

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

В.В. Чеверикин¹, А.В. Хван², В.С. Золоторевский¹

*Кафедры: «Металловедение цветных металлов» (1), «Физическая химия» (2),
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», г. Москва; mct@misis.ru*

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой

Ключевые слова и фразы: алюминиевые сплавы; железосодержащие фазы; морфология фаз; эвтектические сплавы.

Аннотация: Проведены экспериментальные и термодинамические исследования фрагментов фазовых диаграмм многокомпонентных систем с модифицирующими добавками в различных соотношениях с помощью пакета программ Thermo-Calc Software и дан анализ микроструктуры сплавов в литом и термообработанном состояниях. Показана возможность получения железосодержащих фаз с формой выделений, близкой к сферической, что позволяет нейтрализовать отрицательное влияние железа на свойства сплавов.

Введение

Одной из важнейших проблем материаловедения является поиск состава сплавов, из которых можно получать на имеющемся оборудовании высококачественные материалы с более высоким уровнем эксплуатационных свойств, чем у известных сплавов. Повышение уровня конструкционной прочности может быть достигнуто использованием термически упрочняемых матриц, сочетание компонентов в которых обеспечивает образование большого количества дисперсных частиц. Для улучшения технологичности сплавов могут использоваться добавки переходных металлов, которые повышают механические и технологические свойства за счет образования частиц эвтектического происхождения. Наиболее актуальной добавкой является железо, которое, взаимодействуя с алюминием, образует эвтектику Al + Al₃Fe, но она выделяется в неблагоприятном пластинчатом виде, что приводит к уменьшению механических и технологических свойств.

Рассмотрим возможность изменения формы игольчатых выделений железистых фаз на более дисперсную, за счет дополнительного легирования.

Методика эксперимента

Для приготовления сплавов использовали следующие материалы: алюминий А99 (99,9%), цинк Ц0 (99,9%), магний Мг90 (99,9%) и лигатуры: 80% Al + 20% Ni; 90% Al + 10% Fe; 90% Al + 10% Co; 96,5% Al + 3,5% Zr.

Сплавы выплавляли в лабораторной электрической печи сопротивления в графитошамотных тиглях. Разливку производили в стальную и графитовую изложницу с внутренней полостью 15×30 мм и длиной 200 мм, где скорость охлаждения составляла ~5 и 20 К/с соответственно.

Структурные исследования проводили с помощью световой (СМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Концентрацию легирующих элементов в матричном алюминиевом твердом растворе определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Рентгеноструктурный анализ использовали для исследования фазового состава на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием монохроматора на дифрагированном пучке и в характеристическом излучении $\text{CuK}\alpha$ в пошаговом и непрерывном режимах.

Определение трибологических характеристик сплавов проводили на автоматизированной машине трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария) по схеме испытания «шарик – диск». В качестве контртела был выбран шарик диаметром 6 мм из стали 100Cr6 (аналог ШХ15). Испытания проводили на воздухе при нагрузке 1 Н и скорости 10 см/с, путь трения составлял 200 м.

Расчет фрагментов фазовых диаграмм, фазового состава и состава твердого раствора на основе алюминия проводили с использованием программы ThermoCalc (версия TCW5, база данных TTAL5).

