

КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

Шепелева Людмила Володимірівна

УДК 669.017.715.018.28-15

МОДИФІКУВАННЯ ПОРОШКОМ НІТРИДУ ТИТАНУ ТА ТЕРМІЧНА
ОБРОБКА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ДОВЕКТЯЧНИХ СИЛУМІНІВ

Спеціальність 05.16.01 - **Металознавство та термічна
обробка металів**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ 1993

Робота виконана у Київському політехнічному інституті

- Науковий керівник - кандидат технічних наук,
доцент В. Г. Могілатенко
- Офіційні опоненти - доктор технічних наук,
професор В. Ф. Лоскутов
- доктор технічних наук
зав. лаб. Ф. М. Котлярський
- Ведуча організація - Київський механічний
завод

Захист дисертації відбудеться бересня 1993р. на засіданні спеціалізованої ради К 068. 14. 09 Київського політехнічного інституту за адресою 252056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, КПІ, ІФФ.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці інституту. Ваш відгук, завірений гербовою печаткою, просимо висилати за вказаною адресою.

Автореферат розісланий ЛУПНЯ 1993р.

Вчений секретар спеціалізованої ради - к. т. н., доцент
В. С. Пиковський

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00753732 (R)

АНОТАЦІЯ

Мета роботи. Одержання вторинних доєвтектичних силумінів, які не поступаються по якості своїм первинним аналогам, шляхом заміни складу для модифікування і технології його приготування, режиму термічної обробки, вивчення механізму модифікування і впливу порошку нітриду титану на структуроутворення, та впровадження багатокomпонентних сплавів, модифікованих нітридом титану з високим рівнем механічних властивостей в умовах виробництва.

Для реалізації поставленої мети у роботі вирішені такі задачі:

1) розроблено засіб виготовлення алюмінієвих сплавів, вміщаючий пресування модифікуючої порошкової суміші, її відпад, введення у розплав, одержання відливок та їх термічну обробку;

2) обґрунтовано вибір складу для модифікування, до якого входить 5-9 мас. % магнію, 5-9 мас. % нітриду титану, решта - алюміній при відношенні магнію до нітриду титану 1:1;

3) досліджено вплив нітриду титану на структуру і властивості (механічні і термодинамічні), термообробку сплавів системи Al-Si-Cu-Mg-Zn-Mn-Fe.

4) досліджено вплив нітриду титану на кінетику старіння доєвтектичних силумінів;

5) вивчено вплив переплавів на властивості і структуру модифікованих сплавів.

Основні положення, що виносяться на захист:

1) результати розробки універсального модифікатора для силумінів складу: порошки алюмінію, магнію і нітриду титану;

2) наслідки вивчення структуроутворення і механізму модифікування доєвтектичних силумінів, оброблених нітридом титану;

3) особливість кінетики старіння багатокomпонентних доєвтектичних модифікованих алюмінієво-кремнієвих сплавів;

4) кореляція складу, властивостей сплавів та режиму їх термообробки.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Алюмінієві сплави широко використовуються в авіаційній, автомобільній, тракторній промисловості та інших галузях господарства. З алюмінієвих сплавів виготовляють складні, міцні, легкі і щільні відливки з гарною оброблюваністю. Але виробництво кольорових сплавів відстає від потреб промисловості, крім того коль-

рові сплави дорого коштують і, в наслідок цього, не завжди вигідні виробництву. Вихід із цієї ситуації є розширення використання вторинних ливарих сплавів, заміна їми первинних силумінів. Інтерес викликають модифіковані сплави з високим та стабільним рівнем механічних властивостей.

Проведений аналіз літератури показав, що більшість робіт присвячена вивченню умов отримання вищеназваних сплавів, а також дослідженню їх фізичних та технологічних властивостей. Фактично відсутні роботи по дослідженню впливу порошку нітриду титану на структуроутворення, властивості та режими термічної обробки відливків із алюмінієво-кремнієвих сплавів. Тому велику цікавість являє собою вивчення механізму впливу тугоплавкого порошку нітриду титану на структуру і властивості багатфазних доевтектичних силумінів.

Матеріали та методика досліджень. Об'єктами досліджень були вибрані багатоконпонентні сплави системи алюміній - кремній, які вміщували до 12,5% Si.

Плавки проводились у лабораторних умовах в електричних пічах опіру. Шихтовими матеріалами були технічно чисті: силумін АК12сч /ГОСТ 1521-89/, алюміній А7, А8, А99 /ГОСТ 11069-89/, магній Mg90 /ГОСТ 804-89/ та лігатури: алюміній - залізо, алюміній - марганець, алюміній - мідь, алюміній - кремній.

Модифікатор готували на основі синтетичного нітриду титану /ТУ 6-09-03-112-75/.

Мікротвердість замірявали на приладі ПМГ-3. Електронномікроскопічні дослідження проводились на приладі УЕМ-200сх. Фольги одержували за допомогою електролітичної поліровки з наступним іонним потоншенням. Растрова електронна мікроскопія проводилась на приладі РЕМ-200 та РЕМ фірми "PHILIPS". Хімічний аналіз проводився на спектрографі типу ІСП-22, генератор ІВС-23. Фазовий склад сплавів вивчали за допомогою установки марки "САМЕВАХ". Теплофізичні властивості сплавів, кінетику кристалізації досліджували за допомогою диференціального термічного аналізу. Для проведення дилатометричних іспитів використовували катковий дилатометр. Випробування механічних властивостей проводили на універсальній машині FP-100/1. Мікроструктуру сплавів вивчали на оптичних мікроскопах МІМ-7 та НЕОФЛОТ при вибіркового травленні. Дослідження фазового складу проводили на рентгенівській установці ДРОН-3.0. Експеримент проводили на основі теорії математичного планування. Всі розрахунки у роботі проводили на ПЕОМ типу ІВМ.

