

Славинская Надежда Александровна

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ,
ЛИКВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И СВОЙСТВА СПЛАВА АМ4,5Кд (ВАЛ10) В
ЛИТОМ И ТЕРМООБРАБОТАННОМ СОСТОЯНИЯХ

Специальность 2.6.3 – Литейное производство

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре, 2024 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тихоокеанский государственный университет» (ТОГУ) на базе ЦКП «Прикладное материаловедение» и Высшей школы промышленной инженерии (ВШПИ), г. Хабаровск.

Научный руководитель: Ри Эрнст Хосенович, доктор технических наук, профессор Высшей школы промышленной инженерии, ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет» (ТОГУ), г. Хабаровск.

Официальные оппоненты: Батышев Константин Александрович, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры МТ-13 «Технологии обработки материалов», ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н. Э. Баумана), г. Москва.

Тимошкин Иван Юрьевич, кандидат технических наук, доцент, доцент Факультета машиностроения, металлургии и транспорта / кафедра «Литейные и высокоэффективные технологии» ФГБОУ ВО "Самарский государственный технический университет" (СамГТУ), г. Самара.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский Федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (ХФИЦ ДВО РАН), г. Хабаровск

Защита состоится 18 февраля 2025 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.316.03 при Комсомольском-на-Амуре государственном университете (КНАГТУ) по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27; email: mdsov@knastu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» на сайте организации: <https://knastu.ru/>.

Автореферат разослан _____ декабря 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физико-математических наук А. Л. Григорьева.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Перспективность применения алюминиевых сплавов в энергетике, транспорте, строительстве и других отраслях техники требует создания высокопрочной структуры, которая может быть достигнута кристаллизацией дисперсных частиц интерметаллидных соединений путем модифицирования и микролегирования алюминиевых сплавов переходными металлами – Ni, Zr, Sc, Sr и РЗМ (Ce, La, Y, Pr и др.) и элементами ПА группы периодической системы Д. И. Менделеева (Ca, Mg, Ba и др.).

Алюминиевые сплавы характеризуются широким разнообразием интерметаллидных фаз, образующихся при взаимодействии алюминия с другими переходными металлами.

В большинстве публикаций описывается применение алюминиевых лигатур из Ti, Ca, Zr, Sr и др. На сегодняшний день широко используют Ce, La, Nb и др. для модифицирования силуминов, чаще всего заэвтектического состава (15-20 мас. % Si).

Анализ литературных данных свидетельствует о недостаточных сведениях по модифицированию сплавов на базе системы Al-Cu: литейные сплавы типа АМ5, АМ4,5Кд (ВАЛ10) и деформируемые сплавы типа 1201, Д16, АК4-1. В отличие от силуминов, влияние РЗМ (Ce, La) на структурообразование и свойства сплавов системы Al-Cu в литом состоянии исследовано в меньшей степени и недостаточно.

Поскольку для повышения свойств сплава АМ4,5Кд применяют термообработку – закалку с последующим старением, исследование комплексного воздействия модифицирования и ТО представляет научный и практический интерес.

В связи с этим, в настоящей работе подробно исследованы влияние модификаторов Ce, La, Sc, Sr, Zr и температуры закалки на структурообразование, ликвационные процессы в структурных составляющих и свойства сплава АМ4,5Кд (ВАЛ10) с последующим естественным и искусственным старением, кроме того, исследована структура лигатурных сплавов Al-Zr, Al-Sc и Al-Sr, идентифицированы структурные составляющие и определены их микро- и нанотвердость.

Актуальность работы подтверждается выполнением ГЗ при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки РФ в рамках госзадания № 11.3014.2017 «Исследование возможностей получения РЗМ методом металлургии и применения РЗМ для модифицирования металлических сплавов». Исследования проводились на базе ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «ТОГУ».

Степень разработанности темы исследования

Одним из направлений упрочнения алюминиевых сплавов является их модифицирование и микролегирование небольшими добавками РЗМ и переходных металлов (В. И. Добаткин, В. И. Елагин, В. В. Захаров, Н. А. Белов, В. И. Напалков, В. И. Никитин, Э. Х. Ри, Ри Хосен, Niao-hui, Qinyhin Li, Xianchen Sony, Chao Fan и др.). Для получения лигатурных сплавов переходные металлы (Sc, Sr, Zr, Ce, Y, La, Ni и др.) растворяют в жидком алюминии. При введении лигатурных сплавов в алюминиевые сплавы (силумины, Al-Cu-сплавы) в небольшом количестве получают дисперсно-упрочненные композиционные сплавы на основе алюминия. Однако, в литературе отсутствуют результаты системных исследований влияния РЗМ и переходных металлов на структурообразование, ликвационные процессы и свойства сплава системы Al-Cu (АМ4,5Кд) в литом и термообработанном состояниях (закалка с последующим старением).

Цель работы заключается в установлении закономерностей влияния Ce, La, Sc, Sr, Zr на структурообразование, ликвационные процессы и свойства сплава АМ4,5Кд в литом и термообработанном состояниях.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Исследование влияния модификаторов (Ce, La, Sc, Sr, Zr) на структурообразование, ликвационные процессы твердость и микротвердость структурных составляющих сплава АМ4,5Кд в литом и термообработанном состояниях.

2. Установление закономерности растворения элементов в структурных составляющих (α -твердого раствора, эвтектики и интерметаллидных соединений) и изменения величины микротвердости структур от величины добавки модификаторов.

3. Изучение влияния различных температур закалки (535, 545, 565, 585 и 605 °С) на структурообразование, ликвационные процессы, микротвердость и твердость сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La и Ce после естественного и искусственного старения.

4. Идентификация структурных составляющих сплава АМ4,5Кд от величины добавки модификаторов и температуры закалки с последующим естественным и искусственным ($t=155$ °С, время выдержки 4 часа) старением.

5. Идентификация структурных составляющих в лигатурных сплавах Al-Sc, Al-Sr, Al-Zr и определение их микро – и нанотвердости.

Объектом исследования являются сплавы АМ4,5Кд, модифицированные (Ce, La, Sc, Sr, Zr) в литом и после ТО, а **параметрами исследования** – процессы структурообразования, ликвации, а также свойства (твердость сплавов и микротвердость структурных составляющих – α -твердого раствора, эвтектики и алюминидов) сплава АМ4,5Кд (ВАЛ10).

