

УДК 546.05

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ СПЛАВОВ Al–Zr–W

© 2019 г. В. В. Гостищев¹, *, Е. Д. Ким², С. Н. Химухин¹, Э. Х. Ри²

¹Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО Российской академии наук,
Россия, 680042 Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153

²Тихоокеанский государственный университет, Россия, 680035 Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 149
*e-mail: V-gostishev@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2018 г.

Представлены результаты по получению алюмоматричных сплавов, содержащих Al, Zr, W, с включениями упрочняющих фаз различного состава. Сплавы получены методом алюминотермического восстановления шихты, состоящей на первом этапе из оксидов циркония и вольфрама, а на втором — из бадделеитового и шеелитового минеральных концентратов. Эксперименты показали, что замена оксидов циркония и вольфрама в составе исходной шихты на бадделеит и шеелит не приводит к существенному изменению элементного состава полученных сплавов, содержание циркония и вольфрама в сумме составляет 31–32 мас. %. Исследование сплава, полученного с использованием минеральных концентратов, показало, что алюминиевая матрица содержит включения интерметаллидов Al_3Zr , Al_4W и небольшое количество нитрида ZrN . Объемная доля включений в сплаве составляет 32–38%. Большая часть структурных составляющих сплава содержит небольшое количество нежелательных примесей кремния и железа (~3%), попадающих из минеральных концентратов. Для уменьшения количества примесей в будущем запланировано использование технологических приемов, которые обеспечат предварительную очистку минеральных концентратов.

Ключевые слова: лигатура, оксиды, алюмоматричный сплав, цирконий, вольфрам, металлотермический синтез, микроструктура, интерметаллиды

DOI: 10.1134/S0002337X19010056

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы с металлической матрицей — новый класс материалов, отвечающих требованиям современной техники. Среди них сплавы алюминия с тугоплавкими металлами обладают комплексом уникальных свойств, благодаря которым они широко востребованы в ряде областей современной техники, включая авиастроение, где предъявляются высокие требования к надежности материалов. Такие специальные алюминиевые сплавы получают с использованием лигатур, содержащих тугоплавкие металлы. Наиболее эффективными компонентами лигатур для алюминиевых сплавов являются скандий, титан, цирконий, никель, хром, молибден и др. Эффект от применения лигатур достигается за счет насыщения матричного расплава частицами интерметаллидов Al_3M (M — переходный металл) [1–3]. В частности, широко используется циркониевая лигатура, добавка которой в алюминиевый сплав замедляют рост зерен, увеличивают прочность за счет формирования фазы Al_3Zr . Разнообразный выбор легирующих элементов позволяет расширить ассортимент лигатурных сплавов и обеспе-

чить получение целевых продуктов с заданными эксплуатационными характеристиками. Одним из основных требований, предъявляемых к лигатурам, содержащим редкие металлы, является высокое содержание целевых компонентов. Значительный интерес представляет получение новых лигатурных сплавов, содержащих два переходных металла с повышенным модифицирующим эффектом, например Al–Zr–Mo, Al–Zr–W. В технологиях получения алюминиевых сплавов и лигатур, содержащих редкие металлы, используется прямое сплавление компонентов, восстановление металлов из солей в процессе электролиза и алюминотермическое восстановление из оксидов [4–8]. Применение металлотермических процессов экономически целесообразно при получении многокомпонентных сплавов посредством совместного восстановления исходной смеси оксидов или отдельных термодинамически устойчивых оксидов металлов [9–11]. Так, например, из существующих в настоящее время способов получения цирконийсодержащих алюминиевых сплавов лучшими показателями обладает способ алюминотермического восстановления циркония из

Таблица 1. Химический состав (мас. %) вольфрамового и циркониевого концентратов

WO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂
55.0	19.8	5.3	7.96	4.0	0.1	0.5
ZrO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CeO	WO ₃
73.83	0.86	0.89	10.28	10.19	0.25	2.35

Таблица 2. Энергии Гиббса реакции образования сплавов [13]

Реакция	$\Delta G_{1000\text{ K}}$, кДж/моль
$3/4 \text{ ZrO}_2 + \text{Al} = 3/4 \text{ Zr} + 1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3$	–39
$3 \text{ Al} + \text{Zr} = \text{Al}_3\text{Zr}$	–28
$2/3 \text{ WO}_3 + 4/3 \text{ Al} = 2/3 \text{ W} + 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	–665
$4\text{Al} + \text{W} = \text{Al}_4\text{W}$	–22

фторцирконата калия или натрия. Извлечение циркония в лигатуру достигает 90 мас. % [12].