Наукова новизна. В процесі виконання роботи вперше розроблена методика вибору легуючих складів, які вміщують порошок модифікатор. Встановлено взаємозв'язок між ефективністю модифікуючої лігатури і вміщенням у ній алюмінію, магнію та нітриду титану. Тільки співвідношення магнію та нітриду титану 1:1 (% по масі модифікуючої таблетки), тобто утворення фіксованої кількості сполук Al_xMg_y , змочуваних нітридом титану при спіканні, забезпечує високу засвоюваність порошку.

Вивчено механізм модифікування доєвтектичних багатоконпонентних силумінів: нітрід титану є центром кристалізації залізовміщуючих фаз, роздріблює їх, обмежуючи зріст пластин кремнію, змінює характер кристалізації.

Встановлені особливості старіння багатоконпонентних модифікованих силумінів. Показано, що кінетика старіння змінюється під впливом модифікуючого ефекту та особливостей структуроутворення (характерне одночасове знаходження у структурі кількох зміцнюючих фаз, які виділяються у процесі старіння). Додаткове зміцнення сплавів можна пояснити гальмуванням дислокацій нітридом титану.

Зафіксовано збільшення об'ємної частини подвійної евтектики у модифікованих сплавах. Отримані залежності ефективного коефіцієнту теплопровідності та питомої теплоємності в інтервалі температур 650-950 К, теплота фазових перетворень та ентропій перетворень для не модифікованих, модифікованих, модифікованих подвійного перепау сплавів.

Вивчено структуру модифікованих доєвтектичних силумінів. Вплив кількості міді, цинку, магнію, кремнію, співвідношення заліза до марганцю на формування структури та властивостей сплавів в залежності від режимів термічної обробки.

Практична цінність та реалізація результатів роботи. Доказана принципова можливість заміни первинних дорогих доєвтектичних Al-Si сплавів їх вторинними аналогами і низькосортними силумінами з підвищеною наявністю заліза обробленими порошком нітриду титану. Одержані результати дозволяють замінити технологічну операцію штучного старіння на природне в процесі одержання виробів. По розробленим графічним матеріалам можливо прогнозувати і вибирати модифіковані доєвтектичні силуміни з загаданими властивостями в широкому інтервалі легуючих компонентів.

Апробація роботи. Основні матеріали дисертації докладені та обговорені на Міжнародній науково-технічній конференції студентів, мо-

лодих вчених та спеціалістів "Молоді вчені в рішенні комплексної програми науково-технічного прогресу країни-членів РЕВ" (м. Київ 1989р.); V Республіканській науково-технічній конференції "Підвищення технічного рівня та удосконалення технологічних процесів виробництва відливків" (м. Дніпропетровськ 1990р.); Республіканській науково-технічній конференції "Сучасні методи контролю якості литва" (м. Київ 1992р.); V Науково-технічній конференції з міжнародною участю (м. Самара 1993р.); науково-технічній конференції "Шляхи підвищення якості та економіки ливарних процесів" (м. Одеса 1993р.)

Публікації. По результатах виконаних досліджень надруковано 9 робіт, є рішення по патенту.

Об'єм та структура дисертації. Дисертація вміщує машиннописного тексту, малюнків, таблиць і складається із вступу, п'яти глав, додатку та бібліографії, що вміщує робіт.

Вступ. Обгрунтовано актуальність теми, сформульовано мету роботи, викладено основні наукові результати та положення, що захищаються.

У першій главі розглянуто сучасний стан питання; наведена характеристика доєвтектичних силумінів, розглянуті способи поліпшення структури і властивостей сплавів, описано взаємовплив елементів при структуроутворенні багатокомпонентних силумінів.

У другій главі знаходиться опис матеріалів, обладнання, пристроїв та методик, що використовувались для досліджень. Приведено спосіб виготовлення алюмінієвих сплавів.

Третя глава присвячена розробці модифікуючої лігатури для доєвтектичних багатокомпонентних силумінів; її аналізу; вивчено вплив нітриду титану на швидкість дифузії елементів у твердих сплавах, експериментальної перевірки одержаних даних, обгрунтування режимів термічної обробки.

Четверта глава присвячена вивченню впливу нітриду титану на структуроутворення і технічні властивості доєвтектичних модифікованих силумінів. Проведена кореляція властивостей в залежності від складу і режимів термічної обробки.

У п'ятій главі приведені результати вивчення механізму модифікування нітридом титану, структури фаз та кінетики старіння.

З М І С Т Р О Б О Т И

Порівняно до чорних металів алюмінієві сплави мають ряд більш високих технологічних та службових характеристик, що забезпечує зни-

ження витрат при виробництві та експлуатації деталей машин та інших видів техніки. Найбільш широке розповсюдження алюмінієвих сплавів у автомобілебудуванні і тракторобудуванні пояснюється прагненням до створення техніки з оптимальною енергосмістю.

