

Получение и обработка расплавов

3. Кириевский Б. А., Руденко М. А., Христенко В. В. Влияние состава упрочняющей добавки на растворимость хрома и железа в медной фазе монотектических расплавов Cu-(Fe-Cr-C) // Процессы литья. – 2010. – № 6. – С. 53-58.
4. Самсонов В. Г., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. – Киев: Наук. думка, 1971. – 230 с.
5. Григорович В. К. Влияние электронного строения легирующих элементов на образование металлических растворов // Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. – М.: Наука, 1969. – С. 7-24.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.
7. Вилсон Д. Р. Структура жидких металлов и сплавов: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1972. – 247 с.
8. Юм-Розери В. Электроны и металлы: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1950. – 364 с.
9. Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. – М.: Наука, 1966.
10. Григорович В. К. Структура жидких металлов в связи с их электронным строением // Изв. АН СССР. ОТН. Metallurgia и топливо. – 1960. – № 6. – С. 93-109.
11. Свойства элементов. Физические свойства: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Metallurgia, 1976. – Ч. 1. – 600 с.

Поступила 23.04.2012

УДК 621.74: 669.714

В. В. Ласковец, К. Ю. Гзовский, В. П. Гаврилюк

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

МИКРОЛЕГИРОВАНИЕ СПЛАВА AlCu_{6,8} ТИТАНОМ

Рассмотрен механизм влияния титана на упорядочение атомов в расплаве, процесс кристаллизации и структура сплава AlCu_{6,8}. Предложена формула для расчета оптимального содержания титана в сплавах.

Ключевые слова: сплавы AlCu, кристаллизация, структура, титан.

Розглянуто механізм впливу титану на упорядкування атомів в розплаві, процес кристалізації та структуру. Запропоновано формулу для розрахунку оптимального вмісту титану в сплавах.

Ключові слова: сплави AlCu, кристалізація, структура, титан.

The mechanism of influence of the titan on self-organization in alloy melt, crystallization process and structure of alloys is considered. The formula for calculation of the optimum maintenance of the titan in alloys is offered.

Keywords: alloys AlCu, crystallization, structure, the titan.

Повышение технологических и эксплуатационных свойств высокопрочных литейных алюминиевых сплавов дает возможность расширить области их применения и заменить стали во многих конструкциях и машинах.

Сплавы системы Al-Cu-Ti при высоком уровне механических свойств имеют ряд недостатков, среди которых: нестабильность структуры и механических свойств, склонность к образованию горячих трещин при литье.

Целью данной работы является установление механизма влияния титана на процесс кристаллизации и структуру сплава AlCu₆,8.

Экспериментальные плавки проводили в электрических печах СШОЛ с применением графито-шамотного тигля. Химический состав сплавов исследовали на быстро закристаллизованных пробах с использованием спектрометра «SPEKTROMAX». Пробы для термического анализа изготавливали путем литья в стандартную тонкостенную металлическую форму, в которой устанавливали горячий спай постоянной термодомы х.а. Ø проводов 0,00012 м, защищенный одноразовым чехлом из латуни. Скорость охлаждения сплава в докристаллизационный период составляла 2 °С/с, скорость охлаждения в пробах для металлографических исследований – 0,5 °С/с. Размер зерна сплавов устанавливали путем металлографических исследований с использованием микроскопа «Olimpus» и программы «Analysis».

Прочность сплавов системы после закалки и искусственного старения повышается, а склонность к образованию горячих трещин снижается при повышении содержания меди до 6,8 %мас. [1]. Увеличение содержания титана до 0,3 %мас. приводит к улучшению свойств сплавов, дальнейшее его повышение – к ухудшению структуры и свойств [2, 3]. Для установления других оптимальных концентраций содержание титана изменяли от 0 до 0,571 %мас.

Химический состав сплавов, разница между температурами рекристаллизации и переохлаждения (в дальнейшем Δt_{p-n}), средний размер зерна α -твердого раствора меди и титана в алюминии (в дальнейшем l_{cp}) при скорости охлаждения 0,5 °С/с представлены в табл. 1.