Научная новизна полученных результатов:

1. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения структуры, характера распределения элементов (ликвационных процессов), микротвердости структурных составляющих (α -твердого раствора, эвтектики и алюминидов металлов (Ce, La, Sc, Sr, Zr)) и твердости сплава АМ4,5Кд от величины добавки модификаторов в литом состоянии:

- методами оптической и электронной микроскопии, а также микрорентгеноспектрального элементного анализа изучены особенности формирования алюминидов церия, лантана, скандия, стронция и циркония с последующей идентификацией структурных составляющих сплава АМ4,5Кд; с увеличением добавки церия и лантана (до 0,1 мас. % Ce и 0,15 мас. % La) и до 0,15 мас. % Sc, Sr, Zr происходит измельчение структурных составляющих сплава АМ4,5Кд;

- выявлена закономерность изменения растворимости элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд (α -твердого раствора и эвтектики разного состава и различного происхождения) от величины добавки модификаторов;

- установлена закономерность изменения твердости сплава АМ4,5Кд и микротвердости кристаллов α -твердого раствора, эвтектики и алюминидов металлов от величины добавок модификаторов.

2. Методом микрорентгеноспектрального анализа элементов идентифицированы структурные составляющие в лигатурных сплавах Al-Sc, Al-Sr, и Al-Zr и определены их микро- и нанотвердость.

3. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения фазового состава и микротвердости структурных составляющих (α -твердого раствора, эвтектики и алюминидов Cu и Ti) и твердости модифицированных церием (0,2 мас. %) и лантаном (0,2 мас. %) сплавов АМ4,5Кд от температуры закалки (535, 545, 565, 585 и 605 °С) после естественного и искусственного ($t=155$ °С, время выдержки 4 часа) старения.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Показана возможность повышения микротвердости структурных составляющих (α -твердого раствора, эвтектики и алюминидов металлов) и твердости сплава АМ4,5Кд при модифицировании Ce, La, Sc, Sr, Zr.

2. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе Высшей школе промышленной инженерии при выполнении магистерской диссертации магистрами и бакалаврами при изучении курса «Производство отливок из цветных сплавов», а также в НИР студентов.

3. Результаты исследования переданы предприятию ПАО Арсеньевская Авиационная Компания «Прогресс» им. Н. И. Сазыкина (г. Арсеньев, Приморский край) для промышленного испытания.

Методология и методы исследований основаны на законах физики, химии, теории литья и металлургии, на системном подходе к изучению процессов модифицирования сплава АМ4,5Кд с применением современных методов и средств исследования структуры и свойств материалов (элементно-фазовом и микроструктурном анализе, сканирующей электронной микроскопии, методах изучения твердости и микротвердости и др.).

На защиту выносятся:

1. Закономерности изменения процессов структурообразования и ликвации элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд от величины добавки модификаторов (Ce, La, Sc, Sr, Zr) в литом состоянии.

2. Результаты идентификации структурных составляющих и определения их микротвердости и твердости сплава АМ4,5Кд от величины добавки различных модификаторов.

3. Результаты научного обоснования влияния температурных режимов закалки с естественным и искусственным старением на структурообразование, ликвационные процессы и твердость сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Ce и La.

4. Результаты идентификации структурных составляющих лигатурных сплавов Al-Sc, Al-Sr, Al-Zr методом микрорентгеноспектрального анализа и определения их микро- и нанотвердости.

Достоверность полученных результатов и выводов работы обоснована применением комплекса современных методов исследования: сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального элементного анализа, измерения твердости и микротвердости и большим объемом полученных экспериментальных данных. Выводы базируются на современных достижениях теории литейных процессов и термообработки и не противоречат их основным положениям.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на следующих научных симпозиуме и семинарах:

1. Международный российско-китайский симпозиум «Материалы и технологии» (г. Хабаровск 2024 г.)

2. На ежегодном научном семинаре в Центре прикладного материаловедения ТОГУ.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ и 2 статьи в изданиях, входящих в библиографическую и реферативную базу данных Scopus.

Личный вклад соискателя заключается в проведении экспериментальных работ, анализе и интерпретации полученных данных, оформлении статей.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка, содержащего 91 источник. Основной материал изложен на 208 страницах, включая 8 таблиц и 101 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (в литературном обзоре) проведен анализ типов применяемых в промышленности литейных сплавов системы Al-Cu, механизма формирования структур в сплавах Al-Si и Al-Cu. Рассмотрено влияние РЗМ и металлов переходных групп таблицы Д. И. Менделеева на структурообразование, механические и эксплуатационные свойства сплавов систем Al-Cu и Al-Si (силуминов).

Основываясь на результатах литературных данных, можно сделать вывод, что модифицирование сплавов системы Al-Cu (АМ4,5Кд) Ce, La, Sc, Cr, Zr и Ca является перспективным направлением упрочнения сплавов.

Во второй главе представлены методики и методы проведения экспериментов. Используются следующие современные методы исследования:

1. Микрорентгеноспектральный анализ на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE-SEM Hitachi SU 70 (Япония) с приставками энерго- (Thermo Fisher Scientific MagnaRay) и волнодисперсного (Thermo Fisher Scientific MagnaRay) микрорентгеноспектрального анализа.

2. Определение твердости по Бринеллю проводилось в соответствии с ГОСТ 9012-59.

3. Определение микротвердости структурных составляющих производили по методике Виккерса в соответствии с ГОСТ 2999-75 и ГОСТ 9450-76 с помощью автоматизированного микротвердомера Shimadzu HNV-G (Япония).

4. Нанотвердость измерялась по ГОСТ Р 8.748-2011 и ГОСТ Р 8.904-2015 на атомно-силовом микроскопе Prizma (Россия) с модулем измерения локальных механических свойств твердых тел NanoScan (ФГБНУ ТИСНУКИ, Россия).

В третьей главе исследовано влияние модификаторов на структурообразование, ликвационные процессы и свойства литого сплава АМ4,5Кд (ВАЛ10), величина добавки церия и лантана изменялась от 0,05 до 0,3 мас. % через интервал варьирования 0,05 мас. %.

В исходном сплаве АМ4,5Кд обнаружены α -твердые растворы двух типов, две бескадмиевые эвтектики с содержанием Cu <10 и >10 ат. % и две кадмиевые эвтектики с содержанием Cd <1,0 и >1,0 ат. %. Показано, что наличие внутридендритной ликвации меди приводит к образованию α -твердого раствора Cu, Mn и Ti в алюминии двух типов следующего состава, ат. %:

α_1 -твердый раствор: 0,72 Cu; 0,29 Mn; 0,14 Ti, ост. – Al;

α_2 -твердый раствор: 1,89 Cu; 0,3 Mn; 0,14Ti; ост. – Al.