Найбільш ефективними напрямками підвищення експлуатаційних властивостей сплавів є рафінування та модифікування разом з наступною термообробкою, які характеризуються малою ресурсосмістю. В останній час для модифікування використовують такі нетрадиційні речовини, як азот, тугоплавкі окисли, карбіди, нітриди. Модифікування тугоплавкими порошками нітрідів є ефективною операцією при одержанні сплавів з високим та стабільним рівнем механічних властивостей. Однак, відомі модифікуючі лігатури, маючи у складі порошки, не універсальні.

Доевтектичні Al-Si сплави, мають вузький інтервал кристалізації, гарні ливарні властивості (невелику лінійну усадку, гарну рідкотекучість, малу спроможність до утворення тріщин). Вплив тугоплавких порошоків на властивості доевтектичних багатофазних алюмінієво-кремнієвих сплавів вивчено недостатньо. Механізм модифікуючого впливу порошоків на структуру та властивості відливків з алюмінієво-кремнієвих сплавів не вивчено.

Дослідження проведені на кафедрі "Фізико-хімічні основи технології металів" Київського політехнічного інституту, а також аналіз потреб та спроможності промисловості України дозволяють вибрати як модифікатор вторинних доевтектичних силумінів-порошок нітріду титану. Нітрід титану одержують плазмохімічним синтезом. Він має собою монокристал з гладкою поверхнею, яка не має тріщин і не може бути зародком тріщиноутворення.

З метою одержання алюмінієвих сплавів з високими характеристиками міцності і пластичності при мінімальних витратах розроблений склад для їх модифікування на основі нітріду титану. Модифікуюча лігатура містить порошки алюмінію, магнію з поперечним розміром не більш 1 мм., і нітрід титану дисперсністю $3 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$ м.

Ефективність модифікуючої таблетки залежить від якості спеченого сплаву (розподіл компонентів випадковим чином - відсутність агломератів, пористості, усадки). Стан суміші у макрооб'ємах оцінювали по стандартному відхиленню, що характеризує коливання складу дослідних проб від деякої заданої величини. Варіаційний коефіцієнт у всіх випадках був менше одиниці, тоб-то всі одержані суміші виявились якісними.

Спікання проводили при температурі 923 - 943 К на протязі 2 - 3 годин у вакуумі 10 мм.рт.ст. Це дозволило дегазувати порошки та вик-

лчити окислення за рахунок власних адсорбованих газів та газів з оточуючого середовища. В процесі спікання суміш порошоків алюмінію, магнію та нітриду титану поводи́ла себе, як типова система з рідкою та нерозчинною фазою. Характер і ступінь впливу фаз на процес спікання залежали від долі і тривалості існування розплаву. Температура спікання була вибрана таким чином, щоб поява розплаву носила постійний характер. Енергія що звільнюється при змочуванні твердої поверхні (TiN), тим вище, чим менше граничний міжфазний поверхневий натяг.

Поверхня нітриду титану змочується легкоплавкими фазами Al_2O_3 ($CO-O$), розплавлена фаза проникає в міжчасткові проміжки, обгортає тверді частки і знижує збиткову поверхневу енергію. В цьому випадку усадка при спіканні відбувається в результаті перегрупування і, підпорядковуючись кинетичному закону Кіндзері призводить до повного ущільнення сплаву що спікається.

Коли об'єм рідкої фази зменшується, а форма твердих часток далека від сферичної, механізм перегрупування не виявляється і усадка триває під впливом осаджування. В цьому випадку пористість матеріалу велика, засвоєність модифікатора зменшується, тоб-то градієнт концентрації, що утворюється між ділянками, які знаходяться під впливом стискування, не знижується і порожнечі, що залишаються, не заповнюються.

Це пояснюється тим, що нітрид титану не розчиняється в системі алюміній-магній при досліджених умовах і, відповідно, не може бути виведеним з контактної зони, як розчинений компонент після тимчасового пересичення розплаву. Скопичуючись "на дні" нітрид титану розподілений в лігатурі не рівномірно, як "самостійна" частка, виштовхується із розплаву при модифікуванні.

Визначено, що кількість порошку нітриду титану та магнію повинна знаходитись у співвідношенні 1:1 і оптимально складає від 5 до 9 мас. % в модифікуючій таблетці. Запропоноване співвідношення враховує наступні особливості сплавів:

- не може виникнути залишок магнію, що призводить до стабільності міцності, здатності до формоутворення, підвищеної сприйнятливості сплавів до термічної обробки;

- запропонований склад для модифікування дозволяє одержувати стабільні властивості сплавів в природньо постареному стані;

- врахований позитивний сумісний вплив міді (присуття у складі сплавів) і цинку (необхідний контроль за вмістом у сплаві), що забезпечує найбільше зростання міцності при збереженні відносного подовження на високому рівні;

-при відпаді лігатури утворюються фази Al_xMg_y з низькими температурами плавлення, які змочують нітриди, забезпечують їх високе засвоєння.

При збільшенні вмісту нітриду титану в модифікуючій таблетці змінюється характер в'язкого зламу. Для таблеток Al-7% Mg-7% TiN характерно в'язке руйнування з перевищенням рівноосних ямок; поява ділянок крихкого зламу. Бокові скоси зламу також мають ямкову мікробудову з параболічними ямками зрізу. Для таблеток Al-7% Mg-11% TiN є характерним ямочний рельєф з окремими ділянками квазісколу проміжний вид зламу з наявністю на поверхні руйнування плоских ділянок з гребнями відриву, що утворюються в результаті пластичної деформації. Квазіскольні ділянки межують з порами. На деяких ділянках існують пори на обох половинах зламу. Наявність крихкого мікрозламу відображає той факт, що початкова стадія руйнування триває в умовах об'ємного напруженого стану; ямки які утворюють структуру дна чашки формуються при деформації відривом під дією нормальних стягуючих напружень.

