

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.71'295'784:534.29

СТРУКТУРА ЛИГАТУРНЫХ СПЛАВОВ Al–Ti–C

© 2011 г. Э. А. Попова**, И. Г. Бродова*, Т. И. Яблонских*, И. Г. Ширинкина*,
Н. М. Барбин***, Л. Е. Бодрова**, А. В. Долматов**, Э. А. Пастухов**, Н. А. Ватолин**,
В. В. Чебыкин***, Я. Б. Чернов***

* Институт Физики Металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

** Институт металлургии УрО РАН, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

*** Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219 Екатеринбург, ул. Академическая, 20

Поступила в редакцию 26.06.2010 г.;
в окончательном варианте – 01.12.2010 г.

Методом алюмотермии получена бинарная Al–Ti лигатура заэвтектического состава, структурные характеристики которой обеспечивают высокую модифицирующую способность сплава. При обработке расплава низкочастотными колебаниями и его взаимодействии с углеродным излучателем, в процессе кристаллизации образуется тройной сплав Al–Ti–C, в состав которого входят алюминиды титана Al_3Ti и карбид титана TiC. Наличие этих фаз создает благоприятные условия для зародышеобразования в алюминиевой матрице при применении тройного лигатурного сплава в качестве модификатора. Проведено сравнение эффективности измельчения структуры при использовании опытных лигатур и стандартной Al–Ti лигатуры, отлитой в металлический кокиль.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, лигатуры, модифицирование.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени имеется достаточное число публикаций о теоретических и экспериментальных аспектах модифицирования сплавов. Наиболее полное и современное представление о природе и механизмах модифицирования Al-сплавов дается в монографиях [1–3]. Обобщая свои оригинальные экспериментальные результаты по модифицированию Al-сплавов различными добавками, авторы [3] предлагают единый подход к природе этого явления – через структурное состояние их расплавов. В основу данной концепции положены современные представления о микронеоднородном строении жидких алюминиевых сплавов различных составов.

Обширный экспериментальный материал свидетельствует, что процессы зародышеобразования твердой фазы связаны с существованием в расплавах различного рода химических и структурных неоднородностей [4]. В этом случае изменение состояния расплава при изменении температуры нагрева и варьировании его химического состава, должно приводить к изменению характера распределения центров кристаллизации, их размеров и скорости роста. Такой подход к описанию процесса зародышеобразования вносит элемент новизны и в понимание природы обменных атомных процессов на границе фазового перехода, посредством которых происходит рост кристалла из расплава.

В последнее время все большее внимание уделяется лигатуре Al–Ti–C, проявляющей высокую модифицирующую способность при использовании ее для получения тонкой равноосной структуры алюминия и его сплавов и, как следствие, для повышения их механических и литейных свойств [5–10]. Отмечается, что эта лигатура имеет преимущества перед самой распространенной в течение нескольких последних десятилетий лигатурой Al–Ti–B, содержащей часто весьма грубые и имеющие тенденцию к агломерации частицы TiB_2 , резко снижающие качество продукции.

Получают лигатуру Al–Ti–C различными способами, в основе которых лежит синтез карбида титана в расплаве алюминия. Карбид титана образуется в расплаве за счет реакций взаимодействия либо порошков Ti, C, Al (СВС – процесс) и графита с солью K_2TiF_6 (алюмотермический процесс), либо титана, растворенного в алюминиевом расплаве, с углеродом графитового ротора (роторный процесс) [9].

В настоящей работе описан новый способ получения тройной лигатуры, разработанный в ИМЕТ УрО РАН, который позволяет кратковременным воздействием низкочастотных колебаний (НЧК) на расплавы Al–Ti-лигатур получать сплавы Al–Ti–C с разным содержанием фаз Al_3Ti и TiC [11, 12]. Цель работы – изучить влияние структурных особенностей бинарных лигатурных Al–Ti-сплавов, изготовленных по разным технологиям, на морфологию, состав, размеры и распределение фаз в тройных ли-

