

Поздняков Андрей Владимирович

Расчет показателя горячеломкости и его использование при разработке новых
литейных алюминиевых сплавов

Специальность 05.16.01

«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Диссертация выполнена на кафедре металловедения цветных металлов НИТУ «МИСиС»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор технических наук, профессор

Золоторевский Вадим Семенович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор технических наук, профессор

Якушин Борис Федорович (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

кандидат технических наук

Алабин Александр Николаевич (НИТУ «МИСиС»)

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ:

ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

Защита диссертации состоится «10» октября 2013 г. в 15³⁰ на заседании Диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Справки по телефону: (495)237-84-45

Автореферат разослан «09» сентября 2013 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета, проф., д.ф.-м.н.



Мухин С.И.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Развитие современной науки и техники показало, что для обеспечения высокого качества изделий важны не только эксплуатационные характеристики материалов, но и их технологические свойства.

В современном производстве алюминиевых сплавов исходной заготовкой в подавляющем числе случаев остается слиток для деформируемых сплавов и фасонная отливка – для литейных. Одним из наиболее распространенных видов брака при производстве отливок и слитков является горячеломкость – склонность к образованию кристаллизационных трещин. Проблема горячих трещин особенно остро отражается на разработке и производстве новых высокопрочных и жаропрочных сплавов, так как области их составов чаще всего совпадают с областью составов наиболее горячеломких сплавов. Резко выраженная горячеломкость сплавов при литье, а также сварке плавлением сильно осложняет, а часто делает практически невозможным внедрение в серийное производство новых сплавов с ценными эксплуатационными свойствами. При разработке новых сплавов снижения горячеломкости достигают обычно в результате трудоемких экспериментальных исследований. В связи с этим необходим такой научно обоснованный подход к разработке новых и улучшению существующих сплавов, при котором наряду с получением высокой прочности, жаропрочности и других эксплуатационных свойств обеспечивалась бы высокая сопротивляемость сплавов образованию кристаллизационных трещин.

За последние десятилетия было предложено несколько критериев оценки склонности сплавов к образованию кристаллизационных трещин: критерии прочности, пластичности и скорости деформации и альтернативный критерий (для полунепрерывного литья слитков). Все перечисленные критерии определяются либо экспериментальным, либо экспериментально-расчетным путем. Выбор необходимого критерия (или разработка нового) определяется спецификой технологии литья, наличием необходимых свойств и параметров и должен быть подтвержден путем проведения экспериментальных исследований. При этом ни один из существующих критериев не позволяет рассчитывать показатель горячеломкости литейных сплавов по технологическим пробам. В связи с этим поиск универсального критерия, позволяющего рассчитывать показатель горячеломкости литейных сплавов по их составу является весьма актуальной задачей. Такой критерий будет неотъемлемым дополнением к методам математического моделирования и термодинамическим расчетам, которые начинают широко использоваться при разработке новых сплавов для прогнозирования практически полного комплекса эксплуатационных свойств.

Цель работы

Целью работы является создание расчетного метода, позволяющего определять показатель горячеломкости литейных алюминиевых сплавов, и применение данного метода в комплексе с термодинамическими расчетами многокомпонентных фазовых диаграмм для создания новых высокотехнологичных сплавов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать связь расчетной величины эффективного интервала кристаллизации с показателем горячеломкости в сплавах двух-, трех- и многокомпонентных систем на основе алюминия.

2. На основании изученной связи разработать методику расчета величины показателя горячеломкости в литейных промышленных и экспериментальных сплавах многокомпонентных систем на основе алюминия.

3. С использованием разработанной методики расчета показателя горячеломкости, термодинамических расчетов политермических и изотермических разрезов многокомпонентных диаграмм состояния, фазового состава и состава алюминиевого твердого раствора провести поиск перспективных составов новых высокотехнологичных сплавов на основе систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg с добавками Mn, Si, Fe и Ni.

Научная новизна

1. Предложена методика расчета величины эффективного интервала кристаллизации в многокомпонентных сплавах на основе алюминия с использованием термодинамических расчетов неравновесной кристаллизации по модели Шайля.

2. Показана хорошая сходимость между расчетной и экспериментально определенной величиной эффективного интервала кристаллизации в двойных системах Al-Cu, Al-Mg и Al-Si. В изученных тройных системах Al-Cu-Mg, Al-Cu-Si и Al-Si-Mg установлена аналогичная двойным корреляция показателя горячеломкости и расчетной величины эффективного интервала кристаллизации на лучевых разрезах, когда все сравниваемые сплавы кристаллизуются по однотипным реакциям с участием одинаковых фаз.

3. Установлена линейная связь показателя горячеломкости с расчетной величиной эффективного интервала кристаллизации в пределах двух групп сплавов на основе систем Al-Cu-Mg-Si и Al-Zn-Mg с добавками Mn, Ni, Fe в области концентраций легирующих элементов, близких к концентрациям их в промышленных сплавах тех же систем.

Практическая значимость

1. Разработана методика расчета показателя горячеломкости по величине эффективного интервала кристаллизации во всех промышленных, а также экспериментальных сплавах на основе систем Al-Cu-Mg-Si и Al-Zn-Mg с добавками Mn, Ni, Fe (НОУ-ХАУ № 22-013-2013 ОИС от 24 мая 2013 г.).

2. С использованием предложенной методики в комплексе с термодинамическими расчетами многокомпонентных фазовых диаграмм разработан высокотехнологичный, жаропрочный сплав на основе системы Al-Cu-Mg, предназначенный для производства блоков цилиндров автомобильных двигателей.

3. Предложены составы и режимы термической обработки новых композиций на основе системы Al-Zn-Mg, перспективных для создания литейного сплава с повышенной рабочей температурой (НОУ-ХАУ № 23-013-2013 ОИС от 24 мая 2013 г.).

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены

- На Международной научной школе для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов», Екатеринбург, 8-12 ноября 2010 г.
- На II Всероссийской молодежной школе-конференции Современные проблемы материаловедения, Пицунда, Абхазия, 16-20 мая 2011.
- На XII Международной научно-технической Уральской школе-семинаре молодых ученых-металловедов, Екатеринбург, 2011.
- На Семинаре, посвященном 110-летию академика А.А. Бочвара, Москва, МИСиС, 8 ноября 2012 г.

Результаты диссертационной работы отражены в 10 публикациях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из 5 глав, 8 выводов, библиографического списка из 108 наименований. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 65 иллюстраций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обзор литературы

Проведен анализ литературы по влиянию величины эффективного интервала кристаллизации (ЭИК), температурного интервала хрупкости, параметров структуры и состава сплавов на горячеломкость при литье алюминиевых сплавов. Проанализированы существующие на данный момент критерии оценки склонности сплавов к образованию

кристаллизационных трещин: критерии прочности, пластичности и скорости деформации и альтернативный критерий (для полунепрерывного литья слитков). Рассмотрено влияние легирующих элементов на микроструктуру, механические и технологические свойства промышленных литейных алюминиевых сплавов.

По обзору литературы были сделаны следующие выводы:

1. Влияние эффективного интервала кристаллизации (ЭИК), температурного интервала хрупкости, параметров структуры и состава сплавов на горячеломкость при литье алюминиевых сплавов хорошо изучено только для двойных систем на основе алюминия, а в тройных и многокомпонентных системах связь перечисленных параметров с горячеломкостью сложнее и изучена недостаточно.

2. Термодинамические расчеты параметров, перечисленных в п. 1, ранее не проводились. Существующие критерии оценки склонности сплавов к образованию кристаллизационных трещин не позволяют рассчитывать показатель горячеломкости литейных сплавов по технологическим пробам.

3. Среди современных литейных алюминиевых сплавов продолжают доминировать силумины. Алюминиевые сплавы на основе системы Al-Si обладают высокими литейными свойствами, но их эксплуатационные характеристики весьма посредственны. В связи с этим остается весьма актуальной разработка новых литейных алюминиевых сплавов, сочетающих высокий уровень эксплуатационных и технологических свойств.

2. Объекты и методики исследований

Исходя из анализа литературы и поставленных в работе задач, были выбраны объекты и методики расчетных и экспериментальных исследований.