Результаты и их обсуждение

Железо обладает малой растворимостью в алюминии. При содержании более 1,8 % Fe, согласно диаграмме состояния Al–Fe, выделяются первичные кристаллы Al_3Fe [1]. На начальном этапе работы исследовалась морфология железистых фаз, в частности фазы Al_3Fe , получаемой при литье с различными скоростями охлаждения – кристаллизация в графитовой и металлической изложницах. Скорость охлаждения в данных изложницах составляет 5 и 20 К/с соответственно. На рисунке 1 показана микроструктура сплава 93 % Al + 7 % Fe, полученного с различными скоростями охлаждения в литом и отожженном состоянии. Отжиг сплавов проводили при температуре 640 °С в течение 10 ч. Показано, что наибольшей дисперсностью обладает фаза Al_3Fe при литье в графитовую изложницу. При литье в металлическую изложницу фаза Al_3Fe имеет пластинчатую форму выделения, что способствует хрупкому разрушению сплавов, содержащих такие частицы. Термическая обработка сплавов не привела к изменению морфологии частиц Al_3Fe (рис. 1, в, г). Проведенный рентгенофазовый анализ подтвердил наличие в сплавах только фазы Al_3Fe . Следовательно, актуален поиск таких систем легирования, которые приводили бы к изменению морфологии частиц Al_3Fe близкой к сферической в процессе кристаллизации или последующего отжига. Данное направление является перспективным, поскольку позволит «вернуть к жизни» ряд вторичных сплавов, ранее применявшихся для изготовления только второсортных отливок, и, что важнее, послужит основой для дальнейших исследований, направленных на повышение свойств сплавов за счет их упрочнения железосодержащими соединениями.

Из анализа литературы следует, что самым эффективным модификатором формы выделений железосодержащих фаз является Be [2], но соединения бериллия высокотоксичны и использование данного элемента в промышленных сплавах запрещено. Поэтому необходим поиск новых элементов, которые могли бы достаточно эффективно изменять морфологию железистых фаз.

По литературным данным известно, что при введении никеля в сплавы Al–Fe образуется фаза Al_9FeNi , которая, имеет достаточно равноосную форму выделения [1, 3]. Параметры решетки фазы Al_9FeNi близки к фазе Al_3Fe (моноклинная решетка с периодом решетки $b = 0,627$ нм). По близости параметров решетки к фазе Al_3Fe стоит также отметить фазу Al_9Co_2 , которая имеет моноклинную решетку с таким же периодом решетки $b = 0,627$ нм. Диаграмма состояния системы Al–Fe–Co малоизучена. Предположительно, в данной системе при содержании

