

На правах рукописи



Скачков Владимир Михайлович

**ХИМИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ
СКАНДИЕМ, ЦИРКОНИЕМ И ГАФНИЕМ
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ**

специальность 02.00.04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: Яценко Сергей Павлович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН, заведующий лабораторией

Официальные оппоненты: Шевченко Владимир Григорьевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН, заведующий лабораторией

Кудяков Владимир Яковлевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии УрО РАН

Защита диссертации состоится « 24 » мая 2013 г. в 12 часов на заседании Диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения Российской Академии наук.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2013 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 004.004.01,
кандидат химических наук



Дьячкова Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Легирование малыми количествами РЗЭ, скандием и иттрием, переходными и тугоплавкими металлами находит все большее применение в производстве сплавов, т.к. значительно улучшает эксплуатационные свойства различных материалов. Скандий, цирконий и гафний стабилизируют кристаллическую структуру алюминиевых сплавов при высоких температурах, ограничивают рост зерен, повышают механические и коррозионные свойства, улучшают свариваемость и пластичность. Введение всего 0.3% Sc повышает временное сопротивление разрыву отожженных листов алюминия с 55 до 240 МПа, а в сплаве Al-5%Mg с 260 до 400 МПа. Воздействие скандия проявляется при еще меньших концентрациях в присутствии циркония. Гафний в алюминиевых сплавах связывает в интерметаллические соединения (ИМС) такие вредные примеси как железо, щелочные металлы и др. Добавлением 1% Hf в алюминий получают сверхпрочные сплавы с размером зерен ~40-50 нм.

Систематическое использование алюминиевых сплавов легированных скандием началось с 1980-х, однако сведений о свойствах таких материалах в печати ограничено. Опубликовано всего несколько статей о термодинамических характеристиках сплавов алюминия, но они не всегда согласуются между собой, что обусловлено, по-видимому, разницей в методиках проведения экспериментов. Алюминиевые сплавы, за редким исключением, производят введением лигатур. В последние годы интенсивно изучаются методы синтеза лигатур, перспективным считается восстановление растворенных в специальном флюсе солей редких металлов. Есть несколько работ по восстановлению легирующих добавок магнием, однако магний входит не во все алюминиевые сплавы, что необходимо учитывать при создании технологии введения металлов методами высокотемпературных обменных реакций (ВТОР). В настоящее время синтез сплавов восстановлением изучен мало, а также недостаточно данных о свойствах и структуре алюминиевых сплавов, особенно многокомпонентных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 09-03-12015-офи_м (синтез интерметаллических соединений редких и редкоземельных элементов в жидкометаллической матрице с получением нано-, мелкодисперсных и каркасных веществ с развитой поверхностью, пригодных для создания новых материалов).

Цель и задача работы

Цель работы состоит в разработке научных основ процесса восстановления алюминием скандия, циркония и гафния из соединений (оксидов, фторидов и др.), растворенных в солевом расплаве фторидов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, для легирования алюминия и его сплавов минуя стадию приготовления лигатур.

Для этого решались следующие основные задачи:

- изучались параметры растворимости Sc, Zr и Hf в расплаве Al;
- исследовались структуры и поведение частиц включений ИМС и шлаков;
- измерялась растворимость соединений скандия в расплавах солей фторидов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов;
- синтезировались алюминиевые сплавы восстановлением соединений (оксидов, фторидов и др.) Sc, Y, Zr и Hf из солевых смесей, применялись методы спекания и инъекции в алюминиевый расплав.

Для идентификации продуктов использовали следующие методы:

- Содержание металлов определяли в лаборатории физико-химических методов анализа ИХТТ УрО РАН методом атомно-адсорбционной спектроскопии (плазменный вариант) на ААС фирмы "Perkin Elmer-503".
- Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре STOE STADI-P (Германия) или ДРОН-2.0, излучение $\text{CuK}\alpha$. Интервал углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$, шаг съемки $0,03^\circ$, время на точку 2 секунды. Идентификация фаз осуществлялась с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF2 (set's 1-47).
- Термическая устойчивость образцов была исследована методом ДТА на термоанализаторе TG-DTA-92 (Setaram).
- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась на электронном растровом микроскопе фирмы "Tesla" BS-301; и на электронном сканирующем микроскопе JSM-6390LA (JEOL-Япония) с энергодисперсионным анализатором (EDS).
- Микротвердость измерялась на микротвердомере ПТМ-3М.
- Необходимые для исследований реактивы брали квалификации «ч.», «х.ч.» и «ч.д.а.», Al (марки А85 и ЧДА, ТУ-09-02-529-92).

Научная новизна работы

- рассчитаны зависимости, характеризующие растворимости в алюминиевом расплаве: Sc ($\lg C = 7.36 - 7280/T$), Zr ($\lg C = 6.6 - 7580/T$), Hf ($\lg C = 6.9 - 7500/T$); по этим зависимостям вычислены коэффициенты активности для растворенных в алюминии металлов;
- показана зависимость микротвердости сплавов от состава;
- получены новые данные по растворимости Sc_2O_3 и ScF_3 в расплавах фторидно-хлоридных солей щелочных и щелочноземельных металлов;
- экспериментально подтверждена возможность совместного восстановления алюмином скандия, циркония и гафния из соединений (оксидов и др.) с высоким металлургическим выходом в сплав.

Практическая значимость работы

Полученные расчетные (термодинамические) и экспериментальные данные могут использоваться в технологических расчетах для легирования алюминия и создания новых материалов на его основе. Внедрение технологии химического введения скандия, циркония и гафния непосредственно в алюминий и сплавы на его основе позволяет избежать стадии приготовления лигатур и длительного их растворения, что значительно экономит материальные и энергетические ресурсы, а использование инъекции технологических порошков в сплав способствует снижению содержания примесей.