Термодинамические расчеты проводили с использованием программного продукта Thermo-Calc (TCW5), позволяющего рассчитывать равновесные многокомпонентные фазовые диаграммы (политермические и изотермические разрезы), массовую долю и состав фаз, температуры ликвидуса и солидуса. Программа позволяет также рассчитывать температуру неравновесного солидуса и массовую долю твердых фаз в сплавах при кристаллизации в условиях подавления выравнивающей диффузии в твердых фазах по так называемым кривым Sheil. Эффективный интервал кристаллизации рассчитывали как разницу между температурой образования определенного количества твердых фаз (65-90%) и температурой неравновесного солидуса.

Объектами исследования служили двойные, тройные и многокомпонентные модельные сплавы на основе алюминия, легированные Cu, Mg, Zn, Mn, Fe, Si, Ni в широком диапазоне концентраций, а также промышленные литейные алюминиевые сплавы всех

базовых систем. Сплавы выплавляли в лабораторной электрической печи сопротивления в графито-шамотных тиглях.

Показатель горячеломкости (ПГ) экспериментально определяли по карандашной пробе, поскольку она позволяет легко и быстро количественно определять горячеломкость. Карандашная проба представляет собой стальной разъемный кокиль, в котором получают набор стержней с головками. Стержни имеют переменное сечение с рабочими диаметрами 6, 8, 10, 12, 14, 16 мм и головками постоянного диаметра 20 мм. Показателем горячеломкости служил минимальный диаметр стержня, при котором не наблюдались трещины на поверхности образца. Таким образом, чем больше ПГ, тем больше склонность сплава к образованию горячих трещин. В работе также использовали литературные данные показателя горячеломкости, определенного по кольцевой пробе и кольцевой полукокильной пробе «ВИАМ».

Для экспериментального определения температур ликвидуса, равновесного и неравновесного солидуса использовали дифференциальный термический анализ на калориметре Setaram Labsys DSC-1600.

Металлографические исследования сплавов проводили на световом микроскопе (СМ) Neophot – 30. Качественный и количественный (микрорентгеноспектральный) фазовый анализ проводили на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN Vega 3 LMN с энерго-дисперсионным детектором X-Max 80. Шлифы для микроструктурных исследований подготавливали на шлифовально-полировальных установках Struers Labopol-5 и Metkon.

Слитки термически обрабатывали в муфельных электрических печах с вентилятором с точностью поддержания температуры около 1 К. Выдержку под закалку проводили в печи Nabertherm, а старение в печи SNOL -1,6.2,3.0,8/9-M1.

Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Z250 Zwick/Roell в комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации, высокотемпературной печью, с записью диаграммы растяжения, по которой определяли механические свойства образцов при различных температурах: значения предела прочности, условного предела текучести и относительного удлинения.

Твердость определяли методом Бринелля на твердомере ТШ-2. Для экспресс-оценки сопротивления сплавов ползучести при повышенных температурах проводили измерения длительной твердости. В качестве установки для измерений использовали стандартный твердомер ТШ-2 для определения твердости по Бринеллю с установленной на ней печью сопротивления для поддержания температуры испытания. Образец находился под нагрузкой в 1565 Н в течение часа.

Определение предела усталости проводили на испытательной машине Instron RRM-A2 по схеме консольного изгиба.

3. Термодинамические расчеты эффективного интервала кристаллизации и температурного интервала хрупкости в сплавах двух- и трехкомпонентных систем на основе алюминия

В данном разделе приведены результаты термодинамических расчетов эффективного интервала кристаллизации (ЭИК), проанализирована связь рассчитанных эффективного и полного интервалов кристаллизации с показателем горячеломкости (ПГ), объемной доли жидкости с относительным удлинением в температурном интервале хрупкости (ТИХ) в сплавах двух- и трехкомпонентных систем на основе алюминия.

Результаты расчета ЭИК в разных по составу сплавах двойных систем Al - Cu, Al - Mg и Al - Si представлены на рисунке 1 на примере системы Al - Cu (кривые 1 - 3). Расчеты ЭИК каждого сплава проводили для разного количества твердых фаз – от 65 до 90 %. Из рисунка следует, что положение максимума на концентрационных зависимостях ЭИК не зависит от использованного в расчете количества твердых фаз. При этом расчетные и экспериментально полученные кривые ЭИК имеют максимум ПГ при близких концентрациях.

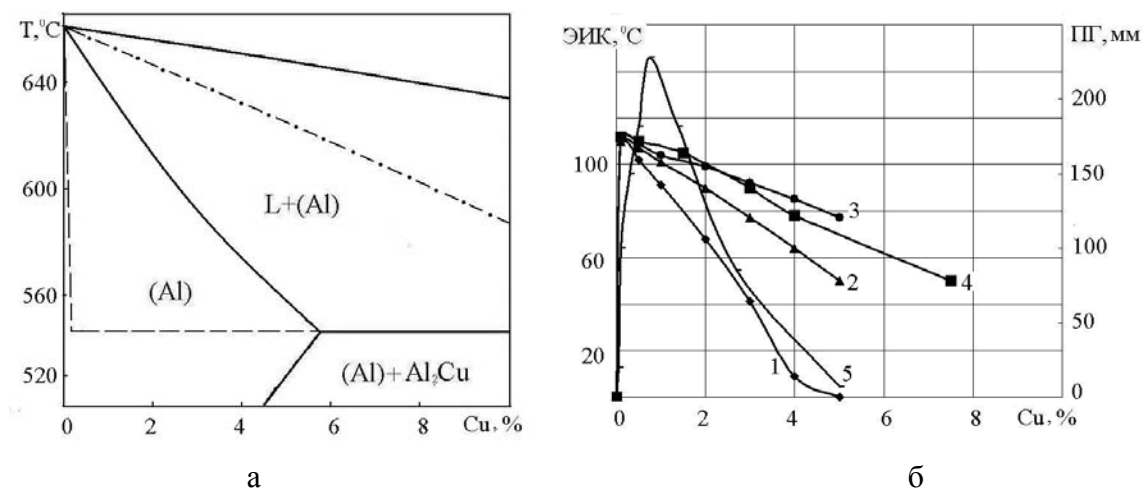


Рисунок 1. Влияние концентрации меди на величину ЭИК и ПГ в системе Al-Cu: а - фазовая диаграмма системы Al - Cu со стороны алюминия (пунктир – неравновесный солидус, штрих-пунктир – температура начала линейной усадки); б - зависимости ЭИК и ПГ от концентрации меди (1-3 – расчет ЭИК при массовой доле твердых фаз 90 % (1), 80 % (2), 65 % (3); 4, 5 – экспериментально построенные зависимости ЭИК (4) и ПГ¹ (5) от концентрации меди

На рисунке 2 представлены изолинии ЭИК в трехкомпонентной системе Al - Cu - Mg в сопоставлении с изолиниями ПГ. По рисунку 2 можно отметить, что выбранное в расчете количество твердых фаз качественно не оказывает влияние на положение максимума

¹ Кольцевая проба. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.

эффективного интервала кристаллизации. Видно, что в отличие от двойных систем корреляция между ПГ и ЭИК в трехкомпонентных системах в целом гораздо хуже: положения максимумов ПГ и ЭИК сильно расходятся внутри каждой из исследованных систем. Аналогичные результаты были получены в системах Al-Cu-Si и Al-Mg-Si. По всей видимости, это в первую очередь связано с наличием в кристаллизующихся сплавах исследуемых систем разных фазовых областей. Поэтому были проведены расчеты лучевых политермических разрезов, сплавы на которых при кристаллизации проходят через одни и те же фазовые области, а затем рассчитаны зависимости ЭИК от состава сплавов на каждом из этих разрезов.