Зависимости Δt_{p-n} и l_{cp} от содержания титана являются немонотонными и имеют минимумы при следующих концентрациях титана, в %мас.: 0,08; 0,116; 0,18; 0,295; 0,534 (табл. 1, рис. 1). Эти сплавы имеют равноосную дендритно-ячеистую структуру α -твердого раствора меди и титана в алюминии (в дальнейшем α) с l_{cp} соответственно, в мкм: 198, 100, 150, 170, 190 и включениями неравновесной эвтектики (α +CuAl₂) по границам зерен α (рис. 2). Другие сплавы при данной скорости охлаждения имели l_{cp} более 200 мкм, дендритного или дендритно-ячеистого типа с включениями неравновесной эвтектики (α +CuAl₂) как по границам зерен α , так и в междендритных промежутках.

В структуре сплавов с 0,08 и 0,116 %мас. Ti включения фазы Al₃Ti микроструктурно не установлены, в сплавах с более высоким содержанием титана (0,18; 0,295; 0,534 %мас.) установлено наличие мелких включений фазы Al₃Ti в центральных областях зерен α соответственно: 5; 8; 20 мкм.

Наличие минимумов l_{cp} при содержании титана, в %мас.: 0,08; 0,116; 0,18; 0,295; 0,534 не может быть объяснено, исходя из классических теорий зерноизмельчения, поэтому для анализа механизма измельчения зерна использовали теорию «плотно упакованного кластера» [4], которую успешно применяют для прогнозирования составов металлических стекол. Координационное число в первой координационной сфере кластера (в дальнейшем КЧ) и другие его параметры зависят от соотношения атомных радиусов (в дальнейшем R), добавки и растворителя [4].

Исходя из расчета R для титана 1,46 Å и алюминия 1,43 Å, который составляет 1,02, установили, что КЧ равно 12 и соответствует кластеру кубооктаэдрического типа [5]. Упорядочение атомов в кубооктаэдре приближено к кристаллической решетке алюминия [5], вследствие чего происходит облегчение зародышеобра-

Таблица 1. Влияние химического состава на параметры исследованных сплавов

Ti, %мас.	Ti, ат.%	Al, ат.%	Al, ат.%/Ti, ат.%	Размер зерна α , мкм	Размер фазы Al ₃ Ti, мкм	Δt_{p-n} , °C
0,0017	0,0009	96,99	97290	4032	—	1,04
0,08	0,046	96,94	2065	198	—	0,16
0,099	0,054	96,93	1776	300	—	0,45
0,116	0,070	96,92	1424	100	—	0,17
0,134	0,078	96,91	1232	300	—	0,62
0,171	0,101	96,89	954	400	—	0,20
0,18	0,105	96,88	917	100	5	0,15
0,20	0,127	96,86	760	300	25	0,38
0,285	0,167	96,82	577	240	—	0,19
0,295	0,172	96,81	559	170	8	0,17
0,316	0,185	96,8	521	200	80	0,21
0,325	0,191	96,79	506	370	—	0,54
0,339	0,199	96,79	485	447	—	0,80
0,344	0,202	96,78	477	380	—	0,78
0,357	0,209	96,78	461	250	—	0,27
0,368	0,213	96,77	453	300	80	0,09
0,370	0,217	96,77	445	260	135	0,07
0,386	0,226	96,76	426	450	65	0
0,407	0,249	96,73	387	420	200	0
0,514	0,302	96,68	319	265	100	0
0,534	0,313	96,67	307	190	20	0
0,560	0,329	96,65	293	230	120	0
0,571	0,336	96,65	287	320	175	0



