Київський політехнічний інститут

На правах рукопису

Міхаленков Костянтин Вікторович

УДК 669.715.018.28

Дослідження та розробка технології модифікування тугоплавкими нітрідами ливарних алюмінієвих сплавів, легованих кремнієм, марганцем та титаном.

Спеціальність 05.16.04 Ливарне виробництво

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

КИЇВ 1993

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі "Фізико-хімічні основи технології металів" Київського політехнічного інституту.

Наукові керівники доктор технічних наук, професор
Дмитро Федорович Чернега
кандидат технічних наук, доцент
Володимир Генадійович Могилатенко

Офіційні опоненти доктор технічних наук, професор
Георгій Павлович Борисов
кандидат технічних наук, доцент
Дмитро Филипович Іванчук

Ведуча організація **Орендне підприємство завод ім. І. Лепсе**

Захист дисертації відбудеться **" 10 " січня** 1994 року в **15.00** годин, на засіданні спеціалізованої ради К 068.14.09 по присудженню вчених ступенів Київського політехнічного інституту за адресою: 252056, м. Київ-56, пр. Перемоги 37, КПІ, ІФФ.

З дисертаційною роботою можна ознайомитись в бібліотеці інституту. Ваш відгук, завірений гербовою печаткою, просимо надсилати за вказаною адресою.

Автореферат розісланий 10 грудня 1993 року.

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

АНОТАЦІЯ

Мета роботи. Метою даної роботи є з'ясування закономірностей взаємодії азоту з рідкими алюмінієвими сплавами, легованими марганцем і титаном, дослідження дифузії, проникнення та розчинності азоту в алюмінієво-марганцевих і алюмінієво-титанових сплавах, розробка засобів модифікування алюмінієвих ливарних сплавів азотвмісткими тугоплавкими сполуками, дослідження впливу нітрідів на механічні властивості та структуру сплавів AlSi9, АК5М2, ВАЛ10, оптимізація режимів їх термичної обробки.

Встановлена мета досягалась послідовним рішенням наступних задач:

1. Дослідження коефіцієнтів дифузії, азотопроникнення та розчинності азоту у рідких сплавах Al-Ti та Al-Mn при різних концентраціях легуючого компоненту і визначення термодинамічних парметрів взаємодії азоту з розплавами Al-Ti та Al-Mn.

2. Теоретичне та експериментальне обгрунтування вибору типу азотвмістких часток для подальшого введення в алюмінієві сплави.

3. Розробка та дослідження способів введення азотвмістких часток до рідких алюмінієвих сплавів.

4. Дослідження впливу часток нітрідів на механічні властивості та структуру вторинних ливарних алюмінієвих сплавів AlSi9, АК5М2, оптимізація умов модифікування та термічної обробки сплаву АК5М2.

5. Вивчення впливу часток нітріду титану на механічні властивості високоміцного сплаву ВАЛ10.

В дисертаційній роботі до захисту виносяться наступні положення:

1. Експериментальні дані азотопроникнення, коефіцієнту дифузії та розчинності азоту в рідких сплавах Al-Ti і Al-Mn та їх взаємозв'язок з діаграмою стану.

2. Засіб вводу в розплав азотвмістких часток у складі спеціально розробленого флюсу, що дає змогу перевести в метал близько 100 % часток.

3. Одержані експериментальні дані підвищених тимчасового опіру та відносного подовження ливарних алюмінієвих сплавів при модифікуванні дисперсними азотвмісткими частками за рахунок поліпшення структури, зокрема завдяки гальмуванню росту голкоподібних виділень кремнію в сплавах AlSi9 та АК5М2.

4. Технологію модифікування високоміцного сплаву ВАЛ10, дозволяючу одержати підвищені та стабільні механічні властивості при термічній обробці виливків у печах типу ПАП та ОКБ.

Загальна характеристика роботи.

Актуальність проблеми. Основними засобами вдосконалення механічних та технологічних характеристик алюмінієвих сплавів до цього часу вважались легування і мікролегування, рафінування та модифікація. Значним недоліком підвищення службових властивостей сплавів за рахунок легування та мікролегування є подорожчання сплаву, необхідність у дефіцитних матеріалах, лігатурах. Хоча цей напрямок ще не вичерпав своїх можливостей (наприклад, перспективні прогнози для алюмінієво - літієвих сплавів), але з економічної та практичної точки зору більш ефективними слід вважати рафінування та модифікування. Поряд з традиційними методами підвищення експлуатаційних характеристик деталей з алюмінієвих сплавів останнім часом все більш широке розповсюдження одержують нетрадиційні технології зміцнення. Ті хімічні елементи, які до цього часу вважались у кращому разі нейтральними домішками, при певних умовах виявляють себе як високоефективні зміцнювачи. Наприклад, кисень в алюмінієвих сплавах традиційно вважався однією з головних перешкод зростанню пластичності та міцності. Однак, як виявилося, добавка до сплаву регламентованої кількості часток Al_2O_3 визначеної дисперсності призводить до значного зростання міцності та твердості, а при деяких умовах, і пластичності.

