

УДК 621.791

С.И. Пентюхин¹, Д.А. Попов¹, Д.В. Огородов¹, А.В. Трапезников¹**ОБЗОР СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛИГАТУРЫ Al–Sr**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-2-2

Рассмотрены и проанализированы виды сырья и способы производства лигатуры Al–Sr, такие как сплавление чистых компонентов, металлотермическое восстановление стронция из его соединений, электролизное восстановление.

Лигатура Al–Sr предназначена для модифицирования микроструктуры доэвтектических и эвтектических литейных алюминиевых сплавов. В настоящее время наиболее перспективным приемом модифицирования является введение стронция в виде двойной или тройной лигатуры. Данная лигатура изменяет пластинчатую форму алюминиево-кремниевой эвтектики на зернистую, что заметно улучшает механические свойства отливки.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 8.4. «Высокопрочные коррозионностойкие свариваемые магниевые и литейные алюминиевые сплавы для изделий авиакосмической техники нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: лигатура, алюминий, стронций, сплав, модифицирование, структура, алюминотермия, усвоение.

This article reviews and analyzes raw materials and production methods of aluminum strontium master alloy, such as the alloying of pure components, metallothermic recovery of strontium from its compounds, electrolytic recovery.

Aluminum–strontium master alloy is intended for modifying the microstructure of hypoeutectic and eutectic cast aluminium alloys. To date, the most promising technique of inoculation is the introduction of strontium in the form of double or triple addition alloy. This alloy changes the leaf-shaped aluminum-silicon eutectic for grainy one, which significantly improves the mechanical properties of the casting.

Research is executed within implementation of the complex scientific direction 8.4. «High-strength corrosion-resistant weldable magnesium and cast aluminum alloys for products of aerospace engineering of new generation» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: master alloy, aluminum, strontium, alloy, modification, structure, aluminothermy, mastering.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В эвтектических силуминах кремниевую фазу измельчают с помощью модификаторов – натрия, стронция и фосфора. Первые два модификатора применяют для доэвтектических и эвтектических сплавов, а последний – для заэвтектических, в которых кремний выпадает первично [2].

В настоящее время наиболее перспективным приемом модифицирования является введение стронция в виде двойной Al–(10–20)Sr или тройной Al–10Si–10Sr лигатуры. Данные лигатуры изменяют пластинчатую форму алюминиево-кремниевой эв-

тектики на зернистую, что заметно улучшает механические свойства отливки. Модифицирование лигатурой Al–Sr во многих случаях более эффективно, чем модифицирование натрием [3].

На диаграмме состояния системы Al–Sr (рис. 1) [4] показано образование следующих интерметаллидных соединений: Al_4Sr и Al_2Sr . Соединения Al_4Sr и Al_7Sr_8 образуются по перетектическим реакциям при температурах 936 и 666°C соответственно. В системе имеют место два эвтектических превращения: $L \rightleftharpoons \alpha-Al + Al_4Sr$ при температуре 654°C и содержании ~1% (атомн.) Sr и $L \rightleftharpoons \beta-Sr + Al_7Sr_8$ при температуре 590°C и содержании ~81,75% (атомн.) Sr. Согласно работе [5] эвтектика $\alpha-Al + Al_4Sr$ является вырожденной. Концентрация Sr в эвтектике, равная 1% (атомн.), определена в работе [6] путем расчета границ фазовых областей между L и $L + \alpha-Al$. Растворимость Sr в $\alpha-Al$ очень незначительная и составляет $\sim 7,7 \cdot 10^{-3}$ (атомн.) при температуре 600°C [7].