Рис. 1. Влияние титана на величину зерна α и Δt_{p-n} сплавов AlCu_{6,8}

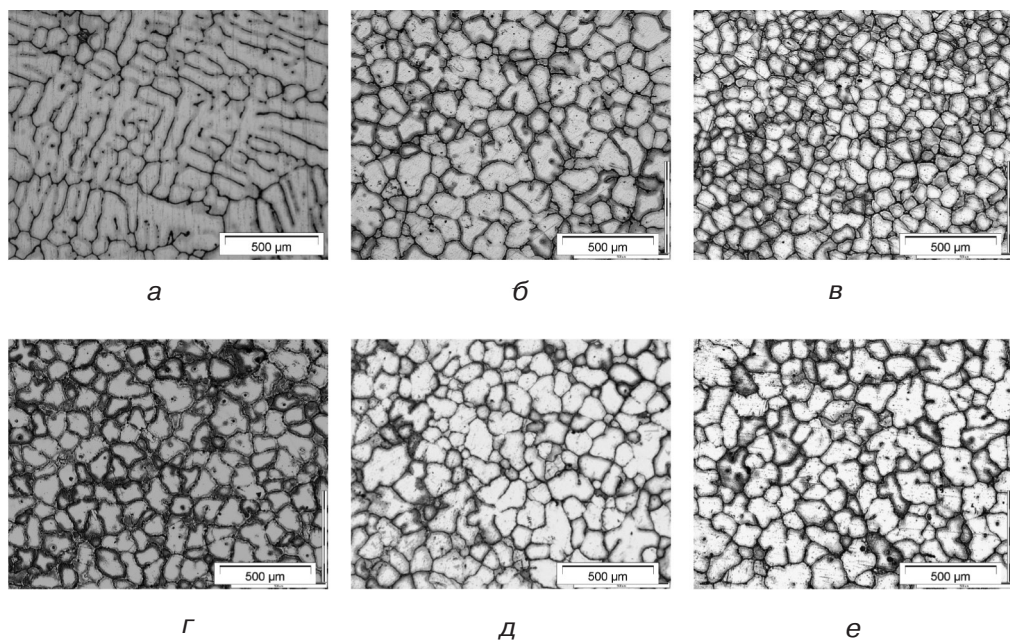


Рис. 2. Влияние титана на структуру сплава AlCu_{6,8}, в %: а – 0 Ti; б – 0,08 Ti; в – 0,116 Ti; г – 0,18 Ti; д – 0,295 Ti; е – 0,534 Ti

зования и уменьшение Δt_{p-n} . Кластеры могут присоединять к своей поверхности атомы и при достижении определенных количеств образовывать кластеры с завершенными координационными сферами (КЗКС) [6]. КЗКС характеризуются особенно высокой энергией межатомных связей, плотностью упаковки, интенсивностью фотоэлектрического спектра и особыми физическими и химическими свойствами [7]. В работе [6] представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований кластеров металлов и неметаллов и установлено количество атомов при образовании КЗКС.

Используя принципы кластерообразования, приведенные в [4], определили количество атомов в кластере Ti_nAl_N для экспериментальных сплавов путем установления соотношений концентраций алюминия к концентрации титана в атомных процентах Al, ат.%/Ti, ат.% (табл. 1). Установили, что концентрации титана, при которых наблюдаются низкие значения Δt_{p-n} и l_{cp} , а также равноосная практически ячеистая структура α , приближены к концентрациям соответствующих КЗКС, а именно (%мас.): 0,08 Ti – 8 сфер из ~ 2057 атомов; 0,116 Ti – 7 сфер из ~ 1415 атомов; 0,18 Ti – 6 сфер из ~ 923 атомов; 0,295 Ti – 5 сфер из ~ 561 атомов; 0,534 Ti – 4 сферы из ~ 309 атомов.

Полученные оптимумы хорошо согласуются с литературными данными по измельчению зерна алюминия и его сплавов. При внесении 0,13 %мас. Ti наблюдается переход от столбчатой к равноосной структуре α при внесении титана из соли в A99,99, а также максимальная степень измельчения α при внесении титана из соли в A99,7 [8], что приближено к кластеру из 1415 атомов. Концентрацию 0,0123 %мас. Ti авторы [9] запатентовали как максимальную границу для зерноизмельчения низколегированных сплавов, что совпадает с результатами данной работы (табл. 1, 2) к кластеру из ~ 1415 атомов.

