

Синтез алюминиевых композитов с наноразмерными частицами карбида и борида титана

Бродова И.Г.^{1,†}, Уймин М.А.¹, Астафьев В.В.¹, Котенков П.В.², Попова Е.А.², Яблонских Т.И.¹

¹ Институт физики металлов Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

² Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

[†] brodova@imp.uran.ru

Synthesis of aluminum composites with nanoscale particles of carbides and titanium diborides

I.G. Brodova, Uimin M.A., V.V. Astafiev, P.V. Kotenkov, E.A. Popova, T.I. Yablonskich

Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg

Разработаны технологии получения и исследована структура алюминиевых композитов, содержащих наноструктурные карбиды и дибориды титана. Проведён эксперимент по модифицированию структуры Al-Cu сплава титаном с помощью лигатуры Al-TiC.

Ключевые слова: нанопорошки, кристаллизация, лигатура, структура, модифицирование.

The technologies of production and the structure of aluminum composites containing nanostructured carbides and titanium diborides are studied. An experiment on the modification of the structure of Al-Cu alloys with titanium using the Al-TiC master alloys are carried out.

Key words: nanopowders, crystallization, master alloys, structure, grain refinement.

1. Введение

Проблема модифицирования структуры и повышения свойств алюминиевого литья постоянно актуальна, что дает импульс для развития технологий изготовления лигатурных сплавов. Традиционно для модифицирования Al - сплавов используют диборид и карбид титана, которые входят в состав бинарных и тройных лигатур на основе алюминия [1,2]. Вследствие хорошей кристаллографической совместимости с Al матрицей, эти фазы играют роль зародышей кристаллизации [1-4]. Однако из-за их низкой растворимости в расплаве и сравнительно больших размеров, не всегда удается достигнуть нужного модифицирующего эффекта [3,4]. Одним из способов повышения модифицирующей способности является их диспергирование с помощью деформационной обработки [1]. Вследствие этого, все более широкое применение при производстве слитков получают прессованные лигатуры. Однако, при литье крупных слитков даже и они не полностью решают проблему измельчения литой структуры, хотя для повышения эффективности действия таких лигатур используется и ультразвуковая обработка расплава [5].

В работе предлагается иной подход к решению данной проблемы, а именно, применение в качестве моди-

фикаторов алюминиевых композитов с наноразмерными интерметаллидными фазами.

2. Методика эксперимента

Эксперимент по получению наноструктурированных лигатурных сплавов включал в себя три этапа: синтез нанопорошков карбида и диборида титана методом механоактивации и их брикетирование, отработка методики введения брикетов в расплав алюминия и получение слитков лигатурных сплавов.

Механоактивацию исходных порошков титана, бора и графита с размерами от десятков до сотен микрон осуществляли в вибромельнице в среде аргона. В результате были получены порошки TiC и TiB₂ со средним размером около 100 нм, которые прессовались с Al -порошком в брикеты [6].

Отработка методики введения брикетов в Al - расплав включала в себя подбор оптимальных теплофизических условий приготовления расплава и его активное перемешивание с целью равномерного распределения нанопорошка по объему. Сложность подбора теплофизических условий заключалась в том, что они должны были обеспечить необходимый уровень смачивания частиц TiC, ограничив при этом их частичную или пол-

ную деградацию при взаимодействии с жидким алюминием. В процессе отработки методики использовали два способа плавки: в низкочастотной индукционной вакуумной печи (способ I) и в печи сопротивления с низкочастотной акустической обработкой расплава в режиме интенсивного перемешивания [7] (способ II). Были синтезированы лигатурные сплавы, концентрация TiC в которых варьировалась от 0,16 до 2,5% (здесь и далее состав сплавов указан в массовых процентах). В индукционную печь загружали технический алюминий и брикет с нанопорошком, расплав перегревали до 850-950°C, выдерживали 10 мин и разливали в стальную изложницу. При втором способе брикеты вводили в расплав алюминия, находящийся в графитовом тигле под покровным флюсом (40% NaCl, 10% NaF, 35% KCl, 15% криолита; около 1% флюса от массы расплава). Низкочастотные колебания передавались в расплав через графитовый поршень-излучатель, который кроме основной функции удерживал брикеты от всплывания и контакта с воздушной средой. Воздействие низкочастотных колебаний на расплав (массой 200 г) проводили при температуре 870-920°C в течение 1-3 мин. Расплав выдерживали в течение 5-8 минут и разливали в стальную изложницу.

Составы полученных лигатур определяли химическим методом, их структуру анализировали стандартными методами оптической металлографии, а также сканирующей электронной микроскопии (Quanta-200 и Carl Zeiss E VO 40). Фазовый состав сплавов определяли рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН-3 в Cu – излучении.