Личный вклад автора. Автором или при его личном участии получена основная часть результатов, приведенных в диссертационной работе. Непосредственно автором синтезированы лигатуры и сплавы алюминия. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проведено автором совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на: V и VI Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (г. Екатеринбург, 2009, 2011), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2010), VII и VIII Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству

2010», (г. Фрязино, Московская обл., 2010, 2012), VI Школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (г. Улан-Удэ, 2011), XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (г. Екатеринбург, 2011), XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 2011), Всероссийская конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012» (г. Екатеринбург, 2012).

Публикации: по результатам работы опубликовано **25** статей, в том числе **4** статьи в журналах рекомендованных ВАК и **21** тезис докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Материал изложен на **123** страницах, включает **33** рисунка, **13** таблиц. Список цитируемой литературы содержит **110** наименований.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность изучения синтеза и свойств сплавов алюминия с модифицирующими металлами, сформулирована цель работы, показаны научная новизна и прикладное значение. Сделан краткий обзор по существующим способам синтеза лигатур и сплавов.

В **первой главе** обобщены данные по взаимодействию скандия с другими химическими элементами периодической системы Д.И. Менделеева в бинарных системах (рисунок 1). К настоящему времени изучено 43 двойных системы, кроме того, имеются отрывочные данные о взаимодействии скандия с 25 элементами, которые образуют с ним двойные соединения. Этого недостаточно для понимания и предсказания поведения скандия в сплавах. На основании модельных представлений сделаны выводы по взаимной растворимости скандия с элементами в жидком (Гильдебрандт (рисунок 2а), Мотт (рисунок 2б)) и твердом состоянии (Даркен и Гурри (рисунок 2в)). По этим полуэмпирическим правилам определены элементы, с которыми скандий образует растворы с широкой областью концентраций. На основании проведенного исследования, сделано предположение, что модифицирующие свойства малых добавок скандия в алюминиевых сплавах будут усиливаться или проявляться при меньших концентрациях в присутствии РЗМ, редких и рассеянных элементов.

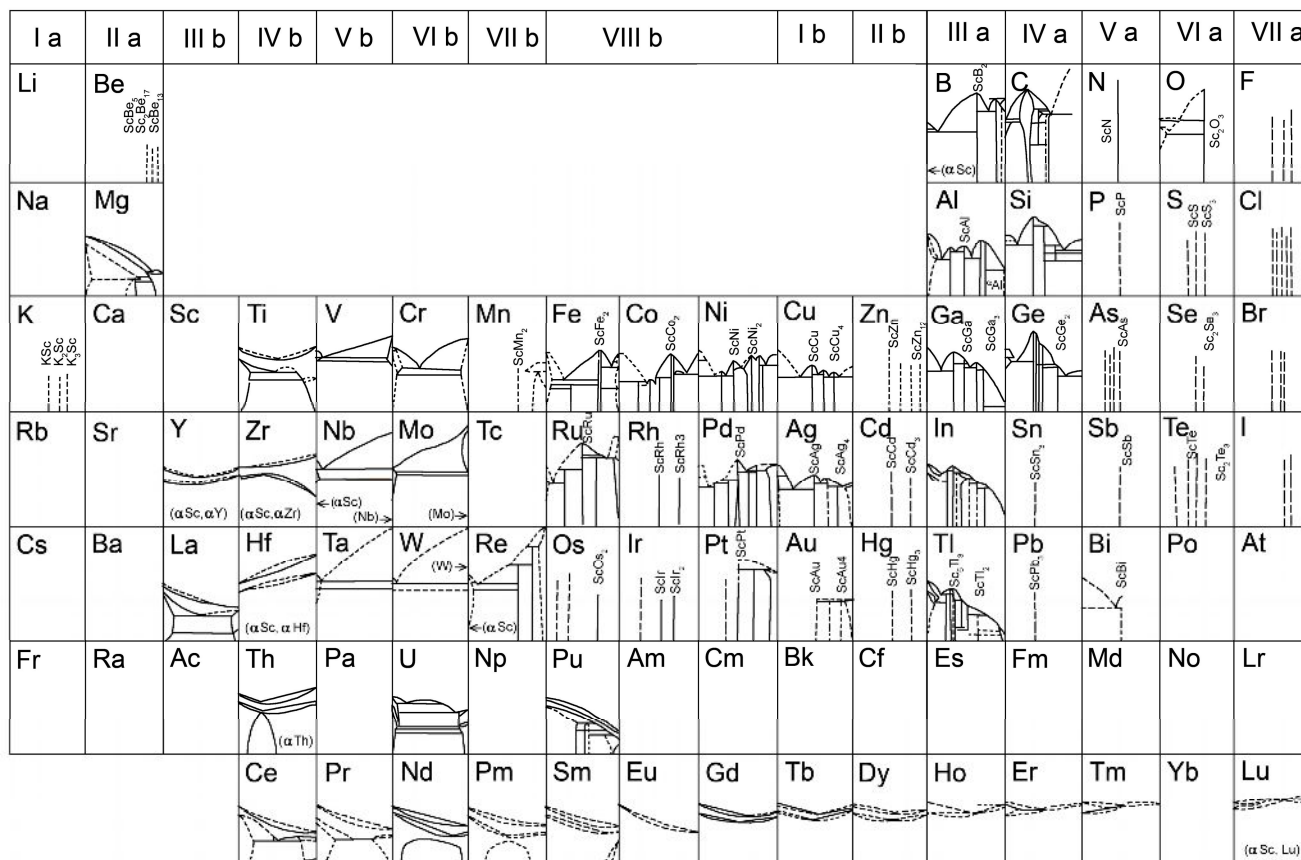


Рисунок 1 – Диаграммы состояния сплавов скандия с элементами периодической системы и установленные соединения в неразработанных системах