Особенно актуальны процессы металлотермического совместного восстановления металлов при высокотемпературной переработке рудного сырья сложного состава.

Задачей настоящей работы является получение алюминиевого сплава с высоким содержанием циркония и вольфрама металлотермическим методом при использовании в качестве источников циркония и вольфрама бадделеитового и шеелитового минеральных концентратов как наиболее дешевого сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения алюминиевого сплава использовали оксиды металлов и другие материалы: ZrO₂ – 98.3 мас. %, WO₃ – 98.9 мас. %, термитную добавку NaNO₃, флюс CaF₂ квалификации “ч.”, порошок алюминия ПА4-99.6 (средний размер частиц 50 мкм). Для замены оксидов циркония и вольфрама в составе исходной металлотермической шихты использовали бадделеитовый и шеелитовый минеральные концентраты (табл. 1).

Для определения элементного состава продуктов синтеза использовали рентгенофлуорисцентный анализатор “Спектроскан Макс-GV”. Исследование фазового состава выполняли на дифрактометре ДРОН-7 (CuK_α-излучение). Микроструктуру сплава исследовали с помощью электронного микроскопа Hitachi SU-70 с ЭДС-приставкой. Объемную долю интерметаллидов оценивали с помощью программного комплекса Image-Pro Plus. Микротвердость измеряли на

микротвердомере ПМТ-3 с различными нагрузками (20–50 г). Металлотермический синтез композиционного сплава проводили в металлических тиглях, футерованных периклазохромитом с использованием алюмохромфосфатного связующего. Шихту готовили путем равномерного смешивания всех компонентов. Реакцию инициировали электрзапалом сверху. Далее реакция протекала без внешнего подогрева за счет тепла экзотермических реакций. В результате плавки образовывался расплав, отчетливо разделенный на металлическую и оксидную фазы. Затвердевание расплава происходило в тигле, что обеспечивало удаление большей части неметаллических включений эндогенного и экзогенного происхождения из слитка в шлак. После разрушения футеровки слиток извлекали, удаляли с его поверхности шлак и часть металла с усадочной раковинной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез алюмоматричного сплава протекает через стадию восстановления исходных оксидов циркония и вольфрама и сопровождается формированием интерметаллидов. Суммарно, с определенной долей приближения, процесс представлен химическими реакциями, приведенными в табл. 2.

Термодинамическая оценка процесса показывает, что реакция алюминотермического восстановления оксида циркония слабоэкзотермична и в условиях внепечного процесса полноты восстановления не обеспечивает. В то время как реакция восстановления оксида вольфрама высокоэкзотермична, ее адиабатическая температура превышает 3000°С, и она доминирует в общей металлотермической системе. Однако при совместном восстановлении оксидов циркония и вольфрама нивелирующий эффект слабоэкзотермичной реакции приводит к тому, что развивающейся температуры недостаточно для выделения металлической фазы. С целью успешной реализации совместного восстановительного процесса требуется повышение теплового эффекта реакции посредством введения в шихту термитной добавки, в качестве которой используют натриевую селитру NaNO₃. Удельный тепловой эффект разложения натриевой селитры достигает 14000 кДж/кг. Введение в металлотермическую смесь ~10–13 мас. % натриевой селитры приводит к возрастанию суммарного удельного теплового эффекта до значения, достаточного для расплавления продуктов реакции и разделения их на металлическую и шлаковую фазы. Следует заметить, что натриевая селитра при взаимодействии с алюминием разлагается по реакции $6\text{NaNO}_3 + 10\text{Al} = 3\text{Na}_2\text{O} + 3\text{N}_2 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$ с выделением азота, восстановленный цирконий в свою очередь легко вступает в соединение с азотом, образуя нитрид: $2\text{Zr} + \text{N}_2 = 2\text{ZrN}$.