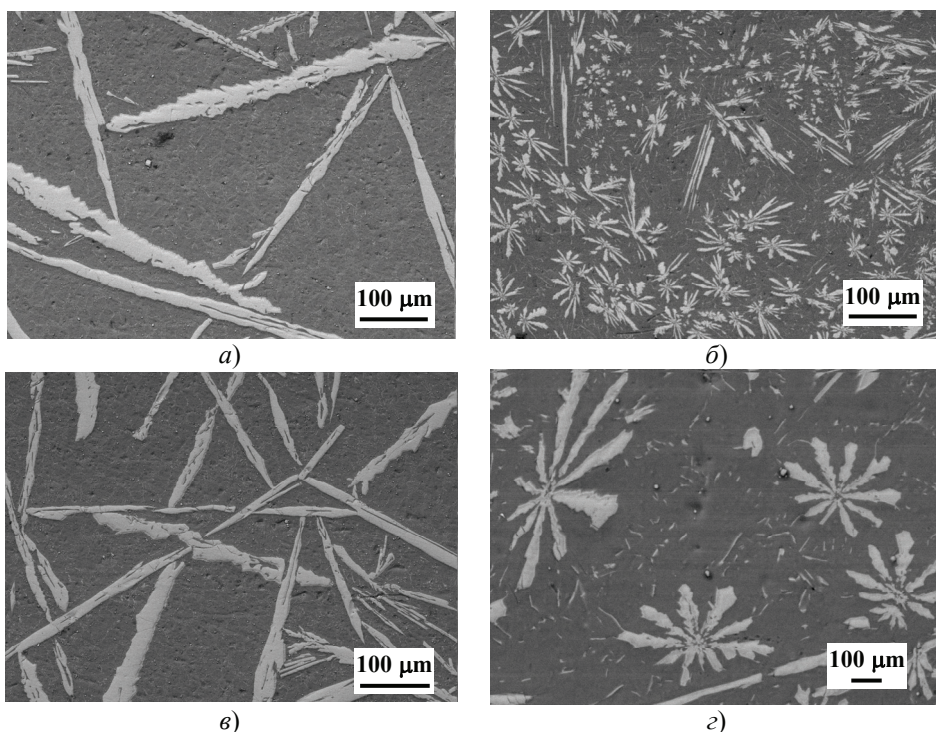


Рис. 1. Микроструктура сплава 93 % Al + 7 % Fe в литом (а, б) и отожженном состояниях (в, г) (СЭМ): а, в – графитовая изложница; б, г – металлическая изложница

0,35 % Co и 1,55 % Fe может образовываться тройная эвтектика (Al) + Al_3Fe + Al_9Co_2 . Согласно другим данным кобальт может входить в состав фазы $Al_9(Fe,Co)_2$ [4], что представляет интерес для дальнейшего изучения в качестве добавки, изменяющей форму выделения фазы Al_3Fe .

Нами были проведены экспериментальные исследования влияния добавки кобальта в количестве до 1 % Co на структуру сплавов 98 % Al + 2 % Fe. Микроструктура исследованных сплавов представлена на рис. 2. Сплавы заливались в металлическую изложницу с температурой 750 °С.

Показано, что легирование кобальтом сплавов, содержащих железистые фазы, приводит к образованию достаточно дисперсной эвтектики Al+ $Al_9(Fe,Co)_2$ (см. рис. 2). В процессе гомогенизационного отжига при температуре 600 °С в течение 6 ч происходит сфероидизация частиц фазы $Al_9(Fe,Co)$ (рис. 3, а).

Определение показателя горячеломкости по карандашной пробе [2] показало, что добавка кобальта снижает горячеломкость сплавов (таблица). Малое различие в значении показателя горячеломкости сплавов является существенным, так как позволяет получать отливки более сложной формы [2].

Из анализа литературы следует, что атомы никеля и кобальта могут замещать друг друга в кристаллической решетке фазы $Al_9(Fe,Co,Ni)_2$. При модифицировании сплавов широко используют тугоплавкие добавки, которые являются дополнительными центрами кристаллизации основных фаз. В данном случае может быть использована фаза Al_3Zr , которая кристаллизуется первично, что может являться дополнительными центрами кристаллизации и подложкой для фазы $Al_9(Fe,Co,Ni)$, что согласуется с данными термодинамических расчетов и

