

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ВЫПЛАВКЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ФАСОННОГО ЛИТЬЯ

© 2006 В.В. Уваров¹, Д.А. Бондарчук²

¹ Волжский филиал Института металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова, г. Самара

² Самарский государственный аэрокосмический университет

Исследована оценка доли вклада различных механизмов выделения тепла в общий экзоэффект и определены температуры продуктов реакций при выплавке алюминиевых сплавов.

Введение

В современном производстве двигателей и теплоэнергетическом машиностроении значительное место занимают процессы выплавки и литья заготовок из алюминиевых сплавов. Таким способом получают корпуса агрегатов, несущие кронштейны, оболочки работающие при умеренных температурах и др [1,2]. Сегодня все большее применение находят сплавы, содержащие не только такие основные легирующие компоненты как Mg, Cu, Si, но и переходные металлы (ПМ), такие как Mn, Ti, Fe и др. ПМ отличаются небольшой растворимостью в твердом алюминии, тогда как растворимость жидкого алюминия в ПМ значительна [3].

Приготовление многокомпонентных алюминиевых литейных сплавов основано на использовании сложных и дорогих лигатур после термических переделов с прецизионным химическим составом. Имеются несомненные преимущества применения порошков в виде порошковых композиционных брикетов (ПКБ) для приготовления сплавов, такие как быстрота растворения, сниженная температура ванны печи, отсутствие дорогостоящих распыляющих насадок и др. [4]. Очевидна возможность применения такого способа не только для получения сплавов (в основном деформируемых) на предприятиях металлургии, но и при выплавке литейных сплавов в малоразвесных печах заготовительных цехов машино- и двигателестроения.

Однако сдерживающими факторами порошковых методов легирования являются сильная экзотермичность смеси и отсутствие указаний по технологическому применению ПКБ. Поэтому целью исследования являлась оценка доли вклада различных механизмов выделения тепла в общий экзоэф-

фект и определение температур продуктов реакций.

В качестве легирующего элемента в исследованиях использовали ПКБ на основе ПМ с добавлением рафинирующих флюсов, а также без них.

Механизм взаимодействия порошкового компонента и расплава алюминия может быть описан следующим образом. ПКБ, помещенные в расплав с температурой 720-750°C, быстро и равномерно распределяются при перемешивании в объеме ванны, одновременно распадаясь на отдельные частицы за счет распирающего давления адсорбированных и растворенных газов. В присутствии флюсов идут восстановительные металлотермические реакции восстановления окислов на поверхности частиц порошка жидким алюминием. Они и образование интерметаллидов (ИМ)[5,6], являются причинами экзотермического эффекта при легировании, так как влиянием окисления ПКБ, на примере пористого Ni, можно пренебречь [5].

Сложность учета каждого фактора заключается в том, что реакции протекают в одном температурном интервале. Протекание химических реакций образования ИМ в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) вызывает появление очагов саморазогрева до температур выше температуры расплава, активизируя процессы униполярной диффузии (за счет различных растворимостей). Процесс образования ИМ начинается на поверхностях раздела фаз и идет вглубь каждой частицы в виде концентрических фронтов реакций. С течением времени последовательно изменяется химический состав исходных частиц ПМ за счет активной диффузии атомов алюминия к центру частиц, при этом на внешнем радиусе частицы понижается темпера-

тура плавления алюминидов по ряду: например, $MnAl, MnAl_3, MnAl_4$. Последний ИМ $MnAl_4$ имеет температуру плавления от 822 до $710^0 C$ [7]. Окисные пленки Al_2O_3 (а также другие стойкие в расплавах покрытия) сдерживают прохождение СВС-образования интерметаллидов. Характер взаимодействия расплава с оксидными (карбидными) покрытиями одинаков, так как в данном случае отсутствует диффузия атомов алюминия через барьерный слой. Несмачиваемость этих веществ жидким алюминием объясняется сильной делокализацией валентных электронов. Условиями высокой стойкости является также высокая акцепторная способность атомов ПМ. С повышением температуры активизируется диффузия элементов из расплава и не исключено ослабление барьерного слоя, что способствует увеличению реакционной диффузии.