Таблица 3. Элементный состав полученных сплавов

Шихта	Содержание, мас. %			
	W	Zr	Al	примеси
Al + ZrO ₂ + WO ₃	11.77	20.37	67.55	0.31
Al + бадделеит + шеелит	8.95	22.15	65.53	3.37

Реакция экзотермична, сопровождается значительным выделением тепла ($\Delta G = -310$ кДж/моль) ZrN — химически индифферентное, термостойкое, весьма твердое вещество с температурой плавления 2955°C.

Состав шихты для синтеза алюминоматричного сплава устанавливали с учетом стехиометрического соотношения реагентов в основных реакциях синтеза (реакции (1)–(4)). Очевидно, что для формирования сплава Al–Zr–W необходимо обеспечить в составе шихты избыток алюминия относительно расчетного. По мере увеличения избытка алюминия в составе шихты до 40 мас. % значительное его количество, не участвуя в восстановлении, переходит в сплав. При этом скорость горения металлотермической смеси прогрессивно увеличивается, процесс переходит в режим теплового взрыва и сопровождается выносом вещества из тигля. С целью снижения скорости горения и предотвращения разброса вещества в состав смеси вводят балластную добавку, которая одновременно выполняет роль флюса, улучшающего условия формирования компактных слитков металла. В качестве добавки используют фтористый кальций CaF₂ (~15 мас. %). В результате скорость реакции снижается в 2–3 раза, процесс протекает без существенных потерь вещества, формируется

металлическая фаза из алюминия, циркония и вольфрама. Эксперименты показали, что выход тугоплавких металлов в сплав составляет: цирконий — 37–40 мас. %, вольфрам — 93–96 мас. %. Выход циркония в сплав может быть повышен в результате предварительного перевода термодинамически устойчивого оксида циркония ZrO₂ в фтораммониевую комплексную соль. Фторирование циркония проводят посредством термообработки оксида циркония с фтористым аммонием NH₄F при 200°C. В результате образуется фтораммониевый комплекс (NH₄)₃ZrF₇, который при дальнейшем нагреве до 400°C разлагается до оксифторида ZrOF₂ [14]. Использование фторидных солей циркония, термодинамически менее устойчивых по сравнению с оксидами, в качестве исходного сырья при получении алюминоматричного сплава повышает выход циркония в сплав до ~60%.

Выполнена серия экспериментов по получению алюминоматричного сплава с использованием в качестве источников циркония и вольфрама минеральных концентратов. Эксперименты показали, что замена оксидов циркония и вольфрама в составе шихты на бадделеит и шеелит не приводит к существенному изменению элементного состава полученных алюминиевых сплавов: содержание циркония и вольфрама в сумме состав-