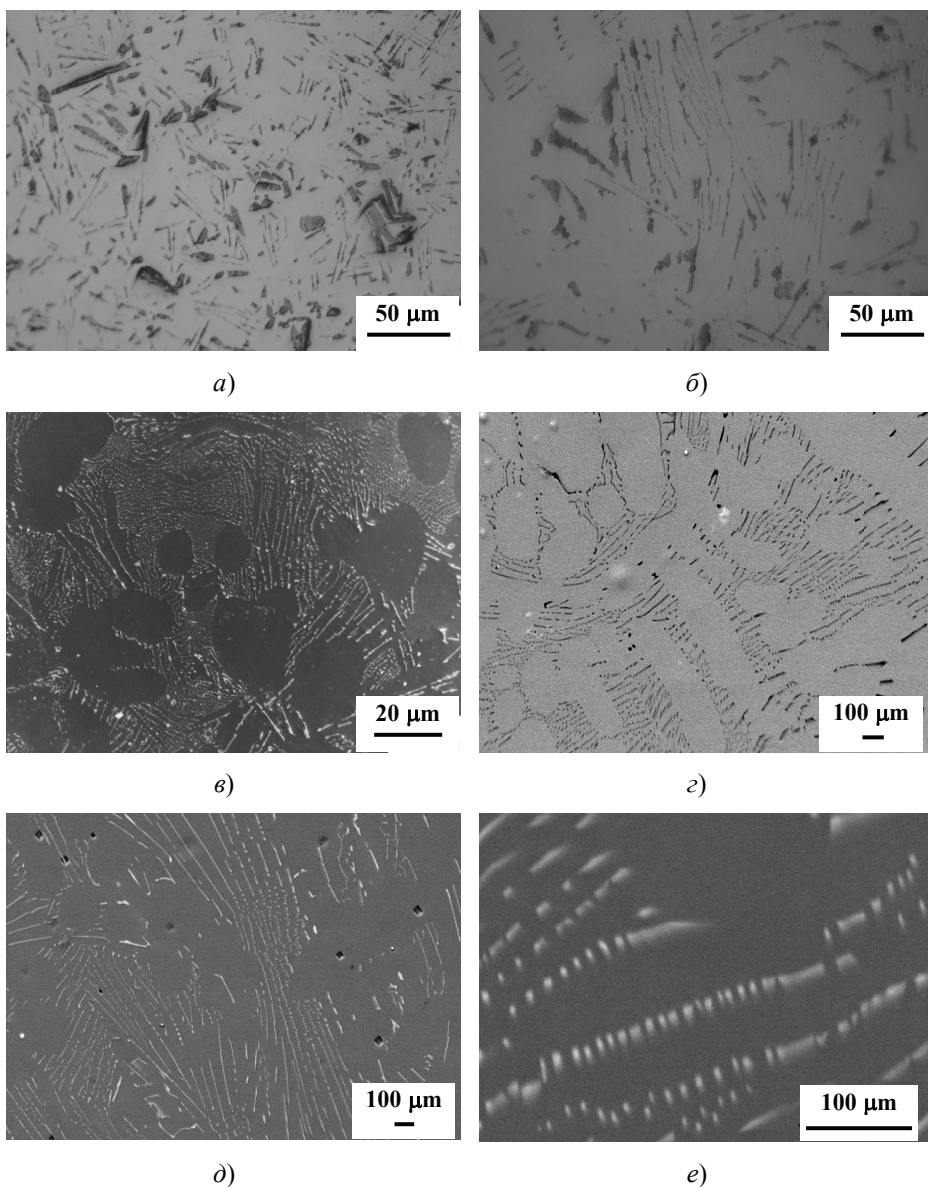


Рис. 2. Микроструктура сплавов в литом состоянии:
a – 98 % Al + 2 % Fe; *б* – 97,4 % Al + 2 % Fe + 0,6 % Co;
в-е – 97 % Al + 2 % Fe + 1 % Co; *а-в* – СМ; *з-е* – СЭМ

построенного политермического разреза (рис. 3, *в*). К сожалению полные расчеты невозможно произвести для системы с кобальтом из-за малого количества данных по этой системе. Соответственно изменение морфологии сплавов, содержащих железо, возможно комплексной добавкой 0,3 % Cr, 0,4 % Co и 0,4 % Ni. В данном случае модифицирующий эффект сохранится, как и у сплава 97 % Al + 2 % Fe + 1 % Co, но стоимость данного «модификатора» существенно ниже.

Полученные выше практические результаты были опробованы для производства высокопрочных сплавов системы Al–Zn–Mg. Показано, что горячеломкость сплава Al–5Mg–5Zn с добавками 2 % Fe и 1 % Co составляет 14 мм, что является хорошим результатом для высокопрочных сплавов [2]. Микроструктура сплава в состоянии T6 представлена на рис. 3.