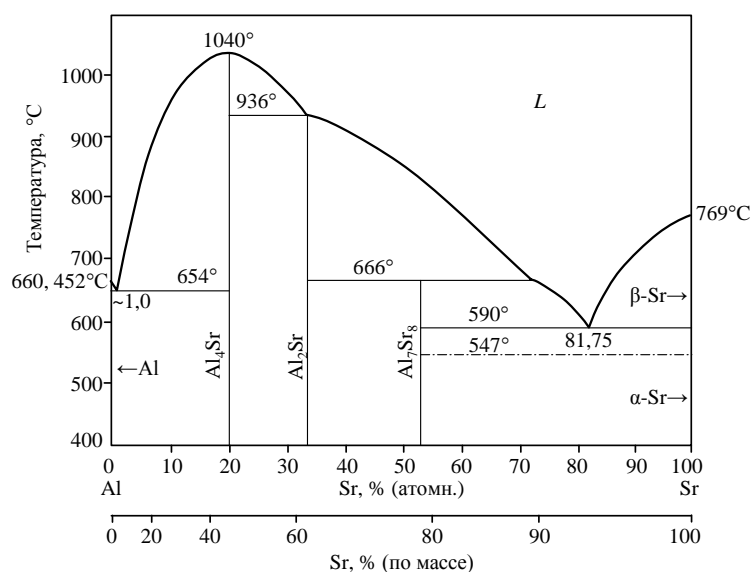


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al–Sr

Небольшие добавки стронция обеспечивают эффект модифицирования сплавов алюминия с кремнием, а поэтому взаимодействие этих элементов между собой представляет интерес как с научной, так и с практической точки зрения. В работе [1] методом рентгеновского анализа установлено наличие тройных соединений $SrAl_2Si_2$ и $Sr(Al, Si)_2$. Последнее соединение имеет переменный состав с областью гомогенности, вытянутой вдоль изоконцентрации щелочноземельного металла (33,3% (атомн.)) и алюминия (от 15 до 45% (атомн.)). Интерметаллидное соединение $SrAl_2Si_2$ конгруэнтно при температуре 1010°C, а соединение $Sr(Al, Si)_2$ – образуется по перитектической реакции. Исследование системы Al–Si–Sr с помощью триангуляции по ряду политермических разрезов показало, что квазибинарными являются разрезы, идущие от тройного соединения $SrAl_2Si_2$ к алюминию, кремнию и стронцию, а также к бинарным соединениям $SrAl_4$ и $SrSi_2$. Рассмотренная диаграмма состояния может служить основой для анализа фазовых и структурных составляющих при кристаллизации алюминиево-кремниевых сплавов с добавками стронция.

Лигатуру Al–Sr можно получить тремя способами: сплавлением чистых компонентов, металлотермическим восстановлением стронция из его соединений и электролизным восстановлением.

В патенте [8] описан способ сплавления чистых компонентов, в результате применения которого можно получать лигатуру с содержанием стронция до 20% (по массе). В расплав алюминия при температуре 750–880°C вводят лигатуру Al–5Be из расчета 0,005–0,1% (по массе) Be. После этой операции расплав покрывают флюсом, состоящим из карбонатов щелочных металлов или смеси щелочноземельных металлов с хлоридами и гидроксидами. Металлический стронций, завернутый в алюминиевую фольгу, вводят в расплав небольшими порциями. Затем расплав перемешивают при сохранении на поверхности покровного флюса и разливают в изложницы.

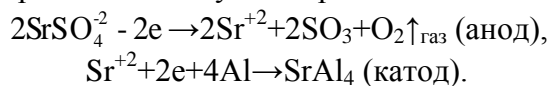
Патент [9] содержит способ получения лигатуры в индукционной печи путем металлотермического восстановления стронция из его соединений. Для этого в расплав алюминия с магнием или кремнием при температуре 900–1300°C вводят соли стронция (оксиды, карбонаты и т. д.). После этого расплав необходимо интенсивно перемешивать под слоем флюса и углерода. В работе также предлагают в жидкий расплав алюминия с 20% (по массе) Mg при температуре 900°C под слой смеси фторидов и хлоридов калия и натрия ввести карбонат стронция. При температуре 1000°C производят перемешивание в течение 30–45 мин, а затем расплав охлаждают до температуры 700°C и разливают в изложницы.

Электролизное восстановление

Теоретически существует возможность получения лигатуры Al–Sr с помощью электролиза расплавленных солей из доступного стронцийсодержащего сырья. Ниже приведено несколько вариантов процесса электролиза [10–12], который проходит в смеси расплавленных солей хлоридов калия и натрия или только хлорида калия.

Первый вариант – использование сульфата стронция, разложение которого при электролизе может происходить в двух направлениях.