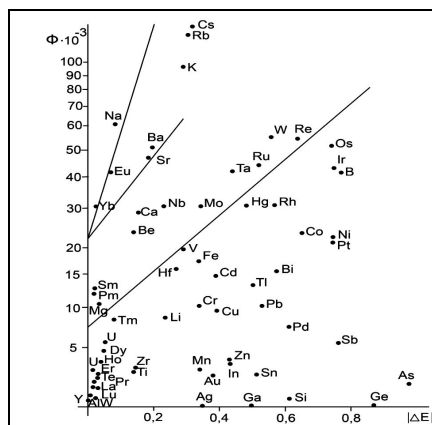


Рисунок 2а – Диаграмма фактор Гильдебранда «Ф» – абсолютная величина различия электроотрицательности ΔE для систем Sc с металлами и металлоидами

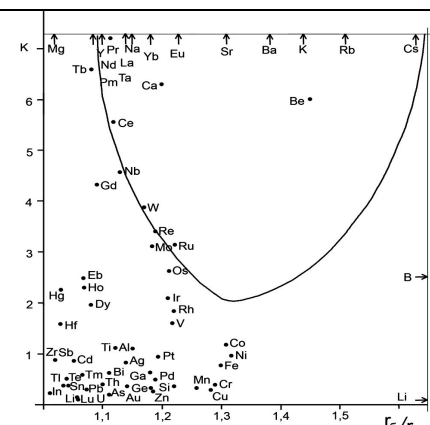


Рисунок 2б – Положение статистической кривой для систем Sc с элементами при расчете числа связей Мотта «К» в зависимости от отношения атомных радиусов

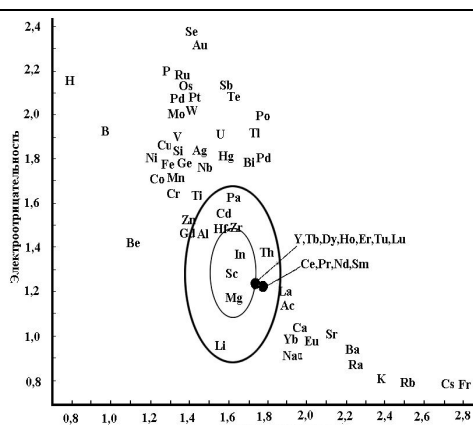


Рисунок 2в – График растворимости для скандия в зависимости от атомного радиуса и электроотрицательности по методу Даркена и Гурри

Основные результаты исследований и их обсуждение

Вторая глава посвящена изучению совместного восстановления алюминием соединений скандия, циркония и гафния, а также легированию иттрием из соответствующих оксидов (оксофторидов, фторидов) при синтезе сложных алюминиевых лигатур и сплавов, значительное внимание уделено диаграммам плавкости солевых систем (рис.3).

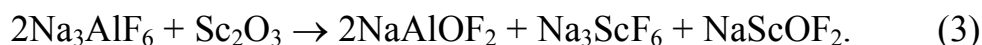
В качестве легкоплавкого флюса и коллектора продуктов реакции использовались солевые смеси фторидов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, это обеспечивало устранение диффузионных затруднений. Растворение ScF_3 в NaF происходит согласно уравнению реакции:



По данным РФА состав смеси солей, отожженных при 850°C (реакция 1), соответствует фторскандиату натрия (Na_3ScF_6) и в небольших количествах присутствуют исходные NaF и ScF_3 . Последующее восстановление Sc алюминием из полученного скандиевого криолита протекает по реакции:

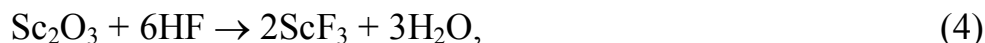


При загрузке Sc_2O_3 в расплав фторидов, происходит фторирование с образованием фторскандиатов и оксофторскандиатов, в присутствии криолита фторирование происходит по уравнению реакции:



Оксид скандия во фторидно-хлоридном солевом расплаве имеет более низкую растворимость по сравнению с ScF_3 при температурах получения лигатуры (рисунок 3).

Так как ScF_3 растворяется лучше, чем Sc_2O_3 , имеет смысл перевести Sc_2O_3 в ScF_3 . Фторирование проводили обработкой Sc_2O_3 концентрированной плавиковой кислотой:



Для реакции 4 HF брали с избытком ($\sim 10\%$ сверх стехиометрии). Скандий обладает большим сродством к фтору, нежели к кислороду. Ковалентность связи $\text{Sc}-\text{F}$ увеличивается в ряду $\text{ScF}_3 \rightarrow \text{ScOHF}_2 \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})_2\text{F}$. Полученный в результате обработки HF и высушенный при $150-180^\circ\text{C}$ продукт по данным РФА соответствовал ScF_3 .

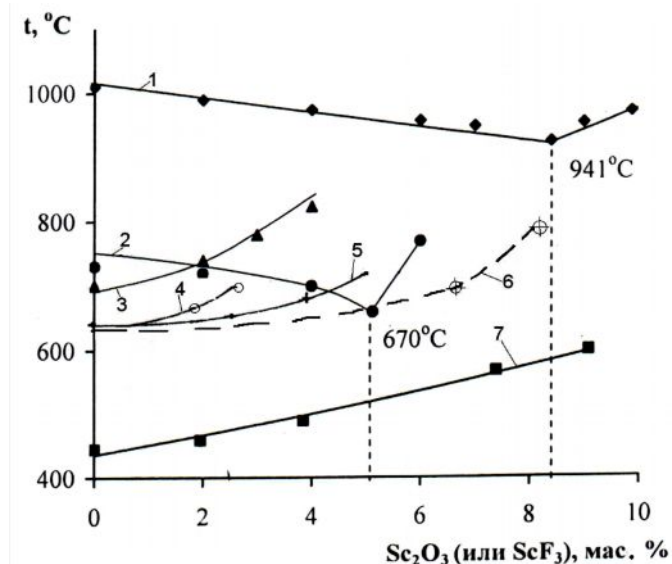
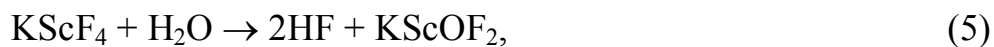