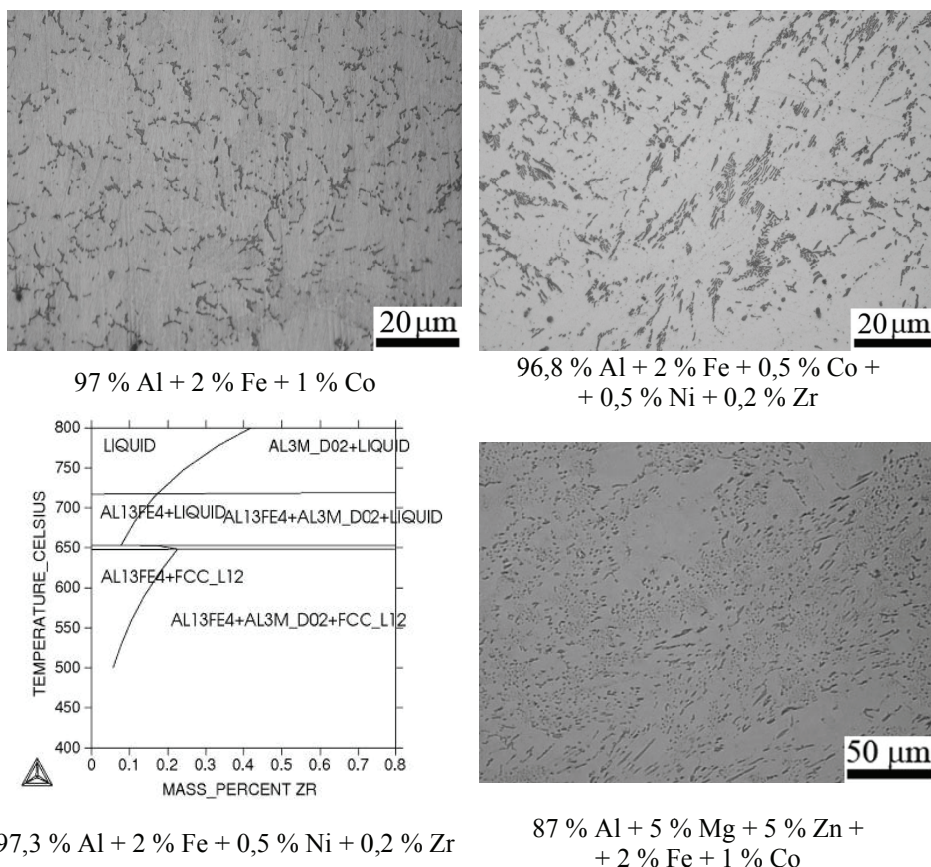


Рис. 3. Микроструктура сплавов в термообработанном состоянии СМ и политермический разрез системы 97,3 % Al + 2 % Fe + 0,5 % Ni + 0,2 % Zr

Показатель горячеломкости сплавов

Сплав	Показатель горячеломкости*, мм
98 % Al + 2 % Fe	16
97,4 % Al + 2 % Fe + 0,6 % Co	16
97 % Al + 2 % Fe + 1 % Co	14
96,8 % Al + 2 % Fe + 0,5 % Co + 0,5 % Ni + 0,2 % Zr	14

*Показатель горячеломкости по карандашной пробе.

В работе также были проведены испытания для определения трибологических свойств перспективных сплавов, содержащих железистые фазы. На примере базового высокопрочного сплава Al–5Mg–5Zn с добавками 2 % Fe и 1 % Co показано, что переход от игольчатой морфологии к более равноосному строению железистых фаз увеличивает сопротивляемость сплавов истиранию. Коэффициент износа образца во время испытания при температуре 100 °С для сплава Al–5Mg–5Zn–2Fe составил $3,587 \cdot 10^{-4}$, а Al–5Mg–5Zn–2Fe–1Co составил $3,168 \cdot 10^{-4}$.

Выводы

1. Показано, что при увеличении скорости охлаждения сплавов, содержащих железо, изменяется форма выделения железистых фаз с грубой игольчатой на более равноосную.

2. Легирование сплавов, содержащих железистые фазы, кобальтом или сложным легированием (0,2%Zr, 0,5%Co, 0,5%Ni) приводит к образованию достаточно дисперсной эвтектики Al+Al₉(Fe,Co,Ni)₂ и улучшению горячеломкости сплавов.