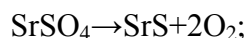
В первом случае протекают следующие реакции:



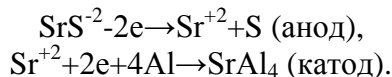
В результате реакций образуется сернистый ангидрид (SO₃), который выделяется в окружающую среду, поэтому эта реакция нежелательна с точки зрения экологичности процесса. Данные по растворимости сульфата стронция в хлоридах натрия и калия в научно-технической литературе отсутствуют.

Во втором случае процесс проходит в две стадии:

– на первой стадии сульфат стронция может восстанавливаться до сульфида стронция по реакции:

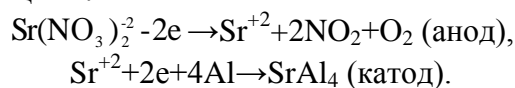


– на второй стадии происходит процесс электролиза сульфида стронция по следующим реакциям:



Эта реакция нежелательна с точки зрения испарения серы и ее окисления до сернистого ангидрида.

Второй вариант – использование нитрата стронция, электролиз которого проходит по следующим реакциям:



К недостаткам данного способа производства лигатуры, прежде всего, необходимо отнести образование и выделение в окружающую среду оксида азота, создание

достаточно глубокого вакуума при высокой температуре, что приводит к удорожанию продукции.

Третий вариант – использование хлорида стронция.

Получение лигатуры можно осуществить или непосредственно из хлорида стронция, или из карбоната стронция в смеси с соляной кислотой, причем оба эти процесса можно провести в замкнутом цикле (рис. 2).

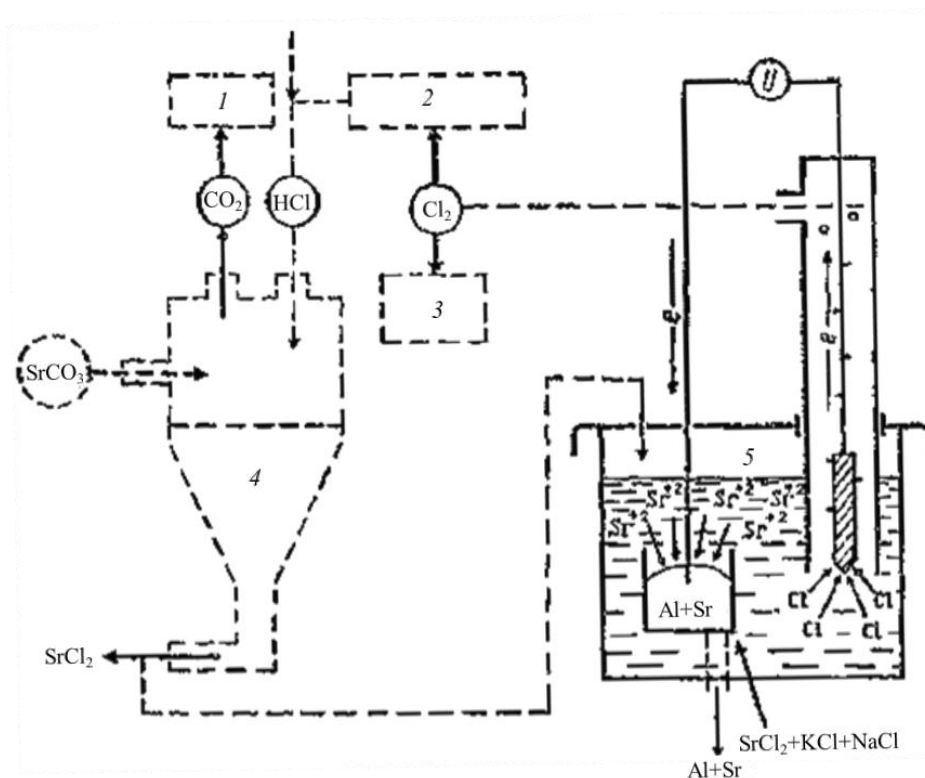


Рис. 2. Схема процесса получения лигатуры Al-Sr [13]:

1 – утилизация CO₂; 2 – получение HCl; 3 – конденсация Cl₂; 4 – реактор; 5 – электролизер

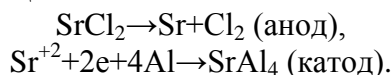
Процесс состоит из двух стадий:

– получение хлорида стронция из карбоната по реакции:



которая протекает при температуре окружающей среды;

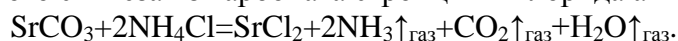
– электролиз хлорида стронция:



В пользу этого варианта говорит доступность хлорида стронция, а также возможность разработки в будущем замкнутого цикла – получение хлорида стронция из карбоната и с помощью процесса электролиза.