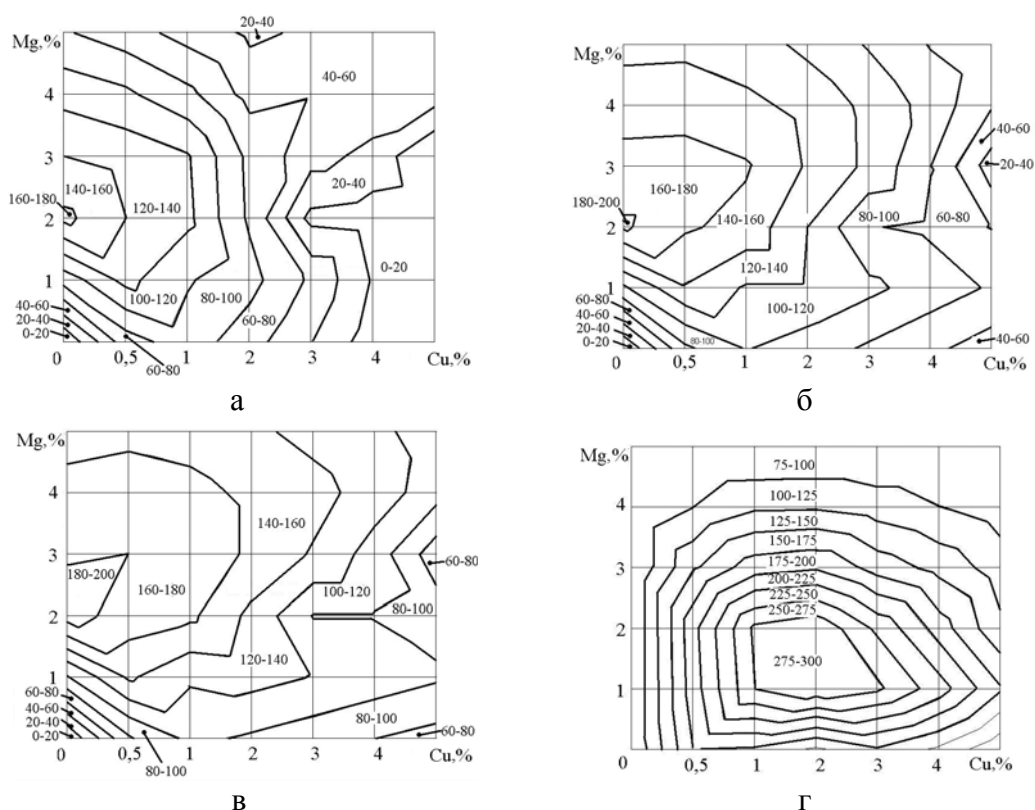


Рисунок 2. Изолинии расчетного ЭИК и ПГ в системе Al – Cu – Mg а - изолинии расчетного ЭИК (°C) при 90 % твердых фаз; б – изолинии расчетного ЭИК (°C) при 80 % твердых фаз; в - изолинии расчетного ЭИК (°C) при 70 % твердых фаз; г - изолинии ПГ² (по кольцевой пробе в мм)

На рисунке 3 представлены границы фазовых областей после окончания неравновесной кристаллизации в системе Al - Cu- Mg. По рисунку 3 выбраны два лучевых разреза, все ординаты сплавов на которых проходят через одни и те же фазовые области.

² Pumphrey W.I., Moore D.C. // J. Inst. Metals – 1948 - v.74 - p. 425

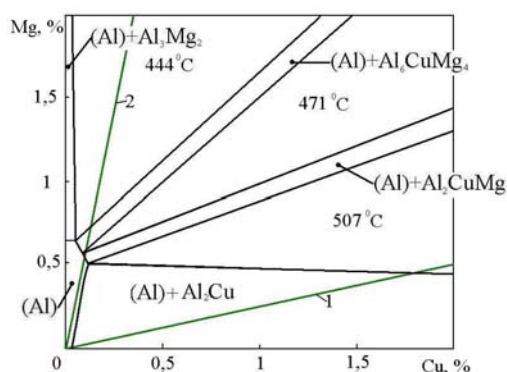
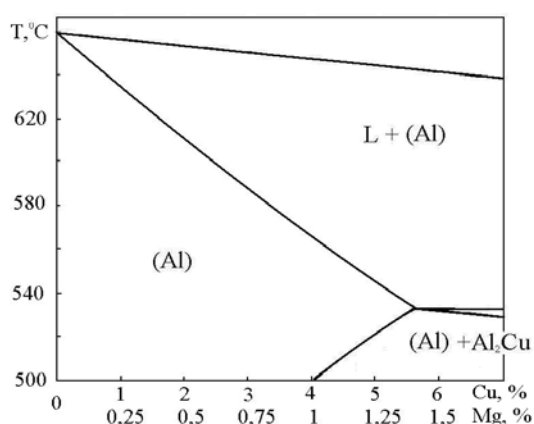
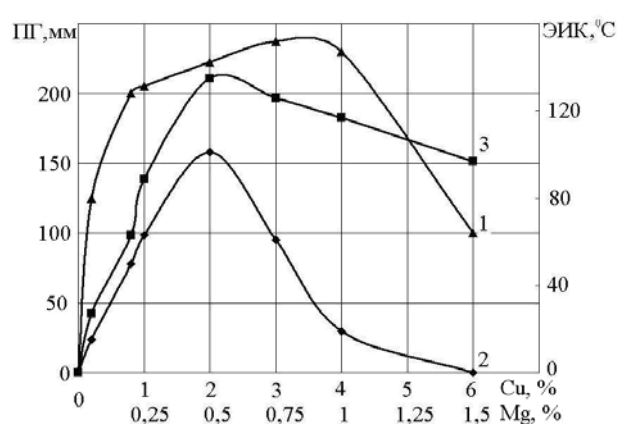


Рисунок 3. Границы фазовых областей после окончания неравновесной кристаллизации в системе Al – Cu – Mg. Цифрами указаны температуры кристаллизации тройных эвтектик: (Al)+Al₃Mg₂+Al₆CuMg₄ – 444 °C, (Al)+Al₆CuMg₄+Al₂CuMg – 471 °C, (Al)+Al₂CuMg+Al₂Cu – 507 °C

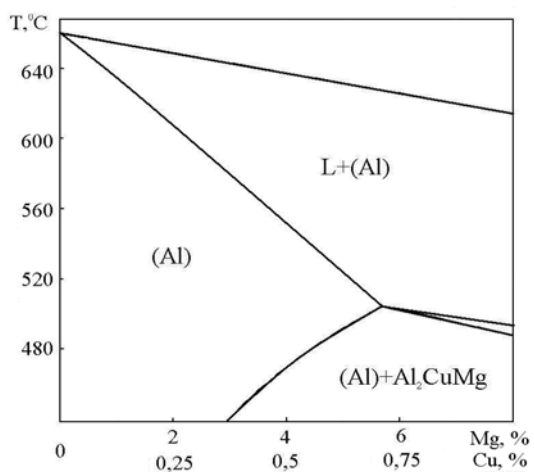
На рисунке 4 показаны рассчитанные политермические разрезы и зависимости ПГ и расчетной величины ЭИК от состава вдоль этих разрезов для системы Al – Cu – Mg.



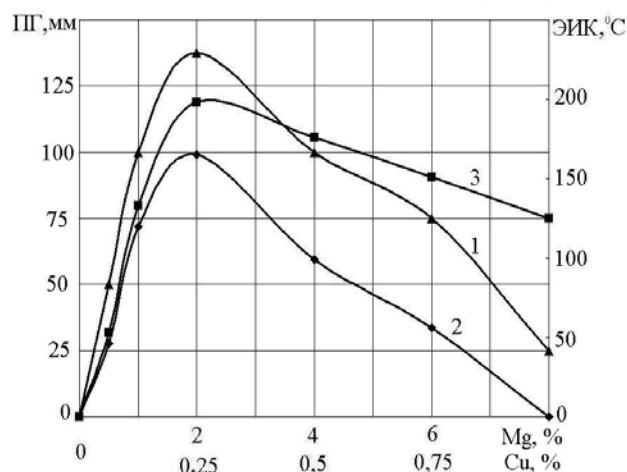
а



б



в



г

Рисунок 4. Влияние концентрации меди и магния на величину ЭИК и ПГ³ в системе Al – Cu – Mg а - политермический разрез 1 по рисунку 3; б - концентрационные зависимости ПГ (1) и расчетного ЭИК (90 % (2) и 65 % (3) твердых фаз) по разрезу 1; в - политермический разрез 2 по рисунку 3; г - концентрационные зависимости ПГ (1) и расчетного ЭИК (90 % (2) и 65 % (3) твердых фаз) по разрезу 2

³ Pumphrey W.I., Moore D.C. // J. Inst. Metals – 1948 - v.74 - p. 425

На практике для оценки склонности сплавов к образованию кристаллизационных трещин часто пользуются не величиной ЭИК, а величиной полного интервала неравновесной кристаллизации (ПИК), поскольку экспериментальное определение ЭИК является достаточно сложным и трудоемким. При этом подразумевается, что ПИК и ЭИК однозначно связаны друг с другом: чем шире ПИК, тем больше ЭИК. Однако это утверждение верно не во всех случаях. На рисунке 5 в качестве примера представлена зависимость ЭИК, ПИК и ПГ от концентрации меди в системе Al-Cu. Можно отметить достаточно четкую связь ПИК и ЭИК в сплавах данной системы. Качественно аналогичная зависимость наблюдается и в других двойных системах эвтектического типа, таких как Al-Mg, Al-Si и т.д. Но если перейти к тройным системам (Al-Cu-Mn, Al-Fe-Ni, Al-Si-Ni, Al-Cu-Ni), то корреляция ПИК и ЭИК будет отсутствовать в большинстве систем. Рисунок 6 иллюстрирует это на примере зависимостей ПИК и ЭИК от концентрации меди и марганца в системе Al-Cu-Mn. Таким образом, допущение об однозначной связи ПИК и ЭИК не всегда правильно.