Азот, по аналогії з воднем та киснем, завжди відносили до небезпечних домішок в алюмінієвих сплавах. Аналіз розрізнених протирічних літературних даних показує, що сплави, які містять азот вище домішкової концентрації, іноді здобувають службові властивості набагато кращі, ніж сплави одержані за стандартною технологією.

Обмежене промислове застосування алюмінієвих сплавів з підвищеним вмістом азоту обумовлено технологічною складністю їх приготування.

Таким чином, розробка нових економічних способів модифікування та зміцнення алюмінієвих сплавів азотом, з'ясування закономірностей взаємодії азоту з алюмінієвими сплавами і його впливу на структуру та механічні властивості ливарних сплавів являє собою актуальну проблему.

Наукова новизна. В роботі вперше експерементально визначені коефіцієнти дифузії, азотопроникнення та розчінності азоту в рідких сплавах алюміній-

титан і алюміній-марганець, встановлені температурні та концентраційні залежності дифузійних параметрів переносу азоту у вказаних сплавах, розраховані енергії активації процесів дифузії, проникнення та розчинення азоту в рідких алюмінієвих сплавах, розроблені методи введення азотвмістких тугоплавких сполук та досліджені процеси їх переходу в алюмінієві сплави, отримані дані про вплив часток нітріду титану та нітріду кремнію на механічні властивості і структуру ливарних сплавів AlSi9,AK5M2 та ВАЛ10.

Практичне значення роботи. Практичне значення роботи полягає у використанні результатів досліджень для модифікування первинних та вторинних ливарних алюмінієвих сплавів з метою підвищення їх експлуатаційних характеристик і технологічності в умовах діючого виробництва. Використання розробленої технології модифікування сплаву ВАЛ10 за допомогою нітрідних часток на Київському механічному заводі ім. О. К. Антонова дозволило одержати економічний ефект 32600 крб. на рік в цінах 1990 року. Розроблена технологія з успіхом може бути використана при виготовлені литва з вторинних алюмінієвих сплавів, що дозволить збільшити їх механічні властивості до рівня деяких первинних сплавів.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: II-й, III-й, IV-й науково-технічних конференціях молодих вчених та спеціалістів "Прогресивні ливарні технології та матеріали" (м.Київ, ІПЛ АН України 1986, 1987, 1988 р.р.); V-й Республіканській науково - технічній конференції "Підвищення технічного рівня та вдосконалення технологічних процесів виготовлення виливків" (Дніпропетровськ, 1990 рік); V-й Республіканській науково-технічній конференції " Неметалеві включення та гази в ливарних сплавах" (Запоріжжя, 1988 рік); II-й Республіканській науково-технічній конференції "Ресурсосберегающие технологические процессы в литейном производстве" (Орджоникидзе, 1988 рік); науковому семінарі "Прогресивні технології виробництва виливків з кольорових сплавів" (Київ, 1990 рік).

Публікації. По матеріалах роботи опубліковано 6 друкованих праць і одержано 1 авторське свідоцтво на винахід.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 227 сторінках машинописного тексту. Складається із вступу, чотирох глав, висновків по роботі та додатку. Робота включає 26 таблиць, 48 малюнків і бібліографію, що містить 149 джерел.

ЗМІСТ РОБОТИ

Перша глава присвячена аналізу існуючих уяв на взаємодію азоту з рідким алюмінієм та його сплавами. Проведена систематизація даних по розчинності азоту в рідкому алюмінії та сплавах на його основі. Розглянуті засоби введення дисперсних та ультрадисперсних азотвмістких сполук до рідких алюмінієвих сплавів, дана їх критична оцінка. Наведено дані по впливу азотвмістких часток на механічні та інші службові властивості алюмінієвих сплавів. На основі проведеного аналізу,який показав, що дані про процес переносу азоту і його розчинності у рідкому алюмінію вкрай обмежені, сформульована мета досліджень, що полягає у вивченні взаємодії азоту з рідкими сплавами систем Al - Ti та Al-Mn та впливу дисперсних (ДЧ) часток нітрідів на механічні властивості промислових ливарних сплавів.

У другій главі обгрунтований вибір об'єктів та описані методики досліджень. Згідно з поставленими в роботі задачами за об'єкти досліджень правили ливарні алюмінієві сплави:

-AlSi9 (стандарт ПНР PN-61/h-88027) - вторинний сплав, що використовується для одержання невеликих виливків в кокіль та пісчані форми без подальшої термічної обробки;

-АК5М2 (ГОСТ 1583-86) - вторинний сплав, аналог АЛ3, який використовується для виготовлення виливків деталей малої та середньої навантаженості для корпусів арматури та приладів, працюючих при температурах до 473 К, виробляється литвом в кокіль та пісчані форми, зміцнюється термічною обробкою за режимами Т5 та Т6;

-ВАЛ10 (АМ4,5Кд ГОСТ 1583-89) - високоміцний сплав, що використовується для виготовлення високонавантаженних деталей фюзеляжу, крил, систем керування літальних апаратів, які, після відливки в разові пісчані форми зміцнюються термічною обробкою за режимами Т5 та Т6.