Твердость измеряли на твердомере Бринелля, а микротвердость на приборах PMT-3 и Micromet 5103 с обработкой изображения по программе Trixomet Pro. Для выявления структуры применяли 0,5% водный раствор HF и травитель Таккера (15%HF, 16%HNO₃, 42%HCl, 27%H₂O).

3. Результаты

Рентгеноструктурный фазовый анализ подтвердил, что в процессе механоактивации и последующего брикетирования нанопорошков TiC с порошком алюминия образовался карбид титана одного состава TiC (рис. 1).

Для оценки модифицирующей способности были взяты два лигатурных сплава: Al-0,16%TiC, полученный по II способу, и Al-0,6%TiC, полученный по I способу. Металлографический анализ показал, что в алюминиевой матрице обоих сплавов карбиды титана расположены достаточно равномерно, и их размер составляет 100 - 200 нм (рис. 2а). Для сравнения на рис. 2б приведена микроструктура прутковой лигатуры Al-3%Ti-0,15%С, широко применяемой для модифицирования промышленных сплавов, в которой средний размер карбидов около 1 мкм. Кроме того, опытная лигатура не содержит крупных алюминидов титана Al₃Ti.

Сравнение структуры и твердости полученных лигатурных сплавов и технического алюминия, выплавленного в идентичных условиях, показало, что в сплаве Al-0,16%TiC литое зерно измельчилось до размера 200 мкм (рис. 3а), при этом микротвердость увеличилась до

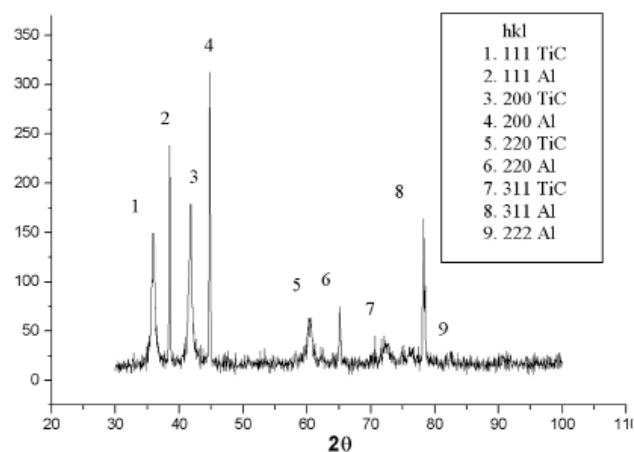


Рис. 1. Дифрактограмма спрессованного композита Al-TiC.

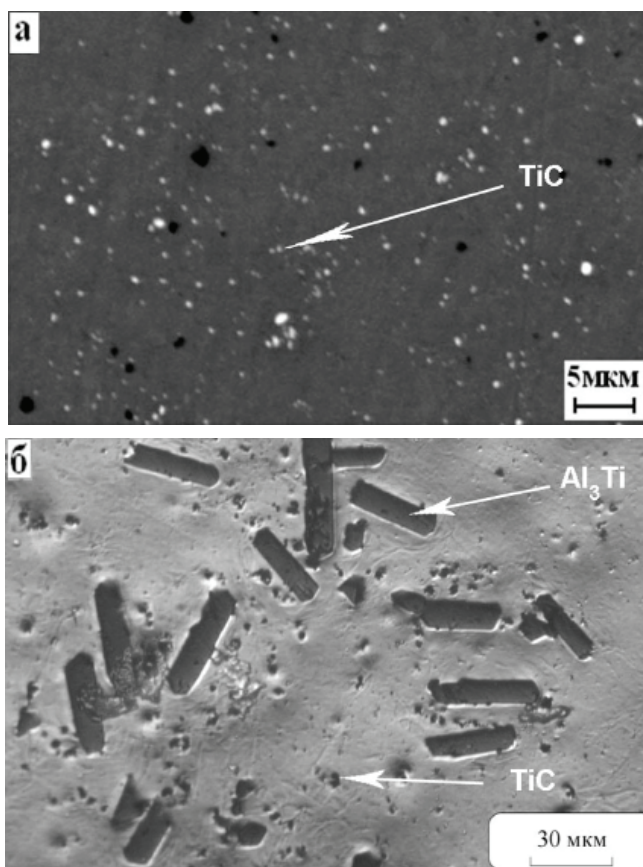


Рис. 2. Интерметаллидные фазы в наноструктурированной (а) и прутковой (б) лигатурах.

350 МПа. В сплаве Al-0,6% TiC формируется однородная равноосная структура с размером зерна около 50 мкм и микротвердостью 420 МПа. Из этого следует, что увеличение содержания наночастиц TiC в композите уменьшает размер зерна и увеличивает его твердость. На рис. 3б показана однородная мелкозернистая макроструктура композита Al-4%TiB₂, синтезированного I способом.