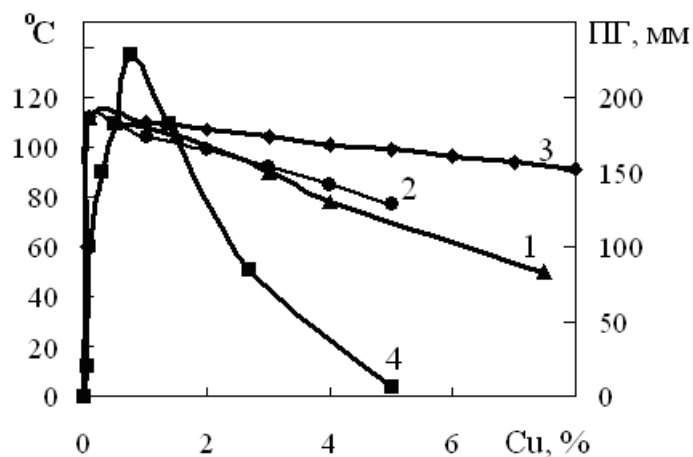


Рисунок 5. Концентрационные зависимости экспериментально определенного ЭИК⁴ (°C) (кривая 1), рассчитанного ЭИК (°C) (кривая 2), соответствующего образованию 65 % тв. фаз, ПИК (°C) (кривая 3), и ПГ³ (кривая 4), в алюминиевом угле системы Al-Cu.

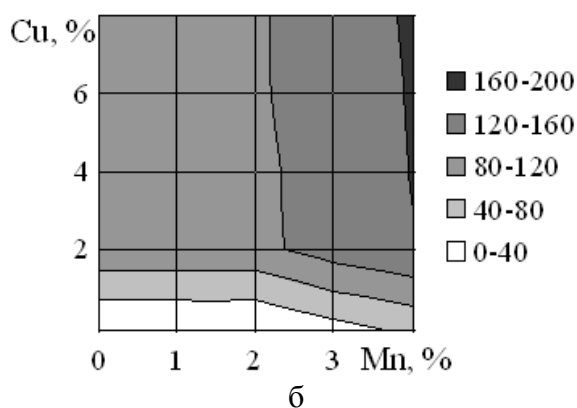
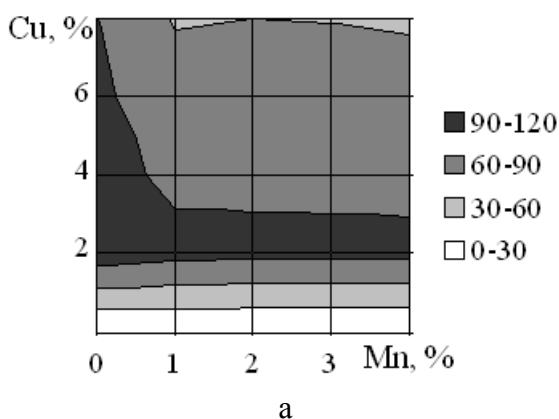


Рисунок 6. Изолинии расчетного ЭИК (°C) (а), соответствующего образованию 65 % твердых фаз, и ПИК (°C) в системе Al-Cu-Mn.

Проведен анализ экспериментальных зависимостей относительного удлинения в температурном интервале хрупкости (ТИХ) и рассчитанной доли жидкой фазы от

⁴ Кольцевая проба. Новиков И.И.. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.

температуры. Показано, что в сплавах системы Al – Cu нижняя граница температурного интервала хрупкости соответствует примерно 10 об.% жидкой фазы, а в сплавах системы Al – Mg – примерно 20 об.% жидкой фазы. Наличием большего количества жидкой фазы в температурном интервале хрупкости в сплавах системы Al – Mg можно объяснить их большую пластичность (среднее значение $\delta \approx 0,35 \%$) по сравнению со сплавами системы Al-Cu (среднее значение $\delta \approx 0,1 \%$). При этом сплавы системы Al-Mg имеют значительно меньшую величину усадки ($\epsilon = 0,13-0,17 \%$) в температурном интервале хрупкости, чем сплавы системы Al-Cu ($\epsilon = 0,15-0,28 \%$). В результате величина запаса пластичности (ЗП) у сплавов Al-Mg больше, чем в сплавах на основе системы Al-Cu. Так, для сплавов Al-3,5%Cu и Al-5%Cu величина ЗП составляет 0,12 и 0,28 %, соответственно, в то время как по результатам расчетов по зависимостям δ -Т и ϵ -Т в сплавах Al-2,5%Mg и Al-7%Mg ЗП составляет 0,15 и 0,45 %, соответственно. В результате магналии, имея больший ЗП при широком ЭИК, менее склонны к горячеломкости.

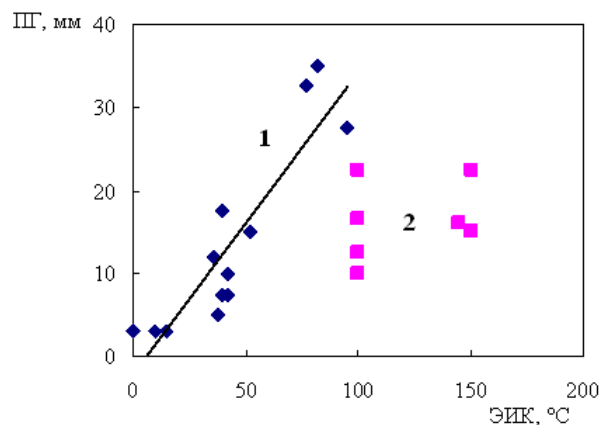
4 Расчет показателя горячеломкости в многокомпонентных сплавах на основе алюминия

В данной главе проанализирована связь рассчитанных эффективного и полного интервалов кристаллизации с ПГ в промышленных алюминиевых сплавах на основе систем Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Si-Cu, Al-Si-Mg, Al-Si-Cu-Mg, Al-Mg и Al-Mg-Zn. Приведены результаты расчетов и экспериментального определения ПГ (карандашная проба) по расчетной величине ЭИК в двух выделенных группах сплавов. К первой группе отнесены сплавы на основе системы Al-Si-Cu-Mg, дополнительно легированные Zn, Fe, Ni и Mn. Эта базовая система большинства промышленных литейных сплавов на алюминиевой основе – 2xx (Al-Cu, Al-Cu-Mg), 3xx (Al-Si-Cu, Al-Si-Mg, Al-Si-Cu-Mg), 4xx (Al-Si) серий, – в качестве основных легирующих элементов в которых используются в разных сочетаниях именно Si, Cu и Mg. Ко второй группе отнесены сплавы на основе систем Al-Mg (5xx серия) и Al-Zn-Mg-(Cu) (7xx серия).

На рисунке 7 представлены зависимости ПГ от рассчитанной величины ЭИК для всех исследованных сплавов, разделенных на две группы. Видно, что для первой группы сплавов наблюдается близкая к линейной зависимость ПГ от ЭИК. Для второй группы сплавов наблюдается значительный разброс значений ПГ при постоянной величине ЭИК. Исследована зависимость ПГ от расчетной величины ПИК. Можно отметить неплохую корреляцию ПГ и ПИК в первой группе сплавов, однако, разброс значений ПГ несколько больший, чем на зависимости от ЭИК. Во второй же группе сплавов наблюдается обратная зависимость, с увеличением ПИК происходит снижение ПГ. Следовательно, в сплавах

многокомпонентных систем для оценки горячеломкости в большинстве случаев нельзя пользоваться величиной ПИК. Исключением могут быть сплавы, близкие по составу к чисто эвтектическим, у которых ПИК очень мал – не более 20-30 °С. Тогда ЭИК будет еще меньше и склонность к образованию горячих трещин у подобных сплавов должна быть небольшой.