Это обстоятельство свидетельствует о том, что в процессе затвердевания сплава АМ4,5Кд не происходит полная гомогенизации металлической основы.

Измеряли микротвердость зерен α_1 и α_2 -твердых растворов с разным содержанием меди: α_1 -твердый раствор с меньшим содержанием меди имеет более низкую микротвердость (93,9 HV), чем α_2 -твердый раствор с более высоким содержанием меди (141,9 HV). Микротвердость кристаллов CuAl_2 – 440 HV.

1. Влияние церия. При модифицировании сплава АМ4,5Кд наблюдается измельчение структурных составляющих (α -твердого раствора и эвтектики) до величины добавки церия 0,1 мас. %, с последующим незначительным укрупнением их до 0,3 мас. %. Интерметаллидная фаза CuAl_2 имеет точечное строение весьма малых размеров при $\times 1000$ на РЭМ.

Как видно из рисунка 1, а, с увеличением добавки Се микротвердость кристаллов α_1 -твердого раствора (I) и эвтектики (II) резко возрастает до 0,1 мас. % Се. При этом микротвердость увеличивается с 120 до 130 HV при добавках 0,2...0,3 мас. % Се, а микротвердость эвтектики с 300 до 330 HV. В отличие от исходного сплава АМ4,5Кд в модифицированных церием сплавах отсутствует α_2 -твердый раствор.

Для выявления причин изменения микротвердости структурных составляющих АМ4,5Кд исследовали характер распределения элементов в α -твердом растворе и эвтектиках разного состава и различного происхождения в зависимости от добавки Се. Модифицированная церием эвтектика кристаллизуется уже при 0,1 мас. % Се. Все остальные структурные составляющие сохраняются в модифицированном церием литом сплаве АМ4,5Кд.

Анализ данных рисунка 1 позволяет сделать следующие выводы:

1. С увеличением добавки Се микротвердость α -твердого раствора и эвтектики резко возрастает до 0,1 мас. % Се, с последующей стабилизацией до 0,3 мас. % Се (рисунок 1, а). При этом наблюдается существенное измельчение структурных составляющих с последующим незначительным укрупнением их до 0,3 мас. % Се.

2. С увеличением добавки Се растворимость Cu, Mn и Ti в α -твердом растворе изменяется по экстремальной зависимости с максимумами при 0,2 мас. % Се (рисунок 1, б). Следовательно, можно предположить, что до 0,2 мас. % Се в расплаве образуются субмикроскопические включения алюминидов меди (CuAl_2) и церия ($\text{Al}_{11}\text{Ce}_3 = \text{Al}_{3,66}\text{Ce}$), служащие потенциальными зародышевыми центрами кристаллизации α -твердого раствора. При дальнейшем увеличении добавки церия (0,25...0,3 мас. %) происходит коалесценция

субмикроскопических включений алюминидов меди и церия и уменьшение количества центров кристаллизации α -твердого раствора, что приводит к некоторому росту его кристаллов.

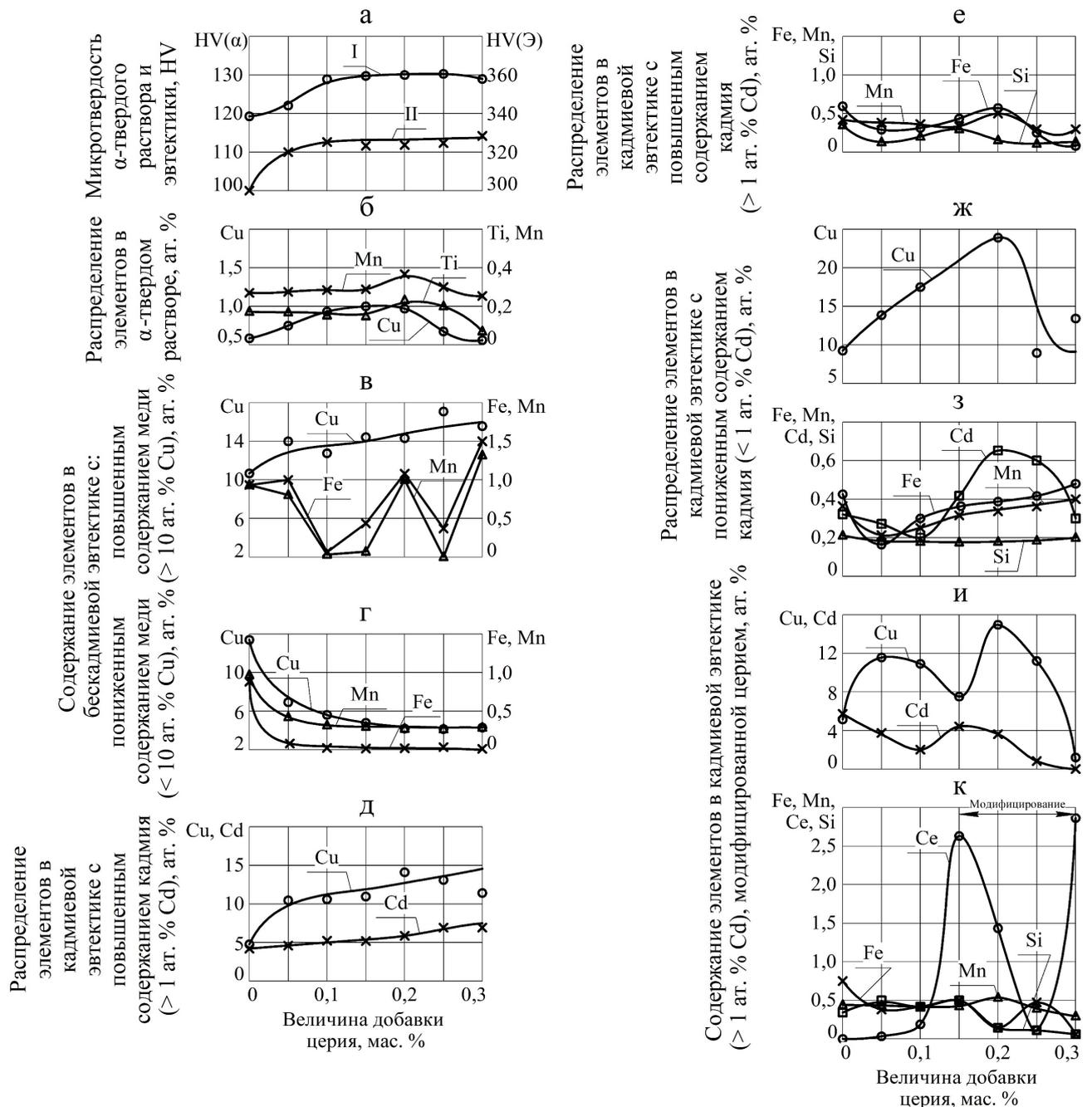


Рисунок 1 – Влияние Се на микротвердость (а) и характер распределения элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд (б...к)