Оценка влияния восстановления окислов на тепловыделение при легировании

Поскольку шихта для ПКБ была получена разломом в окислительной атмосфере, то частицы брикета содержат оксиды и имеется возможность прохождения металлотермических реакций, типа



Металлотермическая реакция восстановления окислов протекает в первую очередь на контактах частиц с расплавом вследствие присутствия последнего во всем объеме. Наличие расплава делает эти реакции особенно бурными. Если теплоотдача в окружающий расплав отсутствует, то выделяемая энергия идет на разогрев продуктов реакции. При этом следует рассматривать только реакции восстановления стабильных окислов. Устойчивость Me_xO_y оценивалась по отношению температуры их разложения или плавления к температуре легирования [8].

С помощью закона Гесса были рассчитаны тепловые эффекты реакций восстановления основных окислов ПМ (таблица 1)

$$Q = \Delta H / (b \cdot M_{Al} + a \cdot M_{Me_xO_y}), \quad (2)$$

где ΔH - теплота образования оксидов Me_xO_y из элементов [9,10], M_i - атомная

масса Al и молекулярная масса оксида Me_xO_y .

Таблица 1. Удельные тепловые эффекты реакций восстановления окислов ПМ

Оксид	Стехиометрические коэффициенты реакции (1)				$Q \cdot 10^{-6}$, Дж/кг	Практическое осуществление реакции
	a	b	c	d		
MnO_2	3	4	2	3	4,851	+
Mn_2O_3	1	2	1	2	3,381	+
Mn_3O_4	3	8	4	9	5,6	+
MnO	3	2	1	3	1,948	-
Fe_2O_3	1	2	1	2	3,988	+
Fe_3O_4	3	8	4	9	3,668	+
FeO	3	2	1	3	3,245	+
ZrO_2	3	4	2	3	0,14	-
Cr_2O_3	1	2	1	2	2,595	+
TiO_2	3	4	2	3	1,491	-
Ti_3O_5	3	10	5	9	1,07	-
Ti_2O_3	1	2	1	2	0,791	-
V_2O_5	3	10	5	6	4,54	+
V_2O_4	3	8	4	6	3,375	+
V_2O_3	1	2	1	2	2,142	+
VO	3	2	1	3	1,747	-

Скандий, титан и цирконий имеют большее сродство к кислороду по сравнению с алюминием, реакция с участием их оксидов $Sc_2O_3, ZrO_2, TiO_2, Ti_2O_3, Ti_3O_5$ не рассматривалась и пленки рассматривались как барьерные.

Возможность практического осуществления реакций оценивалась с помощью правила Жемчужного, согласно которого экзотермичность смеси Q должна составлять не менее $\sim 2,1 \cdot 10^6$ Дж/кг.

Температура продуктов реакции определялась из преобразования уравнения теплового баланса реакций

$$m_{Me} \cdot \left(\sum_{i=1}^n \bar{c}_i(T) \cdot \Delta T_i + \sum_{j=1}^{n-1} Q_j \right) + m_{Al_2O_3} \cdot \left(\bar{c}^{Al_2O_3} \cdot \Delta T^{Al_2O_3} + Q^{Al_2O_3} \right) = Q, \quad (3)$$

где $m_{Me}, m_{Al_2O_3}$ - массы ПМ и оксида Al участвующих в реакции (1), $\bar{c}^{Al_2O_3}$ - температурная зависимость теплоемкости Al_2O_3 в температурных интервале $\Delta T^{Al_2O_3}$ до ее

плавления, Q - тепловой эффект ее плавления (таблица 1). Температурные зависимости теплоемкостей Me рассчитывались как средние значения теплоемкостей $c_i(T)$ для интервалов температур ΔT_i

$$c_i(T) = \alpha + \beta \cdot 10^{-3} \cdot T - \gamma \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \quad (4)$$

Таблица 2. Температурные зависимости теплоемкостей переходных металлов [9,10]