Рисунок 7. Зависимость $ПГ^5$ от рассчитанной величины ЭИК исследованных промышленных сплавов: 1 – сплавы систем Al-Cu, Al-Cu-Mg Al-Si-Cu, Al-Si-Mg, Al-Si- Cu-Mg; 2 – сплавы системы Al-Mg и Al-Mg-Zn



В итоге необходимо отметить важную закономерность, вытекающую из анализа связи ПГ с рассчитанной величиной ЭИК: все существующие литейные алюминиевые сплавы можно условно разделить на две группы по возможности расчетной оценки их склонности к образованию кристаллизационных трещин. В первую группу можно выделить сплавы на основе систем Al-Si (все силумины) и Al-Cu-(Mg) в величине рассчитанного ЭИК менее 100 °С, а во вторую – сплавы Al-Mg-(Zn) с ЭИК большим 100 °С. Такое разделение связано в основном с большой разницей в температуре неравновесного солидуса в сплавах рассматриваемых систем (505-577 °С в сплавах систем Al-Si и Al-Cu-(Mg)-(Si) и менее 450 °С в сплавах системы Al-Mg-(Zn)), что и обуславливает большую разницу в величине ЭИК.

Далее будут приведены результаты расчетов и экспериментального определения ПГ (карандашная проба) по расчетной величине ЭИК в двух выделенных группах промышленных и экспериментальных сплавов. Выбор составов экспериментальных композиций осуществлялся, исходя из составов промышленных сплавов тех же систем. Так, концентрация основных матричных упрочнителей в системе Al-Cu-Mg находится в интервале (5-6,5)%Cu и (0,5-2)%Mg, Si варьировался от 0,5 до 7%. Концентрация добавок Mn, Fe и Ni находится в интервале 0,6-4% с целью получения различной расчетной величины ЭИК. В промышленных сплавах системы Al-Zn-Mg концентрации Zn и Mg находятся в области наибольшей горячеломкости ($Zn/Mg > 1$). В связи с этим и по причинам, которые будут более подробно рассмотрены в главе 5, в экспериментальных сплавах концентрацию Zn и Mg варьировали в интервале 3,5-4,5% при соотношении $Zn/Mg = 1$.

⁵ Кольцевая полукокильная проба «ВИАМ». Новиков И.И.. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.

Для исследуемых промышленных и экспериментальных сплавов на основе системы Al-Cu-Mg-Si был определен ПГ по карандашной пробе и рассчитан ЭИК для различного количества твердых фаз от 65 до 85 %. По полученным данным построены зависимости ПГ от ЭИК. Зависимость ПГ от ЭИК, определенного для 65 % твердых фаз (рисунок 8) хорошо описывается линейным уравнением с достоверностью аппроксимации $R^2=0,93$:

$$ПГ = 0,11 \cdot ЭИК + 7,6 . \quad (1)$$

Расчеты для 75 и особенно 85 % твердых фаз показывают сильные отклонения от линейной зависимости ПГ от ЭИК.

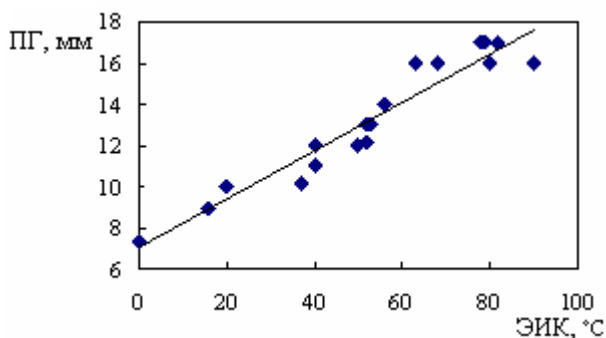


Рисунок 8. Зависимость экспериментально определенного ПГ от расчетной величины ЭИК, определенной для 65 % твердых фаз в сплавах на основе системы Al-Cu-Mg-Si

Полученное уравнение (1) было использовано для расчета ПГ других 10 сплавов. Можно отметить достаточно хорошую сходимость экспериментально определенного ПГ и рассчитанного по ЭИК с использованием уравнения 1 во всех рассмотренных многокомпонентных промышленных и экспериментальных сплавах. Рисунок 9 наглядно иллюстрирует полученные результаты. При этом средняя ошибка расчета ПГ составляет 5 %, а максимальная не превышает 15 %, что сопоставимо с погрешностью эксперимента.

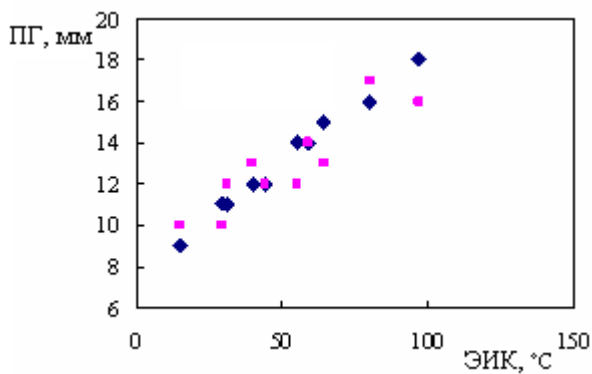


Рисунок. 9. Зависимости рассчитанного (♦) и экспериментально определенного (■) ПГ от расчетной величины ЭИК для сплавов на основе системы Al-Cu-Mg-Si

Для промышленных и экспериментальных сплавов на основе системы Al-Mg-Zn было проведено аналогичное исследование. Видно, что зависимость ПГ от ЭИК, определенного для 65 % твердых фаз (рисунок 10), хорошо описывается линейным уравнением с достоверностью аппроксимации $R^2=0,93$:

$$ПГ = 0,07 \cdot ЭИК + 5,6 . \quad (2)$$

Расчеты для 75 и особенно 85 % твердых фаз показывают несколько большие отклонения от линейной зависимости ПГ от ЭИК.

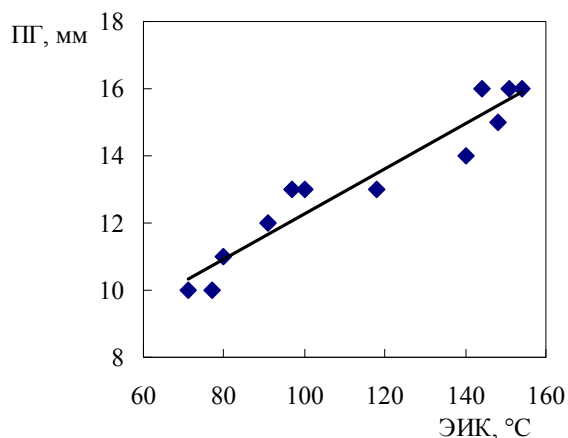


Рисунок 10. Зависимость экспериментально определенного ПГ от расчетной величины ЭИК, определенной для 65 % твердых фаз для сплавов на основе системы Al-Mg-Zn

Уравнение (2) проверено на других 9 сплавах той же базовой системы легирования. Рисунок 11 наглядно иллюстрирует полученные результаты.

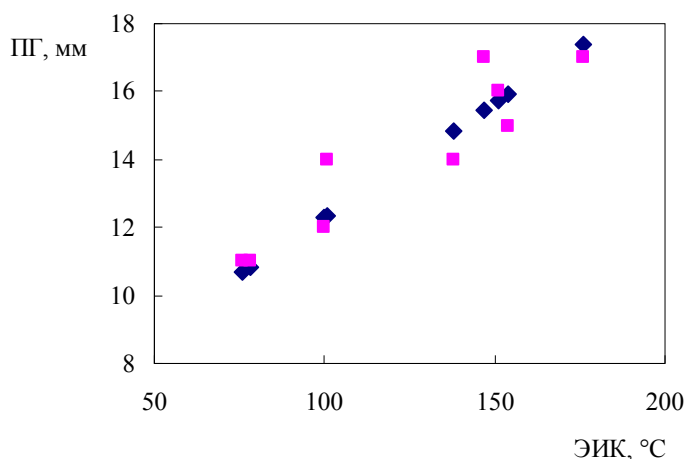


Рисунок 11. Зависимости рассчитанного (◆) и экспериментально определенного (■) ПГ от расчетной величины ЭИК для сплавов системы Al-Zn-Mg

Таким образом, проведенное исследование показало возможность расчета с удовлетворительной погрешностью показателя горячеломкости только по величине ЭИК в многокомпонентных литейных алюминиевых сплавах на основе всех базовых систем легирования - Al-Si, Al-Si-Mg, Al-Si-Cu, Al-Si-Cu-Mg, Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Mg, Al-Zn-Mg с часто используемыми добавками Mn, Ni, Fe.