Нині в сплаві ВАЛ10 за допомогою традиційних методів обробки досягнуті одні з найкращих показників механічних властивостей серед ливарних алюмінієвих сплавів. Тому розробка нових технологічних засобів, які дозволили б підвищити його експлуатаційні характеристики, є важливою з точки зору розширення сфери його застосування. Сплави AlSi9 та АК5М2, що є продуктами вторинної металургії, відрізняються не тільки хімічним складом, але й умовами термічної обробки. Розширення областей використання цих сплавів та заміна ними сплавів, виготовлених з первинних матеріалів, потребує

вивчення можливостей підвищення їх механічних властивостей за рахунок додаткової обробки.

За азотвмісткі частки, що вводилися в алюмінієві сплави на основі принципу структурної відповідності з урахуванням подальшої поведінки в рідкому алюмінієвому сплаві, були вибрані нітріди титану (TiN) та кремнію (Si_3N_4).

Введення ДЧ нітрідів з характерним розміром 0,1-0,3 мкм в рідкі алюмінієві сплави проводилось за допомогою двох розроблених методів. Перший полягає у введені часток TiN та Si_3N_4 у складі брикету, що містить 74,5 % Al, 7,5 % Mg, 12,0 % Zn та 6,0 % по масі нітрідних часток. Позитивною рисою цього методу є його"чистота", тому що всі зміни механічних властивостей сплаву можуть бути віднесені тільки за рахунок модифікуючої дії часток. У другому ДЧ вводяться в складі багатокомпонентного флюсу,що містить 93 % по масі K_2ZrF_6 та 7% по масі нітрідних часток.

При вивчені цього методу за допомогою рентгеноспектрального та рентгенофазового аналізів було встановлено, що під час реакції солі з рідким алюмінієвим сплавом проходить повне засвоєння часток металом при тому,що увесь процес проходить за перші 2 хвилини з початку модифікування. Це підтверджується результатами аналізу шлаків знятих з поверхні розплаву. Також встановлено, що продуктами реакції K_2ZrF_6 з рідким алюмінієм є не тільки $ZrAl_3$ та AlF_3 , а ще й високотемпературні фторалюминати $KAlF_4$, K_2AlF_5 , K_3AlF_6 .

Дослідні плавки сплавів AlSi9, АК5М2, ВАЛ10 проводили в електричних пічах опіру типу СШОЛ та САТ. Механічні властивості, а саме, тимчасовий опір (σ_b), відносне подовження (δ) та твердість для сплаву АК5М2 визначали на зразках, відлитих у кокіль, для сплавів AlSi9 та ВАЛ10 - на зразках, отриманих литвом у піскані форми, за допомогою стандартних приладів для іспитів механічних характеристик. Термічна обробка АК5М2 проводилася по режиму Т5 та дослідних режимах. Термообробку сплаву ВАЛ10 проводили по режиму Т5 у печах ПАП-3М, ОКБ-3018 та ПАП-4М. Для структурних досліджень використовувалися методи оптичної мікроскопії,растрової електроної мікроскопії з мікрозондовим аналізом.

Для оптимізації режимів модифікування та термічної обробки сплаву АК5М2 був використаний послідовний симплексний метод оптимізації.

Параметри дифузії, азотопроникнення та розчинності азоту визначалися за допомогою методу, основаного на замірах швидкості проникнення газу крізь шар рідкого металу в умовах, близьких до стаціонарного потоку азоту через розплав.

Хімічний склад сплавів контролювали хімічним та спектральним аналізами. Контроль рівномірності розподілу часток нітрідів, проведений оригінальним методом шляхом замірів твердості металу по глибині та діаметру виливку, показав, що модифікований сплав, поряд з більш високими значеннями, має меньші розходження твердости, ніж сплав виготовлений за існуючою технологією.

Використання комплексу методів до модельних та промислових сплавів дозволило одержати нові дані про параметри переносу азоту в рідких сплавах, запропонувати нові способи введення дисперсних часток в алюмінієві сплави, обгрунтувати використання для оптимізації умов модифікування та термічної обробки сплаву АК5М2 послідовного симплексного методу оптимізації.

У третій главі наводяться результати досліджень термодинамічних характеристик дифузії, азотопроникнення та розчинності азоту в модельних сплавах систем Al-Ti та Al-Mn, оскільки марганець (Mn) та титан (Ti) присутні як домішки та елементи основного легуючого комплексу у зазначених сплавах.