Металл	Коэффициенты в (4)			\bar{c} , Джс / кг
	α	β	γ	
Mn_α	5,7	3,38	0,37	618,85
Mn_β	8,33	0,66	-	694,53
Mn_γ	10,7	-	-	815,4
Mn_δ	11,3	-	-	861,2
$Mn_{жс}$	11,0	-	-	838,3
Fe_α	3,37	7,1	0,45	355,3
Fe_β	10,4	-	-	779,7
Fe_γ	4,85	3,0	-	321,2
Fe_δ	10,3	-	-	772,2
$Fe_{жс}$	10,0	-	-	749,7
Cr_α	5,84	2,36	0,88	0,15
$Cr_{жс}$	11,0	-	-	0,211
V_α	5,4	2,0	-	0,151
$V_{жс}$	11,0	-	-	0,216

Величина подъема температуры вычислялась по формуле

$$\Delta T = T - T_L, \quad (5)$$

где T - температура продуктов реакции, T_L - температура расплава.

Данные расчета теоретической температуры продуктов реакции восстановления окислов ПМ приведены в таблице 3.

Коэффициенты $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ были взяты из таблицы 2, причем j - количество полиморфных и фазовых превращений оксидов, ΔT_i их температурные интервалы между ними. Расчет теоретической температуры продуктов реакции показывает, что взаимодействие Al практически со всеми окислами может привести к тепловому взрыву.

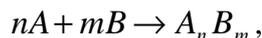
Экзоэффект, связанный с образованием интерметаллида через инертный слой окисной пленки.

Таблица 3. Расчетные температуры продуктов и тепловой эффект реакции по (3)

Оксид	Температура, T, K	Тепловой эффект $\Delta T, K$
MnO_2	3608	2618
Mn_2O_3	2106	1116
Mn_3O_4	3751	2761
Fe_2O_3	2830	1840
Fe_3O_4	2482	1492
FeO	1969	979
Cr_2O_3	1593	603
V_2O_5	3719	2729
V_2O_4	2439	1449
V_2O_3	1238	248

Рассмотрим взаимодействие расплава и частиц ПКБ имеющих окисные пленки, которые в СВС-процессах образования ИМ исполняют защитные функции.

Будем рассматривать реакцию



в которой A - ПМ, B - алюминий, а $A_n B_m$ - ИМ.

Пусть на каждую сферическую порошковую частицу в среднем в таблетке приходится объем окисной пленки равный $V^{Me_x O_y}$ (на рис. 1 - $Me_x O_y$). Взаимодействуя с расплавом, окисная пленка уменьшается в размерах. В начале $R = r_0^{Me_x O_y}$ и $V^{Me_x O_y} = V_0^{Me_x O_y} = \max$, $\rho^{Me_x O_y} = \rho_0^{Me_x O_y} = \max$. Скорость роста радиуса $v(R^{Me_x O_y}) < v(R)$, при $R = R_K^{Me_x O_y}$ запишем $V_K^{Me_x O_y} = 0$, $R_K = R_K^{Me_x O_y}$ и $\rho_K^{Me_x O_y} = 0$, т.е. конечная толщина окисной пленки на частице равна нулю. На всех стадиях процессов восстановления продукт реакции - пористый: объемная деформация превращения оксид - металл может составлять несколько десятков процентов [11]. Здесь $\rho_0^{Me_x O_y}, \rho_K^{Me_x O_y}$ - радиальные размеры области пленки вокруг частицы до и после взаимодействия с расплавом.

Рассмотрим баланс объемов

$$\int_r^{R_K^{Me_x O_y}} R^2 dR / V^\Sigma = \int_r^{r_0^{Me_x O_y}} r^2 dr / V_0^{Me_x O_y} + V^A$$

или

$$\int_r^{R_K + \rho_0^{Me_yO_x}} R^2 dR / V_K^\Sigma = \int_r^{r_0 + \rho_0^{Me_yO_x}} r^2 dr / V_0^{Me_yO_x} + V^A \cdot (6)$$