Сплав 2219 системы AlCu_{6,8} с однородной равноосной ячеисто-дендритной структурой и размером зерна α 180 мкм, содержащий 0,08 %мас. Ti, представленный в работе [10], по размеру зерна α фактически совпадает с результатами данной работы (табл. 1) и составом кластера из 2057 атомов. Точка начала перетектической

Таблица 2. Концентрация титана, соответствующая КЗКС для сплавов AlCu₆,8

Ti, %мас.	Ti, ат.%	Cu, %мас.	Cu, ат.%	Al, %мас.	Al, ат.%	Al, ат.%/Ti, ат.%	КЗКС
0,0426	0,0255	6,8	3	93,16	96,97	3871	10
0,056	0,0337	6,8	3	93,15	96,96	2869	9
0,0801	0,0471	6,8	3	93,13	96,95	2057	8
0,116	0,0685	6,8	3	93,09	96,93	1415	7
0,178	0,1049	6,8	3	93,03	96,89	923	6
0,293	0,1725	6,8	3	92,92	96,82	561	5
0,532	0,3129	6,8	3	92,69	96,68	309	4
1,112	0,655	6,8	3	92,13	96,345	147	3

реакции в системе Al-Ti составляет 0,1 ат. % [11], что соответствует составу кластера из ~ 923 атомов для чистого алюминия и экспериментально установленному оптимуму при 0,18 %мас. Ti в сплаве AlCu₆,8 в данной работе (табл. 1), а также оптимальным концентрациям титана в сплавах Anticorodal – 70 (AlSi7Mg0,3) и Anticorodal – 72 (AlSi7Mg0,6) [12]. Точка перетектической реакции, согласно [11], составляет около 0,65 ат.%, что соответствует составу сплава с максимальным эффектом старения перенасыщенного твердого раствора сплавов системы Al-Ti [12] и составу сплава из ~ 147 атомов. Оптимальная концентрация титана для измельчения зерна в сплавах системы Al-Cu, в соответствии с данными нескольких авторов, составляет 0,3 %мас. Ti [2, 3], что соответствует кластеру из ~ 561 атомов (табл. 1, 2). Автор [13] показал, что при концентрации титана 0,12 и 0,3 %мас. Ti в алюминии наблюдается скачкообразное повышение температуры начала рекристаллизации, что соответствует кластерам с ~ 1424 и ~ 561 атомами. В работе [6] установили наличие устойчивых кластеров металлов с количеством атомов: 13, 55, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869, 3871, 5083 как икосаэдрического типа, так и кубоктаэдрического, которые отличаются от других особо высокой энергией связи, температурой плавления и интенсивностью фотоэлектрического спектра, что связывают с завершенностью их топологического строения [6, 7], что подтверждает наши экспериментальные данные и теоретические положения. Исходя из этого, возможные оптимальные концентрации титана и, возможно, другие микролегирующие и легирующие элементы могут рассчитываться при помощи формулы (1) при следующих значениях КЗКС: 5083, 3871, 2869, 2057, 1415, 923, 561, 309, 147

$$Ti, \text{ ат.}\% = Al, \text{ ат.}\% / \text{КЗКС}. \quad (1)$$

Между КЗКС образуются промежуточные асимметричные икосаэдрические кластеры [7], с их образованием в данной работе связывают повышение параметров Δt_{p-n} и l_{cp} (табл. 1), например, сплавы, содержащие Ti, в %мас.: 0,099; 0,134; 0,325; 0,339; 0,344. Возможным также является образование кластеров с низкой плотностью [7], с их образованием связывают сплавы с низким параметром Δt_{p-n} , однако, образующие структуры с грубыми включениями фазы Al₃Ti, например, сплавы, содержащие Ti, в %мас.: 0,316; 0,37; 0,386; 0,514; 0,56; 0,571.