В результаті проведених досліджень встановлено, що коефіцієнт дифузії азоту (D) в системі Al-Ti вище ніж у чистому алюмінії на протязі усього вивченного інтервалу концентрацій Ti в ізотермічних умовах. Таким чином, при легуванні алюмінію (Al) Ti дифузійні процеси прискорюються. Аналогійний характер змін має азотопроникнення (мал. 1 а і б.). На усіх ізотермах спостерігаються екстремальні точки та перегини, які можуть бути пов'язані з особливостями міжатомної взаємодії в розплавах. Ці результати можуть бути інтерпретовані в рамках мікрогетерогенної моделі, яка розглядає рідкий метал як сукупність мікроугруповань атомів, що мають ближній порядок та розупорядкованої зони, яка характеризується статистичним розподілом атомів компонентів. Адитивна модель дозволяє виразити властивості рідких металів як суму внесків властивостей мікроугруповань та ділянок із статистичним безпорядком, по аналогії з двофазними системами. Тоді, дифузія в рідких металах складається з повільного дрейфу іону у складі мікроугруповань та миттєвих переходів з одного мікроугруповання до іншого. Той факт, що знайдена енергія активації процесу дифузії азоту майже не залежить від вмісту Ti в сплаві свідчить, що механізм дифузійного переносу істотно не змінюється. В розведеному розчині утворюються жорстки зв'язки Ti-Al з енергією, значно вищою за енергію теплового руху. Поблизу атому розведеної речовини в межах двох координаційних сфер атоми розчинника мають меньшу рухомість в порівнянні з рухомістю в решті об'єму розчину, завдяки

локализації електронів в мікроугрупованнях. Можна припустити, що дифузія азоту здійснюється переважно по разупорядкованій зоні, що не виключає його взаємодії з атомами мікроугруповань на їх поверхні. Захоплення азоту мікроугрупованнями $TiAl_n$ меньш ймовірно, ніж мікроугрупованнями Al т.я. поблизу атомів Ti ймовірність флуктуацій густини та об'єму знижується. Локализація електронів, які здійснюють міжатомні зв'зки в мікроугрупованях $TiAl_n$ знижує взаємодію атомів азоту з поверхневими атомами мікроугруповань, сприяючи локальному зростанню рухомості азоту в розупорядкованих ділянках. Підвищення ступеню легування супроводжується зростанням коефіцієнту дифузії, який досягає максимального значення при 0,1 ат. % Ti в сплаві, разом з цим, найбільша розчинність Ti в рідкому Al при температурі перетектичної реакції складає 0,07-0,08 ат. %. Це вказує на кореляцію змін у значеннях D з діаграмою стану. Існування такої кореляції дозволяє запропонувати таку інтерпретацію поведінки D. При концентрації, де його значення сягає максимуму починається перебудова мікроугруповань Ti_1Al_n на енергетично більш вигідні утворення $TiAl_3$, яка закінчується при 0,25-0,26 ат. % Ti. У деякому концентраційному інтервалі одночасно проходить зміна ступеню локалізації електронів в Ti-містких мікроугрупованях, порядку в розташуванні атомів, складу мікроугруповань, знижується їх стабільність. Зменьшення локалізації електронів в межах мікроугруповань призводить до посилення взаємодії азоту з їх поверхневими атомами. Зниження D можна вважати наслідком цього процесу.

Система Al-Mn виявляє більш суттєві негативні відхилення від ідеальних розчинів. В розведеному розчині Mn в Al мікронеоднорідність може бути пов'язана з формуванням локалізованих зв'язків в які втягуються близькі до Mn атоми Al, створюючи комплекси $MnAl_n$. При концентрації Mn близько 0,25 ат. % ці комплекси починають взаємодіяти. Початок утворення мікроугруповань, східних з хімічним з'єднанням $MnAl_3$, починається мабуть при концентрації Mn = 0,6 - 0,8 ат. %. Це може пояснити зростання D до 0,25 ат. % Mn, подальше зниження - до 0,5 ат. % Mn та стабілізацію - до 0,8 ат. % Mn (мал.2. а.і б.).

За результатами досліджень коефіцієнту дифузії та азотопроникнення (P) розрахована його розчинність в сплавах Al-Ti та Al-Mn. (мал.1 та 2 в.). Описання цих даних рівнянням Ареніуса дало змогу розрахувати зміни в теплоті розчинності азоту в сплавах та ентропії процесу. Оскільки зміна ентропії реакції розчинності азоту у сплавах Al-Ti та Al-Mn більш негативна ніж для чистого

Al, можна зробити висновок, про позитивний вплив азоту на упорядкування системи " Al - Me - N ".

Насичення алюмінієвих сплавів азотом з газової фази - процес довгий та з практичної точки зору не ефективний. Винятком може бути рафінування алюмінієвих сплавів за допомогою продувки азотом за допомогою плазмової фурми.