Таким чином фрактографічні дослідження підтвердили різну природу матеріалів модифікуючих лігатур.

Викладені ствердження перевірені експериментально. Для досліджень були вибрані доєвтектичні багатоконпонентні силуміни з підвищеним вмістом заліза.

Плавки були проведені в печі СШОЛ - 11.6/12 - МЗ. Модифікуючу лігатуру різного складу вводили при 988 К. Найбільш ефективним модифікатором виявився брикет що вміщує: магнію - 7%, нітриду титану - 7%, алюмінію - 86 % (%, по масі модифікуючої таблетки), що підтверджено металографічними дослідженнями.

З метою підбору режиму термічної обробки для багатофазних модифікованих доєвтектичних силумінів вибраний дробний факторний експеримент 3 // 9. Модельним вибрано сплав складу: Si 5%, Cu 3%, Mg 0,5%, Zn 1,0%, Fe 0,8%, Mn 0,5%. Як фактори були вибрані: X1-температура гомогенізації; X2-час гомогенізації; X3- температура старіння; X4- час старіння. Фактори керовані, однозначні, сумісні та незалежні. Варіювання факторів проводилось на трьох рівнях. Відгуками були вибрані: тимчасовий опір розриву та відносне подовження. Данні оброблялись на ЕОМ.

$$\begin{aligned} \text{Одержані моделі : } Y &= 219 + 27,9X_1 - 22,5Z_2 + 18,6X_4, \\ Y &= 0,9 - 0,8X_3, \end{aligned}$$

де Z_2 - температура гартування (кодірована).

Таким чином, на зміну тимчасового опору розриву температура старіння не впливає. Для одержання максимальних значень відносного

подовження необхідно температуру старіння знижувати, що обґрунтовано ділатометричними дослідженнями, які проводились на модельних зразках того ж складу. Фазові перетворення у модифікованих сплавах тривають при більш низьких температурах ніж у не модифікованих; при однаковій постійній температурі для старіння модифікованих сплавів необхідна менша витримка, ніж для не модифікованих. Крім того, навколо інтерметалідів таких як Mg_2Si , $Mg_3Zn_3Al_2$, $(Al_2Cu Mg)(Si)$, $Cu_2Mg_9Si_6Al_5$ при стандартному режимі термічної обробки спостерігалось утворення дислокаційних петель, що характерно для перестарених сплавів. (Спостереження велись за допомогою електронного мікроскопу JEM - 200 cx на фольгах).

Після проведення металографічного, мікродюрометричного і електромікроскопічного аналізу визначено, що зміна властивостей та кінетики старіння доевтектичних багатокомпонентних силумінів модифікованих нітридом титану зв'язані з особливостями структуроутворення:

- нітрид титану є центром кристалізації залізовмістких фаз та здрібнює їх;

- залізовмісткі фази, маючи складну кристалохімічну природу (анізотропія будови та властивостей) і, відповідно, високу температуру плавлення, є ініціаторами зародкування багатофазних евтектичних колоній;

- обмеження зросту пластин кремнію нітридом титану призводить до зміни вигляду евтектики на базі кремнію (стовпчаті або глобулярні виділення замінюються дрібнодисперсними сферичними);

- нітрид титану не впливає на зародження кристалів алюмінієвого твердого розчину надаючи непрямої вплив на їх зріст;

- утворення дрібнозернистої структури після модифікування (характерна мала міждендритна відстань) з рівномірним розподілом фаз призводить до більш ефективного насичення твердого розчину під час термообробки.

Високі питома поверхня тугоплавких порошків та модифікуючий ефект призводять до того, що в сплавах значно збільшується міжфазна поверхня розділу, зростає кількість дефектів структури. Це призводить до прискорення дифузійних процесів і відповідно до зміни кінетики старіння.

Для сплавів, що вивчались, з широким інтервалом складів звичайна послідовність утворення виділень при старінні ($ZGP1 \rightarrow ZGP2 \rightarrow \beta \rightarrow \beta (Mg_2Si)$) не характерна.

Встановлено, що в сплавах з надлишком кремнію в порівнянні з співвідношенням Mg_2Si на ранніх стадіях старіння по межах зерен виділяються частки кремнію.

Тривале старіння сплавів з порівняно високим відношенням цинку до магнію призводить до утворення перехідної фази, відомої як η' чи M' , яка передує утворенню рівноважної фази η чи $M - MgZn_2$. Можливо, невеликий вміст міді, до 4 %, не змінює механізм розпаду. Зміцнююча дія її пов'язана з легуванням твердого розчину. При більш високому вмісті міді збільшується ефект природнього старіння. Фаза $MgZn_2$ частково замінюється на $-(MgAlCu)$.

Для вивчення впливу порошку нітриду титану на властивості усієї групи вторинних доєвтектичних сплавів (4 - 11 % Si; 0,2 - 0,8% Mg; 0,2 - 0,8 % Mn; 1,0 - 8,0% Cu; 0,6 - 1,1% Fe; 0,3 - 1,2 % Zn; 0,1-0,5% Ni; 0,3 % Pb+Sn+Sb; 0,15 Ti+Zr) використовувалося поетапне планування, поєднання факторних і симплексних методик.

