

УДК 669.046.516.4

Н.Е. КАЛИНИНА¹, О.А. КАВАЦ²¹ Днепропетровский национальный университет, Украина² ГП ПО «Южный машиностроительный завод», Украина

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

Исследовано влияние ультрадисперсных модификаторов на структуру и свойства литейных и деформируемых алюминиевых сплавов. Разработана технология модифицирования алюминиевых сплавов систем Al-Si, Al-Zn-Mg дисперсными модификаторами на основе титана.

ультрадисперсный модификатор, алюминиевый сплав, титан, нитрид титана, зерно, пористость, механические свойства

Введение

Алюминиевые сплавы систем Al-Si, Al-Zn-Mg имеют высокие показатели механических свойств в отожженном состоянии, высокую коррозионную стойкость, малую удельную прочность и допускают глубокую вытяжку. При деформировании сплавы систем Al-Si, Al-Zn-Mg упрочняются до 500 – 630 МПа, что обуславливает их перспективность для современного машиностроения.

Однако недостаточная технологичность при литье и механической обработке сдерживает широкое применение алюминиевых сплавов как конструкционных материалов. Низкая технологичность объясняется наличием в сплавах хрупких и труднорастворимых фаз FeAl_3 , Mg_2Si , MgZn_2 , выделяющихся в виде крупных скоплений и образующих сплошную сетку [1]. Эти хрупкие составляющие служат причиной трещинообразования при литье слитков и фасонных отливок, а также при последующей деформации [2]. Кроме того, замедляются диффузионные процессы растворения фазы Mg_2Si при гомогенизации отливок. Наличие крупных включений интерметаллидных фаз типа FeAl_3 , Mg_3Si_2 снижает механические свойства сплавов.

Теоретические основы модифицирования заложены в фундаментальных работах В.И. Данилова, В.Е. Неймарка, М.В. Мальцева [3, 4]. В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих

те или иные стороны процесса модифицирования алюминиевых сплавов, но ни одна из них не описывает его полностью. Это обусловлено, во-первых, сложностью процесса и его зависимостью от условий плавки и литья (температура перегрева, теплофизическими свойствами формы), и, во-вторых, влиянием неконтролируемых примесей и взаимодействием вводимых компонентов, которое может как усиливать, так и ослаблять измельчение зерна.

Все вещества, имеющие меньшую величину электроотрицательности или эффективного ионизированного потенциала $U_{\text{ЭФ}}$, чем металлическая основа данного сплава, будут оказывать модифицирующее воздействие при кристаллизации, т.е. будут уменьшать размеры кристаллов.

Все вещества, имеющие большую величину $U_{\text{ЭФ}}$, чем металлическая основа сплава, при кристаллизации будут оказывать демодифицирующее воздействие, т.е. будут способствовать укрупнению первичной кристаллической структуры. Это связано с тем, что чем ниже величина ионизированного потенциала, тем легче вещество отдает свои валентные электроны, и наоборот.

Решение проблемы

Теоретическое обоснование

Степень модифицирующего влияния того или иного элемента можно оценивать по знаку разности

эффективных ионизированных потенциалов матрицы и модификатора $U_{Me} - U_{МОД}$. Если эта разность больше нуля, т.е. положительна, то данный элемент может быть модификатором. Если эта разность меньше нуля, то данный элемент будет демодификатором первого рода, т.е.:

$$U_{Me} - U_{МОД} > 0 - \text{модификатор};$$

$$U_{Me} - U_{МОД} < 0 - \text{демодификатор}.$$

Требования к модификатору

Фактором, характеризующим способность вещества оказывать влияние на рост кристаллов, следует считать фактор растворимости примеси в данной матрице. Хороший модификатор должен располагаться по границам кристаллов и кластеров, но не входить в их состав, т.е. модификатор или демодификатор должен образовывать плакированные кластеры, где атомы модификатора располагаются между кластерами.

Модификатор не должен образовывать собственные кластеры, т.к. в этом случае часть модификатора не будет расположена по границам кластеров расплава. Элемент, обладающий свойствами модификатора, должен иметь низкую растворимость в твердом металле и ограниченную – в жидком. Если фактор растворимости обозначим C_3 , то можно считать, что модификаторы имеют растворимость в твердой матрице сплава не более одного процента; $C_3 > 1\%$.

Оба выделенных фактора можно объединить в следующую полуэмпирическую формулу для расчета коэффициента модифицирующей активности модификаторов (демодификаторов) первого рода

$$\mu = (U_{Me} - U_{МОД})/C_3,$$

где μ – коэффициент модифицирующей активности.

Исходя из коэффициентов модифицирующей активности различных элементов, наиболее сильными модификаторами алюминия и его сплавов служат Ce, La, Sr, Ti.

В работе [4] изучено влияние переходных эле-

ментов Hf, Ta, Ti, V, Nb, Zr, Mo на свойства алюминиевых сплавов. Установлено, что элемент является эффективным модификатором, если он на диаграмме состояния с алюминием имеет наибольшую величину интервала затвердевания. Также он должен иметь большой атомный радиус по сравнению с радиусом алюминия, наименьшую концентрацию и наибольший собственный параметр кристаллической решетки.