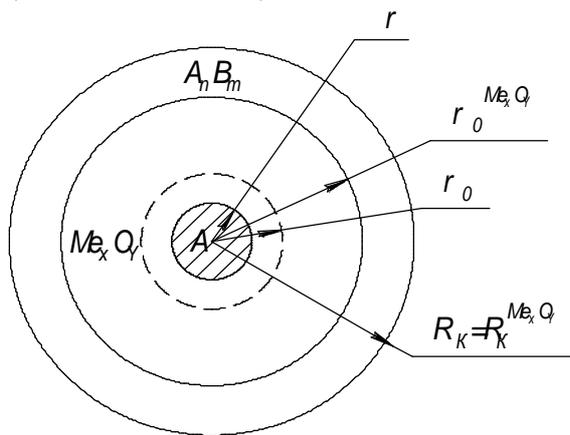


Рис.1. Схема роста ИМ $A_n B_m$ на частице ПМ A с начальным радиусом $r_0^{Me_xO_y}$, включающим окисную пленку толщиной $\rho_0^{Me_yO_x}$

Далее из (19) получим

$$V_K^\Sigma / (V_0^{Me_xO_y} + V^A) = 1 / (A + c^A),$$

где $A = V_0^{Me_yO_x} / V_K^\Sigma = r_0^{Me_yO_x^3} / R_K^3 = (r_0 + \rho_0^{Me_yO_x})^3 / R_K^3$. где c^A - объемная концентрация атомов A в ИМ-слое, равная

$$c^A = V^A / V^\Sigma = n \cdot R_A^3 / (n \cdot R_A^3 + m \cdot R_B^3). \quad (7)$$

Учитывая, что $\rho_K^{Me_yO_x} = 0$ определим

$$A + c^A = \int_r^{r_0 + \rho_0^{Me_yO_x}} r^2 dr / \int_r^{R_K} R^2 dR. \quad (8)$$

Взяв интегралы и умножив все на 3, получим

$$\frac{(r_0 + \rho_0^{Me_yO_x})^3}{R_K^3} + c^A = \frac{(r_0 + \rho_0^{Me_yO_x})^3 - r^3}{R_K^3 - r^3}. \quad (9)$$

С учетом того, что

$$(r_0 + \rho_0^{Me_yO_x})^3 = r_0^3 + 3 \cdot r_0 \cdot \rho_0^{Me_yO_x^2} + 3 \cdot r_0^2 \cdot \rho_0^{Me_yO_x} + \rho_0^{Me_yO_x^3}, \quad (10)$$

разделим и умножим в (11) первое слагаемое слева равенства и выражения справа на r^3 . Так как $\lambda = r / r_0$, то

$$\frac{\lambda^{-3} + 3 \cdot \lambda^{-1} \cdot \frac{\rho_0^{Me_yO_x^2}}{r^2} + 3 \cdot \lambda^{-2} \cdot \frac{\rho_0^{Me_yO_x}}{r} + \frac{\rho_0^{Me_yO_x^3}}{r^3}}{R_K^3 / r^3} + c^A = \frac{\lambda^{-3} + 3 \cdot \lambda^{-1} \cdot \frac{\rho_0^{Me_yO_x^2}}{r^2} + 3 \cdot \lambda^{-2} \cdot \frac{\rho_0^{Me_yO_x}}{r} + \frac{\rho_0^{Me_yO_x^3}}{r^3} - 1}{\frac{R_K^3}{r^3} - 1}.$$

Докажем, что величины $\rho_0^{Me_yO_x}$ и r одного порядка, то есть $\rho_0^{Me_yO_x} / r = 1$.

Оценочным фактором эффективности процесса являлась также полнота усвоения легирующего компонента таблетки

$$J = (C - C_0) \cdot 100\% / C_\Sigma,$$

где c_0 - содержание ПМ в плавке до присадки легирующих таблеток, c - содержание легирующего компонента в основной пробе после присадки таблеток, c_Σ - суммарное содержание компонента после окончания плавки (все величины концентраций даны в % по массе).

Например, результаты плавки с использованием ПКБ на основе чистого Mn показали, что усвоение в плавке с двукратным перемешиванием расплава составляет 78,1 % Mn, в плавке с трехкратным перемешиванием - 93,1 % Mn. При легирования обычной лигатурой норма усвоения марганца составляет 85%. Содержание легирующего компонента и примесей при использовании указанных ПКБ соответствует нормам стандартного сплава.

