

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ РАФИНИРУЮЩЕГО ФЛЮСА НА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА AL-TiC*

А.Р. Луц, Анд. А. Ермошкин, И.Ю. Тимошкин, Ант. А. Ермошкин

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: mtm@samgtu.ru

Приведены результаты термодинамического анализа влияния рафинирующего флюса на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве алюминия при получении композиционного сплава Al-TiC.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиционный сплав, экзотермическая шихта, флюсы.

В течение последних лет в Самарском государственном техническом университете проводились исследовательские работы по изучению процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в расплаве алюминия, по результатам которых была показана принципиальная возможность получения данным способом литейных алюмоматричных лигатур *Al-Ti*, *Al-Ti-B* и композиционного сплава *Al-TiC* [1-3]. В настоящее время в рамках данного исследования поставлена задача по определению оптимального состава шихтовых компонентов с целью получения методом СВС композиционного сплава *Al-TiC*, армированного частицами фазы карбида титана микро- и наноразмерной величины.

Одним из существенных факторов, благоприятно влияющих на процесс образования керамической фазы в расплаве алюминия, является присутствие рафинирующего флюса в составе шихты. В предыдущих работах [1, 2, 4] было показано, что поверхность твердых частиц вводимых компонентов в результате взаимодействия с окружающей атмосферой в значительной степени оказывается окисленной и что при погружении шихты в алюминиевый расплав этот факт негативно сказывается на смачиваемости частиц жидким алюминием. Введение флюсового компонента в момент повышения температуры во всем объеме реакционной системы приводит к быстрому диспергированию его компонентов, что обеспечивает хорошее растворение

* Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» по поддержке научных исследований, проводимых научными группами под руководством кандидатов наук по научному направлению «Металлургические технологии» (проект 14.V37.21.1614).

Исследования выполнялись в ЦКП «Исследования физико-химических свойств и материалов» ФГБОУ «Самарский государственный технический университет».

Альфия Расимовна Луц (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Андрей Александрович Ермошкин (к.т.н.), ассистент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Иван Юрьевич Тимошкин (к.т.н.), инженер.

Антон Александрович Ермошкин, аспирант.

благодаря большой площади взаимодействующих поверхностей. Основное же воздействие флюса происходит на заключительном этапе и осуществляется за счет рафинирования алюминиевого расплава активными газами, образующимися в результате термической диссоциации компонентов флюса. Однако в проведенных ранее исследованиях использовались исключительно фторидосодержащие флюсы (калиевый и натриевый криолиты) [2, 4]. Проведенный анализ литературы по данной тематике [5, 6] показал, что при прочих равных условиях расплавленные хлориды лучше смачивают твердые (и, очевидно, жидкие) поверхности, нежели фториды соответствующих металлов.

Это обуславливается большим размером радиуса Cl по сравнению с радиусом F , вследствие чего пограничный слой расплавленной соли в хлоридах не так прочно связан с внутренними частицами, как во фторидах. По возрастанию степени смачивания твердой поверхности фториды и хлориды щелочных металлов можно расположить в следующем порядке: $LiF (LiCl) \rightarrow NaF (NaCl) \rightarrow KF (KCl)$.

В связи с вышеизложенным в данной работе принято решение использовать флюс, представляющий смесь галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов. На современном рынке флюсовых материалов широко представлены солевые композиции $NaCl - KCl$, $KCl - MgCl_2$, $NaF - AlF_3$ с различным соотношением компонентов. Рафинирующее действие таких флюсов, как уже отмечалось, состоит в адсорбции и растворении загрязнений или в химическом взаимодействии флюса с примесями. Чем ниже поверхностное натяжение флюса, тем лучше смачивает он оксидную пленку алюминия в расплаве, но наряду с этим смачивающая способность флюса в отношении расплава должна быть минимальной, чтобы обеспечить полное отделение расплава от флюса при разливке. В результате рассмотрения существующих предложений на рынке рафинирующих флюсов, а также их заявленной эффективности, стоимости, доступности и простоты применения для изучения рафинирующего воздействия флюсов на синтез композиционного сплава $Al-TiC$, получаемого методом СВС, был выбран флюс Менделеевского химического завода состава 30-35 % $NaCl$, 52-57 % KCl , 10-13 % Na_2SiF_6 .