3. Показано, что переход от игольчатой морфологии к более равноосному строению железистых фаз увеличивает сопротивляемость сплавов истиранию.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках соглашения № 14.А18.21.0135 «Функциональные наноматериалы: получение, структура, свойства» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Список литературы

1. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов : пер. с англ. / Л.Ф. Мондольфо. – М. : Metallurgia, 1979. – 640 с.

2. Zolotarevsky, V.S. Casting Aluminum Alloys / V.S. Zolotarevsky, N.A. Belov, M.V. Glazoff. – Amsterdam : Elsevier, 2007. – 544 p.

3. Thermodynamic Simulations of Multicomponent Phase Diagrams on the Base of Aluminum and Experimental Microstructure Analysis of the Alloys with a Considerable Quantity of Multiphase Eutectics / V.V. Cheverikin [et al.] // Proceedings of the 12th International Conference on Aluminium Alloys, Yokohama, Japan, September 5–9, 2010 / edited by Kumai S. [et al.]. – Yokohama, 2010. – P. 1554–1558.

4. Raghavan, V. Phase Diagram Evaluations Al-Co-Fe (Aluminum-Cobalt-Iron) / V. Raghavan // Journal of Phase Equilibria. – 2002. – Vol. 23, No. 5. – P. 434–436.

Changes in the Morphology of Iron-Containing Phases in Aluminum Alloys

V.V. Cheverikin¹, A.V. Khvan², V.S. Zolotarevsky¹

Departments: “Metallurgy of Nonferrous Materials” (1), “Physical Chemistry” (2), National Research Technological University “Moscow Institute of Steel and Alloys”; Moscow; mcm@misis.ru

Key words and phrases: aluminum alloys; eutectic alloys; iron containing phases; morphology of phases.

Abstract: Experimental and thermodynamic studies of multi-component phase diagrams with additions of refining elements have been carried out using Thermo-Calc Software; microstructures of the alloys in as-cast and annealed states have been analyzed. The possibility to obtain iron-containing phases with almost spherical morphology enabling to neutralize negative influence of iron on ductility and fracture strength of alloy has been described.

Veränderung der Morphologie der eisenhaltigen Phasen in den Aluminiumlegierungen

Zusammenfassung: Es sind die experimentalen und thermodynamischen Forschungen der Fragmente der Phasediagramme der Mehrelementensysteme mit den abändernden Zusätzen in verschiedenen Verhältnissen mit Hilfe des Paketes der Programme Thermo-Calc Software und die Analyse der Mikrostruktur der Legierungen in den gegossenen und thermobearbeiteten Zuständen durchgeführt. Es ist die Möglichkeit des Erhaltens der eisenhaltigen Phasen mit der Form der Absonderungen, die zur sphärischen Form nah ist, gezeigt, was erlaubt es, den negativen Einfluss des Eisens auf die Eigenschaften der Legierungen zu neutralisieren.

Changement de la morphologie des phases contenant du fer dans les alliages d'aluminium

Résumé: Sont citées les études expérimentales et thermodynamiques des fragments des diagrammes de phase des systèmes à multicomposants avec des additions modifiantes dans de différentes relations à l'aide d'un paquet de programme Thermo-Calc Software ainsi que l'analyse de la microstructure des alliages dans les états coulé et traité à chaud. Est montrée la possibilité de l'obtention des phases contenant du fer avec une forme des additions proche à la forme sphérique ce qui permet de neutraliser l'influence négative du fer sur les propriétés des alliages.

Авторы: *Чеверикин Владимир Викторович* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Металловедение цветных металлов»; *Хван Александра Вячеславовна* – кандидат технических наук, ассистент кафедры «Физическая химия»; *Золоторевский Вадим Семенович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Металловедение цветных металлов», ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва.

Рецензент: *Иванов Олег Николаевич* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Материаловедение и нанотехнологии», директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), г. Белгород.