План експерименту вибирався виходячи з наступних обмежень. Залізо в загалі шкідливо впливає на властивості вторинних алюмінієвих сплавів. Однак, деякі залізоутворюючі фази ослаблюють ефект крихкості, що дозволило розробити сплави, в яких ці фази збільшують міцність, негативно не впливаючи на пластичність. Перехідні метали: хром, марганець та нікель є елементами-компенсаторами заліза. Вміст марганцю необхідно регулювати таким чином, щоб обмежити шкідливий вплив заліза і запобігти виникненню первинних кристалів. Склад та властивості мідних фаз залежать від вмісту в сплаві магнію, нікелю, марганцю і цинку. Різницю у структурному складі сплавів і природі фаз - зміцнювачів визначає кількісний склад міді. Сумісний вплив міді і цинку забезпечує найбільший приріст міцності при збереженні відносного подовження. Цинк суттєво не впливає на зміну складу фаз (окрім мідних) і властивостей сплавів. Магній, мідь і марганець можуть збільшувати пластичність сплавів при їх певному кількісному співвідношенні. Титан в багатоконпонентних алюмінієвих сплавах, в малій кількості, не утворює самостійних фаз. Олово і свинець при обмеженні їх вмісту в сплаві до 0,3% по масі суттєво не впливають на зміну структури і властивостей.

Факторами вибрані: X1-вміст кремнію, X2-вміст магнію, X3-комплексний фактор - вміст міді і цинку, X4 - заліза і марганцю. Варіювання факторів проводилось на трьох рівнях. Статистична обробка результатів експериментів, проводилась на ЕОМ при використанні стандартних програм множинної лінійної та нелінійної регресій, дозволила

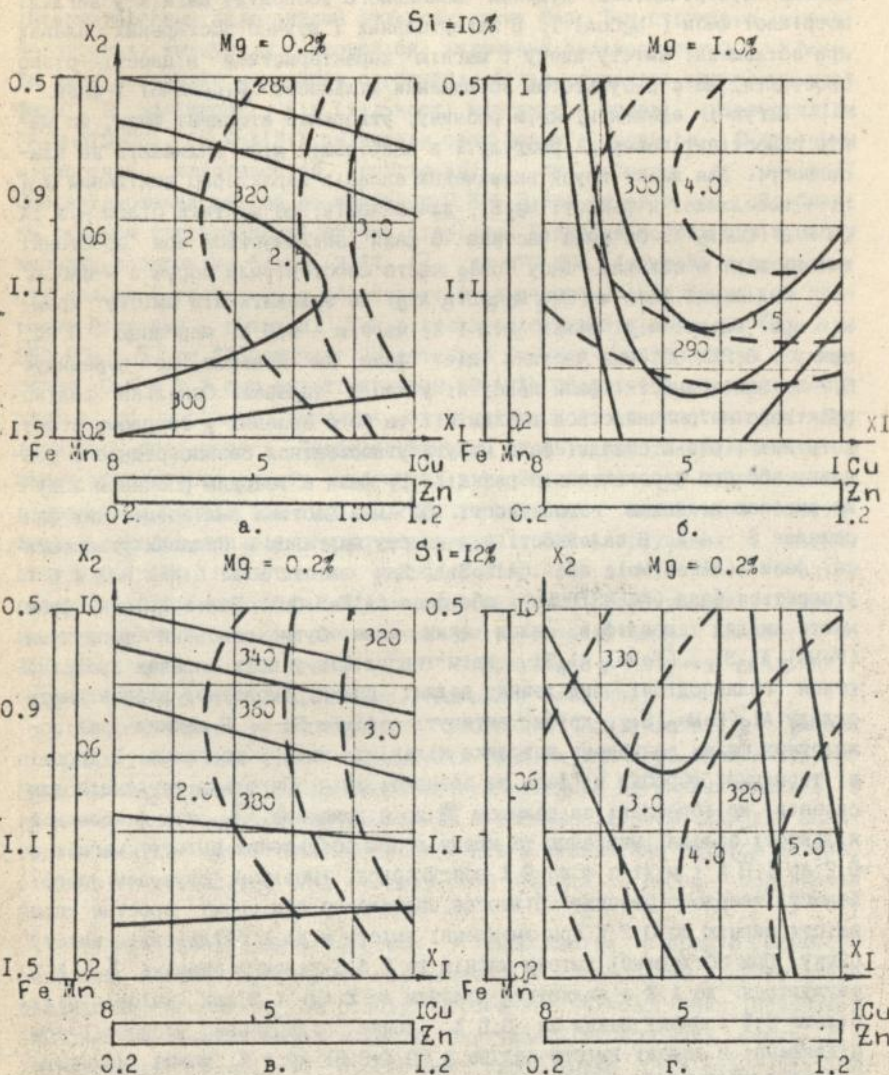
одержати рівняння моделей, що описують властивості модифікованих сплавів в залежності від складу та режимів термічної обробки (малюнок 1).