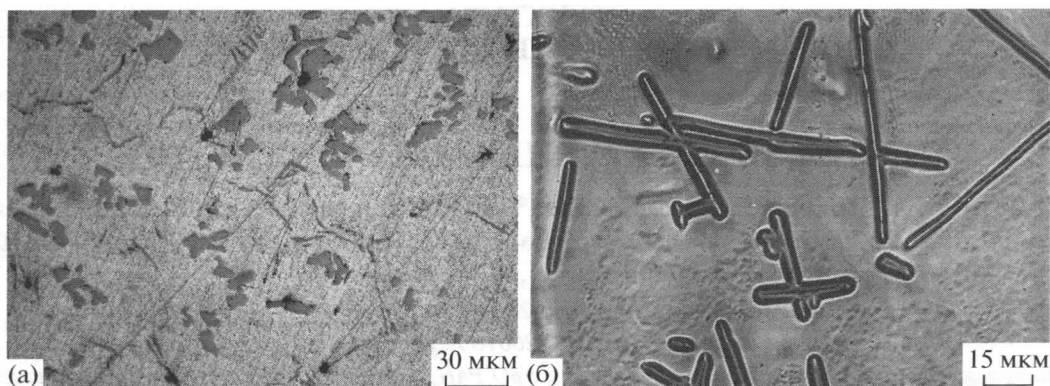


Рис. 1. Микроструктуры опытной (а) и стандартной (б) лигатур Al–4% Ti.

гатурах Al–Ti–C, полученных воздействием НЧК на соответствующие Al–Ti–расплавы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными материалами служили два лигатурных сплава состава (мас. %) Al–(2.7–4)% Ti, полученные разными способами.

Один представлял собой промышленную лигатуру, отлитую в металлический кокиль (производство ВСМПО), второй был получен опытным путем методом алюмотермии. С целью получения тройной лигатуры Al–Ti–C оба бинарных сплава в жидком состоянии обрабатывали НЧК в одинаковых температурно-временных условиях (1200°C, 2 мин). При такой температуре растворенный в алюминии титан взаимодействует с углеродом поршня-излучателя, и происходит образование новой фазы TiC, которая потоками разносится по всему объему расплава. В результате кратковременности воздействия в алюминиевом расплаве остается некоторое количество титана, не связанного с углеродом.

Микроструктуру образцов изучали на инвертируемом микроскопе GX-57 (OLYMPUS) и микроскопе “Neophot-32” при увеличениях до 2000 с использованием цифровой камеры и компьютерной программы анализа изображений SIAMS-700. Измерение микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3 при нагрузках 1–2 Н. Рентгенофазовый анализ лигатур выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с программным обеспечением. Для определения химического состава структурных составляющих использовали сканирующий микроскоп “Quanta-200” с приставкой EDAX.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Получение лигатурных Al–Ti сплавов методом алюмотермии и их модифицирующая способность

Опытный лигатурный Al–Ti сплав был получен за счет взаимодействия гранулированного алюминия и фтортитаната калия K_2TiF_6 (в количестве 10% от массы алюминия) в расплаве солей 95% KCl–NaCl (эвтектического состава) + 5% AlF_3 . Процесс перехода титана из соли в расплав алюминия происходил при температуре 800°C в течение 1 ч при периодическом перемешивании расплава. При таких режимах процесса в сплаве формируются алюминиды титана Al_3Ti , имеющие форму компактных кубоидов или равноосных дендритов, распределенных по шлифу в виде отдельных включений, размерами не более 60×20 мкм (рис. 1а). Содержание титана в сплаве составило в среднем 5.15%. На рис. 1б представлена структура лигатурного сплава такого же состава, но полученного традиционной технологией – литьем в металлический кокиль. Из-за ликвации Ti и резкого температурного градиента по сечению отливки, разброс размеров кристаллов алюминидов Al_3Ti , основной формой роста которых являются иглы и пластины, очень существенен. Так, в нижней части отливки – это иглы интерметаллидов (250×5 мкм), а в верхней – иглы более крупные, встречаются даже отдельные пластины, достигающие размеров 600×80 мкм.

Таким образом, опытный лигатурный сплав содержит более компактные и дисперсные алюминиды, равномерно расположенные по сечению отливки, что является определяющими факторами для оценки модифицирующей способности лигатур.