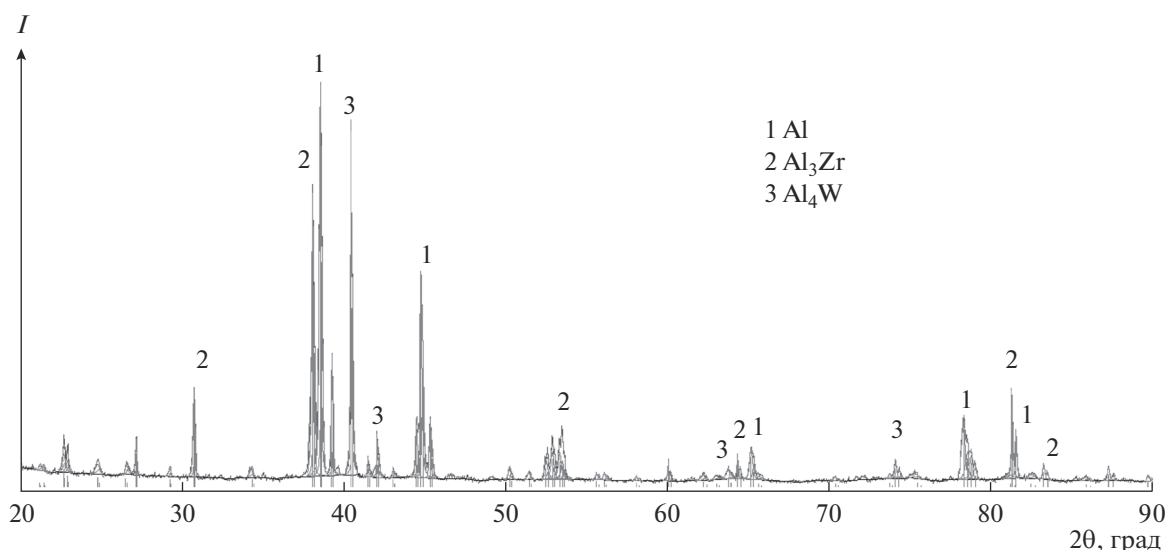


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Al–W–Zr, полученного из бадделеита и шеелита.

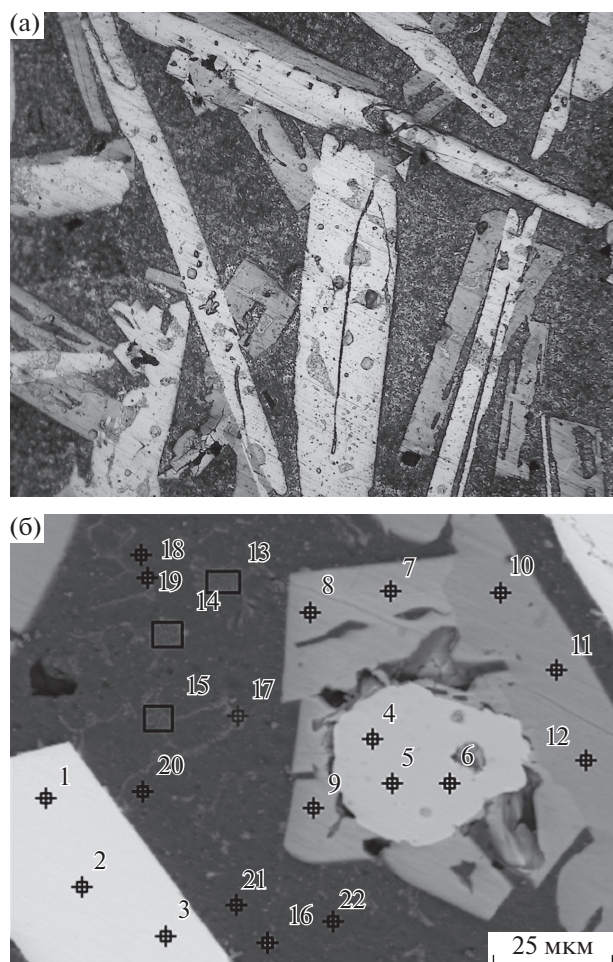


Рис. 2. Микроструктура сплава Al–Zr–W, полученного из бадделеита и шеелита (оптический микроскоп; $\times 200$) (а), б – точки проведения микрорентгеноспектрального анализа.

ляет 31–32 мас. %. Вместе с тем в составе сплава появляются небольшие примеси кремния и железа. Необходимо отметить отсутствие в составе сплавов элементов материала футеровки. Это объясняется

однократным использованием футеровки, кратковременностью алюминотермического процесса и отсутствием разливки. Результаты элементного анализа сплавов представлены в табл. 3.

Следует заметить, что предварительная очистка концентрата вольфрама от кремния и железа по методике [15] обеспечивает получение сплавов без примесей. Указанная методика заключается в использовании традиционной фторидной технологии.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в алюминиевой матрице присутствуют интерметаллидные фазы Al_3Zr , Al_4W (рис. 1).

Исследование структуры полученных сплавов в оптическом микроскопе и оценка объемной доли интерметаллидов показала, что она составляет 32–38% (рис. 2). По результатам микрорентгеноспектрального анализа, полученные сплавы представляют собой композиционные материалы с гетерофазной структурой (табл. 4). Светлая фаза с резко очерченными границами (рис. 2б) представляет собой интерметаллид Al_4W (табл. 4, точки 1–3). Более темная фаза (точки 4–6) соответствует нитриду циркония ZrN .