Таким чином, властивості сплавів визначаються вмістом компонентів, їх співвідношенням, а також структурним станом. Кремній відіграє суттєву роль у формуванні властивостей сплавів. Його вплив значний при вмісті більш ніж 8 % (по масі). Збільшення вмісту кремнію, для сплавів що були оброблені за режимом Т6, від 4 % до 12 % при інших рівних умовах призводить до незначної зміни відносного подовження (від 2 до 2,5 %). В той же час обробка сплавів за режимом гартування і природне старіння призводить до збільшення відносного подовження. Воно може складати 5,5 % при вмісті магнію - 0,2 %, заліза 1,4 - 1,5 %, марганцю 0,2 - 0,5 %, міді 1,0 - 1,5 %, цинку 1,1 - 1,2 %. При збільшенні вмісту кремнію та магнію відносне подовження знижується до 3,5 %, в той час, як ділянки з тимчасовим опіром розриву розширюються від 310 МПа до 340 МПа. Це можна пояснити тим, що кремній позитивно впливає на форму виділень Mg_2Si за оптимального режиму термічної обробки. Імовірно, що в даному випадку підвищення ступеня гетерогенності сплаву призводить до збільшення концентрації дефектів структури (дислокацій, границь зерен і т. і.), які можуть бути центрами зародків метастабільної фази що виділяється при старінні. Це призводить до зміни структури сплаву і підвищенню властивостей міцності.

Мідь - це елемент який сприяє покращенню механічних властивостей, підвищує вплив термообробки. Для збереження відносного подовження вище ніж 2,5 % в штучно старених сплавах потрібне обмеження її вмісту в межах 3-4 %. На міцність при розриві вона суттєво не впливає. Тенденція до підвищення відносного опору розриву (σ_B) при збільшенні вмісту міді до 8 % не закономірна. Високий вміст міді, магнію і цинку призводить до утворення на границях зерен крихких евтектик.

Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що цинк в кількості до 2 % практично повністю знаходиться в твердому розчині і розчинність його не залежить від режиму термічної обробки.

Максимальну кількість міді в твердому розчині зафіксовано при вмісті цинку 0,7 - 1,2 %. При вмісті цинку менш ніж 0,7 % і збільшенні вмісту міді з 4,5 до 8 % спостерігається підвищення σ_B і різкий спад відносного подовження (δ), що викликано збільшенням фази $CuAl_2$. В цьому випадку практично весь кремній не зв'язаний і надає сплаву крихкість. Підвищення вмісту магнію до 1 % (вплив фази Mg_2Si) дозволяє зберігати високе відносне подовження сплавів при вмісті міді 5,8%.



Малюнок І: а, в -сплави оброблені по режиму гартування та штучне старіння;

б, г - гартування та природне старіння.

Інколи зустрічаються ділянки локального розподілу магнію у вигляді потрійної фази ($MgCuAl$). В загартованих і штучно постарених сплавах при збільшенні вмісту цинку і магнію характеристики міцності різко зростають, що є результатом збільшення кількості зміцнюючої T -фази.

Легуючі елементи, крім розчину, утворюють вторинні фази, що мають самостійні поверхні розділу і в найбільшій мірі впливають на властивості. Для всієї групи визначених сплавів характерно виділення δ_{Al} , Si і невеликої кількості Mg_2Si , для сплавів, що містять більш ніж 1% $Cu - \theta (CuAl_2)$. Об'ємна частина θ -фази збільшується при зростанні вмісту міді в сплавах. Фазу $CuAl_2$ часто спостерігали поруч з W -фазою.

Виділення фази $W (Cu_2 Mg_8 Si_6 Al_5)$ не залежить від вмісту кремнію при вмісті міді більш ніж 1%, магнію - 0,6%, марганцю - 0,2%, цинку - 0,2%. Об'ємна частина цієї фази, як правило, не перевищує 0,7%. Залізовмісткі фази присутні у всіх сплавах. Оскільки залізо практично не розчиняється в алюмінії та його сплавах у твердому стані, потрійні і більш складні фази можуть утворюватися безпосередньо з розплаву або при перетектичній реакції. Ці фази є твердим розчином з дуже широкою ділянкою гомогенності. Об'ємна частина залізовмістких фаз складає 3 - 4%. В залежності від вмісту марганцю в сплавах утворюються фази ($AlFeSiMn$), або ($AlFeSi$). При вмісті міді більш ніж 4,5% утвориться фаза ($AlFeSiCuMn$), або фаза ($AlFeSiCu$). Залізовмісткі фази мають вигляд ієрогліфів, склад яких може бути описаний формулами $(FeMn)_3 Al_3 Si_2$, $(FeMn)_2 Al_3 Si$. Крім ієрогліфів у всіх сплавах зустрічаються голкоподібні виділення: великі голки, імовірно, відповідають складу $Al_9 (FeMn)_2 Si_2$, дрібні витянуті - $Al_5 Fe Si$. В деяких залізовмістких фазах розчинена невелика кількість міді і марганцю. В процесі термічної обробки ці фази не зазнають змін. Загальна тенденція для сплавів, що оброблені за режимом T_6 до підвищення σ_B при фіксованій кількості заліза, марганцю та кремнію при збільшенні вмісту магнію з 0,2 до 1,0% і міді з 4 до 8% пояснюється, імовірно, ступенем легуваності твердого розчину. Відносне подовження при цьому зростає при вмісті магнію до 0,2% при зменшенні вмісту міді і збільшенні вмісту цинку. При збільшенні вмісту магнію до 0,6% ділянки значень $\delta > 2\%$ звужуються: до 1% з'являються ділянки де $2 < \delta < 3$ при вмісті міді більше 6% і цинку менш за 0,6%. Деяке підвищення міцності, при підвищенні в сплаві вмісту заліза з (0,3+0,5) до 1%, можна пояснити появою у структурі сплавів невеликої кількості збиткових інтерметалідів заліза, що не входять у склад евтектики. У модифікованому сплаві це дрібні рівномірно роз поділені голки (пластини).