Модифицирующая способность лигатур была проверена при легировании технического алюминия титаном. Подробно этот эксперимент описан в [12]. Установлено, что модифицирующий эффект стандартной лигатуры (при ее введении в расплав

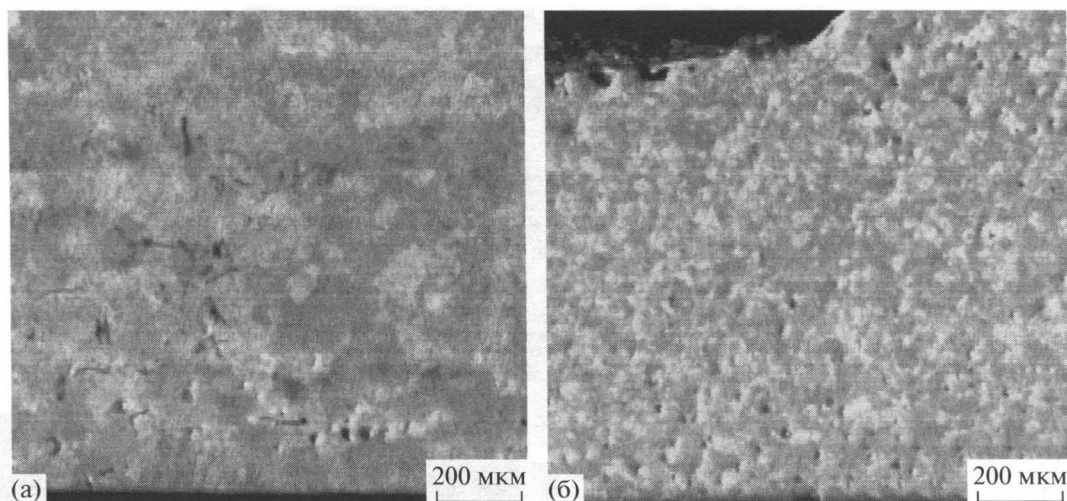


Рис. 2. Макроструктура слитков из сплава Al–0.15% Ti, легированных титаном с помощью стандартной (а) и опытной (б) лигатур.

при $T = 700^\circ\text{C}$) проявляется при содержании титана в сплаве (0.21–0.22%), в то время как опытная лигатура начинает “работать” при концентрациях Ti в сплаве в два раза меньше.

Известно, что модифицирующая способность тугоплавких лигатур сильно зависит от температурно-временных условий введения плавки [3]. Были проведены специальные опыты, в которых осуществлялся синтез сплава Al–0.15% Ti с применением температурно-временной обработки расплава. Легирование технического алюминия титаном осуществлялось с помощью обеих лигатурных сплавов при одних и тех же условиях. Шихтовые материалы (технический Al и лигатура Al–4% Ti) загружались в графитовый тигель, нагревались в печи до $T = 1200^\circ\text{C}$ (выдержка 30 мин), а затем расплав разливался в металлическую изложницу. Масса отливок составляла 100 г. На рис. 2 показана макроструктура слитков из сплава Al–0.15% Ti, полученных с помощью стандартной (рис. 2а) и опытной (рис. 2б) лигатур.

Методами количественной металлографии установлено, что размер литого зерна в сплаве, легированном опытной лигатурой, в три раза меньше, чем при легировании стандартной лигатурой. Следовательно, Al–Ti лигатура, полученная методом алюмотермии, имеет более высокую модифицирующую способность и может конкурировать со стандартными технологиями производства лигатурных сплавов. Данные результаты могут быть объяснены наследственным влиянием структуры жидкой фазы на структуру твердой фазы. Причинами повышения модифицирующей способности опытной лигатуры являются несколько факторов. Это меньший инкубационный период растворения алюминидов Ti, а также оптимальные характеристики структурных

составляющих жидкого сплава (с точки зрения их устойчивости, размеров и количества), регулирующие число дополнительных зародышевых центров и величину переохлаждения расплава.

2. Получение лигатурных тройных Al–Ti–C сплавов при воздействии на расплав НЧК и их структура

В процессе эксперимента использовали оба бинарных лигатурных сплава, структуры которых, описаны выше. При воздействии на Al-сплавы НЧК, передаваемых графитовым поршнем-излучателем, в условиях знакопеременного давления и активного перемешивания интенсивно протекает процесс карбидообразования. Было установлено, что длительность воздействия и температура расплава определяют состав и характер распределения образующихся фаз – алюминидов титана и карбида титана [11]. Вопрос о влиянии предистории изготовления лигатур оставался открытым.

