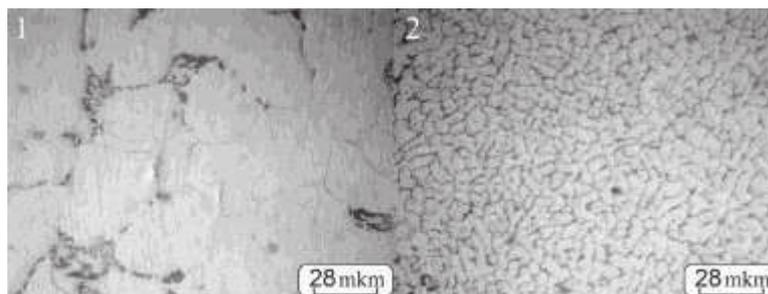
При изучении микроструктуры было установлено, что добавка циркония снижает средний размер зерен, но не влияет на микроструктуру сплава. Это указывает на преимущественное влияние циркония на состав и свойства межзеренных границ. При изучении свойств полученных сплавов было установлено, что микротвердость полученных образцов меняется незначительно при увеличении содержания циркония, что предположительно связано с более выраженным влиянием прочих легирующих компонентов сплава. На основании полученных данных можно сделать вывод, что цирконий проявляет эффект измельчения зерна независимо от наличия других легирующих элементов, но не проявляет аддитивного увеличения твердости с другими компонентами сплава.

Для изучения влияния скорости кристаллизации на структуру сплавов, методом центробежного литья были получены диски сплава АК6 (Ø 80 мм. толщина 2 мм) при максимальной скорости охлаждения 10^3 К/с на краях диска.

Сравнение микроструктуры сплавов (Рис. 3), также показывает многократное уменьшение размеров зерна без изменения формы или структуры при увеличении скорости охлаждения. Изучение совместного влияния скорости охлаждения и добавок циркония,

показывает многократное уменьшение средних размеров зерна (более чем в 25 раз), при том, что наиболее мелкие зерна не превышают 5 мкм. Более выраженные эффекты увеличения твердости и снижения размеров зерна при одновременном легировании цирконием и закалке сплавов, указывает на аддитивный эффект этих воздействий.

Полученные результаты указывают на принципиальную возможность практического применения лигатуры Al-Zr, полученной при электролизе оксидно-фторидных расплавов KF-NaF-AlF₃-ZrO₂.



**Рисунок 3 – Микрофотографии сплава АК6 без добавок циркония, полученного при разных скоростях охлаждения:
1 – стандартной; 2 – 10^3 К/с.**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90144

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Suzdaltsev, A.V. Review-Synthesis of aluminum master alloys in oxide- fluoride melts: A review / A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167(10). – № 102503.
- 2 Filatov, A.A. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of KF- NaF-AlF₃-ZrO₂ melts / A.A. Filatov, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165(2). – P. E28-E34.
- 3 Першин, П.С. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – №2. – С. 110-116.
- 4 Brodova, I.G. Formation of nanostructure in rapidly solidified Al-Zr alloy by severe plastic deformation / I.G. Brodova, D.V. Bashlykov, A.B. Manukhin, V.V. Stolyarov, E.P. Soshnikova // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 44. – P. 1761-1764.