5 Поиск перспективных многокомпонентных композиций на основе алюминия для создания новых сплавов по термодинамическим расчетам

Системы Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg являются базовыми для давно и широко используемых деформируемых сплавов. Литейные сплавы систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg (кроме АЦ4Мг) в российском ГОСТ 1583-93 отсутствуют, и в промышленности как литейные не применяются. В американском стандарте они имеются, причем их состав очень близок к деформируемым сплавам.

Для достижения высокой прочности после закалки и старения концентрация меди и магния в матричных сплавах Al-Cu-Mg находится чаще всего на уровне 3,5-6,5 % и 0,4-1,8 %, соответственно, а в сплавах Al-Zn-Mg концентрация цинка и магния на уровне 3-7 % и 1-4,5 %, соответственно. При таком соотношении цинка к магнию (более 1) в сплавах Al-Zn-Mg достигается максимальный эффект упрочнения при старении, но сплавы обладают низким сопротивлением коррозионному растрескиванию и высокой склонностью к образованию кристаллизационных трещин. Известно, что наилучшего сочетания механических, коррозионных и технологических свойств можно добиться при соотношении $Zn/Mg \sim 1$ (или меньше). Введение таких элементов как Fe, Si, Ni и Mn должно обеспечить лучшую технологичность при литье за счет сужения ЭИК и образования большего количества жидкой фазы в нижней его части. Высокое содержание Fe, Si, Ni и Mn может приводить к образованию первичных интерметаллидов, имеющих грубую пластинчатую или игольчатую форму (например, Al_3Fe , Al_9FeNi , Al_6Mn и др.), что будет сильно снижать пластичность. Кроме того, эти добавки, связывая основные матричные упрочнители, такие как Cu и Mg, в фазы типа Al_7Cu_2Fe , $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$, $Al_3(Ni,Cu)_2$, Mg_2Si и др., снижают эффект дисперсионного упрочнения при старении. В связи с этим необходимо подбирать оптимальные комбинации и концентрации Fe, Si, Ni и Mn.

По результатам термодинамических расчетов, подтвержденных экспериментальными исследованиями микроструктуры, фазового состава сплавов, состава алюминиевого твердого раствора и горячеломкости, а также калориметрическими исследованиями, были предложены перспективные композиции на основе систем Al-Cu-Mg-Si и Al-Zn-Mg, удовлетворяющие поставленным требованиям. Механические свойства и показатель горячеломкости перспективных композиций представлены в таблицах 2-4 в сопоставлении с аналогичными свойствами некоторых промышленных сплавов тех же систем.

В таблице 1 представлен расчетный и экспериментально определенный состав (Al) на примере двух перспективных композиций. Из таблицы 1 видно, что достаточно большое количество основных матричных упрочнителей (Cu, Mg, Zn) входит в алюминиевый твердый

раствор (Al), которое должно обеспечить хороший эффект упрочнения при старении. Можно отметить хорошую сходимость расчетных и экспериментальных концентраций Zn, Cu, Mg и Si. Что касается марганца, то он при неравновесной кристаллизации частично входит в (Al), а при гомогенизации выходит из него, образуя дисперсоиды. Однако методом микрорентгеноспектрального анализа измерен средний состав (Al) и Mn-содержащих частиц. Поэтому, как видно из таблицы 1, в эксперименте концентрация Mn значительно выше, чем по расчету.

Таблица 1. Состав алюминиевого твердого раствора при температуре закалки (расчет/эксперимент)

Сплав	T _{зак} , °C	Концентрация легирующих элементов, %				
		Zn	Cu	Mg	Mn	Si
Al-5Cu-2Mg-Mn-Fe-Si	505	-	4,4 / 4,3	0,6 / 0,65	0,04 / 0,2	0,5 / 0,3
Al-4,5Zn-4,5Mg-1,0Mn-0,8Fe-1,6Ni	525	5,0 / 5,4	-	5,0 / 5,0	0,2 / 1,0	-

На рисунке 12, в качестве примера, приведены микроструктуры двух перспективных сплавов в закаленном состоянии. В микроструктуре сплава Al-5Cu-2Mg-Mn-Fe-Si (рисунок 12 а) можно выделить наличие фазы α ($Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$) (разветвленные кристаллы – спектр 452) и светлые включения фазы Al_2Cu (спектр 451 на рисунке 12 а). В микроструктуре сплава Al-4,5Zn-4,5Mg-1,0Mn-0,2Fe-1,6Ni присутствуют включения кристаллизационного происхождения фазы Al_9FeNi (спектры 403, 405 по рисунку 12 б).

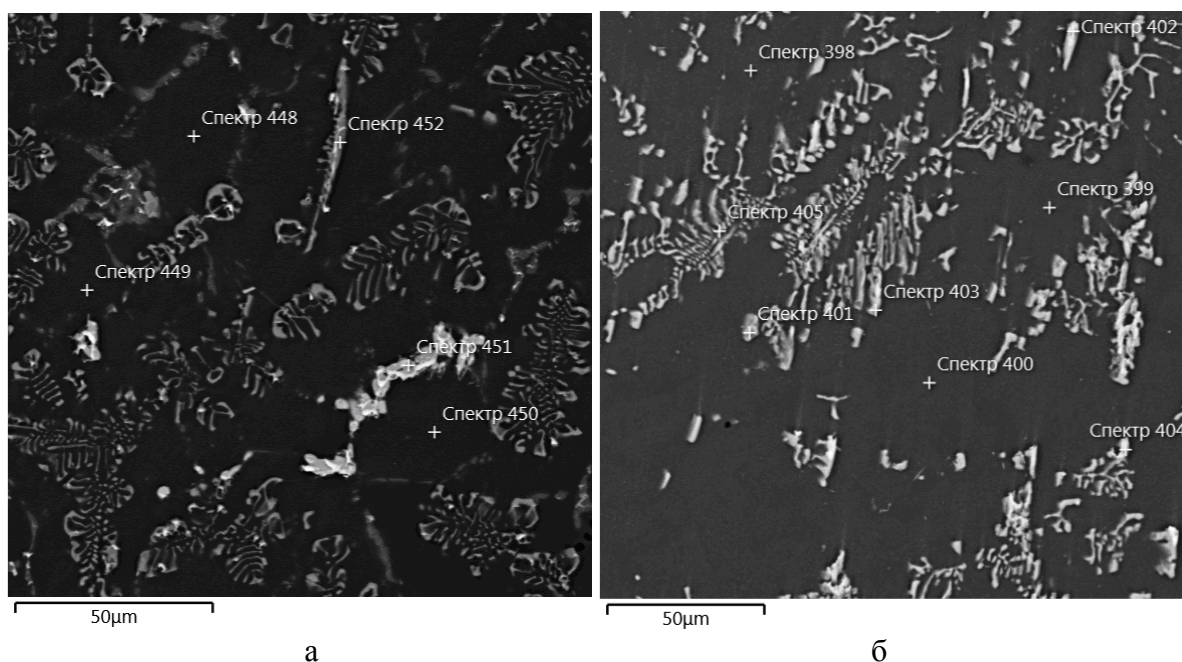


Рисунок 12. Микроструктуры исследуемых сплавов в закаленном состоянии: а - Al-5Cu-2Mg-Mn-Fe-Si; б - Al-4,5Zn-4,5Mg-1,0Mn-0,8Fe-1,6Ni

Результаты проведенных расчетов фазового состава и состава (Al) показывают неплохую возможность получения высоких характеристик механических свойств в рассмотренных сплавах, за счет достаточно высокой легированности алюминиевой матрицы основными твердорастворными упрочнителями и отсутствия избыточных фаз достаточно компактной морфологии.