Рисунок 3 – Участки кривых ликвидуса (литературные данные): $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ (1), $(0.53\text{NaF} + 0.47\text{AlF}_3) - \text{Sc}_2\text{O}_3$ (2), $(0.09\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + 0.91\text{KCl}) - \text{Sc}_2\text{O}_3$ (3), $(0.86\text{CaCl}_2 + 0.14\text{CaF}_2) - \text{Sc}_2\text{O}_3$ (4), $(0.86\text{CaCl}_2 + 0.14\text{CaF}_2) - \text{ScF}_3$ (5), $(0.82\text{Li}_3\text{AlF}_6 + 0.18\text{K}_3\text{AlF}_6) - \text{ScF}_3$ (6), $(0.59\text{KF} + 0.29\text{LiF} + 0.12\text{NaF}) - \text{ScF}_3$ (7)

Влага существенно влияет на реакции восстановления и приводит к частичному гидролизу по уравнениям:



Присутствие оксофторидов и следов влаги в шихте снижает прямой металлургический выход в алюминиевый сплав, способствует комкованию солей и загрязнению сплава оксидом алюминия.

Было изучено растворение Sc_2O_3 в смеси фторидов натрия и калия (рисунок 4).

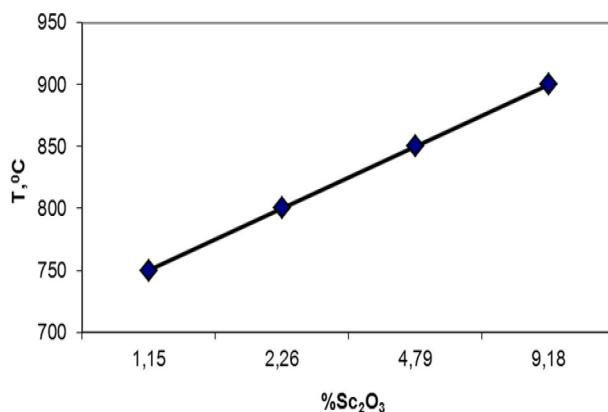


Рисунок 4 – Участок кривой ликвидус солевой системы $(0.4\text{NaF} + 0.6\text{KF}) - \text{Sc}_2\text{O}_3$

РФА продуктов сплавления в системе NaF-KF-Sc₂O₃ показал, что оксид скандия растворяется и образует гексафторскандиат натрия 2 калия (эльпасолит K₂NaScF₆). Введение в эту систему фторидов других металлов взамен части NaF и KF снижает растворимость оксида скандия, как и оксида алюминия.

Для уточнения составов солей циркония и гафния, получаемых после обработки их оксидов плавиковой кислотой и сушке с целью получения фторидов, также был изучен фазовый состав методом РФА. Фторирование и сушка приводит, главным образом к образованию структур Zr₃O₂F₈ и Hf₂OF₆. Оксофториды растворяются в расплаве солей значительно лучше оксидов, и в результате реакции с алюминием меньше образуется оксида алюминия. Получение сплавов алюминий-скандий (таблица 1, №№ 1-8) при использовании фторида скандия в процессе обменной реакции приводит к более высокому прямому выходу из соли в сплав (до 96%), по сравнению с использованием в исходной шихте оксида скандия (до 80%). Температура для синтеза лигатуры в первом случае может быть ниже (800-850°C) по сравнению с составами, содержащими оксид скандия (850-900°C). Отсутствие AlF₃ в шихте (№ 3 и № 7) снижает прямой выход скандия в сплав. Введение кислого фторида калия благоприятствует проведению реакции (сравнение № 7 и № 8). Получение сплавов Al-Sc-Zr и Al-Sc-Hf с использованием ScF₃ и Zr₃O₂F₈ и Hf₂OF₆ приводит к более высокому выходу металлов в сплав по сравнению с оксидами. При совместном восстановлении Sc, Zr и Hf (№№15-27) повышение температуры до 900°C увеличивает выход Zr и Hf, но снижает выход Sc, а до 1000°C (№ 25) снижает извлечение и увеличивает унос металлов за счет испарения солей.

Время синтеза зависит от способа введения солей в алюминиевый расплав. При совместном плавлении смеси солей и алюминия время складывается из нагрева, плавления, перемешивания (не менее двух раз), выдержки при температуре синтеза для отстаивания и слива шлака, т.о. операция протекает в течение 1.5-3 часов. Погрешность определений химического анализа в отдельно взятой пробе не превышала 2%. Число проб из каждого слитка в зависимости от массы – 5-7. Ошибка в определении выхода металла в сплав из-за ликвационных явлений для массивных (200 г) слитков и повышенном содержании ИМС (>3.0% металла) не превышала 5%.