Существует множество методов расчета гетерогенных равновесий. Одним из возможных подходов к решению такой задачи является сведение ее математической формулировки к задаче минимизации термодинамического потенциала системы. Этот метод включен в комплекс программ «THERMO», разработанный в Институте структурной макрокинетики РАН (г. Черноголовка) [7, 8], который был использован в данной работе. Расчет температур горения смеси различных элементов или соединений проводился в предположении адиабатичности процесса, т. е. отсутствия теплотерии из зоны реакции для случая полного превращения реагентов.

В данной работе представлены результаты проведенного термодинамического расчета влияния флюса в концентрации 0,05-0,15 % от массы плавки на присутствующие в расплаве оксиды компонентов шихты исходя из условий синтеза композиционного сплава $Al-TiC$ с массовой долей керамической фазы 5, 10 и 15 % стехиометрического состава. Расчеты производились в предположении образования карбидной фазы по экзотермической реакции



Система $Al(\text{ж})-5\%(Ti(m) - C(m) - \text{флюс})$

Так как общая масса плавки 400 г, то количество порошковой шихты составит 20 г. Молекулярные массы Ti и C соответственно равны 48 и 12 г/моль, поэтому из 20 г шихты 16 г составит порошок титана и 4 г – порошок углерода. Расчетное количество

во вводимого флюса составляет 0,05 % от массы плавки. Количество исходных компонентов в молях в данном случае будет следующим:

- Al (ж) – 380 г : 27 г/моль = 14,074 моль;
- Ti (т) – 16 г : 48 г/моль = 0,333 моль;
- C (т) – 4 г : 12 г/моль = 0,333 моль;
- флюс: KCl – 0,066 г : 74,551 г/моль = 0,0089 моль;
- $NaCl$ – 0,110 г : 58,442 г/моль = 0,00148 моль;
- Na_2SiF_6 – 0,024 г : 188,046 г/моль = 0,00032 моль.

Результаты расчета приведены на рис. 1.

По результатам расчета очевидно, что при начальной температуре расплава 773 К алюминий находится в жидком состоянии лишь частично (12,631 моль), причем адиабатическая температура системы повышается и составляет 938 К, что примерно соответствует температуре плавления алюминия (665 °С). Повышение температуры объясняется локальным или точечным прохождением реакции синтеза карбида титана в жидких слоях алюминия. При достижении температуры 873 К алюминий расплавляется полностью (его количество достигает значения 14,07 моль), и в этот же момент в результате активного массопереноса происходит полноценное образование карбида титана (0,333 моль) в полном составе введенных реагентов, количество которого и при повышении температуры продолжает оставаться неизменным. К моменту достижения температуры 973 К, при которой адиабатическая температура системы достигает значения 1080 К (за счет протекания экзотермической реакции образования карбида титана), соединения кремнефторида натрия – одного из исходных компонентов флюса – в первоначальном состоянии уже не присутствуют. При этом отмечается появление новых фаз, по составу которых можно предположить, что они и являются продуктами реакции флюса с компонентами шихты.