Проверка модифицирующей способности лигатурных сплавов, полученных с помощью композита Al-TiC, проведена на литом сплаве Al-4,5 % Cu, являющимся основой некоторых конструкционных алюминиевых сплавов. Металлографические исследования показали эффективное измельчение структуры слитков при добавлении в сплав 0,05% Ti (рис. 4). Наблюдается переход от направленной (рис. 4а) к объемной кристаллизации

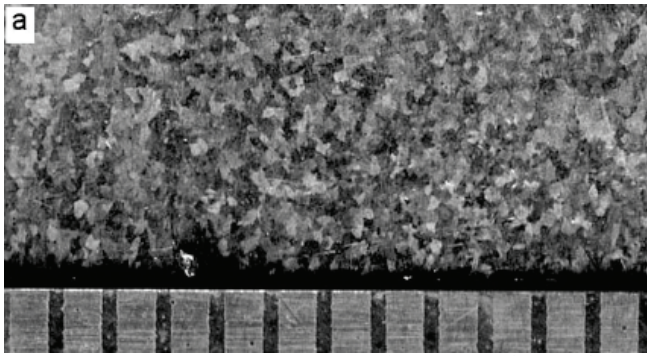
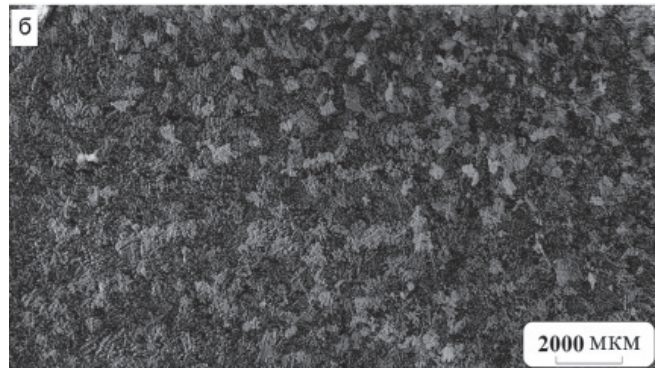
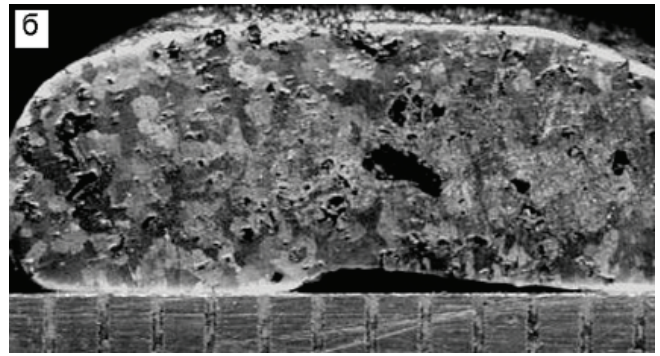
Рис. 3. Макроструктура композитов Al-TiC (а) и Al-TiB₂ (б).

Рис. 4. Макроструктура сплава Al-4,5%Cu до (а) и после (б) модифицирования.

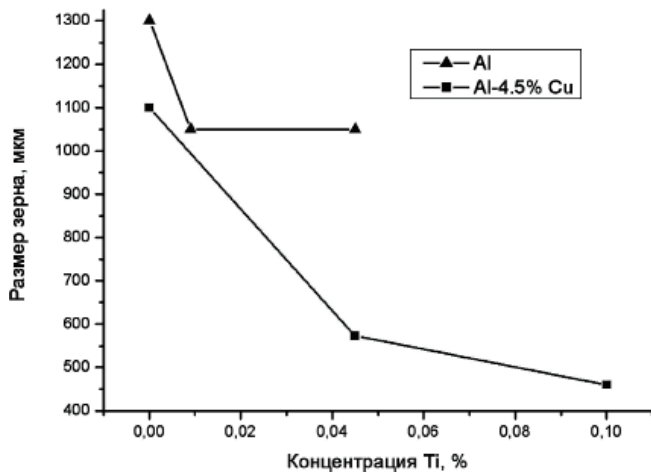


Рис. 5. Зависимость размера зерна от концентрации Ti в сплаве.

(рис. 4б), формирование равноосной мелкой структуры и повышение твердости сплава в 1,5 раза. При большем содержании титана (0,1%) модифицирующий эффект также сохраняется (рис. 5), причем без образования избыточных хрупких фаз алюминидов титана.