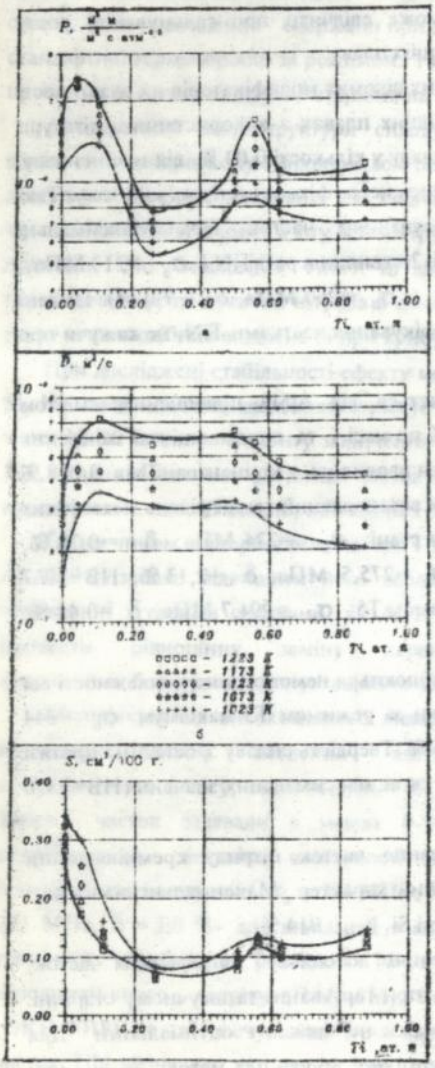
Аналіз літературних джерел по цьому питанню та попередні дослідження вказують на доцільність використання азотвмістких часток для подальшого введення в алюмінієві сплави, що повинно призводити до зростання експлуатаційних характеристик останніх.

У четвертій главі наведені дані про вплив азотвмістких часток TiN та Si_3N_4 на механічні властивості ливарних алюмінієвих сплавів AlSi9, АК5М2 та ВАЛ10.

При модифікуванні сплаву AlSi9 частками TiN вміст останнього змінювали в межах від 0 до 0,026 % по масі. Надалі концентрація модифікатора буде даватись в % по масі. Залежність зміни тимчасового опіру (σ_b) та відносного подовження (δ) мають немонотонний характер, виявляючи максимуми, як ,так σ_b і δ при однаковому вмісті TiN, що не типово для інших модифікуючих добавок. Вже при введенні 0,008 % часток TiN спостерігається σ_b зміна від 171 МПа у вихідному сплаві до 209 МПа з одночасним збільшенням δ з 2,9 до 5,5 %. При подальшому підвищенні вмісту TiN ці характеристики сягають відповідно 213 МПа та 6,1 %. Але далі спостерігається зниження σ_b до 187 МПа при 0,026 % TiN, знижується до рівня вихідного сплаву (δ = 2,4 %). Твердість сплаву AlSi9, модифікованого TiN, зростає пропорційно концентрації часток та має максимальне значення при 0,026 % TiN - 779 МПа.

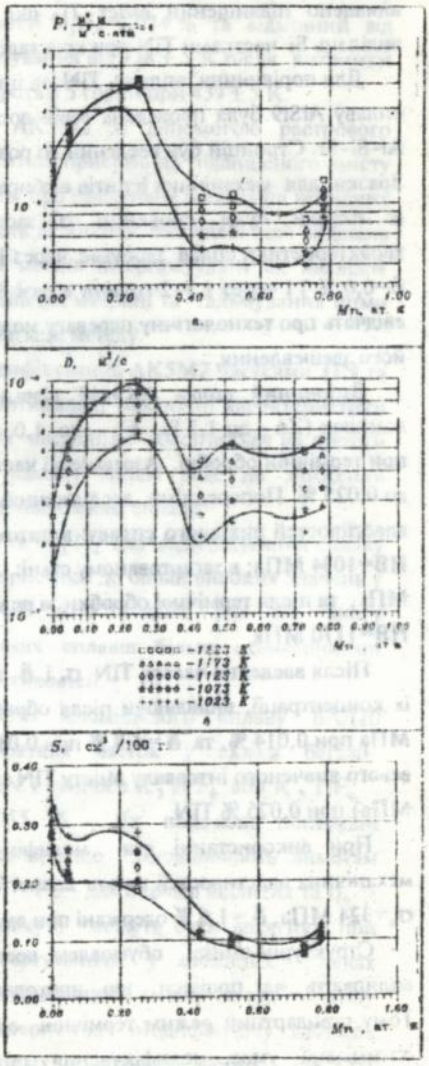
Зміни в механічних характеристиках сплаву безпосередньо пов'язані із структурою. Фазовий склад AlSi9, одержаного в умовах дослідних плавок (охолодження металу в пісчаній формі), характеризується присутністю α - твердого розчину кремнію в алюмінії, пластинкових виділень кремнію та евтектичної складової. Наявність часток TiN впливає на пластинчасті виділення кремнію, зменшуючи їх розміри. Спостерігається також більш рівномірний розподіл Si в алюмінієвій матриці. Найменьший розмір кремнієвої складової одержано при концентрації TiN 0,015 %, що відповідає максимуму σ_b та δ .Підвищення концентрації TiN призводить до збільшення розмірів кремнієвої складової та до зростання долі евтектичної складової. Присутнє у вихідному сплаві залізо формує самостійну фазу, яка містить 16 % по масі Fe.

Вплив вмісту титану на азотопроникнення, коефіцієнт дифузії та розчинність азоту в алюмінії.



Мал. 1.

Вплив вмісту марганцю на азотопроникнення, коефіцієнт дифузії та розчинність азоту в алюмінії.



Мал. 2.