3. Впервые экспериментально обнаружены эвтектики разных типов – по составу и происхождению в не- и модифицированном церием сплаве АМ4,5Кд (рисунок 1, в-к):

-в эвтектике без Cd с повышенным содержанием Cu (рисунок 1, в) увеличение добавки Се способствует росту содержания меди с 12 до 16 ат. %, а концентрация других элементов (Mn и Fe) изменяется по экстремальной зависимости с минимумами при 0,1 и 0,25 мас. % Се и максимумами при 0,2 и 0,3 мас. % Се; причина такого аномального изменения содержания Cu, Mn и Fe пока не установлена;

-несколько иначе изменяется содержание Cu, Mn и Fe в бескадмиевой эвтектике с пониженным содержанием Cu (<10 ат. %) (рисунок 1, г); увеличение доли Се до 0,3 мас. % приводит к резкому уменьшению содержания элементов до 0,1 мас. % Се, с последующей

стабилизацией ее на этом уровне, а Fe, при этом, практически не растворяется в эвтектике при повышенных добавках Ce ($>0,05$ мас. %);

-в кадмиевой эвтектике с повышенным содержанием Cd ($>1,0$ ат. %) увеличение добавки Ce приводит к постоянному росту концентрации Cu и Cd (рисунок 1, д); содержание Mn, Fe и Si в этой эвтектике имеет тенденцию к снижению до 0,3 мас. % Ce (рисунок 1, е);

-в кадмиевой эвтектике с пониженным содержанием Cd ($<1,0$ ат. %) содержание Cu возрастает до 0,2 мас. % Ce (с 10 до 24 ат. %), с последующим уменьшением до 0,25...0,3 мас. % Ce (рисунок 1, ж); содержание Mn и Fe уменьшается до 0,05...0,1 мас. % Ce, с последующим ростом до 0,3 мас. % Ce; содержание Cd изменяется по экстремальной зависимости, с максимумом при 0,2 мас. % Ce (рисунок 1, з);

-в модифицированной церием эвтектике с повышенным содержанием Cd ($>1,0$ ат. %) не удалось установить закономерную зависимость компонентов в эвтектике от величины добавки Ce (рисунок 1, «и» и к).

2. Влияние лантана. В сплавах с добавками La кристаллизуются все структуры, наблюдаемые в исходном сплаве АМ4,5Кд. Установлено, что увеличение добавки La до 0,15 мас. % способствует резкому измельчению структурных составляющих сплава АМ4,5Кд. Механизм влияния La на структурообразование аналогичен влиянию Ce.

Несмотря на резкое измельчение кристаллов α -твердого раствора, микротвердость структурных составляющих сплава АМ4,5Кд изменяется по экстремальной зависимости, с минимумами при 0,1 мас. % La. При этом, микротвердость α -твердого раствора (I) снижается с 120 до 110 HV и эвтектики (II) с 300 до 276 HV, с последующим существенным ростом их значений микротвердости (рисунок 2, а). Для уточнения причин, снижающих микротвердость структурных составляющих, исследовали влияние добавки La на характер распределения (растворимости) элементов в α_1 -твердом растворе. Как видно из рисунка 2, б, содержание Cu незначительно возрастает с 0,66 до 0,77 ат. %, а концентрация других элементов – Mn и Ti в α_1 -твердом растворе практически не изменяется. С увеличением добавки La до 0,15 мас. % содержание Cu в α_2 -твердом растворе уменьшается 1,77 ат. % для исходного до 1,51 ат. %. При дальнейшем увеличении добавки La до 0,3 мас. % содержание меди возрастает (рисунок 2, в). Содержание Mn в α_2 -твердом растворе не изменяется, а концентрация Ti имеет тенденцию к снижению и при 0,3 мас. % La, титан нерастворим в α_2 -твердом растворе. Таким образом, уменьшение содержания меди до 0,15 мас. % La и титана должно способствовать снижению микротвердости α_2 -твердого раствора. Видимо это и является основной причиной снижения микротвердости α -твердого раствора до 0,1 мас. % La (рисунок 2, а). Дальнейшее увеличение добавки La $> 0,10$ мас. % способствует повышению растворимости меди в α_1 и α_2 -твердых растворах, что должно привести к росту микротвердости α -твердого раствора в сплаве АМ4,5Кд. Аналогичная зависимость микротвердости эвтектики наблюдается от величины добавки La. Минимум микротвердости также обнаружен при 0,1 мас. % La (рисунок 2, а).

На рисунке 2, г и д приведены кривые распределения элементов в эвтектике с разной концентрацией меди (< 10 ат.% и > 10 ат.%):

-в бескадмиевой эвтектике с большим содержанием Cu (рисунок 2, г) увеличение добавки La приводит к постоянному росту растворимости Cu (от 12 до 17 ат. %) до 0,3 мас. % La; несмотря на большой разброс содержания примесных элементов (Fe и Mn) в составе эвтектики, наблюдается тенденция к снижению растворимости этих элементов в эвтектике без кадмия; совершенно по иному изменяется содержание элементов (Cu, Mn, Fe) в бескадмиевой эвтектике с меньшим содержанием Cu (< 10 ат. %), рисунок 2, д; как видно, с увеличением добавки La от 0,15 мас. % наблюдается тенденция к снижению растворимости Cu, и при 0,3 мас. % La, медь практически не обнаружена в составе этой эвтектики; содержание Fe и Mn изменяется по экстремальной зависимости, с их максимумами при 0,1 мас. % La, с последующим резким уменьшением при дальнейшем увеличении добавки La; при добавке 0,3 мас. % La растворимость Mn в эвтектике сводится к нулю (рисунок 2, д); можно предположить, что Cu, Fe и Mn в эвтектиках находятся в связанном состоянии в виде Al_2Cu , Al_3Fe и Al_6Mn , повышающих микротвердость эвтектики без кадмия;