Если относительный объем окиси $\Omega = V^{Me_xO_y} / V^\Sigma$, где $V^\Sigma = V^{Me_xO_y} + V^{Me}$, то $r_0^{Me_xO_y^3} = r_0^3 / \Omega$. Полноту усвоения ПМ запишем как $J = (r_0^3 - r^3) / r_0^3$ и отсюда

$$r_0 = r / \sqrt[3]{1 - J}. \quad (12)$$

Тогда

$$\rho_0^{Me_xO_y} = r_0^{Me_xO_y} - r_0 = r_0 \cdot (\sqrt[3]{1/\Omega} - 1)$$

и далее с учетом (12)

$$\rho_0^{Me_yO_x} / r = (\sqrt[3]{1/\Omega} - 1) / \sqrt[3]{1 - J}. \quad (13)$$

Содержание окиси в прессовках может колебаться в значительных пределах и составлять до 25-30% от их объема в зависимости от дисперсности порошка и состава атмосферы предварительных операций под-

готовки шихты. Подставляя $\Omega = 15\%$ и $J = 85\%$ в (13) будем иметь $\rho_0^{Me_rO_x} / r \sim 1$.

Далее, обозначив

$$B = (\lambda^{-3} + 3 \cdot \lambda^{-1} + 3 \cdot \lambda^{-2} + 1), \quad (14)$$

получим

$$\frac{B}{R_K^3 / r^3} + c^A = \frac{B - 1}{R_K^3 / r^3 - 1}. \quad (15)$$

После преобразований и решения квадратного уравнения следует

$$R_K^3 = \left(0,5 - \frac{0,5}{c^A} \pm \sqrt{\frac{0,25}{c^{A^2}} - \frac{0,5}{c^A} + \frac{0,25 \cdot B}{c^A}} \right) \cdot r^3, \quad (16)$$

Поскольку решение вида $R_K^3 / r^3 < 0$ невозможно, а $0,5(1 - (c^A)^{-1}) \leq 0$ всегда, так как $0 < c^A \leq 1$, следовательно, отбрасываем отрицательное решение.

Если объем $A_n B_m$ равен

$$V^{A_n B_m} = 4 \cdot \pi \cdot N \cdot (R_K^3 - r^3) / 3, \quad (17)$$

получим при подстановке (7,16) в (17)

$$V^{A_n B_m} = \frac{1}{c^A} \cdot (V_0^{табл} - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N \cdot r^3), \quad (18)$$

где $V_0^{табл}$ - начальный объем таблетки, равный

$$V_0^{табл} = N \cdot (4 \cdot \pi \cdot r_0^3 / 3). \quad (19)$$

Объем ИМ равен

$$V^{A_n B_m} = m^{A_n B_m} / \gamma^{A_n B_m}. \quad (20)$$

Используя (17), (20), (14-16) и

$$N = \frac{3 \cdot V_0^{табл}}{4 \cdot \pi \cdot (r_0 + \rho_0^{Me_rO_x})^3}, \quad \text{окончательно бу-}$$

дем иметь

$$V^{A_n B_m} = \frac{V_0^{табл}}{B \cdot c^A} \cdot (-0,5 \cdot c^A - 0,5 + \sqrt{0,25 - 0,5 \cdot c^A + 0,25 \cdot B \cdot c^A}). \quad (21)$$

Формально величину теплового эффекта можно оценить по соотношению

$$Q_r = \Delta H_1^{A_n B_m} \cdot m^{A_n B_m} / m_1^{A_n B_m} \quad (22)$$

Тепловой эффект определим используя (21), $\lambda = r / r_0$ и условие (22)

$$Q_r = \frac{-\Delta H_1^{A_n B_m}}{m_1^{A_n B_m}} \cdot \gamma^{A_n B_m} \cdot \frac{V_0^{табл}}{B \cdot c^A} \cdot (0,5 \cdot c^A +$$

$$+ 0,5 - \sqrt{0,25 - 0,5 \cdot c^A + 0,25 \cdot B \cdot c^A}). \quad (23)$$

Заметим, аналогично выводится зависимость тепловыделения от пористости.