Рентгенівський мікроаналіз зразків модифікованого сплаву показав зниження вмісту заліза в α-твердрму розчині з 16 % до 10 % за рахунок його переходу в самостійну фазу з вмістом Fe 20-30 %. Розподіл часток TiN в сплаві має дві особливості. По-перше, нітрід титану розподілений рівномірно в алюмінієвій матриці сплаву, а по-друге, в ділянках біля кремнієвої складової виявлено підвищений вміст Ti, що може свідчити про гальмування росту виділень Si частками TiN при кристалізації сплаву.

Для порівняння впливу TiN та інших відомих модифікаторів на властивості сплаву AlSi9 була проведена серія дослідних плавок з використанням лігатури Al-Si-Sr. Стронцій був введений до розплаву у кількості 0,03 % від маси сплаву. Зразки для механічних іспитів відбирались через фіксовані проміжки часу. Такі ж плавки були проведені із застосуванням часток TiN. Максимальні характеристики сплав здобуває через 15-20 хвилин в разі TiN (σ_b =213 МПа, δ=6,0 %) і через 1,5-2 години в разі Sr (σ_b =260 МПа, δ = 7,0 %). Ці дані свідчать про технологічну перевагу модифікування частками TiN, не кажучи про його здешевлення.

Вторинний сплав АК5М2 відрізняється від AlSi9 підвищеним вмістом домішок (Zn - до 1,5 %, Fe - до 1,0 % по масі) та спроможністю зміцнення при термічній обробці. Азотвмісткі частки вводились у концентрації від 0,008 % до 0,025 %. Попередніми дослідженнями встановлений такий рівень механічних властивостей вихідного сплаву: в литому стані: σ_b =224 МПа, δ =0,76 %, НВ=1034 МПа; в загартованому стані: σ_b =275,5 МПа, δ =2,13 %, НВ=1067 МПа, та після термічної обробки за режимом Т5: σ_b =294,7 МПа, δ =0,41 %, НВ=1170 МПа.

Після введення часток TiN σ_b і δ змінюються немонотонно в залежності від їх концентрації, виявляючи після обробки за режимом Т5 максімум σ_b =344 МПа при 0,014 %, та δ =1,8 % при 0,016 %. Твердість сплаву зростає на протязі всього вивченого інтервалу вмісту TiN та сягає максимальних значень (НВ=1370 МПа) при 0,025 % TiN.

При використанні для модифікування часток нітриду кремнію зміни механічних властивостей мають аналогійний характер. Максимальні значення σ_b=324 МПа, δ =1,6 % одержані при вмісті Si_3N_4 0,014 %.

Структурні зміни, обумовлені введенням до сплаву азотвмістких часток, впливають на процеси, що проходять при гартуванні та штучному старінні. Тому стандартний режим термічної обробки не завжди є оптимальним. Для оптимізації умов модифікування та термічної обробки з метою отримання

найкращої сукупності механічних властивостей було реалізовано послідовний симплексний метод побудови плану експерименту. Аналіз результатів свідчить, що при використанні часток TiN сплав не потребує змін у режимах термообробки. Аналогійний експеримент з використанням часток Si_3N_4 виявив можливість досягнення δ =4,2 %, що у 8 разів вище ніж, у вихідному сплаві. Таке підвищення одержано при вмісті Si_3N_4 0,014 % та відмінний від стандартної термообробці за режимом: гартування від 738 ± 5 К після витримки протягом 6 годин та штучне старіння на протязі 5 годин при 439 ± 5 К.

Дослідження мікроструктури сплаву АК5М2 за допомогою растрового електронного мікроскопу з мікрозондом показало присутність підвищеного вмісту азоту в усіх фазових складових, що свідчить про ефективне засвоєння нітрідних часток. Найбільший вміст азоту демонструють ділянки розташовані біля виділень кремнію. По аналогії з AlSi9, ці дані можна інтерпретувати як наслідок переважного розташування нітрідів в алюмінієвій матриці та гальмування ними росту голкоподібних виділень Si при кристалізації металу.

При дослідженні стабільності ефекту модифікування АК5М2 частками TiN та Si_3N_4 встановлено, що сплав отримує оптимальні механічні характеристики через 15-20 хвилин з моменту закінчення їх введення і зберігається на протязі 1-1,5 годин. Подальша витримка часток в рідкому сплаві веде до зниження властивостей, що, ймовірно, пов'язано з газонасиченням сплаву.

Таким чином, використання часток TiN та Si_3N_4 для модифікування сплаву АК5М2 дозволяє підвищити його характеристики до більш високих значень у порівнянні з такими сплавами, як АЛ2, АЛ9, АЛ3 та АЛ4, що дає змогу провести рівнецінну заміну первинних сплавів більш економічними вторинними без втрати експлуатаційних властивостей.