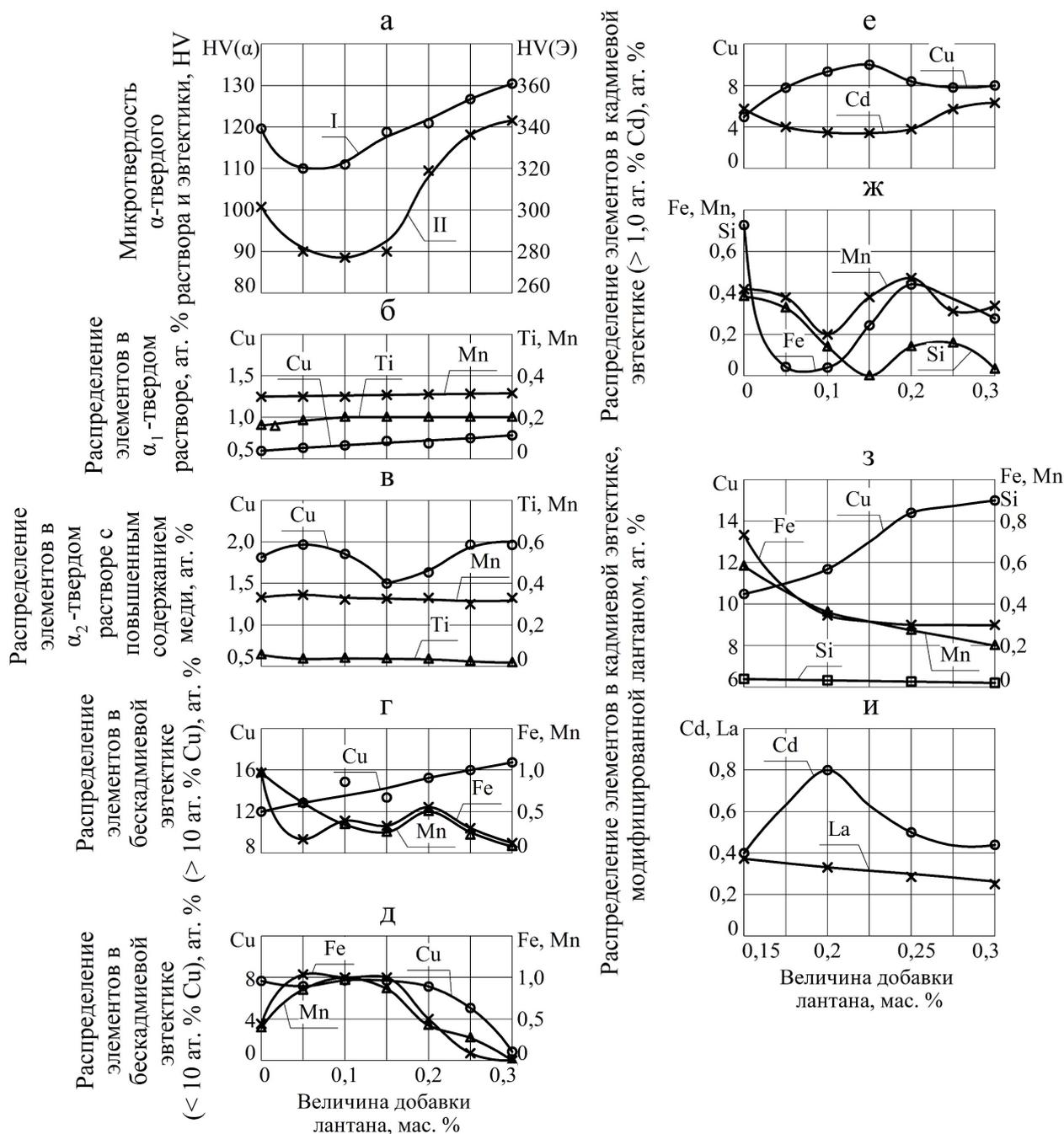


Рисунок 2 – Влияние La на микротвердость (а) и характер распределения элементов в структурных составляющих сплава AM4,5Kд (б-и)

-в Cd-содержащей эвтектике $> 1,0$ ат. % Cd (рисунок 2, е) концентрация Cu и Cd изменяется по экстремальной зависимости, с максимумом (ат. % Cu) и минимумом (ат. % Cd) при 0,15 мас. % La; содержание других элементов (Mn, Fe, Si) изменяется по сложной зависимости от добавки La: до определенной его добавки (до 0,1...0,15 мас. %) содержание Fe, Mn и Si в эвтектиках резко уменьшается, с последующим его ростом до 0,2 мас. % La; при дальнейшем увеличении добавки La растворимость этих элементов в Cd-содержащей эвтектике ($> 1,0$ ат. % Cd) вновь уменьшается (рисунок 2, ж);

-модифицированная эвтектика кристаллизуется при добавке 0,15 мас. % La (рисунок 2, з и «и»); увеличение добавки La способствует росту растворимости Cu в модифицированной эвтектике с 10,5 до 15 ат. % Cu; содержание Fe и Mn резко снижается до 0,3 мас. % La; концентрация Si практически не изменяется; содержание Cd изменяется по экстремальной зависимости, с его

максимумом при 0,2 мас. % La; концентрация La в эвтектике монотонно уменьшается в связи с увеличением объемной доли модифицированной эвтектики (рисунок 2, и).

3. Влияние скандия. В качестве модификатора использован скандий в виде лигатуры (2,0 мас. % Sc). Величина добавки Sc, Sr и Zr рассчитана с учетом их предполагаемого содержания в сплаве АМ4,5Кд, т.е. 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 мас. % Sc. Поскольку в составе лигатуры имеется большое количество алюминия, при добавке возрастающего количества лигатуры уменьшается содержание компонентов, особенно медь. Поэтому вместе с лигатурой была дополнительно введена медь для сохранения постоянного содержания меди в сплаве АМ4,5Кд.

В структуре лигатурного сплава наблюдаются следующие фазы:

-алюминид скандия Al_3Sc , состоящий, ат. %: 73,64 Al и 26,34 Sc; $Al_{73,64}Sc_{26,34} = Al_{2,8}Sc \approx Al_3Sc$; микротвердость – 364,7 HV, а нанотвердость – 6352 МПа;

- α -твердый раствор Sc в алюминии, ат. %: 99,69 Al и 0,31 Sc;

-эвтектика $\alpha + Al_3Sc$, нанотвердость алюминида скандия соответствует 6352,3 МПа, а микротвердость – 364,7 HV. Нанотвердость эвтектики ($\alpha + Al_3Sc$) – 1130 МПа, а микротвердость – 59,9 HV. Нанотвердость α -твердого раствора – 711 МПа, а микротвердость – 57,5 HV.