Таблица 1 – Взаимодействие жидкого алюминия во MF-MCl расплаве со Sc, Zr и Hf

№ п/п	Состав шихты, мас. %					t°C	В лигатуре, %			Выход, %		
	KCl	NaF	AlF ₃	$\frac{\text{ScF}_3}{\text{Sc}_2\text{O}_3^*}$	$\frac{\text{Zr}_2\text{OF}_6}{\text{Hf}_2\text{OF}_6^*}$		Sc	Zr	Hf	Sc	Zr	Hf
1	55.3	14.7	9.2	20.7	—	800	2.6	—	—	96	—	—
2	32.7	23.1	8.2	36.0	—	900	1.3	—	—	92	—	—
3	62.7	16.6	—	20.7	—	900	1.45	—	—	79	—	—
4	59.1	15.8	9.8	15.3 [*]	—	900	1.4	—	—	78.4	—	—
5	60.9	16.2	8.0	15.0 [*]	—	900	1.5	—	—	80.5	—	—
6	63.2	17.7	3.0	16.0 [*]	—	850	1.35	—	—	76.5	—	—
7	65.7	18.0	—	15.2 [*]	—	850	1.30	—	—	72.3	—	—
8 ^{**}	53.5	21.0	7.5	16.0 [*]	—	850	1.40	—	—	77.0	—	—
9	54.3	14.8	7.9	12.3	10.6	850	3.9	2.9	—	88.7	57.8	—
10	56.6	15.4	8.2	8.7 [*]	11.0	900	3.6	3.3	—	81.1	65.8	—
11 ^{**}	55.0	14.5	8.0	8.5 [*]	11.0	900	3.7	3.5	—	83.7	69.7	—
12 ^{**}	52.5	14.5	7.5	12.0	10.5	900	2.1	1.9	—	95.0	75.7	—
13	64.7	17.6	—	11.8 [*]	5.9	900	3.1	2.9	—	76.0	75.7	—
14	59.5	16.8	—	16.2	8.1	900	6.5	4.3	—	73.8	74.1	—
15	57.9	15.8	5.3	5.3 [*]	15.8 [*]	850	3.3	—	11.1	77.7	—	76
16	56.4	15.4	5.1	7.7	15.4 [*]	900	3.3	—	12.6	76.1	—	86.3
17 ^{**}	56.5	14.8	5.0	7.2	15.4 [*]	900	2.9	—	12.8	86.0	—	87.7
18	59.8	16.8	—	15.2	8.1 [*]	900	6.2	—	5.0	76.5	—	71.4
19 ^{**}	58.4	18.5	6.0	5.0	10.1 [*]	850	2.0	—	5.0	77.9	—	60.7
20 ^{**}	63.3	14.6	7.0	4.5 [*]	8.0 [*]	900	1.9	—	4.8	83.5	—	85.7
21	55.0	15.0	—	15.0	15.0 [*]	850	5.0	—	7.3	56.8	—	52.1
22	52.4	14.3	7.1	7.1	$\frac{7.1}{11.9^*}$	850	3.20	4.0	10.0	84.8	80.0	95.6
23	53.6	14.6	7.3	4.9 [*]	$\frac{7.3}{12.2^*}$	850	2.75	3.1	5.7	73.8	62.0	54.5
24 ^{**}	54.5	14.2	7.0	4.9 [*]	$\frac{7.2}{12.0^*}$	900	2.10	2.5	4.9	80.8	71.4	66.9
25	54.3	14.4	7.2	4.9 [*]	$\frac{7.2}{12.1^*}$	1000	1.93	2.65	5.3	74.2	75.7	72.4
26	54.0	14.4	7.3	5.0 [*]	$\frac{7.3}{11.9^*}$	950	2.00	2.7	5.35	76.9	77.1	73.1
27	56.5	15.5	—	7.2	$\frac{7.5}{13.0^*}$	900	2.20	2.6	5.2	70	60.0	57.3

Примечание: Представленные результаты являются средними из двух-трех идентичных плавов.

* – в строках приведены данные для знаменателя, ** – в шихту добавлен KHF₂

В третьей главе приведены данные по получению алюминий-скандиевых лигатур и сплавов в лабораторных и промышленных условиях методом инъекции технологических порошков в жидкий алюминий.

Синтез Al-Sc лигатуры осуществляли методом инъекции. Лабораторная установка схематически представлена на рисунок 5. Для проработки оптимальных условий в качестве исходного технологического порошка были использованы солевые смеси различных составов (таблица 2).

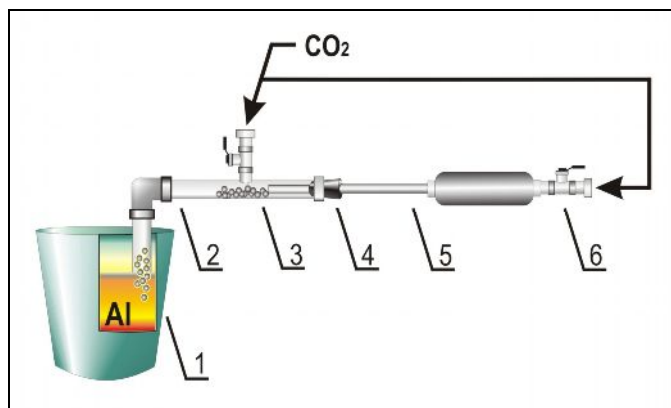


Рисунок 5 – Схема устройства для инъекции порошка солей в жидкий алюминий. 1 – тигель для алюминия; 2 – односопловая фурма; 3 – порошок солей; 4 – пробка; 5 – разгонное сопло; 6 – импульсный вентиль; CO_2 – защитный газ