Исследовано влияние температуры и времени старения на твердость перспективных композиций. Определены оптимальные режимы старения T7, обеспечивающего стабилизацию твердости и тонкой структуры, и длительная высокотемпературная твердость, как характеристика жаропрочности. Таблица 2 иллюстрирует результаты в сравнении с аналогичными данными, полученными на некоторых промышленных сплавах исследуемых систем. Сравнение результатов определения твердости при комнатной и повышенных температурах и ПГ говорит о превосходстве новых экспериментальных сплавов над промышленными.

Таблица 2. Твердость и длительная твердость исследуемых и известных высокопрочных и жаропрочных сплавов в состоянии T7

№	Состав	Режим старения T7	НВ	НВ _{1 час} при температуре старения	ПГ, мм
1	Al-5Cu-1,5Mg-Si-Fe-Ni	250 °C, 2,5 часа	139	61	12-14
2	Al-6Cu-0,5Mg-Si-Ni-Fe-Mn		130	61	12
3	Al-5Cu-2Mg-Mn-Fe-Si		138	62	14
AM5	Al-5Cu-0,8Mn-0,25Ti		85	46	>16
A390	Al-17Si-4,5Cu-0,6Mg-0,3Fe		110	47	10
4	Al-4,5Zn-4,5Mg-1,5Mn-0,8Fe-2,4Si	200 °C, 4 часа	129	72	12
5	Al-4,5Zn-4,5Mg-1,0Mn-0,8Fe-1,6Ni		155	65	14
6	Al-4,5Zn-4,5Mg-1,5Mn-0,5Ni-1,4Fe-2,1Si		133	62	12
771.0	Al-7Zn-0,9Mg-0,13Cr-0,15Si-0,15Fe	T71 (160 °C, 3 часа)	120	57 (при 200 °C)	>16

На рисунке 13 представлена тонкая структура распада алюминиевого твердого раствора на примере сплавов Al-5Cu-2Mg-Mn-Fe-Si (рисунок 13 а) и Al-4,5Zn-4,5Mg-1,0Mn-0,8Fe-1,6Ni (рисунок 13 б). Тонкая структура сплава Al-5Cu-2Mg-Mn-Fe-Si представляется выделениями метастабильной фазы θ' (Al₂Cu) (рисунок 13 а), о чем свидетельствует типичная ее морфология и электронограмма. Распад алюминиевого твердого раствора сплава Al-4,5Zn-4,5Mg-1,0Mn-0,8Fe-1,6Ni представляется в основном метастабильными выделениями фазы η' (MgZn₂) (рисунок 13 б), что также подтверждается литературными данными.

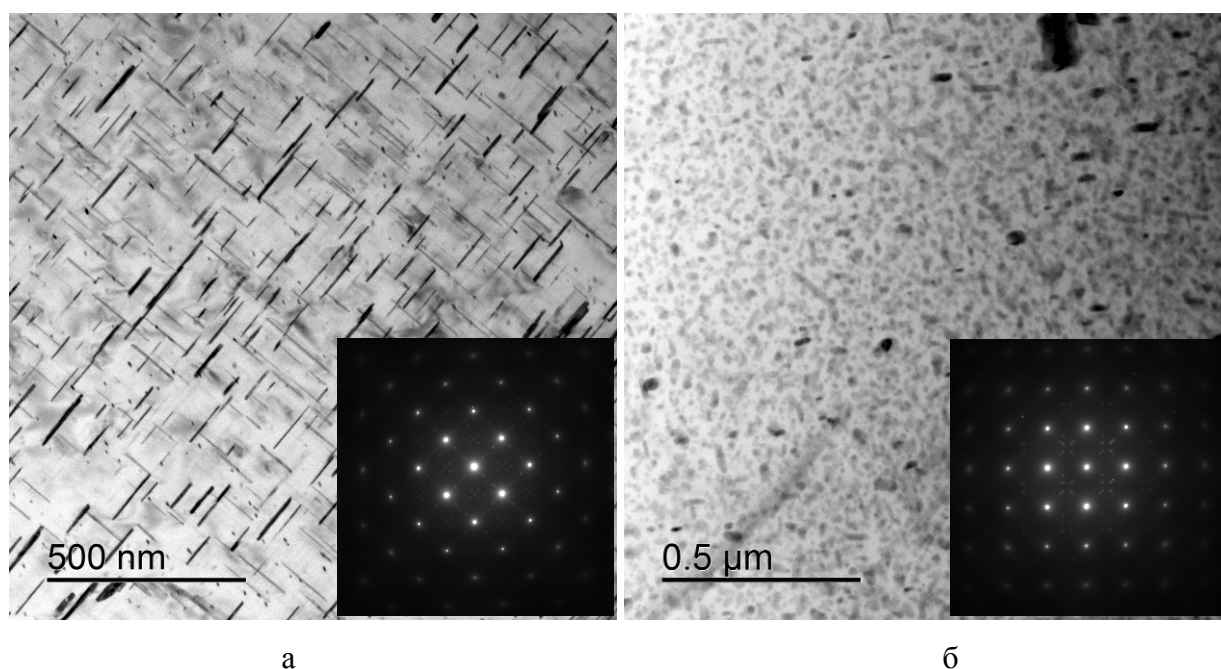


Рисунок 13. Тонкая структура сплавов Al-5Cu-2Mg-Mn-Fe-Si (а) и Al-4,5Zn-4,5Mg-1,0Mn-0,8Fe-1,6Ni (б) в состоянии T7 и электронограммы в плоскости (001)

В таблицах 3-4 представлены результаты проведения испытаний на растяжение при комнатной и повышенных температурах для исследованных перспективных сплавов в сравнении со свойствами промышленных сплавов.

Таблица 3. Механические свойства сплавов на основе системы Al-Cu-Mg и Al-Si-Cu-Mg

Сплав	Результаты испытаний при 25 °С, T7			Результаты испытаний при 250°С, T7		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
1	-	265	0,0	-	230	0,10
2	290	340	0,8	197	218	1,5
3	300	317	0,3	245	260	0,9
201.0 ¹	450	495	6	90	110	25
242.0 ²	235	275	1	160	205	8
A390	-	239	0,15	166	172	0,6

¹ Al-4,6Cu-0,35Mg-0,7Ag-0,35Mn-0,25Ti; ² Al-4Cu-2,5Mg-2Ni (режим старения - 175 °С, 44 часа)

По результатам испытаний на растяжение при комнатной температуре экспериментальные сплавы на основе системы Al-Cu-Mg практически не уступают и даже превосходят промышленные сплавы той же системы легирования и высокотехнологичный силумин A390 по пределу прочности. Исключением является сплав 201.0, который имеет $\sigma_B = 495$ МПа при комнатной температуре за счет легирования серебром, усиливающим эффект упрочнения при старении. Однако сплав 201.0 при испытаниях при 250°С

разупрочняется, сильно уступая экспериментальным сплавам. В результате сплавы 1-3 значительно превосходят промышленные по прочности при повышенной температуре.

Таблица 4. Механические свойства сплавов на основе системы Al-Zn-Mg

Сплав	Результаты испытаний при 25 °С, T7			Результаты испытаний при 200 °С, T7		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
4	276	279	0,2	213	220	0,6
5	-	305	0,1	271	273	0,4
6	-	275	0,1	225	230	0,5
771.0 ¹	310	330	2,0	-	-	-
710.0 ²	150	215	5	140	165	10
712.0 ³	170	240	5	115	135	6

¹ режим старения - T71 (160 °С, 3 часа); ² Al-6,5Zn-0,7Mg-0,5Cu (старение после литья – 205 °С, 0,5 часа); ³ Al-5,8Zn-0,6Mg-0,5Cr-0,2Ti (режим старения – 157 °С, 7 часов);

По результатам испытаний на растяжение при комнатной температуре экспериментальные сплавы на основе системы Al-Zn-Mg практически не уступают и даже превосходят промышленные сплавы той же системы легирования. В данной группе сплавов также есть исключение – сплав 771.0, который имеет $\sigma_B = 330$ МПа при комнатной температуре за счет дополнительного легирования медью, усиливающей эффект упрочнения при старении. Испытания при 200 °С показывают значительное превосходство всех экспериментальных сплавов над промышленными по прочности при повышенной температуре, в частности наиболее перспективным представляется сплав №5 (Al-4,5Zn-4,5Mg-1,0Mn-0,8Fe-1,6Ni). На новые сплавы (№№ 4-6) на основе системы Al-Zn-Mg и режимы их термической обработки получено НОУ-ХАУ (№ 23-013-2013 ОИС).