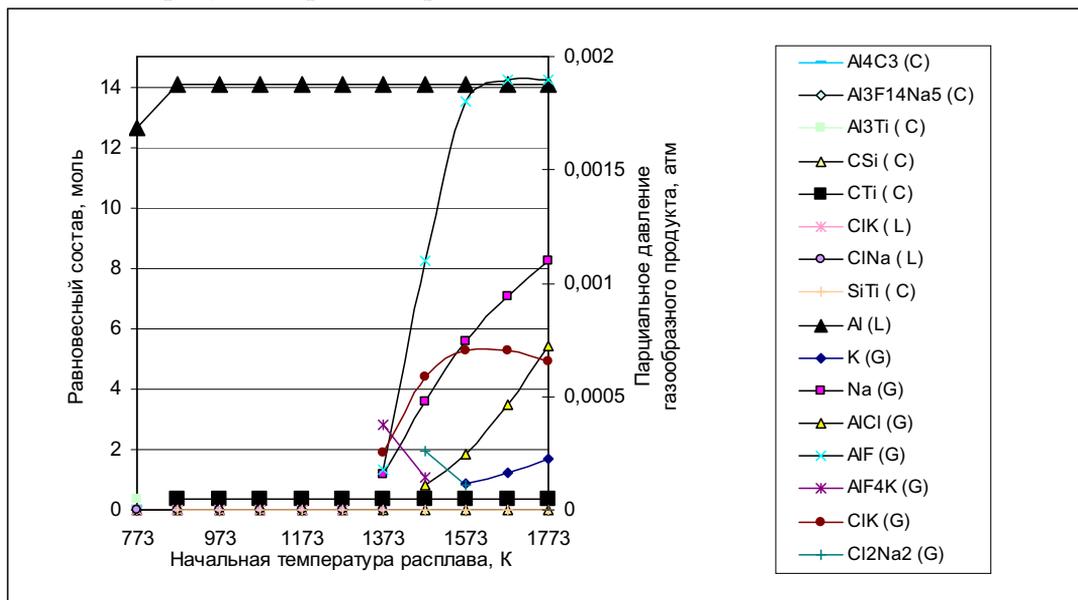


Рис. 1. Результаты термодинамического расчета взаимодействия флюса с компонентами шихты в системе $Al-5\%(Ti-C)$

Две другие составляющие флюса – хлориды натрия и калия – начинают свое рафинирующее воздействие при достижении начальной температуры расплава 1173-1373 К, при которой адиабатическая температура системы за счет протекания экзо-

термической реакции (1) будет составлять 1310-1510 К. Прямым подтверждением данного вывода является наличие в конечных продуктах реакции большого количества газообразных субфторидов и субхлоридов. Также следует отметить, что в условиях данной системы присутствие нежелательной фазы алюминида титана отмечается лишь в начале, а далее, очевидно, компоненты фазы вступают во взаимодействие с другими составляющими системы.

Система $Al(j)-10\%(Ti(m) - C(m) - \text{флюс})$

Расчетное количество вводимого флюса составляет 0,1 % от массы плавки. Количество исходных компонентов в молях в данном случае будет следующее:

- Al (ж) – 360 г : 27 г/моль = 13,333 моль;
- Ti (т) – 32 г : 48 г/моль = 0,667 моль;
- C (т) – 8 г : 12 г/моль = 0,667 моль;
- флюс – KCl : 0,132 г : 74,551 г/моль = 0,00177 моль;
- $NaCl$ – 0,220 г : 58,442 г/моль = 0,00148 моль;
- Na_2SiF_6 – 0,048 г : 188,046 г/моль = 0,00064 моль.

Результаты расчета приведены на рис. 2.

При начальной температуре расплава 773 К адиабатическая температура достигает 1045 К (что связано с большим количеством вводимого флюса и, соответственно, большей поверхностной активностью шихтовых компонентов), поэтому алюминий присутствует полностью в жидком состоянии (13,332 моль) и уже отмечается присутствие целевой фазы карбида титана (0,667 моль). Особенностью данной системы является начало распада хлоридов натрия и калия при температурах 1173-1273 К, что соответствует адиабатическим 1450-1550 К. Очевидно, подобное смещение начала превращений в сторону уменьшения температуры расплава связано с наличием большего количества титана и углерода, что приводит к более значительному выделению тепла в результате протекания экзотермической реакции (1). В диапазоне существования продуктов распада флюса, так же как и в предыдущем случае, оказывается рафинирующее воздействие флюса за счет большого количества газообразных продуктов.