В процессе эксперимента проведено сравнение структурных особенностей, фазового анализа и твердости двух тройных лигатурных сплавов, полученных путем обработки бинарных расплавов. Результаты химического и рентгеновского фазового анализа тройных сплавов приведены в табл. 1.

Как следует из таблицы, большее количество алюминидов и карбида титана в лигатуре Al–Ti–C № 2 связано с более высоким содержанием титана в исходной лигатуре Al–Ti, а также, по-видимому, с более быстрым протеканием реакции синтеза карбида титана в присутствии остатков солей в расплаве, испарение которых наблюдали во время воздействия НЧК на расплав.

Интерметаллид титана Al_3Ti имеет кристаллическую решетку тетрагонального типа с параметрами

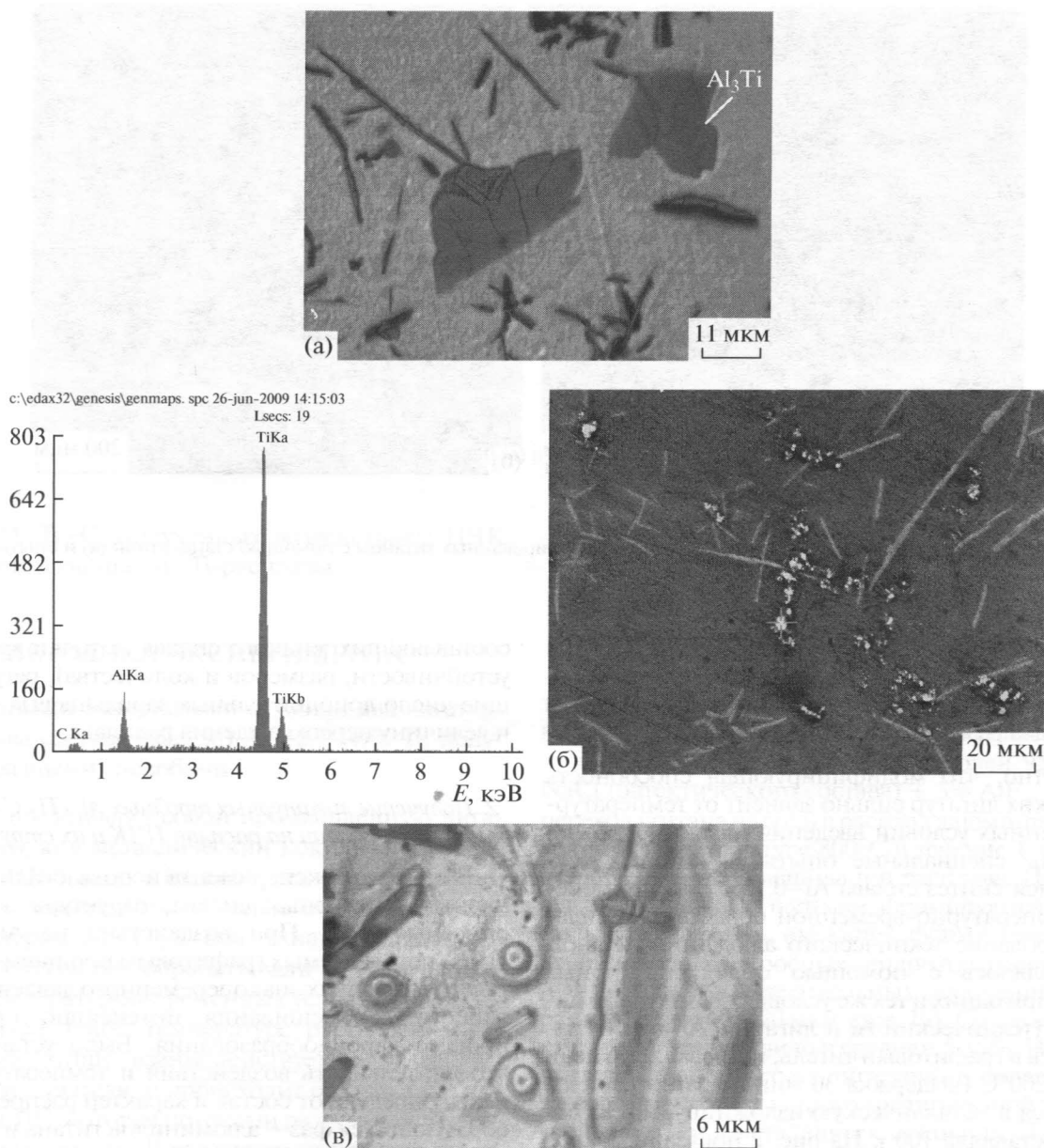


Рис. 3. Морфология кристаллов алюминида титана (а) и карбида титана (в) в лигатуре № 1. Изображение структуры лигатуры в обратноотраженных электронах и химический состав карбидной фазы (б).