Одним из направлений воздействий на расплавы является модифицирование дисперсными частицами переходных металлов. В дисперсных системах проявляются особенности поверхностного состояния, т.к. доля поверхностных атомов в таких частицах является преобладающей.

Как показано в [5], наиболее эффективным модификатором алюминиевых сплавов являются порошки ультрадисперсных соединений титана размером менее 10 мкм.

Постановка эксперимента

С целью улучшения качества и технологичности многокомпонентных сплавов систем Al-Si, Al-Zn-Mg, повышения механических свойств проведено модифицирование их расплавов тонкодисперсными порошками на основе титана размером до 100 нм. Химические составы исследуемых сплавов АЛ4С и В93 приведены в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав исследуемых сплавов АЛ4С и В93

Марка сплава	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Si	Zn	Mg	Cu	Sb	Fe	Ti	Mn
В93	O C H	0,2	7,3	2,2	1,2	-	0,4	0,2	-
АЛ4С		9–10,5	0,01	0,3	0,1	0,13	0,3	0,1	0,3

В промышленных условиях были опробованы дисперсные модификаторы: титан и нитрид титана на сплавах В93, В95, АЛ4С, предназначенные для изготовления отливок деталей, работающих при повышенном гидростатическом давлении.

Сплавы АЛ4С, В93 выплавляли в электрической печи сопротивления САТ-0,15А емкостью 150 кг.

После расплавления и подшихтовки лигатурами Al-Mg, Al-Sb, Al-Mn сплавы перегревали до температуры 720 – 760°C и подвергали модифицированию. Тонкодисперсные модификаторы: титан и нитрид титана вводили на дно тигля механическим перемешиванием. Разливку производили в стальной кокиль.

Исследуемые сплавы относятся к многокомпонентным, что приводит к возможности упрочнения твердого раствора алюминия растворенными легирующими элементами, а также выделению из пересыщенного твердого раствора интерметаллидных фаз, создающих эффект упрочнения при старении.

Поскольку вводимые композиции модификаторов состоят из тугоплавких соединений, они не растворяются в расплаве алюминия, а служат дополнительными центрами кристаллизации. Оптимальное количество вводимого модификатора TiN, определенное экспериментально на лабораторных плавках, составляло от 0,07 до 0,1 % от веса расплава. Исследование макроструктуры отливок сплавов AL4C показало значительное измельчение зеренной структуры в модифицированном состоянии. В целом размер зерна уменьшился ~ в 1,5 раза от 140..150 мкм до 78..90 мкм в модифицированном состоянии (табл. 2).

Таблица 2

Влияние дисперсных добавок TiN на макро- и микроструктуру сплава AL4C

Количество добавки, в % мас.	Размер зерна		Пористость по шкале ДСТУ 2839-94	
	До модифиц.	После модифиц.	До модифиц.	После модифиц.
0,03	140	98	3	0
0,07	140	78	2	0
0,1	150	90	2	1

Микроструктура сплавов AL4C, B93 представлена зернами α -твердого раствора, небольшим количеством эвтектики и различными интерметаллидными фазами. Установлено дробление этих фаз в модифицированных сплавах и однородное их распределение. Дисперсные фазы SbAl, MgZn₂, AlFeSi, CuAl₂ выделяются из пересыщенного твердого раствора при последующем старении и упрочняют сплав.

В модифицированном сплаве практически отсутствует пористость. Так как растворимость водорода

в жидком алюминиевом расплаве выше, чем в твердом состоянии, это является основной причиной газовой пористости при затвердевании. Для уменьшения первичной пористости расплавы подвергали рафинированию гексахлорэтаном и дополнительно титановой стружкой. Для устранения вторичной пористости при термической обработке слитки обрабатывали с защитой титановой стружкой. В результате пористость уменьшилась с 3-го балла до минимально допустимых 0 – 1 балла.

Заключение

Применением ультрадисперсных порошковых модификаторов на основе титана для сплавов AL4C, B93 достигнуто измельчение зеренной структуры в литом состоянии в 1,5 раза, практически полное отсутствие пористости. В сочетании с термоупрочняющей обработкой модифицированные сплавы имели следующий уровень прочностных свойств: σ_B (AL4C)=260 МПа; σ_B (B93)=670 МПа, что на 25 % выше показателей немодифицированных сплавов.

Литература

1. Фридляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. – М.: Металлургия, 1979. – 365 с.
2. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1964. – 236 с.
3. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1970. – 312 с.
4. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. – М.: Металлургия, 1975. – 125 с.
5. Калинина Н.Е. Модифицирование высокопрочных алюминиевых сплавов. – Дн-ск, Вісник ДНУ. – РКТ. – № 4. – 2000. – С. 63 – 67.

Поступила в редакцию 31.05.2005

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.М. Спиридонова, Днепропетровский національний університет, Днепропетровск.