Рассчитывался подъем температуры при образовании ИМ (с максимальной теп-

лотой образования) из элементов при адиабатических условиях

$$\Delta T = Q_r / c^{A_m B_n}. \quad (24)$$

Для $\lambda = r / r_0 = 0$, т.е. $B = 1$ (таблица

4 [12]). Здесь $c^{A_m B_n}$ средняя удельная теплоемкость ИМ, которая рассчитывалась по методике [13]. Расчет приведен для средних объемов опытных ПКБ $\bar{V}_0^{табл}$.

Таблица 4. Свойства ИМ и тепловой эффект по (23)

ИМ	$\frac{\Delta H_1 \cdot 10^{-3}}{\text{Дж}} / \text{моль}$	c^A	$\Delta T, K$
$Mn_4 Al_{11}$	234,9	0,218	1212
$Fe_2 Al_5$	50,24	0,214	2099
$CrAl_7$	106,8	0,099	7143

Выводы

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы:

1. Выделение тепла наиболее сильно зависит от образования ИМ (так как чистые металлы являются основой ПКБ) и менее от протекания металлотермических реакций.

2. Использование мелкодисперсной шихты полученной в окислительной атмосфере ведет к снижению тепловыделения,

3. Применение мелкодисперсных порошков и значительная скорость нагрева ПКБ при легировании увеличивают тепловой эффект реакции.

4. Рост температуры при образовании ИМ зависит от стехиометрии последнего. На последних стадиях легирования рост температуры максимален, так как решетка ПМ должна "разместить" в себе большое количество атомов алюминия.

Проведенные исследования создания ПКБ и апробация процесса легирования ПМ в опытно-промышленных плавках показали эффективность и перспективность данного метода.

Альтернативным способом применения порошковых технологий при литье фасонных отливок из алюминиевых сплавов является введение порошков в струю жидкого металла или размещение ПКБ в труднодоступных для расплава частях формы. Рациональное их расположение в полости формы

может служить, например, способом подогрева локальных участков для обеспечения заполнения их расплавом или модифицирования литой структуры [14]. Существует также возможность доведения химического состава сплава до стандарта применением с помощью указанного способа. Однако необходима дальнейшая более углубленная технологическая проработка вопросов производства ПКБ, а также исследования указанных направлений применения ПКБ в заготовительном литье.

Список литературы

1. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005, 376 с.
2. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение. М.: Машиностроение, 1967, 391 с.
3. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975, 247 с.
4. Дроздов И.А., Уваров В.В., Афанасьев А.Е. и др. Использование порошковых технологий в металлургии алюминиевых сплавов. / Новые направления развития производства и потребления алюминия и его сплавов. Самара: ОКСИ, 2000, с.347-353
5. Итин В.И., Найбороденко Ю.С., Савицкий К.В. Экзотермические эффекты при спекании смеси порошков никеля и алюминия. I // Изв. ВУЗов. Физика, 1968, №10, с. 27-35
6. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: ТГУ, 1989, 214 с.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996, 992 с.
8. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: Металлургия, 1986, 344 с.
9. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. / Пер. с англ. под ред. П.П. Арсентьева. М.: Металлургия, 1965, 240 с.
10. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. /под общ. ред. А.П. Зефинова. М.: Атомиздат, 1965, с.
11. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев: Наукова Думка, 1990, 248 с.
12. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1976, 560 с.
13. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси: Издательство АН ГрузССР, 1962, 222с.
14. Жуков А.А., Мержанов А.Г. и др. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в литейном производстве. // Литейное производство, 1984, № 11, с. 2-3

THE USING OF POWDER COMPOSITIONS IN MELTING OF ALUMINIUM CAST ALLOYS

© 2006 V.V. Uvarov, D.A. Bodnarchuk

The mechanism of interaction powder (Mn, Fe and other) with melt in process of cast aluminum alloys have been developed. The causes of exothermal effects in the articles are shown. The presented data show the temperature of reaction and solution powders metals in melting aluminium.