Модифікування високоміцного ливарного алюмінієвого сплаву ВАЛ10 проводили шляхом введення азотвмістких часток у складі багатокомпонентного флюсу, який містить 7 % TiN у суміші з K_2ZrF_6 або K_2TiF_6. Вміст часток задавали в межах 0-0,055 %. Як показали попередні експерименти, механічні властивості зразків, що задовільняють вимогам технологічної інструкції (σ_b =393 МПа , δ = 7% - для окремо відлитих та σ_b = 293 МПа, δ =3,0 %- для вирізаних з виливку) можуть бути досягнуті при термічній обробці за режимом Т5 з гартуванням у складних печах аеродинамічного нагріву (ПАП-3М). Використання печей шахтного типу (ОКБ-3018) не забезпечує потрібних характеристик. Модифікуючу здібність часток TiN визначали як на окремо відлитих в пісчану форму, так і на

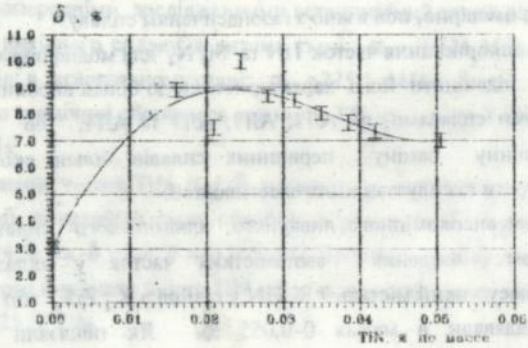
вирізаних з виливку зарзках, використовуючи для гартування печі ПАП-3М та ОКБ-3018.

Найліпші механічні властивості для окремо відлитих зразків (σ_b= 455 МПа та δ =8,8 %) були отримані після введення 0,022 % TiN та гартуванні в печі ПАП-3М. В той же час, найкращі характеристики вирізаних з виливку зразків, що сягають σ_b =375 МПа та δ =11,8 %, вдалося отримати після введення в сплав 0,035 % TiN та гартуванні в печі ОКБ-3018 (мал. 3).

З метою більш повного дослідження впливу часток TiN на технологічні властивості ВАЛ10 була проведена серія експериментів, в яких температура 2-ї ступені гартування була завищена на 4 або 5° С для отримання структури перепалу. Вихідний сплав в таких умовах зменшує σ_b до 300-330 МПа та δ до 3-4 % в той час, як сплав, що містить 0,031 % TiN зберігає властивості на рівні вимог технологічної інструкції (σ_b =410 МПа та δ =6 %).

Ефект модифікування сплаву ВАЛ10 K_2ZrF_6 зникає після 35 - 40 хвилин витримки в розплавленому стані.

Механічні властивості високоміцного ливарного сплаву ВАЛ10, модифікованого частками нітріду титану. (властивості визначались на вирізаних з виливку зразках)



Малюнок 3.

При модифікувнні TiN сплав, не змінює більш високі характеристики (σ_b=420 МПа та δ =10-11 %), навіть через 1,5 години витримки. Вибір оптимальних режимів термічної обробки модифікованого TiN сплаву зумовив необхідність вивчення кінетики штучного старіння, в результаті якого було встановлено, що найкращі характеристики забезпечує відпалювання при 423 ± 5К протягом 5,5 годин.

Розроблені методи модифікування та подальшої термічної обробки були випробувані в умовах ливарного цеху Київського механічного заводу. Застосування рекомендованого режиму модифікування та термічної обробки дозволило підвищити вихід придатних виливків, зменьшити пористість в теплових вузлах та досягти більш високих механічних властивостей. Це дало економічний ефект 32600 крб на рік в цінах 1990 року.

Основні результати та висновки.

1. Вперше вивчені азотопроникнення, дифузія та розчинність азоту в рідких сплавах Al-Ti та Al-Mn в інтервалі температур 1023-1223 К . Встановлено, що коефіцієнт дифузії азоту збільшується з концентрацією легуючого елементу, досягаючи максимуму при 0,25 ат. % Mn і 0,046 ат. % Ti відповідно. Подальше підвищення вмісту легуючого елементу до 0,45 ат. % Mn і 0,26 ат. % Ti призводить до зниження коефіцієнту дифузії і його стабілізації в системі Al-Ti вище 0,45 ат.%.

2. Встановлено, що залежність розчинності азоту від вмісту легуючого елементу має мінімум. При всіх вивчених концентраціях легуючого елементу розчинність азоту у сплавах нижче, ніж у чистому алюмінії. Реакція розчину азоту в рідких металах екзотермічна.

3. Визначені енергії активації процесів дифузії та азотопроникнення в сплавах систем Al-Ti та Al-Mn. Їх концентраційні залежності E_d та E_p мають складний характер, відображаючи структурні зміни в розплаві.

4. Проведений розрахунок коефіцієнтів активності азоту в металі та параметрів взаємодії азоту з алюмінієм в присутності легуючого компоненту (Ti, Mn). Характер концентраційних залежностей свідчить про складність процесу взаємодії азоту з розплавами, внаслідок процесів структурної перебудови.

5. Розроблений новий засіб введення тугоплавких часток в рідкі алюмінієві сплави в механічній суміші з флюсом, застосування якого забезпечує 100 %

засвоєння часток нітрідів алюмінієвим розплавом та їх рівномірний розподіл в об'ємі металу.