$a = 0.3851(1)$ нм и $c = 0.8604(1)$ нм. Монокарбид титана TiC_x имеет кубическую решетку структурного типа NaCl и широкую область гомогенности, где x меняется от 0.5 до 0.98, при этом параметр решетки меняется от 0.42950 нм для $TiC_{0.48}$ до 0.4372 нм для $TiC_{0.98}$. Различие параметров решетки карбида титана, определяющее отношение углерода к титану в карбиде, для первого и второго лигатурных сплавов, согласно [13], отвечает составам $TiC_{0.69}$ и $TiC_{0.74}$, соответственно, т.е. в сплаве № 2 решетка карбида титана более совершенная. Параметр решетки алюминиевой матрицы в обоих случаях составил 0.4049 нм. Па-

раметры решеток обеих фаз имеют хорошее размерное соответствие параметру гранецентрированной кубической решетки алюминия 0.4049 нм (4.9% для Al_3Ti и 6.8% для TiC), но более близкие структурные параметры имеют решетки TiC и Al.

Микроструктура лигатуры № 1 показана на рис. 3а, б. Она состоит из α -твердого раствора, кристаллов интерметаллидной фазы Al_3Ti в виде пластин и дендритов, и отдельных, нетипичных для стандартной лигатуры, полиэдров и кубоидов (рис. 3а). Карбидная фаза размером 1–1.5 μm , имеющая разную форму (квадраты, треугольники), рас-

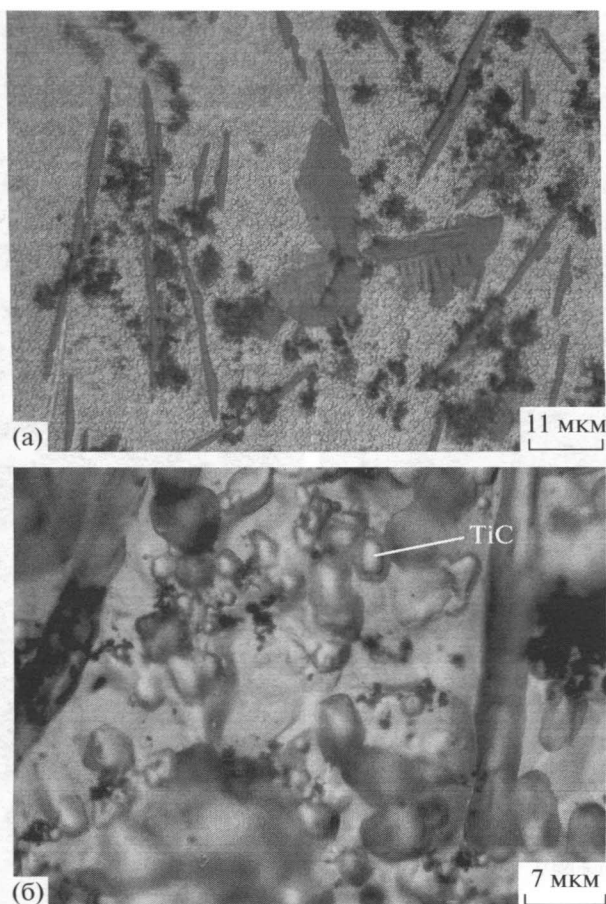


Рис. 4. Морфология кристаллов алюминида титана (а) и карбида титана (б) в лигатуре № 2.

положена, как на алюминидах Al_3Ti (рис. 3б), так и в α -фазе (рис. 3в).