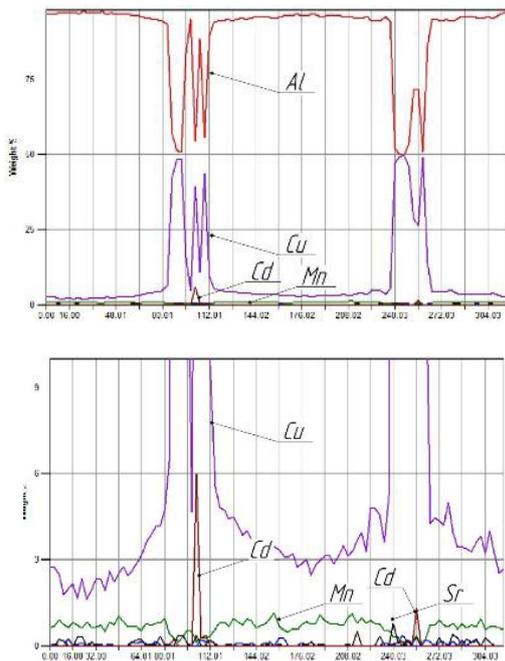
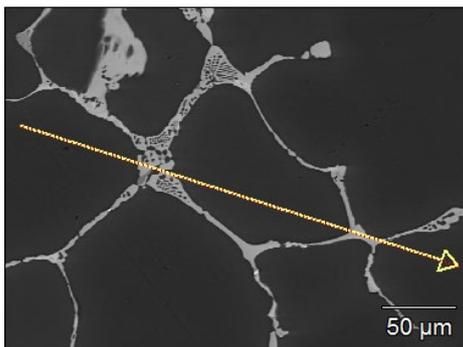


Рисунок 3 – Направление профиля и распределение элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд с 0,5 мас. % Sc

Микроструктурный анализ скандиевых сплавов методом РЭМ в отраженных электронах и оптической микроскопии показал, что увеличение добавки скандия способствует измельчению α -твердого раствора и эвтектики. Как у исходного сплава АМ4,5Кд, при модифицировании 0,1 мас. % Sc наблюдаются те же структуры.

На рисунке 3 иллюстрировано распределение элементов в эвтектике $\alpha + Al_2Cu$ (левая часть рисунка) и в эвтектике из Al-Cu-Mn-Sc-Fe (правая часть рисунка). Между эвтектиками содержание меди изменяется по экстремальной зависимости с минимумами его в центре дендритов металлической основы.

Из рисунка 4, а следует, что микротвердость α -твердого раствора возрастает при увеличении добавки скандия до 0,2 мас. % с последующим незначительным снижением ее до 0,5 мас. % Sc. Микротвердость эвтектики постоянно возрастает до 0,5 мас. % Sc вследствие кристаллизации высокотвердых алюминидов меди (Al_2Cu) и скандия (Al_3Sc) в составе эвтектики. Для уточнения причин, способствующих изменению микротвердости структурных составляющих сплава АМ4,5Кд от величины добавки скандия исследованные сплавы подвергались микрорентгеноспектральному анализу. На рисунке 4, б приведены результаты влияния скандия на характер распределения элементов в α -твердых растворах и различных эвтектиках (рисунок 4, в-ж). Установлено, что с увеличением добавки скандия в α_2 -твердом растворе возрастает содержание меди до 0,5 мас. % Sc.

В сплаве АМ4,5Кд образуется твердый раствор α_1 с меньшим содержанием меди (менее 1,0 ат. %) по сравнению с растворимостью меди в α_2 -твердом растворе (1,30-1,70 ат. % Cu) при добавках 0,3...0,5 мас. % Sc, где наблюдается также рост растворимости меди по мере увеличения добавки скандия до 0,5 мас. %.

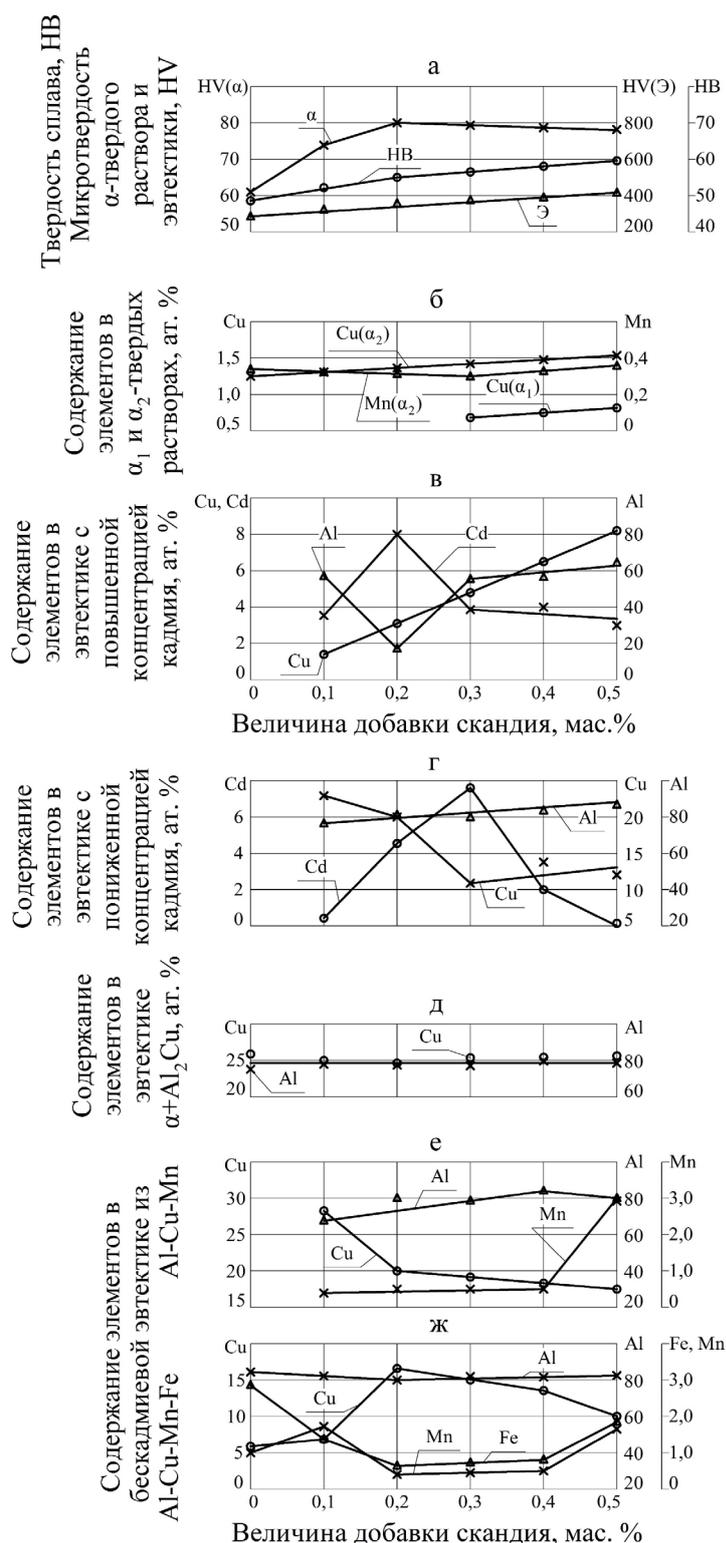


Рисунок 4 – Влияние скандия на свойства (а) и характер распределения элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд (б-ж)