6.Введення азотвмістких часток суттєво впливає на механічні характеристики алюмінієвих сплавів . Максимальні властивості сплаву AlSi9 (σ_b =213 МПа, δ =6,1%) отримані після введення 0,012 - 0,013 % TiN. Модифікування сплаву АК5М2 частками Si_3N_4 у кількості 0,014 % при скороченому режимі термічної обробки підвищує δ з 0,5 до 4,2 % при збереженні σ_b . Введення 0,014 % TiN та термічна обробка за режимом Т5 підвищує σ_b сплаву з 295 до 345 МПа. Сплав ВАЛ10, модифікований 0,014 % TiN та термооброблений за режимом Т5 має σ_b =452 МПа та δ =8,7%.

7.Твердість сплавів AlSi9 та АК5М2 монотонно зростає в усьому вивченому інтервалі вмісту азотвмістких часток.

8.Структурні зміни в досліджених сплавах в присутності нітрідних часток характеризуються локальним перерозподілом компонентів між фазовими складовими. В сплаві AlSi9 спостерігається зменшення вмісту заліза в алюмінієвій матриці з 16 до 10 % по масі. Виділення кремнію в сплаві АК5М2 мають більш компактну форму, що пов'язується з гальмуванням їх росту частками що розташовані поблизу. В сплаві ВАЛ10 розмір зерна зменшується приблизно в 2 рази.

9. Дисперсні частки впливають на процеси, що проходять при термічній обробці сплавів. Оптимізація режимів гартування та штучного старіння сплаву АК5М2 виявила спроможність керування його механічними властивостями за рахунок зміни вмісту ДЧ та режимів термообробки. Оптимальний час штучного старіння сплаву ВАЛ10 модифікованого частками TiN - 5,5 годин, що на годину більше ніж для вихідного сплаву.

10 Ефект модифікування сплавів AlSi9, АК5М2 та ВАЛ10 нітридними частками зберігається, при їх витримці в розплавленому стані протягом 1,5 годин з моменту введення до нього модифікатора.

11.Одержані механічні характеристики вторинного сплаву АК5М2 дозволяють рекомендувати його застосування замість існуючих первинних ливарних сплавів.

12.Опрацьована та пройшла промислове випробування технологія, що включає модифікування сплаву ВАЛ10 дисперсними частками нітріду титану та термічну обробку за режимом Т5 з скороченою тривалістю штучного старіння. Виливки отримані за цією технологією мають щільну структуру, у теплових вузлах відсутня пористість. Розроблено та передано заводу доповнення до

технологічної інструкції ОПІ 237-78 "Виготовлення виливків з алюмінієвого ливарного сплаву ВАЛ10". Економічний ефект від застосування технології становить 32600 крб. на рік в цінах 1990 року.

Основні положення дисертаційної роботи викладені в слідуючих друкованих працях:

1. Чернега Д.Ф., Могилатенко В.Г., Міхаленков К.В., Штирхун І.І. Модифікування високоміцного ливарного алюмінієвого сплаву ВАЛ10//Тези доповідей V-й республиканської науково - технічної конференції "Підвищення технічного рівня і удосконалення технологічних процесів виробництва виливків", Дніпропетровськ: ДМеті. 1990. -с. 77-78.

2.Могилатенко В.Г.,Шепелева Л.В.,Михаленков К.В. К вопросу модифцирования алюминиевых сплавов тугоплавкими частицами //Тезисы докладов V- й республиканской научно - технической конференции "Повышение технического уровня и совершенствование технологических процессов производства отливок",Днепропетровск: ДМети.1990.с.61-62.

3.Чернега Д.Ф.,Михаленков К.В.,Зак Г.Г.,Задорожный С.Э. Упрочнение вторичных алюминиевых сплавов ультрадисперсными частицами нитридов //Тезисы докладов II-й республиканской научно-технической конференции " Ресурсосберегающие технологические процессы в литейном производстве ", Орджоникидзе: СКГми.1988.-с.12.

4.А.С. N 1387482 , СССР , В22 с Способ модифицирования алюминиевых сплавов/Д.Ф.Чернега, А.П.Дятлов, В.Г.Могилатенко ,К.В.Михаленков, /СССР/.- Опубл. 8.12.1987. Бюл. N 24 ,1988 .

5.Михаленков К.В., Могилатенко В.Г . Модифицирование вторичных литейных алюминиевых сплавов частицами нитрида титана //Прогрессивные литейные технологии и материалы: Сб.науч.тр./АН УССР. Ин-т пробл. литья.- Киев,1990.-с.69-73.

6.Чернега Д.Ф.,Михаленков К.В.,Ткач В.М. Повышение механических свойств вторичного алюминиевого сплава АК5М2 // Тезисы докладов V-й республиканской научно - технической конференции " Неметаллические включения и газы в литейных сплавах ", Запорожье: ЗМИ. 1988.-с.309-310.

7. Чернега Д.Ф., Бондарек З., Михаленков К.В., Могилатенко В.Г., Ткач В.М. Свойства вторичных алюминиевых сплавов, модифицированных нитридом титана /Литейное производство. N3, 1991. -стр. 6-7.

КПІ 3.12.93.Зам.923-100.