

ОКСИД ТА ФТОРИД ЦИРКОНІЮ У ЯКОСТІ МОДИФІКАТОРІВ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Д. В. Іванченко

Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут”

Расчитано изменение свободной энергии Гиббса реакций восстановления оксида и фторида циркония алюминием.

Як відомо модифікуванням називається процес зміни розмірів та форми структурних складових металів або сплавів з метою покращення механічних, експлуатаційних та інших властивостей.

Усі модифікатори за принципом дії, у загальному випадку можливо звести до двох груп:

- Поверхнево активні речовини, або модифікатори 1 роду:
- Речовини, що утворюють багато додаткових центрів кристалізації при їхньому вводиті, або модифікатори 2 роду.

До останніх і належить цирконій, а також сполуки на його основі. Так як вони належать до модифікаторів другого роду то вони відповідають наступним вимогам до таких модифікаторів:

- мають необхідну стійкість в розчині при високих температурах без зміни хімічного складу;
- мають температуру плавлення вище температури плавлення сплаву, що модифікується;
- мають структурну та розмірну відповідність параметрів ґраток домішок і сплаву, окрім оксиду цирконію.

По відносній ефективності модифікування Zr займає друге місце після скандію і тільки для системи Al-Si він окрім скандію поступається ще й тандему Ti-V.

Таблиця 1

Вплив добавок Ti, Ta, V, Zr на структуру алюмінію А99 [1]

Вміст добавки, мас. %	Без добавки	0,2...0,3 Ti	0,1 Ta	0,2 V	0,5 Zr
Середня кількість зерен на 1см ² площі шліфа	2	170...180	167	130	186

Процес модифікування алюмінію та його сплавів полягає у наступному. При введенні цирконію у розплав у складі лігатури, або сполук цирконію, у розплаві утворюється пересичений розчин цирконію у алюмінії, що зміцнює розплав, а також утворюється деяка кількість інтерметаліду Al_3Zr , що зміцнює розплав набагато краще ніж розчин цирконію. Далі проводять термообробку, яка руйнує пересичений розчин, та який розпадається з утворенням сполуки Al_3Zr . В даному випадку інтерметалід Al_3Zr і є основним модифікуючим агентом, що значно покращує механічні властивості сплавів.

Основним способом модифікування алюмінієвих сплавів цирконієм є його введення у склад разом із лігатурою Al-Zr. Хоча цей спосіб введення має деякі переваги над іншими, а саме введення цирконію проходить разом із інтерметалідом Al_3Zr , також весь цирконій при цьому переходить у розплав проте він також має і деякі недоліки. Серед недоліків необхідно відзначити те, що при отриманні лігатури Al-Zr утворюються частки Al_3Zr великого розміру, які при введенні в розплав не завжди розчиняються навіть при температурах 900...950°C. Хоча при цьому і утворюється деяка кількість центрів кристалізації, проте, зерно у зливку подрібнюється недостатньо.

У порівнянні з лігатурою переваги використання солей для модифікування алюмінієвих сплавів містяться в том, що зберігається чистота розплаву у відношенні неметалевих включень, утворюються кристали інтерметалідів округлої форми (а не голкоподібної, як у лігатурі) и в більшій кількості, що зменшує витрату солей для одержання необхідних результатів.

Обробка сплавів солями ZrO_2 и ZrF_4 забезпечує введення цирконію в розплав в атомному стані, що сприяє активному утворенню більшої кількості дисперсних кристалів інтерметалідів, що створюють у багато раз більше центрів кристалізації, ніж при введенні цих добавок із лігатур.

Сполуки ZrO_2 и ZrF_4 є проміжними продуктами отримання цирконію і їх використання у якості модифікаторів дозволить уникнути необхідності отримання Al-Zr лігатури.

Розрахована термодинаміка реакцій безпосереднього взаємодії фториду цирконію з алюмінієм

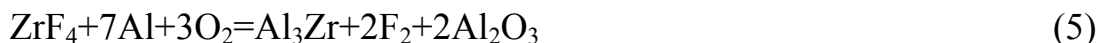


демонструє їх неможливість.

Реакції з утворенням фториду алюмінію термодинамічно можливі та протікають повністю з огляду на високе значення коефіцієнту константи рівноваги:



Проте найбільш термодинамічно імовірні реакції взаємодії фториду цирконію з алюмінієм у присутності кисню.