Хлорид стронция, как было сказано выше, получают растворением карбоната стронция в соляной кислоте с образованием шести молекул воды. Для применения в электролизе необходимо его предварительно дегидратировать, чтобы исключить при электролизе термогидролиз соли с образованием оксида стронция, приводящего к накоплению шлама в процессе электролиза.

В работе [3] предлагается получать безводный хлорид стронция путем твердофазного гетерогенного синтеза из карбоната стронция и хлорида аммония по реакции:



Полученный продукт имеет следующий химический состав, в % (по массе): 55,7 Sr^{+2} ; 49,3 Cl^- и $\leq 0,3 \text{ CO}$. Контрольные плавки с этим материалом показали, что потери стронция в процессе электролиза солей составляют $\leq 0,5\%$ (по массе).

Ученым А.П. Лысенко совместно с сотрудниками разработан процесс введения алюминия, который является катодом, в расплавленную смесь хлоридов стронция и калия. Анодом является графитовый стержень, находящийся в электролите [14].

Электролиз проводят при температуре $775\text{--}850^\circ\text{C}$ и катодной плотности тока $0,1\text{--}0,4 \text{ A/cm}^2$. В качестве электролита используют смесь хлоридов стронция и калия в соотношении 1:(2–7). Выбранные условия лимитируются следующими обстоятельствами: уменьшение концентрации хлорида стронция приводит к необходимости понижения катодной плотности тока и, следовательно, к снижению производительности, а повышение – к снижению выхода по току вследствие увеличения растворимости стронция в электролите. Увеличение катодной плотности тока (выше $0,4 \text{ A/cm}^2$) приводит к резкому падению выхода по току в связи с тем, что выделяющийся стронций не успевает продифундировать в расплавленный алюминий и растворяется в электролите.

Процесс получения лигатуры Al–Sr осуществляли в электролизере (рис. 3). Он состоит из стального каркаса, футерованного изнутри магнезитовым кирпичом, анодного и катодного токопроводов, газоотводной стальной трубы, крышки с отверстием для загрузки алюминия и слива лигатурного сплава вакуумным ковшем.

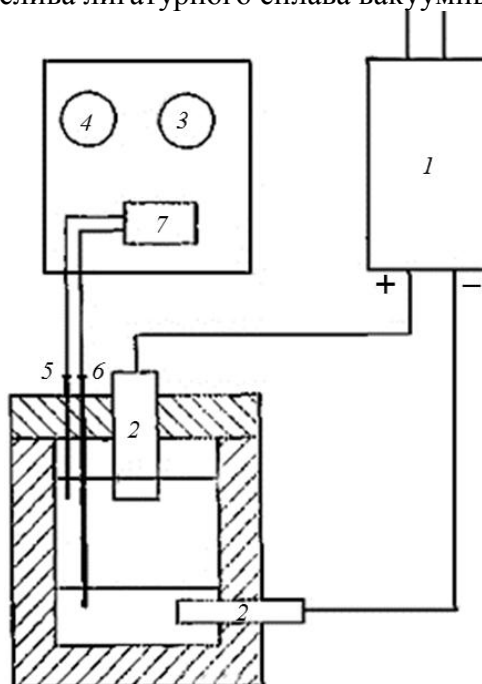


Рис. 3. Схема электролизера для получения лигатуры Al–Sr:

1 – выпрямитель; 2 – электроды; 3 – амперметр; 4 – вольтметр; 5 – термопара в электролите; 6 – термопара в металле; 7 – потенциометр

Лигатуру Al–Sr получают методом электролиза хлорида стронция на жидком алюминиевом катоде. Электролитом служит расплавленная смесь хлоридов стронция и калия. Процесс проводится при переменной концентрации хлорида стронция 25–35% (по массе).