растворимости Cu (10,62 ат. %) при добавке 0,3 мас. % Sc. Можно ожидать снижение

при добавках 0,3...0,5 мас. % Sc, где наблюдается также рост растворимости меди по мере увеличения добавки скандия до 0,5 мас. %. При этом концентрация марганца практически не изменяется по абсолютной величине, хотя наблюдается экстремальный характер изменения с минимумом растворимости марганца при добавке 0,3 мас. % Sc. Таким образом, основной причиной повышения микротвердости α -твердого раствора является повышение растворимости меди в α_2 -твердом растворе. Некоторое снижение микротвердости α -твердого раствора при добавке более 0,3 мас. % Sc обусловлено формированием α_1 -твердого раствора с более низким содержанием меди, чем в α_2 -твердом растворе.

Рассмотрим более подробно влияние скандия на характер распределения элементов в эвтектиках разного состава и происхождения (рисунок 4, в-ж).

1. Кадмиевая эвтектика с повышенным содержанием Cd (рисунок 4, в). При увеличении добавки скандия до 0,5 мас. % происходит резкое возрастание содержания меди в эвтектике (до 8,04 ат. % Cu). Содержание кадмия и алюминия изменяется по экстремальной зависимости от величины добавки скандия с максимумом растворимости кадмия (8,0 ат. %) и минимумом концентрации алюминия (17,16 ат. %) при добавке 0,2 мас. % Sc. Повышенное содержание Cu и Al в эвтектике должно способствовать росту микротвердости.

2. Кадмиевая эвтектика с пониженной концентрацией Cd (рисунок 4, г). Содержание Al возрастает до величины добавки 0,5 мас. % Sc. Содержание Cu и Cd изменяется по экстремальной зависимости с максимумом концентрации Cd (7,64 ат. %) и минимумом

микротвердости при добавке 0,3 мас. % Sc, так как растворимость меди уменьшается и увеличивается концентрация Cd.

3. Бескадмиевая эвтектика (α +Al₂Cu) (рисунок 4, д). Содержание Al и Cu в эвтектике этого типа не изменяется от величины добавки скандия до 0,5 мас. %. Следовательно, данная эвтектика не влияет на микротвердость при увеличении добавки скандия.

4. Бескадмиевая эвтектика из Al, Cu, Mn (рисунок 4, е). В данной эвтектике увеличение величины добавки скандия приводит к росту содержания Al и снижению концентрации Cu до величины добавки 0,5 мас. % Sc. При этом содержание Mn не изменяется до величины добавки 0,4 мас. % Sc с последующим резким ростом концентрации марганца до 0,5 мас. % Sc. Данная эвтектика должна снижать твердость.

5. Бескадмиевая эвтектика из Al, Cu, Mn, Fe (рисунок 4, ж). Максимальная растворимость Cu и минимальная концентрация Mn, Fe и Al наблюдается при добавке 0,2 мас. % Sc, что должно способствовать повышению микротвердости эвтектики.

Таким образом, на микротвердость эвтектики влияют характер распределения элементов в эвтектиках различного состава, происхождения и степень их дисперсности.

4. Влияние стронция. В системе Al-Sr образуется алюминид стронция Al₄Sr, плавящийся конгруэнтно при температуре 1040 °С и содержании 20 ат. % Sr. Эвтектическое превращение (Ж→Al+Al₄Sr) происходит при температуре 654 °С и содержании ~1,0 ат. % Sr. Стронций практически не растворим в алюминии. В стронцийсодержащей лигатуре наблюдаются четыре вида структурных составляющих:

1. Алюминид стронция в виде компактных крупных включений светлого цвета, ат. %: 80,45 Al; 19,55 Sr. Al_{80,45}Sr_{19,55}=Al_{4,11}Sr≈Al₄Sr. Микротвердость соответствует 279,9 HV (min=148,6 HV и max=367,6 HV), а нанотвердость – 3230 МПа (min=3140 МПа и max=4054 МПа).

2. Стронцийсодержащая эвтектика Al+Al₄Sr, ат. %: 84,65 Al; 15,26 Sr; 0,08 Ca. Эвтектика кристаллизуется в виде коротких пластин. Микротвердость соответствует 72,1 HV (min=51,7 HV и max=97,8 HV).

3. Железосодержащая эвтектика Al+Al₃Fe, ат. %: 96,7 Al; 3,24 Fe и 0,05 Ca.

4. Чистый алюминий (100%). Микротвердость соответствует 44,2 HV (min=35,7 HV и max=51,7 HV), а нанотвердость – 744 МПа (min=611 МПа и max=907 МПа).

При добавке 0,1 мас. % Sr в структуре дополнительно кристаллизуются следующие эвтектики: эвтектика из Al-Cu-Sr и Al-Cu-Mn-Sr, эвтектика из Al-Cu-Mn-Cd.

При больших добавках стронция (более 0,3 мас. %) исчезает эвтектика из Al-Cu-Sr: остаются только эвтектики из Al-Cu; Al-Cu-Cd-Sr; Al-Cu-Cd; Al-Cu-Mn-Fe; Al-Cu-Sr-Cd-Mn-Fe; Al-Cu-Sr-Cd-Mn.

На рисунке 5, а приведены результаты влияния стронция на твердость НВ сплава АМ4,5Кд и микротвердость структурных составляющих – α -твердого раствора и эвтектики. Как видно, микротвердость α -твердого раствора и твердость НВ сплава изменяются по экстремальной зависимости с максимумом их значений при 0,1 мас. % Sr, а микротвердость эвтектики постоянно возрастает до 0,5 мас. % Sr. С увеличением добавки стронция уменьшается растворимость Cu и Mn в α -твердом растворе (рисунок 5, б), что является основной причиной снижения микротвердости α -твердого раствора и твердости сплава АМ4,5Кд. Некоторое повышение микротвердости α -твердого раствора и твердости сплава АМ4,5Кд обусловлено тем, что при добавке 0,1 мас. % Sr в составе α -твердого раствора концентрация титана составляет в среднем 0,27 ат. %. При дальнейшем увеличении добавки стронция до 0,5 мас. % титан в α -твердом растворе не растворяется.