В системе Al–Zr формируется интерметаллид Al_3Zr , включающий две составляющие: фаза, кристаллизующаяся первой, не содержит вольфрама (точки 10–12), затем формируется вторая составляющая (точки 7–9) с примесями вольфрама и других элементов. В остальной части шлифа расположена алюминиевая матрица с включениями примесей железа, кремния и остаточного кислорода (точки 13–22).

Экспериментально установлено, что микротвердость интерметаллидных фаз существенно выше микротвердости матричного сплава. Лигатуры подобного состава могут найти применение в качестве алюминиевых сплавов с повышенной прочностью и термостойкостью.

Таблица 4. Элементный состав в структурных составляющих сплава Al–Zr–W, полученного из минеральных концентратов

Точки анализа (рис. 2)	Среднее содержание элементов, ат. %					H_{50} , ГПа
	Al	Zr	W	N	примеси Fe, Si, O	
1–3	78.04	–	21.95	–	–	3.96–4.3
4–6	–	46.97	–	48.92	4.09	23.5–27.2
7–9	67.39	21.31	1.17	4.34	5.78	5.8–6.4
10–12	72.31	24.2	–	–	3.47	6.2–7.9
13–15	83.9	–	–	–	16.1	1–1.8
16–18	85.25	–	–	–	14.75	
19–22	94.16	–	–	–	5.84	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что совместное алюминотермическое восстановление оксидов циркония и вольфрама при избытке алюминия в составе шихты приводит к образованию состава: Al–22% Zr–9% W. Экспериментально найдено, что сплавы имеют композиционную структуру: в алюминиевой матрице распределены интерметаллиды Al_3Zr и Al_4W , а также локальные включения ZrN . Показано, что замена оксидов циркония и вольфрама в шихте для синтеза алюминиевого сплава на бадделитовый и шеелитовый концентраты существенных изменений в содержании основных компонентов сплава не вносит. Однако в составе сплава появляются примеси, которые могут быть устранены посредством предварительной термообработки концентратов вольфрама и циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 247 с.
2. Елагин В.И. История, успехи и проблемы легирования алюминиевых сплавов переходными металлами // Технология легких сплавов. 2004. № 3. С. 6–29.
3. Tian T., Wang X.F., Li W. Ab Initio Calculations on Elastic Properties in L1_2 Structure Al_3X and X_3Al -type (X=Transition or Main Group Metal) Intermetallic Compounds // Solid State Commun. 2013. V. 156. P. 69–75.
4. Баранов В.Н., Лопатина Е.С., Дроздова Т.Н. и др. Исследование влияния параметров литья на структуру сплава системы Al–Zr // Литейное производство. 2011. № 11. С. 16–18.
5. Григорьев В.М. Исследование цирконийсодержащих сплавов алюминия // Цв. металлургия. 2011. № 3. С. 30–39.
6. Яценко С.П., Скачков В.М., Варченко П.А. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей // Расплавы. 2010. № 2. С. 89–94.
7. Knipling K., Dunand D., Seidman D. Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al–Ti and Al–Zr Alloys // Metall. Mater. Trans. A. 2007. V. 38. P. 2552–2563. doi 10.1007/s11661-007-9283-6
8. Chang W.S., Muddle B.C. Trialuminide Intermetallic Alloys for Elevated Temperature Applications – Overview // Metals Materials. 1997. V. 3. № 1. P. 1–15. doi 10.1007/BF03026100
9. Агафонов С.Н., Красиков С.А., Пономаренко А.А. Фазообразование при алюминотермическом восстановлении ZrO_2 // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 927–934.
10. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам // Арматуростроение. 2010. № 2(65). С. 50–54.
11. Bazhin V.Yu., Kosov Ya.I., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Synthesis of Aluminum based Scandium–Yttrium Master Alloys // Russ. Metallurgy (Metally). 2015. V. 1. № 7. P. 516–520.
12. Москвитин В.И., Махов С.В., Попов Д.А. Основы кинетики и технологии алюминотермического получения Al–Zr лигатуры из ZrO_2 в хлоридно-фторидных солевых расплавах // Цв. металлы. 2014. № 11. С. 20–25.
13. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лапко С.И. Алюминотермия. М.: Металлургия, 1978. 424 с.
14. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометальных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 264 с.
15. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Ситник П.В. Гидрофторидная переработка вольфрамитов // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 12. С. 729–732.