Структурные составляющие лигатуры № 2 идентичны лигатуре № 1. Ее микроструктура приведена на рис. 4а, б. Алюминиды Al_3Ti имеют форму пластин и плоских дендритов (рис. 4а). Присутствуют многочисленные мелкие карбиды. Карбидная фаза распределяется довольно равномерно на алюминидах Al_3Ti и внутри зерен матрицы (рис. 4б).

Количественные характеристики структуры и результаты измерения твердости полученных Al–Ti–C лигатур приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, имеется корреляция между объемной долей и размерами зародышеобразующих фаз и размером зерна алюминиевой матрицы. Кроме того, лигатурный сплав № 2 имеет большие значения микротвердости основы и твердости, что обусловлено повышенным содержанием Ti в α -твердом растворе.

Таблица 1. Данные химического и рентгенофазового анализа полученных лигатур Al–Ti–C

Характеристика лигатуры	Хим. анализ содержания элементов, %		Содержание фаз по РФА, %		Параметр решетки Al_3Ti , нм		Параметр решетки TiC, нм
	Ti	C	Al_3Ti	TiC	a	c	
№ 1 (обработка НЧК расплава лигатуры ВСМПО)	2.66	0.22	3.9	1.3	0.3850	0.8589	0.4319
№ 2 (обработка НЧК расплава опытной лигатуры)	2.91	0.26	4.2	1.5	0.3850	0.8588	0.4322

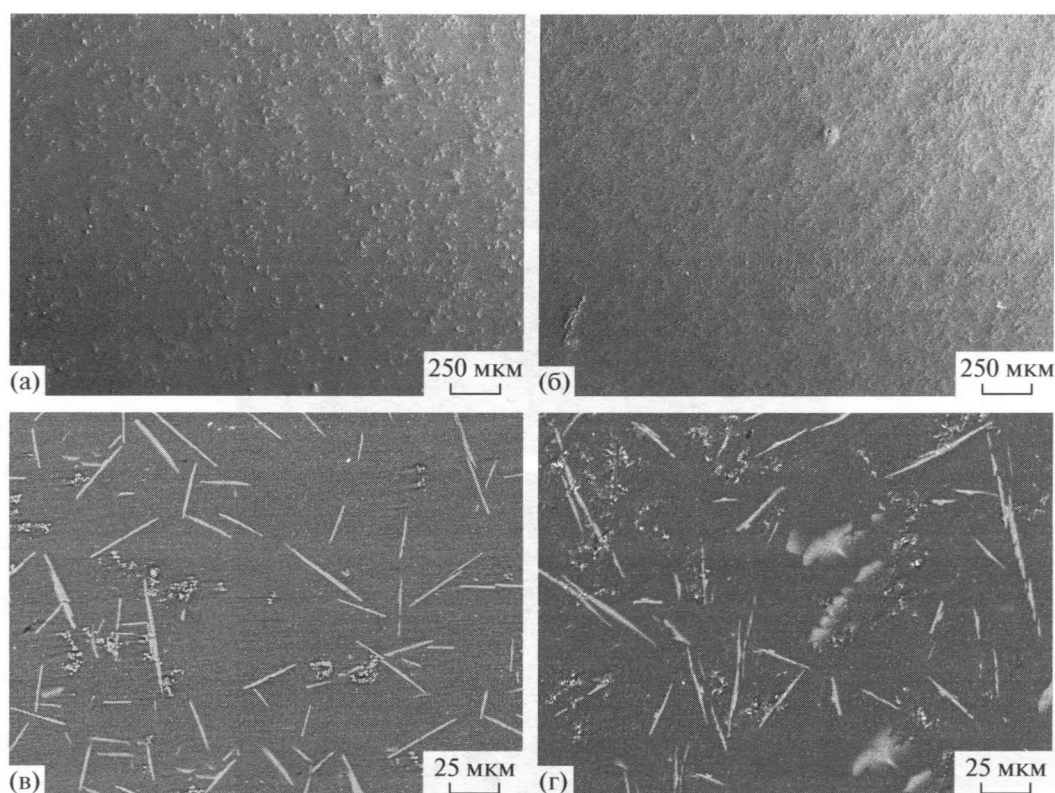


Рис. 5. Изображение структуры в обратноотраженных электронах:
а, б – лигатура № 1; в, г – лигатура № 2.