В электролизер, предварительно разогретый до температуры $400\text{--}450^\circ\text{C}$, вакуум-ковшом загружают магниевый электролит, нагретый до температуры не ниже 800°C . Электролизер включается в цепь постоянного тока и выдерживается в течение 6–8 ч при температуре не ниже 750°C . После выдержки магниевый электролит вакуумным

ковшом выливается из электролизера и заменяется расплавленной смесью хлоридов калия и стронция. Хлориды калия и стронция в соотношении 4:1 загружают в электрическую печь, расплавляют и разогревают до температуры 800–850°C, после чего отбирают вакуум-ковшом и заливают в электролизер. Затем заливают жидкий алюминий и включают электролизер.

Питание электролизера осуществляют обезвоженным хлоридом стронция из расчета содержания его в расплаве в пределах 25–30% (по массе).

Разливку лигатуры производят вакуум-ковшом через отверстие в крышке электролизера. Полученный лигатурный сплав помещают в индукционную печь и выдерживают при температуре 800–820°C в течение 15–20 мин, после чего производят его разливку по изложницам.

Процесс производства лигатурного сплава имеет следующие технико-экономические показатели:

Сила тока, кА	3–5
Выход стронция по току, %	70–85
Расход материалов на 1 кг лигатуры:	
алюминий	0,95–0,97
хлорид стронция	0,072–0,12
хлорид калия	0,24–0,4
Производительность по лигатуре, кг/ч	80–120
Общий расход электроэнергии на 1 кг лигатуры, кВт/ч	
	1,1–1,2

На аноде подвергаются разряду ионы Cl^- , образованные в расплавленном электролите хлоридов стронция и калия. Поскольку анод угольный, то разряжающийся хлор выделяется в свободном виде и удаляется затем через систему газоочистки. Особенностью процесса является то, что хлор из электролизера выходит сухой с температурой 400°C. Для поглощения хлора раствором гидроксида натрия его необходимо охладить до температуры 30°C. Температуру в процессе хлорирования поддерживают в пределах 20–30°C и регулируют путем охлаждения водой, подаваемой в теплообменник.

Обсуждение и заключения

Необходимо отметить, что лигатура Al–Sr предназначена для модифицирования структуры литейных алюминиевых сплавов с содержанием 6–12% (по массе) Si [15]. Лигатура эффективно измельчает (Al+Si)-эвтектику, что способствует улучшению механических свойств сплава, а также увеличению характеристик прочности и пластичности (например, добавка 100–150 ppm Sr в сплав повышает его пластичность в 2 раза). Модифицирование сплавов стронцием имеет следующие преимущества по сравнению с модифицированием натрием:

- отсутствие газовой пористости в отливках;
- продолжительный эффект модифицирования (до 6 ч);
- эффект модифицирования наступает уже на второй минуте после ввода лигатуры в форме прутка в расплав;
- эффективность модифицирования при разных скоростях охлаждения и концентрациях стронция;
- нечувствительность к «перемодифицированию»;
- сохранение эффекта модифицирования до 70% при переработке лома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002. 376 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х томах / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
5. Илларионов Э.И., Колобнев Н.И., Горбунов П.З., Каблов Е.Н. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике. М.: Наука, 2001. 192 с.
6. Белов Н.А. Экономнолегированные жаропрочные алюминиевые сплавы: принципы оптимизации фазового состава // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №2. С. 6–11.
7. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 167–182.
8. Aluminium-strontium master alloy – produced by adding strontium encased in aluminium foil, to aluminium melt: pat. 2658308 DE. 1978.
9. Process for preparing a strontium and/or barium alloy: pat. 3567429 US. 1971.
10. Korc B. Zagadnienie trwałości modyfikacji aluminiumów. Praca: Doktorska. Politechnika Warszawska. 1981. 342 p.
11. Напалков В.И., Нерубашенко В.В., Бондарев Б.И. и др. Производство лигатур в условиях получения электролизом // *Технология легких сплавов*. 1976. №2. С. 24–27.
12. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 212–222.
13. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2001. №1. С. 3–8.
14. Лысенко А.П., Чударев А.А., Логачева О.А. Способ получения лигатуры алюминий стронций // *Цветные металлы*. 1994. №10. С. 28–31.
15. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. Диаграмма состояния Al–Si–Sr // *Изв. АН СССР. Сер.: Металлы*. 1977. №4. С. 215–218.