Таблица 2 – Солевые системы, используемые на этапе лабораторных опытов

№	Состав, мас.%	Температура кристаллизации, °C	Содержание в лигатуре Sc	
			Мас.%	Выход, %
1	($CaCl_2$ 83.0; CaF_2 17.0) + ScF_3 10.0 + AlF_3 5.0	705	2.85	75.1
2	($CaCl_2$ 83.0; CaF_2 17.0) + Sc_2O_3 5.0 + AlF_3 5.0	685	2.30	72.5
3	KCl 55.3; NaF 14.7; ScF_3 20.7; AlF_3 9.3	620	2.45	92.6
4	KCl 60.8; NaF 16.2; Sc_2O_3 15.0; AlF_3 8.0	650	2.00	80.3
5	KCl 35.0; NaF 25.1; ScF_3 39.9	580	2.26	75.8
6	(KF 59.2; LiF 29.1; NaF 11.7) ScF_3 7.0	460	1.95	80.2
7	(KF 59.2; LiF 29.1; NaF 11.7) Sc_2O_3 5.0	450	1.60	65.0
8	(NaF 53.4; AlF_3 46.6) + ScF_3 5.0 + Sc_2O_3 5.0	670	2.40	80.0
9	(NaF 53.0; AlF_3 47.0) + Sc_2O_3 5.0	670	2.20	76.5
10	(KF 55.0; AlF_3 45.0) + Sc_2O_3 5.0	568	2.30	78.2
11	(KCl 75.5; ScF_3 24.5) + AlF_3 5.0	690	2.20	82.5
12	KCl 75.5; ScF_3 24.5	680	1.90	77.5
13	Na_3AlF_6 + ScF_3 10.0	965	1.80	72.0

Дифференциально термический анализ показал, что растворение оксида скандия наступает при 740°C, при 800°C значения растворимости (мас.%) составляют 0.6 для Sc₂O₃ и 3.4 для ScF₃. Вытеснение скандия из соединения более электроотрицательным алюминием с образованием ИМС скандия можно записать суммарной реакцией:



Реакция 7 при инъекционном способе подачи солевых смесей в жидкий алюминий протекает в кинетическом режиме, диффузионные затруднения межфазных переходов устранены, и время операции лимитируется главным образом временем плавления и нагрева до нужной температуры алюминия, сама реакция вместе с отстаиванием шлака занимает менее пяти минут.

Четвертая глава посвящена изучению структуры алюминиевых сплавов и включений ИМС и шлаков. Использовались центрифугирование и фильтрование, а также разные скорости охлаждения расплавов. Определены температурные зависимости и термодинамические характеристики растворимости металлов в алюминии. Показаны закономерности влияния условий синтеза на механические свойства сплавов.

Используя уравнение Стокса, рассчитаны сферические диаметры осаждаемых при центрифугировании из расплава алюминия ИМС, по формуле:

$$d = \left[\frac{45\eta \cdot \ln(R_b / R_g)}{8\pi^2 \alpha \cdot f^2 (\rho_{Al} - \rho_q) \left(t - \frac{7}{12} t_1 \right)} \right]^{1/2}.$$

Здесь t – время нахождения расплава в жидком состоянии во время центрифугирования; R_b – расстояние от оси вращения до верха расплава в тигле; R_g – расстояние от оси вращения до дна расплава в тигле; η – коэффициент динамической вязкости жидкости при температуре старта и $t=t_1$; f – скорость вращения; ρ_{Al} и ρ_q – плотности Al и частицы (ИМС, шлак); α – относительная скорость частицы по отношению к скорости сферической частицы с равным объемом, это величина постоянная, зависящая только от профиля частицы. Для округлых частиц, включая дискообразные и стержнеподобные об-

разования характерные для ИМС в алюминии, значение α лежит в области 0.8-1.0, для пленочных образований (оксидные пленки), α может лежать в области 0.25-0.35.

Значение плотности выделенных кристаллов определено пикнометрическим методом и равно, г/см³: Al₃Sc 3.00, Al₃Zr 4.10, Al₃Hf 6.18. Избыток алюминия с отцентрифугированных кристаллов удаляли, используя насыщенный раствор NaNO₃ в едком натре при температуре ~80⁰С. Для скорости вращения 1000 об/мин теоретическая крупность осаждаемых на дно тигля частиц будет составлять, нм: Al₃Sc 550, Al₃Zr 250, Al₃Hf 150.

Механическим или термическим воздействием на алюминиевые сплавы можно изменить свойства, размер зерна и форму ИМС. Особенностью высокой скорости охлаждения является расширение области первичной кристаллизации твердого раствора алюминия. При небольших концентрациях введенных элементов они полностью входят в структуру матрицы α -Al и сохраняются там до полного охлаждения. По результатам измерений просматривается четкая зависимость увеличения микротвердости сплава с ростом скорости охлаждения (таблица3).

Таблица 3 – Влияние скорости охлаждения на микротвердость Al-2%Sc лигатур

Порядок скорости охлаждения, К/с	Микротвердость, ГПа
10	3-4
100	5-6
1000	7-8

На рисунке 6 показано изменение размера и формы ИМС Al₃Sc.

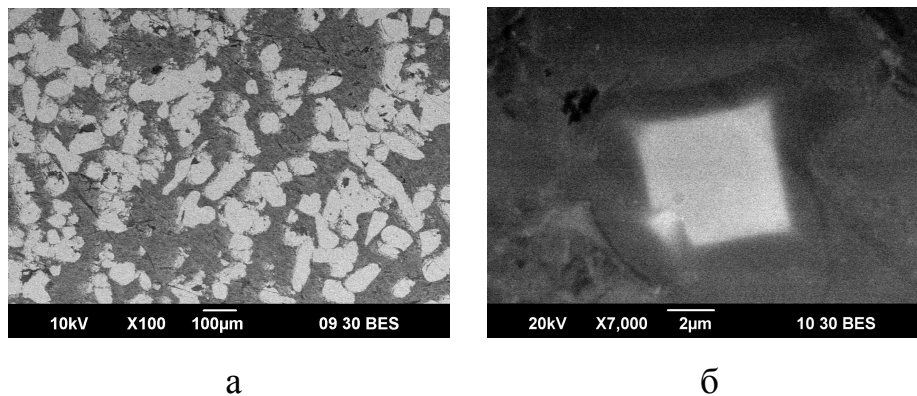


Рисунок 6 – Микрофотографии включений ИМС лигатуры Al-2%Sc, полученной при условиях: а – центрифугирования из расплава, б – быстрого охлаждения

С введением в алюминиевый сплав кроме Sc, более дешевых модификаторов Zr и Hf, прослеживается усложнение структуры образующихся ИМС (рисунок 7), что не может не повлиять на прочностные и другие свойства.