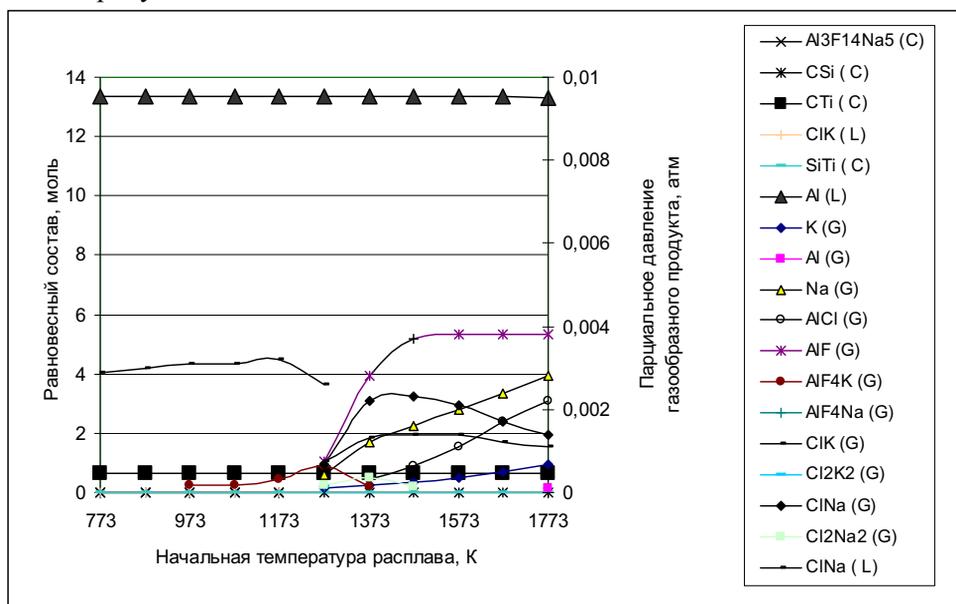


Рис. 2. Результаты термодинамического расчета взаимодействия флюса с компонентами шихты в системе $Al-10\%(Ti-C)$

Система $Al(\text{ж})-15\%(Ti(m) - C(m) - \text{флюс})$

Расчетное количество вводимого флюса составляет 0,15 % от массы плавки. Количество исходных компонентов в молях в данном случае будет следующее:

- Al (ж) – 340 г : 27 г/моль = 12,593 моль;
- Ti (т) – 48 г : 48 г/моль = 1 моль;
- C (т) – 12 г : 12 г/моль = 1 моль;
- флюс: KCl – 0,198 г : 74,551 г/моль = 0,00266 моль;
- $NaCl$ – 0,330 г : 58,442 г/моль = 0,00443 моль;
- Na_2SiF_6 – 0,072 г : 188,046 г/моль = 0,00097 моль.

Результаты расчета приведены на рис. 3.