Результаты металлографического и рентгенофазового анализов подтверждены исследованиями тонкой структуры на сканирующих электронных микроскопах Carl Zeiss EVO 40² и "Quanta-200" во вторичных и "обратных" электронах (рис. 5, б). Согласно количественному рентгеноспектральному анализу, при кристаллизации расплава, обработанного НЧК, образуются две фазы Al_3Ti и TiC , а карбиды и оксикарбиды алюминия в структуре отсутствуют.

На основании этих исследований можно заключить следующее:

1. В лигатуре № 2 условия смачивания матричным расплавом первично выделяющихся при кристаллизации карбидов и алюминидов значительно

лучше, в лигатуре № 1 эти фазы более рельефно выступают над матрицей (рис. 5а, б).

2. Кристаллы алюминидов титана в лигатуре № 2 более дефектны, что положительно скажется на кинетике их растворения при модифицировании (рис. 5в, г).

3. Субмикронные и наноразмерные выделения карбидной фазы можно видеть в обеих лигатурах в основном в алюминиевой матрице и реже на алюминидов титана (рис. 6а, б).

4. Количество наноразмерных карбидов в лигатуре № 2 значительно больше, и их распределение равномернее. В лигатуре № 1 карбиды крупнее, микронных размеров (рис. 6а, б).

Именно равномерное распределение субмикронных и наноразмерных частиц TiC (отсутствие их

Таблица 2. Металлографические характеристики полученных лигатур

Тип лигатуры	Средний размер алюминидов Al_3Ti , мкм	Размер зерна, мкм	Микротвердость основы, МПа	Твердость, НВ
№ 1	35	35	430	30
№ 2	25	30	460	35

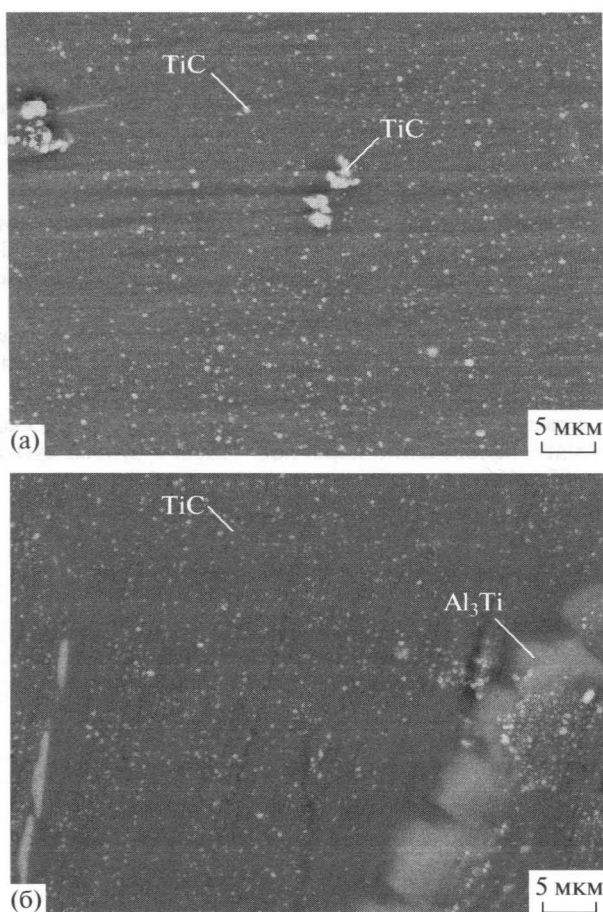


Рис. 6. Субмикронные и наноразмерные выделения карбидной фазы в лигатурах Al–Ti–C № 1 и № 2.

скопления, агломератов и цепочек), а также остаточная концентрация титана, не связанного с углеродом, определяют высокую модифицирующую способность лигатуры, что позволит сократить ее расходы. Размеры карбидных частиц, являющихся потенциальными центрами кристаллизации, и количество добавляемой лигатуры должны быть такими, чтобы (в идеальном случае) каждая изоморфная алюминию частица служила центром роста кристалла твердого раствора алюминия. При модифицировании алюминиевых сплавов небольшим количеством лигатуры Al–Ti–C (в расчете получения менее 0.1% Ti), в расплаве будут присутствовать только нерастворимые частицы TiC, параметр решетки которых кристаллографически благоприятен для зарождения на них α -Al. В то же время растворенный в алюминии титан при кристаллизации вызывает значительное концентрационное переохлаждение, что способствует зарождению новых активных центров кристаллизации и образованию мелкозернистой структуры.