Марганець, маючи високу розчинність в залізі, з'єднується з інтерметалевими включеннями залізовмістких фаз. Так структура первинного сплаву вміщувала голкоподібні включення залізовмісткої фази. За умов легування марганцем одержували більш компактні включення цієї фази. В залежності від кількості марганцю в сплаві, інтерметаліди ($FeMnAlSiCu$), ($FeMnAlSi$) змінювали свою форму і розміри. Екстремуми міцностних властивостей розташовані, як правило, в інтервалі (співвідношення заліза до марганцю) 0,8-1,8 для сплавів, що оброблені за режимом гартування та штучне старіння. Відносне подовження в цьому випадку досягає не більш 2,5%, σ_B до 370 МПа. Інтервал відповідності положень екстремумів властивостей за режимом гартування та природне старіння - вузький. Так ділянка максимальних значень σ_B - до 350 МПа, δ до 6% припадає на інтервал співвідношення заліза до марганцю 0,5 - 1,2 при вмісті кремнію 10-12%. Збільшення співвідношення заліза до марганцю викликає зниження міцності і пластичності. Це, імовірно, пояснюється "перелегуванням" сплаву, тоб-то збільшенням в ньому абсолютного вмісту інтерметалідів. В дослідженому діапазоні варіювання хімічного складу при інших рівних умовах зміна механічних властивостей складає для відносного подовження - 33% (гартування і штучне старіння), 67% (гартування і природне старіння); для тимчасового опору розриву - 28% (гартування і штучне старіння), 26% (гартування і природне старіння). При цьому тимчасовий опір розриву може складати до 380 МПа, відносне подовження - 3,5% (гартування і штучне старіння); σ_B - 350 МПа, δ - 6% (гартування і природне старіння).

Випробування модифікованих вторинних силумінів в умовах підприємства підтвердило можливість заміни їми первісних аналогів. Випробувана і підтверджена ефективність методики одержання сплавів з заданими властивостями, що дозволила в умовах підприємства, для багатоконпонентних доєвтектичних силумінів з підвищеним вмістом заліза, одержувати тимчасовий опір розриву 360 МПа та відносне подовження 5,5 %.

Іспити дозволили скоротити у виробництві операцію штучного старіння після гартування, замінивши її природним. Результати досліджень покладені за основу розроблених технологічних інструкцій виробництва алюмінієвих відлиаків. Очікуваний економічний ефект від застосування технології в серійне виробництво буде становити 550 тис. крб. в цінах 1992 року.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Розроблено засіб виготовлення алюмінієвих сплавів, що включає пресування модифікуючої порошкової суміші, її відпал, уведення у розплав, одержання відливка, його гомогенізацію і закалку. Визначено оптимальний склад модифікатору, режим його одержання і термообробки отриманих відливок.

2. Запропоновано методику підбору легуючих складів, що містять порошковий модифікатор. Встановлено взаємозв'язок між ефективністю модифікуючої лігатури і діаграмою стану її складаючих. Лише утворення фіксованої кількості сполук, змочуючих нітрид титану в твердо-рідкому стані при спіканні, забезпечує високу засвоєність порошку.

3. Встановлено механізми модифікування - структуроутворення доєвтектичних багатокомпонентних силумінів модифікованих нітридом титану:

- нітрид титану є центром кристалізації залізовмістких фаз;

- залізовмісткі фази є ініціаторами зароджування багатофазних евтектичних колоній;

- нітрид титану обмежує зростання пластин кремнію;

- нітрид титану не впливає на зародження кристалів алюмінієвого твердого розчину, надаючи непрямий вплив на їх зріст.

4. Велика питома поверхня порошоків нітриду титану і модифікуючий ефект призводять до значного збільшення міжфазної поверхні розділу, зростанню кількості дефектів структури, прискоренню дифузійних процесів і, відповідно, до зміни кінетики старіння (збільшується швидкість старіння і зменшується температура).

Еперше досліджено кінетику старіння багатокомпонентних силумінів системи Al-Si-Mg-Cu-Mn-Zn-Fe, визначено, що при старінні відбувається утворення фаз CuAl_2 , Mg_2Si , MgZn_2 , $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$, MgZn_2 , (MgAlCu) .

5. Отримані результати диференціального термічного аналізу свідчать про значні зміни кінетики кристалізації модифікованих сплавів. Зафіксовано збільшення об'ємної частини подвійної евтектики і, відповідно, зменшення більш складних евтектик в модифікованих сплавах.

6. Досліджено вплив порошку нітриду титану на структуру та властивості всієї групи вторинних доєвтектичних силумінів (4-11%Si; 0,2 - 0,8 % Mg; 0,2 - 0,8 % Mn; 1,0 - 8,0 % Cu; 0,6 - 1,1 % Fe; 0,3 - 1,2 % Zn; 0,1 - 0,5 % Ni; 0,3 % Pb+Sn+Sb; 0,15 % Ti+Zr) (% по масі). Розглянуто внесок легуючих складових у формування властивостей сплавів:

- вплив кремнію значний при вмісті в сплаві від 4 до 12,5 % (X, по масі);

- для збереження тимчасового подовження вище 2,5% потрібно обмеження вмісту міді до 3-4 %. На міцність при розриві (σ_B) вона суттєво не впливає;

- високий вміст міді, магнію та цинку призводить до утворення на межах зерен крихких евтектик і, відповідно, до зменшення механічних властивостей;

- цинк в кількості до 2 % практично повністю знаходиться у твердому розчині і розчинність його не залежить від режиму термічної обробки;

- підвищення вмісту магнію до 1 % дозволяє зберігати високе відносне подовження сплавів при вмісті міді 5 - 8 %.