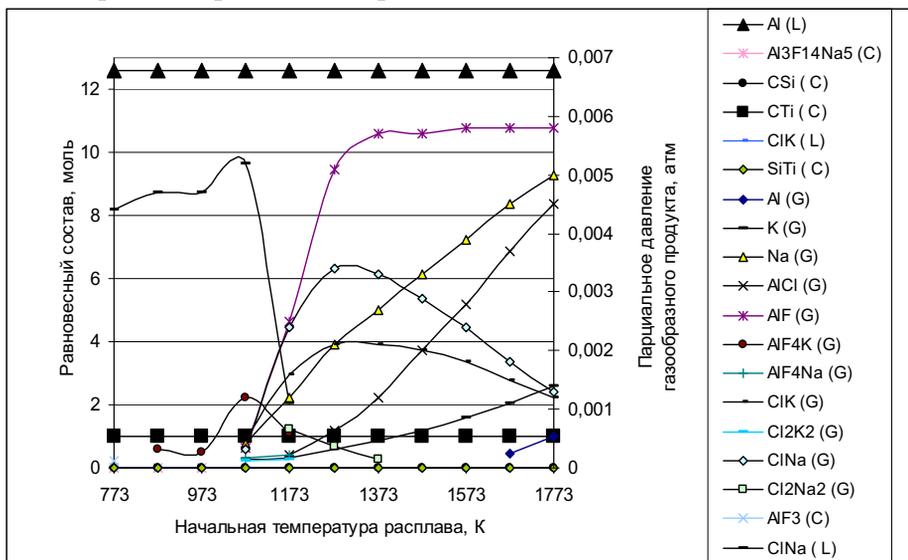


Рис. 3. Результаты термодинамического расчета взаимодействия флюса с компонентами шихты в системе $Al-15\%(Ti-C)$

В данном случае характер превращений также повторяет рассмотренные выше реакции взаимодействия флюса и компонентов шихты. Особо следует отметить значительное уменьшение содержания хлоридов натрия и калия по сравнению с предыдущей системой уже при температурах расплава 1173-1273 К (адиабатических 1484-1593 К), что можно связать со значительной концентрацией образовавшейся фазы карбида титана.

Таким образом, проведенные расчеты показали возможность получения композиционного сплава с содержанием керамической фазы в количестве 5, 10 и 15 масс. %, а также образования в данной системе газообразных летучих продуктов диссоциации флюса, оказывающих рафинирующее воздействие, что и являлось целью исследования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Луц А.Р., Макаренко А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов // М.: Машиностроение, 2008. – 175 с.: ил.
2. Кандалова Е.Г. Разработка технологии получения модифицирующих лигатур $Al-Ti$ и $Al-Ti-B$ на основе процесса СВС: Дисс. ... канд. техн. наук. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2000. – С. 190.
3. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерзжанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 568 с. ISBN 978-5-94275-360-3.

4. Луц А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез модифицирующих лигатур и композиционных сплавов в расплаве алюминия с применением флюсов: Дисс. ... канд. техн. наук. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2006. – С. 175.
5. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. – М.: МИССИС, 2002. – С. 375. – ISBN 5-87623-100-2.
6. Немененок Б.М. Современные подходы к безопасной обработке алюминиевых сплавов / Б.М. Немененок, С.П. Задруцкий, С.П. Королев, В.М. Михайловский, А.Г. Шешко // Литейное производство. – 2006. – № 3. – С. 12-14. ISSN 0024-449X.
7. Ширяев А.В. Инструкция по программе «THERMO» / Инструкция по применению / А.В. Ширяев, Е.А. Петрова // М.: ИСМРАН, 1995. – С. 36.
8. Макаренко А.Г. Термодинамический анализ процесса СВС при получении композиционных алюминиевых сплавов / А.Г. Макаренко, В.И. Никитин, Е.Г. Кандалова // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 38-39. ISSN 0024-449X.

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2012 г.

THE THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE EFFECT OF REFINING FLUX TO THE SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF COMPOSITE ALLOY AL-TiC

A.R. Luts, And. A. Ermoshkin, I.U. Timoshkin, Ant. A. Ermoshkin

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

The thermodynamic calculation of the effect of refining flux on the self-propagating high-temperature synthesis of composite alloy Al-TiC is presented in this article.

Keywords: *self-propagating high-temperature synthesis, composition alloy, exothermic mixture, fluxes.*

*Alfiya R. Luts (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Andrey A. Ermoshkin (Ph.D. (Techn.)), Assistant.
Ivan U. Timoshkin (Ph.D. (Techn.)), Engineer.
Anton A. Ermoshkin, Postgraduate Student.*