Причому необхідно зазначити, що значення зміни вільної енергії Гіббса взаємодії ZrF_4 з магнієм та кремнієм також набувають від'ємних значень, більших ніж при розрахунках за формулами (3.3) та (3.4) але менших ніж (3.5) та (3.6)

У загальному випадку утворення інтерметаліду цирконію більш термодинамічно можливе ніж розчинення цирконію у розплаві.

Реакція взаємодії оксиду цирконію з алюмінієм термодинамічно можлива та нагадує реакцію взаємодії алюмінію та фториду цирконію. У загальному випадку також є більш термодинамічно імовірним утворення сполуки Al_3Zr .



Усі розрахунки наведені на рисунках 1, 2, 3.

З графіка видно, що при температурах вищих за 1173 К відновлення цирконію із його діоксиду термодинамічно неможливо.

Все вище наведене є підтвердженням того, що оксид та фторид цирконію задовольняють вимозі до сполуки, що модифікує.

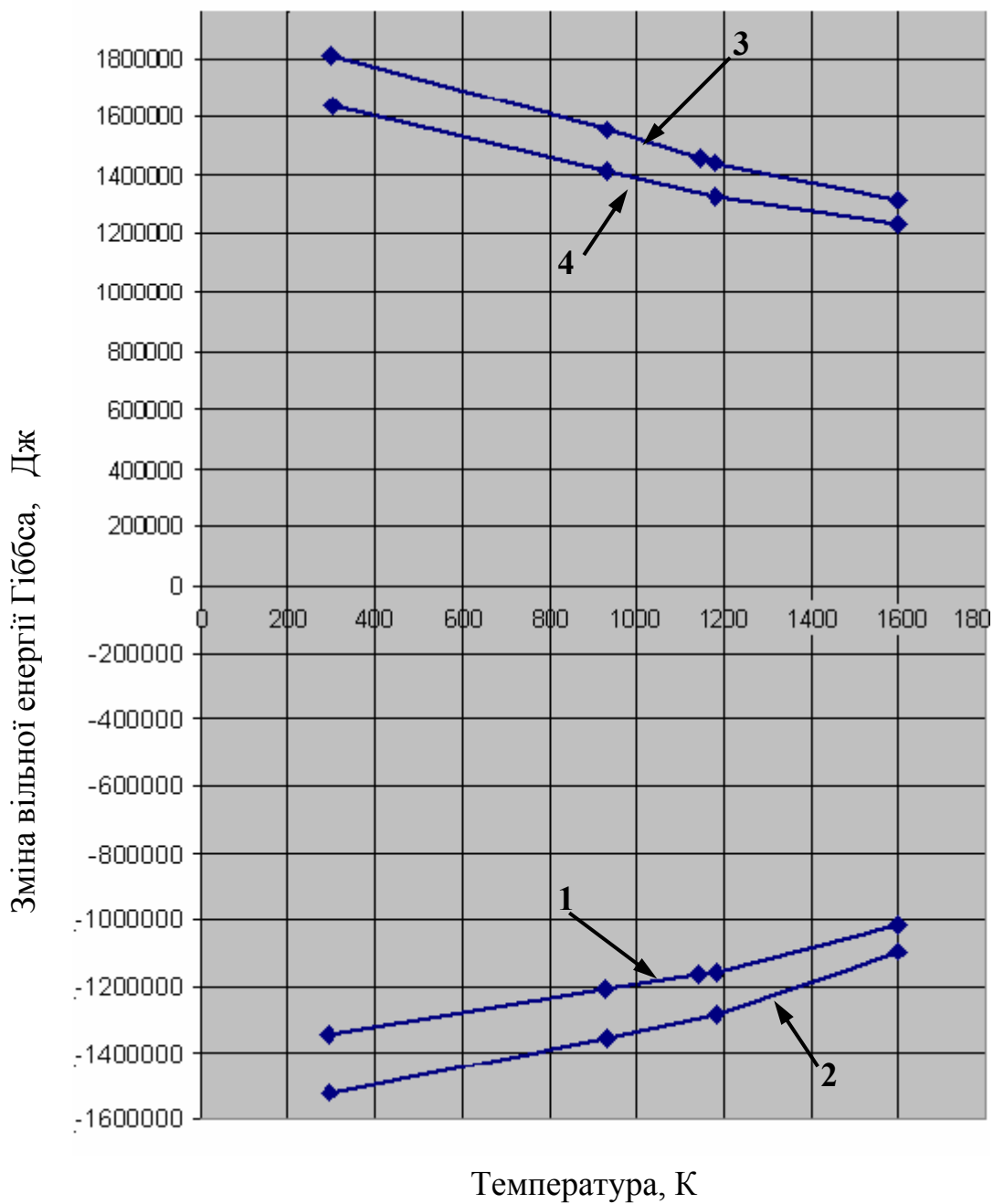


Рис. 1 Термодинамічна імовірність реакції між фторидом цирконію та алюмінієм

1. реакція 5
2. реакція 6
3. реакція 1
4. реакція 2

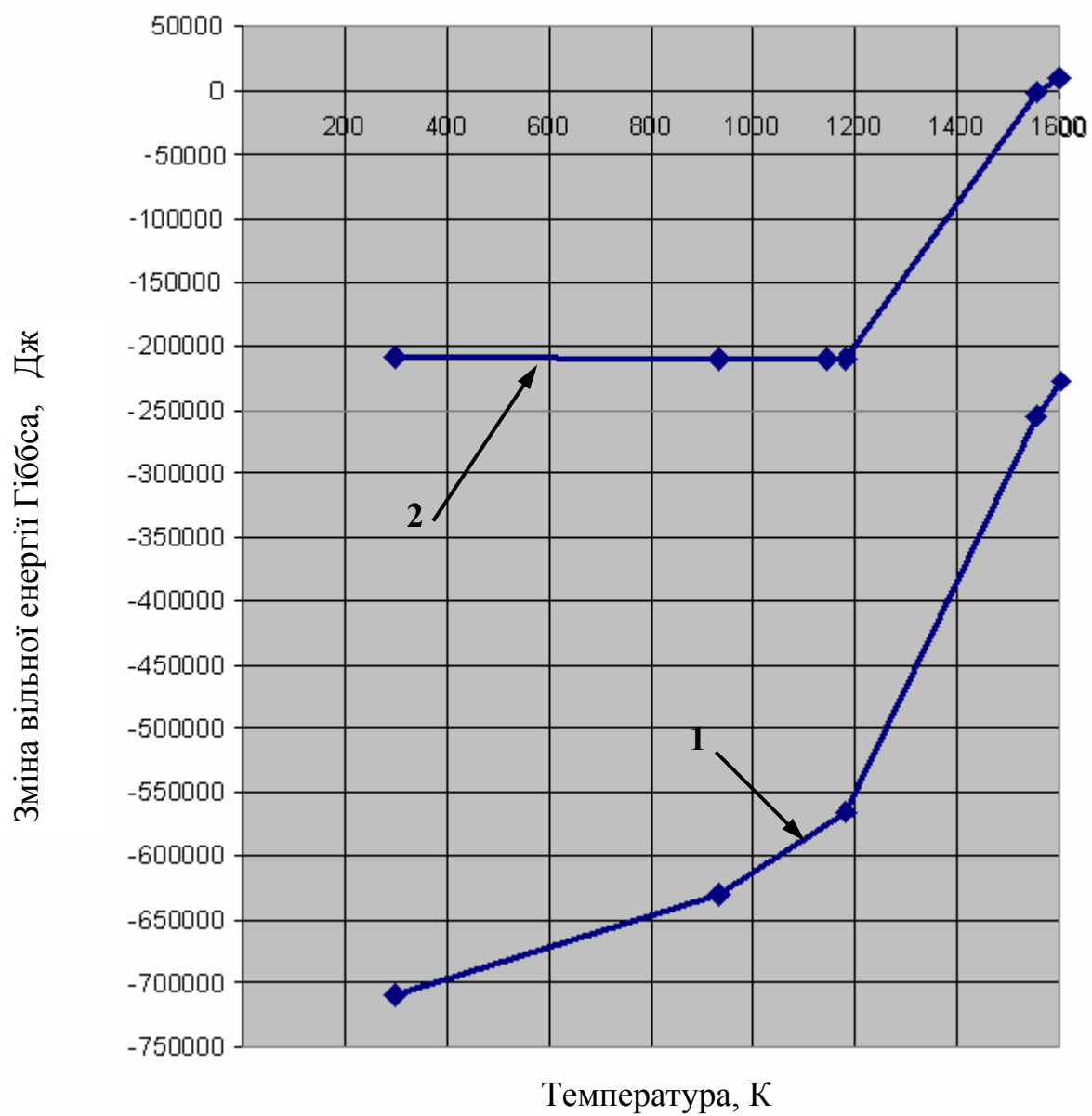


Рис. 2 - Термодинамічна імовірність реакції між фторидом цирконію та алюмінієм:

1. реакція 3
2. реакція 4

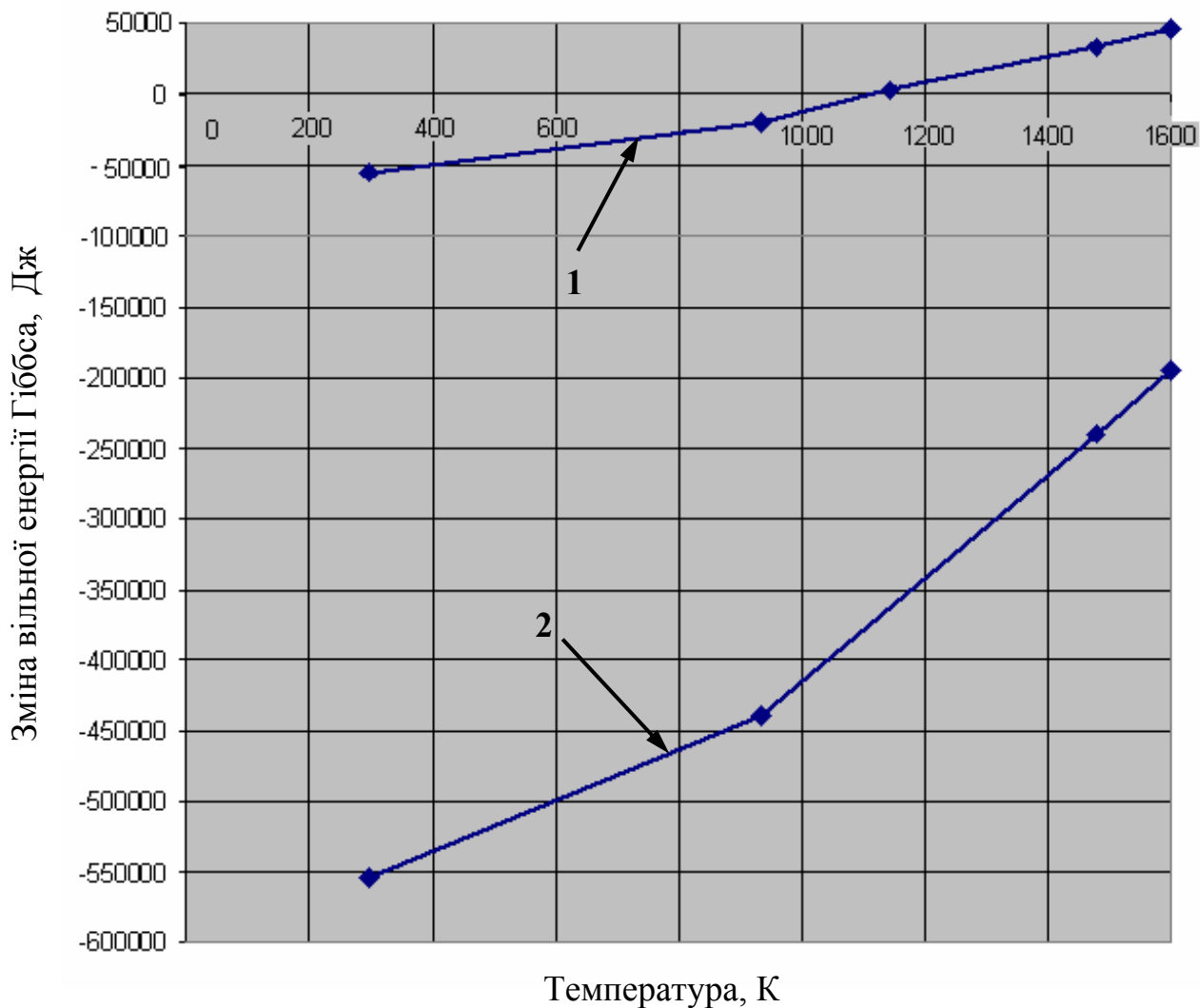


Рис. 3 - Термодинамічна імовірність реакції між оксидом цирконію та алюмінієм:

1. реакція 8
2. реакція 7

ЛІТЕРАТУРА

1. Бондарев Б. И., Напалков В. И., Тарарышкин В. И. и др. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов. – М.: Металлургия, 1979, - 224 с.