Введение титана в сплавы системы Al-Cu не только способствует измельчению структуры, но и влияет на прочностные свойства сплава за счет дополнительного легирования алюминиевого твердого раствора [2,3,8,9]. Известно, что сплавы системы Al-Cu являются термически-упрочняемыми, прочностные свойства которых во многом определяются режимами старения. Известно [8,9], что введение в расплав легирующих добавок изменяет кинетику старения, ускоряя (например, как Mg) или замедляя (как Cd, In, Sn, Be) ее. Поэтому важно было выяснить, какова роль титана не только как модифицирующей, но и как легирующей добавки. Тем более, что в ряде исследований [8] указано, что титан замедляет образование зон Гинье-Престона и ускоряет формирование θ' -фазы при старении. Для этого были выплавлены

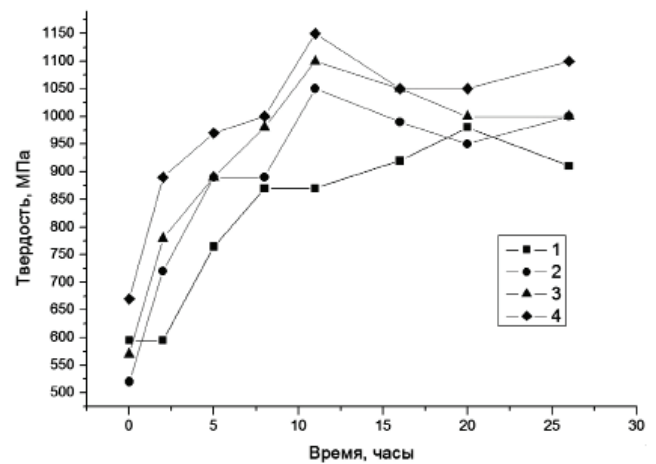


Рис. 6. Твердость бинарного и модифицированных сплавов в зависимости от длительности старения.

слитки Al-4% Cu, содержащие 0,01, 0,02 и 0,03% TiC (0,008, 0,016, и 0,024% Ti, соответственно), и проведено их старение при 150°C до 26 часов после гомогенизации и закалки (530°C, 5 час.).

Зависимости твердости бинарного и модифицированных сплавов от длительности старения приведены на рис. 6. Видно, что даже малые добавки Ti, оказывают заметное влияние на кинетику распада алюминиевого твердого раствора. Максимум твердости бинарного сплава наблюдается после 20 часов старения, в то время как в сплавах, легированных Ti, он зафиксирован после 11 часов. Во всех сплавах, содержащих титан, максимум твердости приходится на один временной интервал, при этом с ростом количества титана абсолютное значение твердости увеличивается.

4. Выводы

Разными способами литья синтезированы композитные алюминиевые сплавы, упрочненные наночастицами карбида и диборида титана, исследована их структура и свойства. В том числе установлено, что эффективное измельчение структуры сплава Al-4% Cu наблюдается уже при введении сотых долей титана.

Показано, что легирование титаном в количестве 0.008-0.0024% оказывает сильное влияние на кинетику распада твердого раствора в сплаве Al-4%Cu, сокращая почти вдвое время его старения на максимальную твердость при 150°С.

Разработанные наноструктурированные лигатуры гораздо предпочтительнее, чем применяемые на практике прутковые лигатуры, так как при их использовании практически отсутствует опасность попадания в слиток крупных интерметаллидов, являющихся дефектами их структуры.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.00613394, шифр "Импульс"), при частичной финансовой поддержке Программы междисциплинарных фундаментальных исследований УрО РАН (проект №12-М-23-2031 УрО РАН) и проекта ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН №12-2-009-ДМУ.

Литература

1. Напалков В.И., Бондарев В.И. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1983, 159 с.
2. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1964, 214с.
3. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005, 369 с.
4. Добаткин В.И., Малиновский Р.Р. Методы измельчения первичных кристаллов интерметаллических соединений в отливках из алюминиевых сплавов. Структура и свойства легких сплавов. М.: Наука, 1971, с. 82-88.
5. Бочвар С.Г., Эскин Г.И. Акустическая кавитация - эффективный способ предельного измельчения зеренной структуры алюминиевых сплавов при внепечном модифицировании расплава. ТЛС, 2012, №1, с.9-17.
6. Бродова И.Г., Замятин В.М., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Ермаков А.В. Разработка новых лигатурных алюминиевых сплавов с наноразмерными тугоплавкими модификаторами, в Трудах научно – технической конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: УрО РАН, 2011, Т.1, С.231-237.
7. Пастухов Э.А., Попова Э.А., Бодрова Л.Е., Ватолин Н.А. Особенности кавитационных процессов при воздействии на жидкие среды упругими колебаниями низких частот в кавитационном режиме. Расплавы, 1998, №3, с.7-13.
8. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М: Металлургия, 1979, с.53-54.
9. Алюминий: свойства и физическое металловедение, справочник. Ред. Хэтч Дж. Е. М: Металлургия, 1984, с.75-79.