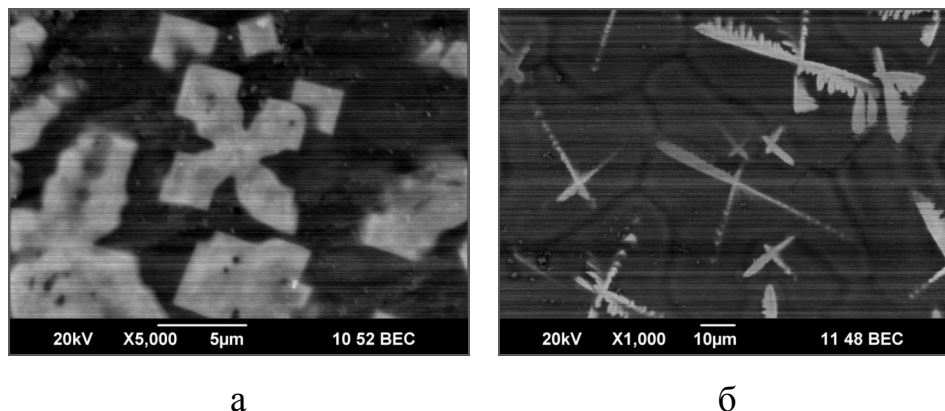


Рисунок 7 – Микрофотографии включений ИМС лигатур, мас. %:

а – Al-4.9%Sc-2.53%Zr; б – Al-1.8%Sc-2.77%Zr-1.9%Hf

Исследование механических свойств сплавов, содержащих индивидуально Sc, Zr, Y и Hf и их смесей, различного состава проводилось измерением микротвердости, и показало увеличение микротвердости полученных материалов с уменьшением порядкового номера элемента и усложнением компонентного состава (рисунок 8).



Рисунок 8 – Зависимость микротвердости сплавов от их состава

По полученным результатам можно предсказывать изменение свойств после введения в алюминиевые сплавы модификаторов.

ВЫВОДЫ

1. Подобраны условия проведения химических реакций восстановления Sc, Zr и Hf из соединений (оксидов, фторидов и др.) в расплаве алюминия, обеспечивающие максимальный выход легирующих элементов в сплав.
2. Впервые установлено, что совместное восстановление соединений скандия, циркония и гафния в расплаве алюминия протекает с высоким прямым металлургическим выходом в сплав. Необходимое соотношение легирующих элементов в лигатуре легко достигается непосредственной корректировкой соотношения концентраций исходных компонентов в технологической солевой смеси.
3. Экспериментально доказано, что применение инъекционного метода синтеза для восстановления металлов в алюминиевом расплаве дает ряд преимуществ, позволяя существенно сократить время технологических операций по приготовлению многокомпонентных сплавов, получить однородное распределение легирующих присадок, осуществить эффективную очистку от примесей.
4. Впервые для температурного диапазона 960-1030 К рассчитаны парциальные мольные энтальпии, энтропии и определены коэффициенты активности скандия, циркония и гафния в расплаве алюминия. Установлено отрицательное отклонение растворимостей Sc, Zr и Hf в Al от закона Рауля.
5. Показано, что грубую очистку алюминиевого сплава от взвешенных примесей вместо фильтрования можно осуществлять в центрифугах. Поведение интерметаллических включений в алюминиевом расплаве подчиняется седиментационной теории, т.е. можно рассчитывать результат от заданных условий центрифугирования.
6. Установлено, что упрочнение сплавов алюминия скандием, цирконием и гафнием усиливается с усложнением состава сплава за счет изменения структуры интерметаллических соединений. Показано, что размер и форма ИМС определяется исходным содержанием в сплаве легирующих компонентов, температурой перегрева и скоростью охлаждения.

На основании исследований были даны рекомендации, по которым на ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод» проведены плавки. Полученные сплавы алюминия имели характеристики установленные Техническими условиями потребителей.

1) Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Яценко С.П., Овсянников Б.В., Варченя П.А., Пягай И.Н., Скачков В.М. Промышленная технология получения алюминий-скандиевой лигатуры инъекцией технологических порошков в жидкий алюминий. // Химическая технология. – 2011. – №6. – С.321-328.
2. Овсянников Б.В., Яценко С.П., Варченя П.А., Скачков В.М. Получение алюминий-скандиевых сплавов методом инъекции технологических порошков в расплав. // Технология металлов. – 2011. – №5. – С.23-29.
3. Яценко С.П., Скачков В.М., Варченя П.А., Овсянников Б.В. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. IV. Включения ИМС и шлаков в расплавах алюминия и галлия. // Расплавы. – 2010. – №1 – С.35-43.
4. Яценко С.П., Скачков В.М., Яценко А.С. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. V. Инжекция технологических порошков в жидкий алюминий. // Расплавы. – 2011. – №4. – С.41-46.