Модифицирующая способность полученных лигатур была проверена на техническом Al [12]. Применение той и другой лигатур обеспечивает хо-

рошее измельчение зерна алюминия: до 50 мкм при введении более 0.15% Ti в алюминий. Однако, при введении малых добавок лигатур (менее 0.06% Ti) эффект измельчения зерна лигатурой № 2 в три раза выше, чем лигатурой № 1.

Таким образом, сравнивая особенности микроstructures лигатурных Al–Ti–C-сплавов, можно отметить, что все характеристики лигатуры, полученной воздействием НЧК на расплав опытной лигатуры Al–Ti, имеют лучшие показатели. Повышенная модифицирующая способность этой лигатуры проявилась при введении малых ее добавок в технический алюминий.

ВЫВОДЫ

1. Методом алюмотермии получена опытная бинарная Al–Ti-лигатура, в структуре которой присутствуют первичные кристаллы алюминид титана Al_3Ti , форма и размеры которых создают эффективные условия для измельчения структуры алюминиевых сплавов.

2. Путем обработки жидких бинарных Al–Ti-сплавов низкочастотными колебаниями, возбужденными графитовым излучателем, синтезированы тройные лигатуры Al–Ti–C, обладающие более высокой модифицирующей способностью за счет формирования двух зародышеобразующих фаз — Al_3Ti и TiC.

3. Показано, что тройная лигатура, изготовленная на базе опытной бинарной Al–Ti-лигатуры, более эффективно модифицирует структуру алюминия. Эффект измельчения более ярко проявляется при малых концентрациях титана (менее 0.06% Ti), что позволяет экономить дорогостоящее сырье.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы междисциплинарных фундаментальных исследований Уральского отделения РАН (Проект № 09-М-23-2004 УрО РАН) и проекта РФФИ офим № 09-03-12152.

Электронно-микроскопические исследования проведены в Центре электронной микроскопии ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдштейн Я., Мизин В. Инокулирование железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1993. 416 с.
2. Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах. Самара: Государственный технический университет, 1995. 248 с.
3. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 369 с.
4. Уббелюде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.

5. Whitehead A.J., Danilak S.A., Granger D.A. The development of a commercial Al–3% Ti–0.15% C grain refining master alloy // The 126th TMS Annual Meeting and Exhibition February 9–13th., Orlando, Florida, U.S.A. 1997.
6. Bai-Qing Zhang, Hong-Sheng Fang, Jiang-Quo Li, Hong-Tao Ma. An Investigation on Microstructures and Refining Performances of Newly Developed Al–Ti–C Grain Refining Master Alloys // J. Mater. Sci. Letters. 2000. V. 19. P. 1485–1489.
7. Zhonghua Zhang, Xiufang Bian, Zhenqing Wang, Xiangfa Liu, Yan Wang. Microstructures and grain refinement performance of rapidly solidified Al–Ti–C master alloys // J. of Alloys a. Compounds. 2002. 339. P. 180–188.
8. Urbain C.D. The influence of cooling rate on grain refining of 6063 alloy with Al–Ti–C // U.P.B. Sci. Bull., Series B. 2006. V. 68. № 2. P. 65–74.
9. Yücel Birol. Grain Refining Efficiently of Al–Ti–C Alloys // J. of Alloys a. Compounds. 2006. 422. P. 128–131.
10. Haimin Ding, Xiagfa Liu, Lina Yu, Guoqun Zhao. The Influence of Forming Processes on the Distribution and Morphologies of TiC in Al–Ti–C Master Alloys // Scripta Mater. 2007. 57. P. 575–578.
11. Долматов А.В., Киселев А.В., Попова Э.А., Бодрова Л.Е., Пастухов Э.А. Лигатуры Al–Ti и Al–Ti–C с повышенной модифицирующей способностью // Расплавы. 2007. № 3. С. 3–8.
12. Попова Э.А., Долматов А.В., Бодрова Л.Е. и др. Анализ модифицирующей способности лигатур Al–Ti и Al–Ti–C разного типа // Расплавы. 2009. № 5. С. 3–9.
13. Самсонов Г.В., Упадхая В.С., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова думка, 1974. 456 с.