Недостатком всех новых сплавов является весьма низкая пластичность, что, конечно, сужает возможности их использования. Однако для некоторых изделий, в частности, для моноблоков и головок блока цилиндров автомобильных двигателей требования к пластичности при растяжении невелики. В частности, для их изготовления используются эвтектические и заэвтектические силумины с относительным удлинением менее 1%.

В настоящей работе на основе композиций №№ 1 и 3 (таблица 2) был разработан сплав для производства моноблоков и блоков цилиндров взамен используемого в настоящее время заэвтектического силумина А390. Новый сплав на основе системы Al-Cu-Mg имеет уровень механических свойств при испытании на растяжение не ниже свойств сплава № 3 (таблица 3) и значительно превышающий свойства А390. Разработанный сплав в сочетании с высокой кратковременной прочностью показал при 150 °С более высокие (на 10-15 %) усталостные характеристики и меньшую релаксацию напряжений при длительной выдержке.

На состав разработанного сплава и технологию производства из него фасонных отливок подготовлена заявка на патент.

Выводы по работе

1. На примере двойных систем Al-Cu, Al-Mg и Al-Si установлена четкая связь показателя горячеломкости с рассчитанной величиной эффективного интервала кристаллизации, определенной как разница между температурой образования определенного количества твердых фаз (65-90 % масс.) и температурой неравновесного солидуса. Показана хорошая сходимости между расчетной и экспериментально определенной величиной эффективного интервала кристаллизации во всех изученных двойных системах.

2. В изученных тройных системах Al-Cu-Mg, Al-Cu-Si и Al-Si-Mg связь величины расчетного эффективного интервала кристаллизации и показателя горячеломкости в целом хуже. Однако анализ лучевых разрезов в тройных системах демонстрирует аналогичную двойным системам связь показателя горячеломкости и рассчитанного эффективного интервала кристаллизации в том случае, когда все сравниваемые по показателю горячеломкости сплавы кристаллизуются по однотипным реакциям с участием одинаковых фаз.

3. Проведен анализ температурных зависимостей экспериментально определенного относительного удлинения и расчетной объемной долей жидкости в интервале кристаллизации. На примере сплавов двойных систем Al-Cu, Al-Mg и тройной системы Al-Si-Cu показано, что относительное удлинение в температурном интервале хрупкости хорошо коррелирует с количеством жидкой фазы и оказывает влияние на склонность к образованию кристаллизационных трещин.

4. Проанализирована связь рассчитанных полного и эффективного интервалов кристаллизации с экспериментально определенным показателем горячеломкости в промышленных литейных сплавах на основе систем Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Si-Cu, Al-Si-Mg, Al-Si-Cu-Mg, Al-Mg, Al-Zn-Mg. По результатам анализа связи эффективного интервала кристаллизации и показателя горячеломкости все промышленные сплавы разделены на две группы, в пределах каждой из которых наблюдается хорошая корреляция между рассматриваемыми характеристиками. К первой группе отнесены сплавы на основе систем Al-Cu-(Mg) и Al-Si-Cu-Mg, а ко второй – Al-Mg-(Zn). Связь между полным интервалом кристаллизации и показателем горячеломкости исследованных сплавов практически полностью отсутствует.

5. Установлена возможность расчета с удовлетворительной погрешностью показателя горячеломкости только по величине ЭИК в многокомпонентных литейных алюминиевых

сплавах на основе базовых систем легирования - Al-Cu-Mg-Si и Al-Zn-Mg с часто используемыми добавками Mn, Ni, Fe.

6. С использованием термодинамических расчетов показателя горячеломкости, политермических и изотермических разрезов многокомпонентных диаграмм состояния, фазового состава и состава алюминиевого твердого раствора выбраны составы новых перспективных высокотехнологичных сплавов на основе систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg. Результаты расчетов подтверждены экспериментальным определением показателя горячеломкости, исследованием микроструктуры сплавов в закаленном состоянии, калориметрическими исследованиями. Определены оптимальные режимы старения T7 и механические свойства при растяжении перспективных сплавов при комнатной и повышенной температурах.

7. Предложены перспективные сплавы на основе систем Al-Zn-Mg, обладающие высокими механическими характеристиками ($\sigma_b > 220$ МПа) при температуре 200 °С в сочетании с хорошими литейными свойствами (ПГ=12-14 мм).

8. Разработан высокотехнологичный и жаропрочный сплав на основе системы Al-Cu-Mg, предназначенный для производства моноблоков и блоков цилиндров автомобильных двигателей взамен используемого в настоящее время сплава А390.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Золоторевский В.С., Поздняков А.В., Хван А.В. «Термодинамические расчеты эффективного интервала кристаллизации и его связь с показателем горячеломкости двух- и трехкомпонентных сплавов на основе алюминия». Известия вузов. «Цветная металлургия», 2011, №1, с. 52-57. (V. S. Zolotarevskiy, A. V. Pozdniakov, and A. V. Khvan. «Thermodynamic Calculations of the Effective Solidification Range and Its Relation to Hot Cracking of Aluminum-Based Ternary Alloys». Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2011, Vol. 52, No. 1, pp. 50–55).

2. Поздняков А.В., Золоторевский В.С. «Создание расчетных методов оценки горячеломкости и их использование при разработке новых литейных алюминиевых сплавов». Литейное производство, 2011, №11, с. 22-26.

3. Золоторевский В.С., Поздняков А.В., Канакиди Я.Ю. «О связи полного и эффективного интервала кристаллизации с горячеломкостью многокомпонентных сплавов на основе алюминия». Известия вузов. «Цветная металлургия», 2012, № 5, с. 57-62. (Zolotarevskiy V.S., Pozdniakov A.V., Kanakidi Ya.Yu. «About the relation between a full and effective solidification range with hot cracking in the multicomponent alloys on the basis of aluminum». Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2012, Vol. 53, No. 5, pp. 392–398).

4. Золоторевский В.С., Поздняков А.В., Чурюмов А.Ю. «Поиск перспективных композиций для создания новых многофазных литейных сплавов на основе матрицы Al-Cu-Mg с использованием термодинамических расчетов и математического моделирования». Физика металлов и металловедение, 2012, том 113, № 11, с. 1–10 (V. S. Zolotorevskiy, A. V. Pozdniakov, and A. Yu. Churyumov. Search for Promising Compositions for Developing New Multiphase Casting Alloys Based on Al-Cu-Mg Matrix Using Thermodynamic Calculations and Mathematic Modeling. The Physics of Metals and Metallography, 2012, Vol. 113, No. 11, pp. 1052–1060).
5. Чеверикин В.В., Поздняков А.В., Чурюмов А.Ю., Золоторевский В.С. Использование термодинамических расчетов и математического моделирования при разработке литейных алюминиевых сплавов. Технологии легких сплавов, 2012, № 4, с. 13-20.
6. Поздняков А.В., Золоторевский В.С. «Создание расчетных методов оценки горячеломкости и их использование при разработке новых литейных алюминиевых сплавов». Международная научная школа для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов». Сборник научных статей, Екатеринбург, 2010.
7. Поздняков А.В., Золоторевский В.С. «Создание расчетных методов оценки горячеломкости и их использование при разработке новых литейных алюминиевых сплавов», Всероссийская молодежная школа-конференция Современные проблемы металловедения, Пицунда, Абхазия, 16-20 мая 2011.
8. Поздняков А.В., Золоторевский В.С. «О связи полного и эффективного интервала кристаллизации с горячеломкостью многокомпонентных сплавов на основе алюминия». XII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар молодых ученых-металловедов. Екатеринбург, 2011.
9. Золоторевский В.С., Поздняков А.В., Колесников Д.А. «О возможности расчета температурного интервала хрупкости в кристаллизующихся сплавах на основе алюминия. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2013, № 1, с. 44-48.
10. Золоторевский В.С., Поздняков А.В., Чурюмов А.Ю. «Поиск перспективных композиций для создания новых многофазных литейных сплавов на основе матрицы Al-Zn-Mg с использованием термодинамических расчетов и математического моделирования». Физика металлов и металловедение, 2013, том 114, № 12, с. 1–10.