Оптимумы на зависимостях физических свойств нанокластеров металлов и некоторых неметаллов, таких как Al, Ca, Na, C, Xe от количества атомов в кластере и оптимумы параметров Δt_{p-n} и l_{cp} , полученные в исследованных сплавах Al-Cu₆,8-Ti от количества атомов в кластере Al_xTi₁, совпадают, что обосновывает возможность использования теории кластеров для описания влияния микродобавок на структуру и свойства сплавов. Расчет оптимальных количеств микродобавок может быть про-

веден с использованием формулы (1) при следующих значениях КЗКС: 5083, 3871, 2869, 2057, 1415, 923, 561, 309, 147

Измельчение зерна сплава AlCu_{6,8} при микролегировании титаном реализуется в узких интервалах концентраций, что объясняется усилением межатомных связей при образовании КЗКС.

Особо высокая эффективность титана для образования мелкозернистых структур в алюминиевых сплавах связана с изменением упорядочения в первой координационной сфере кластера с икосаэдрической на кубооктаэдрическую за счет оптимального соотношения атомных радиусов атомов алюминия и титана для образования кубооктаэдра, что приближает упорядочение в кластере к решетке α алюминия. Следствием этого является снижение параметров Δt_{p-n} и l_{cp} как в сплавах содержащих, так и не содержащих частицы Al₃Ti.

Установленные оптимальные содержания титана хорошо согласуются с ранее известными оптимальными составами сплавов.



Список литературы

1. *Hufnagel W.* // Aluminium-Taschenbuch. Aluminium-Verlag Düsseldorf. – 1988. – S. 107, 135, 136.
2. *Alker K.* Entwicklung auf dem Gebiet der hochfesten Aluminium-Kupfer-Gußlegierungen. // Gießerei 56. – 1969. – № 25. – S. 733-741.
3. *Строев С. С., Ковальский М. Н., Варгунов П. А.* // Труды ВАМИ. – 1935. – Вып. 33. – 75 с.
4. *Miracle D.* The Efficient Cluster Packing Model. – An Atomic Structural Model for Metallic Glasses // Acta Materialia 54. – 2006. – № 16. – P. 4317-4336.
5. *Miracle D., Lord E., Ranganathan S.* Candidate Atomic Cluster Configurations in Metallic Glass Structures // Materials Transactions. – 2006. – Vol. 47. – № 7. – P. 1737-1742.
6. *Martin T. P.* Shells of Atoms // Physics Reports. – 1996. – № 273. – P.199-241.
7. *Kostko O.* Photoelectron Spectroscopy of Mass-selected Sodium, Coinage Metal and Divalent Metal Cluster Anions. // Dissertation. – 2007. – Freiburg. – S.195
8. *Міхаленков К. В.* Закономірності формування дрібнозернистої структури алюмінієвих сплавів, що містять дисперсні частки тугоплавких сполук // Дис. . . . д-ра техн. наук. – Київ, 2005. – 396 с.
9. Пат. EP 0866882 B1. Improved Method for Optimization of the Grain Refinement of Aluminium Alloys / Bäckerud S.L., Jonson M.N. – 1997. – Бюл. № 2001/01.
10. *Maksimović V.* Microstructural Characterization of Modified cCommercial 2219 Aluminum Alloy // AME. – 2004. – № 323. – P. 303-308.
11. *Massalski T. B.* Binary Alloy Phase Diagrams // ASM International. – 1990. – Vol. 2. – P. 1409.
12. Hüttenaluminium-Gusslegierungen Rheinfelden alloys // Ausgabe 7. – 2010. – № 7. – P. 88.
13. *Елагин В. И.* История, успехи и проблемы легирования алюминиевых сплавов переходными металлами // Технология легких сплавов. – 2004. – № 3. – С. 6-29.

Поступила 09.07.2012