2) Статьи в сборниках и тезисы:

1. S.P. Yatsenko, P.A. Varchenya, N.A. Sabirzyanov, V.M. Skachkov, B.V. Ovsyannikov. IMC and Slag Inclusions in Aluminum- and Gallium-based Alloys. Proceedings of the First International Congress Including. – Krasnoyarsk: «Verso». – 2009. – P.425-429.
2. С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, Б.В. Овсянников, П.А. Варченя, В.М. Скачков, И.Н. Пягай. Исследование синтеза наносоединений в жидкометаллической матрице с использованием высокотемпературных обменных процессов с солевыми расплавами. Материалы I ежегодной научно-технической конференции НОР «Развитие нанотехнологического проекта в России: состояние и перспективы» г. Москва, 9 октября 2009г. – Москва: НИЯУ МИФИ.
3. Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, С.П. Яценко. Интерметаллические соединения в жидком галлии. Материалы V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» г. Екатеринбург, 16 ноября 2009 года. – С.205-210.
4. С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, П.А. Варченя. Синтез сложных лигатур алюминия со скандием, цирконием и гафнием. Материалы V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» г. Екатеринбург, 16 ноября 2009 года. – С.255-262.
5. С.П. Яценко, В.М. Скачков, П.А. Варченя. Анализ включений интерметаллических соединений в алюминиевых сплавах. Материалы V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» г. Екатеринбург, 16 ноября 2009 года. – С.263-268.
6. Скачков В.М., Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Яценко С.П. Синтез наночастиц соединений Al_3Sc , Al_3Zr и Al_3Hf в жидкометаллической матрице методом высокотемпературных обменных реакций алюминия с фторидно-хлоридным солевым расплавом. Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов», г. Санкт-Петербург, 22-24 сентября 2010. С.136-137.

7. Скачков В.М., Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Яценко С.П. Синтез наноразмерных частиц интерметаллических соединений Sc, Zr и Hf в алюминиевой матрице методом высокотемпературных обменных реакций инъекцией фторидно-хлоридных солевых смесей. 2-я ежегодная научно-техническая конференция Нанотехнологического общества России «Перспективы развития в России НБИК-технологий как основного научного направления прорыва к шестому технологическому укладу», г. Москва, 14-15 октября 2010 г.
8. Пасечник Л.А., Скачков В.М., Пягай И.Н., Яценко С.П. Синтез наночастиц скандия, циркония и гафния с алюминием в жидкометаллической матрице методом высокотемпературных обменных реакций с фторидно-хлоридным солевым расплавом. Материалы X юбилейной международной научной конференции "Химия твёрдого тела: наноматериалы, нанотехнологии" г. Ставрополь, 17-22 октября 2010 г. С. 373-375.
9. Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, С.П. Яценко. Изучение гомогенного зарождения интерметаллических наносоединений в жидком алюминии. Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011», г.Москва. 1-4 марта 2011г. С.113.
10. С.П. Яценко, Б.В. Овсянников, П.А. Варченя, И.Н. Пягай, В.М. Скачков. Инжекционная технология получения алюминий-скандиевых сплавов. Сборник трудов XIX международной научно-практической конференции и выставки-ярмарки «Новые горизонты инновационного развития» Украина, АР Крым, мыс Казантип, г. Щелково, 6-10 июня 2011. Т. II. С. 288-291.
11. Б.В. Овсянников, С.П. Яценко, П.А. Варченя, В.М. Скачков. Легирование сплавов алюминия скандием и цирконием с целью повышения прочностных характеристик. Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» г. Екатеринбург, 16-17 июня 2011. С. 405-411.
12. Яценко С.П., Овсянников Б.В., Скачков В.М., Варченя П.А. Получение алюминиевых сплавов с редкими металлами инъекцией технологических порошков. Сборник докладов III Международного конгресса и выставки «Цветные металлы – 2011», Красноярск, 7-9 сентября 2011 г. С. 327-332.
13. Б.В. Овсянников, С.П. Яценко, П.А. Варченя, В.М. Скачков, Л.А. Пасечник. Инжекционная технология легирования сплавов алюминия скандием. Труды XIII российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» г. Екатеринбург, 12-16 сентября 2011. Т.2 «Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем». С. 99-102.
14. В.М. Скачков, С.П. Яценко, Л.А. Пасечник. Очистка жидкого алюминия от взвеси интерметаллических соединений и шлаков центрифугированием и фильтрацией. Труды XIII российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» г. Екатеринбург, 12-16 сентября 2011. Т. 3 «Экспериментальное изучение шлаковых расплавов; взаимодействие металл-шлак». С. 144-147.
15. Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, С.П. Яценко. Гетерогенное зарождение интерметаллических соединений скандия, циркония и гафния в жидком алюминии. Труды XIII российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» г. Екатеринбург, 12-16 сентября 2011. Т. 4 «Взаимосвязь структуры и свойств кристаллического, нанокристаллического и неупорядоченного состояния». С. 16-19.
16. С.П. Яценко, В.М. Скачков. Взаимодействие скандия с элементами в двойных системах. Сборник научных трудов VI Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» г.Екатеринбург, 17-19 октября 2011 года. С. 93.
17. В.М. Скачков, С.П. Яценко. Совершенствование качества жидкого алюминия центрифугированием и фильтрацией. Сборник научных трудов VI Российской научно-

- технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» г.Екатеринбург, 17-19 октября 2011 года. С. 100.
18. В.М. Скачков, С.П. Яценко. Синтез наноразмерных соединений скандия, циркония и гафния с алюминием с применением ультрапрессов и высокотемпературных обменных реакций в солевых и жидкометаллических средах. Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии г.Волгоград, 25-30 сентября 2011. Т. 3. С. 269.
 19. В.М. Скачков, С.П. Яценко, Л.А. Пасечник. Поведение интерметаллических соединений скандия, циркония и гафния в алюминиевой матрице. Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела функциональные материалы -2012» г.Екатеринбург, 6-10 февраля 2012. С.166.
 20. В.М. Скачков, С.П. Яценко. Влияние скандия, циркония и гафния на легкие алюминиевые сплавы. Тезисы докладов XIV международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012», г.Тула, 21-25 мая 2012. С.361.
 21. Л.А. Пасечник, С.П. Яценко, В.М. Скачков, И.Н. Пягай. Концентрирование и выделение скандия в технологии получения чистых соединений. Тезисы докладов XIV международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012», г.Тула, 21-25 мая 2012. С.82.