- об'ємна частина залізовмістких фаз складає 3 - 4 %; екстремуми міцностних властивостей розташовані в інтервалі співвідношення заліза до марганцю 0,8 - 1,8 для сплавів, що оброблені за режимом гартування та штучне старіння; ділянка максимальних значень припадає на інтервал співвідношення заліза до марганцю 0,5 - 1,2 при вмісті кремнію 10 - 12 % для режиму термообробки - гартування і природне старіння; одержані данні дозволяють прогнозувати властивості сплавів.

7. Доказана можливість одержання якісних відливоків з вторинних модифікованих порошком нітриду титану доевтектичних силумінів з високим відносним подовженням до 6 % і тимчасовим опірм розриву до 380 МПа, що зберігають властивості після перепаєлів.

8. Розроблені та рекомендовані для використання у промисловості склади модифікованих силумінів з оптимальними властивостями за двома режимами термічної обробки:

- гартування та штучне старіння - Si - (10,5 - 12,5) %, Mg - (0,6 - 1,0) %, Cu - (1,0 - 8,0) %, Zn - (0,2 - 1,2) %, Mn - (0,4 - 0,8) %, Fe - (0,8 - 1,0) %, Al - зал. ($\sigma_B = 380$ МПа, $\delta = 3,5\%$).

- гартування та природне старіння - Si - (10,5 - 12,0) %, Mg - (0,6 - 1,0) %, Cu - (1,0 - 8,0) %, Zn - (0,7 - 1,2) %, Mn - (0,4 - 0,8) %, Fe - (0,5 - 1,0) %, Al - зал. ($\sigma_B = 360$ МПа, $\delta = 4\%$).

9. Опрацьована і пройшла промислове випробовування технологія одержання сплавів що включає, модифікування і термічну обробку. Складені і передані заводу допсвнення до технологічних інструкцій, які дозволяють замінювати первинні сплави типу АЛ2, АЛ9 на їх вторинні аналоги.

Очікуваний економічний ефект від застосування технології в серійному виробництві становить 550 тис. крб. на рік у цінах 1992р.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ

1. Шепелева Л. В. Планирование эксперимента при изучении вторичных алюминиевых сплавов обработанных азотсодержащим модификатором // Молодые ученые в решении комплексной программы научно-технического прогресса стран-членов СЭВ: Тезисы докладов научно-технической конференции. - Киев, 1989. - С. 281.
2. Могилатенко В. Г., Шепелева Л. В., Михаленков К. В. К вопросу модифицирования алюминиевых сплавов тугоплавкими частицами // Повышение технического уровня и совершенствование технологических процессов производства отливок: Тезисы докладов научно-технической конференции. - Днепропетровск, 1990. - С. 61-62.
3. Чернега Д. Ф., Могилатенко В. Г., Шепелева Л. В. Взаимовлияние элементов при структурообразовании во вторичных алюминиевых сплавах / Киевский политехнический институт. - Киев, 1989. - 12с. - Деп. в УкрНИИТИ, 03.03.89, N 679-УК 89.
4. Чернега Д. Ф., Могилатенко В. Г., Шепелева Л. В. Перераспределение элементов при термической обработке сплава АК7, содержащего ультрадисперсные нитриды // Металловедение и термическая обработка металлов. - N2, 1991. - С. 37-38.
5. Могилатенко В. Г., Шепелева Л. В. Влияние состава на механические свойства и структуру модифицированных сплавов системы Al-Si-Mg-Cu-Mn-Fe-Zn // Пути повышения качества и экономичности литейных процессов: Тезисы докладов научно-технической конференции. - Одесса, 1993. - С. 40.
6. Могилатенко В. Г., Шепелева Л. В. Термообработанные дозвтектические силумины содержащие нитрид титана // Процессы литья. - N2, 1993. - С. 111 - 117.
7. Могилатенко В. Г., Шепелева Л. В. Механизм модифицирования силуминов ультрадисперсными нитридами // Наследственность в литых сплавах: Тезисы докладов V научно - технической конференц с международным участием. - Самара, 1993. - С. 122-124.
8. Могилатенко В. Г., Шепелева Л. В. Состав для модифицирования и его применение для обработки вторичных многокомпонентных силуминов // Технологии и оборудование для утилизации трудноперерабатываемых отходов в цветной металлургии: Сборник научных трудов Донецкого института цветных металлов. - Донецк, 1993. - в печати.

9. Должанский Ю. М., Полуэктова О. О., Харитоновна И. В., Шепелева Л. В. Изучение свойств силуминов в сочетании факторных и симплексных методик. - Там же. - в печати.

10. Способ изготовления алюминиевых сплавов / Могилатенко В. Г., Чернега Д. Ф., Шепелева Л. В. Россия, N 5067579/02; Заявлено 02.06.92; Решение от 16.03.93.

Шепелев

Підп. до друку *с. 02.93* . Формат 80×84^{1/16}.
Папір друк. № 5 . Спосіб друку офсетний. Умови друк. арк. 0.23 .
Умови фарбо-відб. 1.04 . Обл.-вид. арк. 1.0 .
Тираж 100 . Зам. № 5082 . Безплатно.

Фірма «ВІПОЛ»
252151, Київ, вул. Волинська, 60.

Безплатно.

АВ 27.761
АВ 27.761