В эвтектике сплава Al-Cu (α +Al₂Cu) содержание меди увеличивается на 5 ат. % при 0,1 мас. % Sr с последующей стабилизацией его до 0,5 мас. % Sr (рисунок 5, в).

В железосодержащей эвтектике из Al-Cu-Mn-Fe (рисунок 5, г) содержание Cu и Mn изменяется по экстремальной зависимости от величины добавки стронция с максимумами их значений при 0,3 мас. % Sr (10 ат. % Mn и Cu). Содержание железа практически не изменяется (~3 ат. % Fe). Уменьшение содержания марганца и меди при добавках более 0,3 мас. % Sr должно способствовать снижению микротвердости эвтектики и твердости сплава АМ4,5Кд.

Основной причиной повышения микротвердости эвтектики является концентрация Cu и Sr в эвтектике из Al-Cu-Sr-Cd-Mn-Fe при содержаниях 0,3-0,5 мас. % Sr (рисунок 5, д). Общая твердость сплава АМ4,5Кд снижается вследствие проявления хрупкости высокотвердых интерметаллидных соединений Cu и Sr в эвтектике.

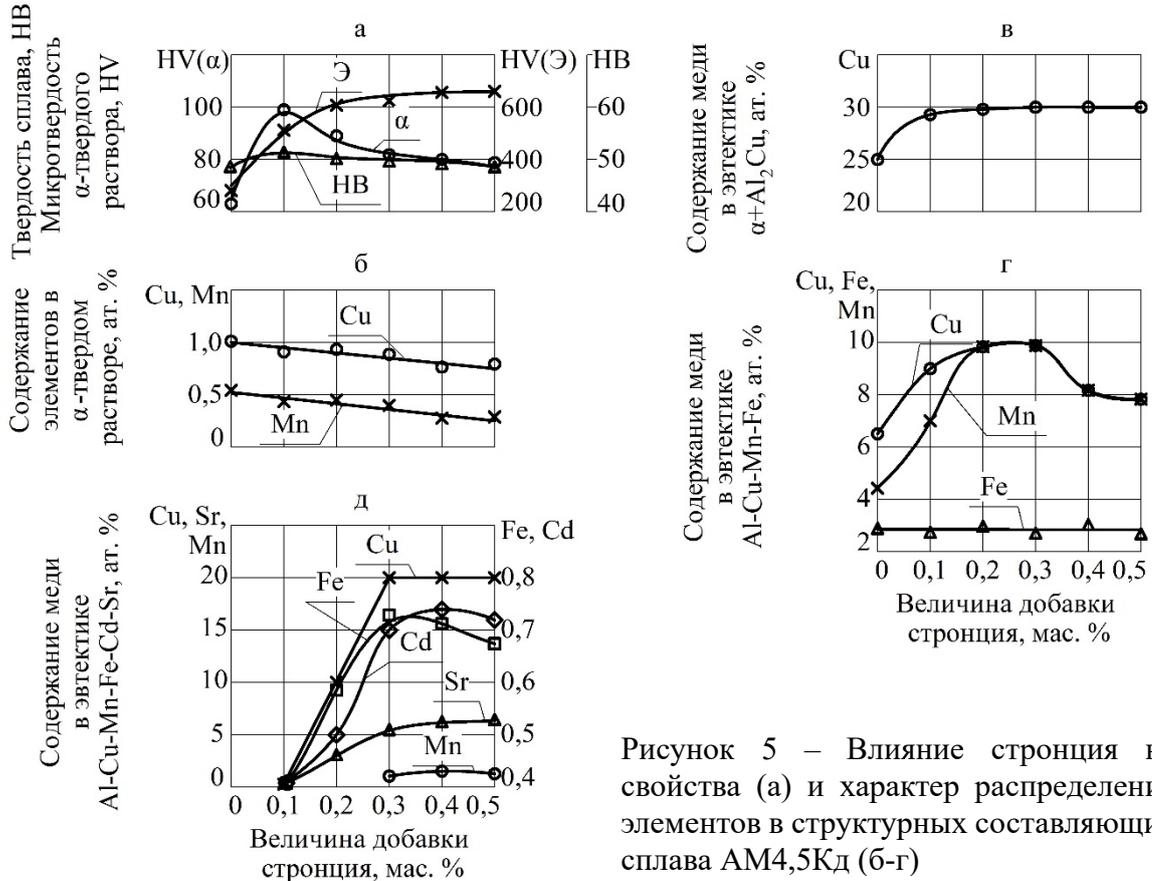


Рисунок 5 – Влияние стронция на свойства (а) и характер распределения элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд (б-г)

5. Влияние циркония. Структура цирконийсодержащей лигатуры (мас. %: 1,62 O; 0,29 Si; 4,11 Zr; остальное Al; ат. %: 2,71 O; 0,28 Si; 0,33 Zr; остальное Al) состоит из мелкодисперсных кристаллов Al₃Zr, плавящихся при температуре 1580 °С и содержании 75 ат. % Zr, α-твёрдого раствора кремния в алюминии (0,19 ат. % Si), эвтектики α+Si. Микротвердость α-твёрдого раствора, соответствует 54,1 НВ (min=48,4 НВ и max=582 НВ), а эвтектики – 98,3 НВ (min=81,7 НВ и max=111,3 НВ). Из-за дисперсности алюминида циркония Al₃Zr не удалось определить микротвердость. Нанотвердость α-твёрдого раствора соответствует 741 МПа (min=588 МПа и max=907 МПа), эвтектики – 8300 МПа. Нанотвердость алюминида Al₃Zr соответствует 13400 МПа (min=11460 МПа и max=15700 МПа).

Увеличение добавки Zr приводит к существенному измельчению структурных составляющих сплава АМ4,5Кд, особенно эвтектической составляющей. При добавках 0,4-0,5 мас. % Zr эвтектическая сетка вокруг α-твёрдого раствора исчезает, и эвтектика кристаллизуется в виде разорванной сетки.

Установлено (рисунок 6), что увеличение добавки циркония способствует экстремальному характеру изменения твердости сплава АМ4,5Кд, микротвердости α-твёрдого раствора и эвтектики. Увеличение добавки циркония до 0,2 мас. % приводит к росту твердости НВ и микротвердости α-твёрдого раствора и эвтектики (рисунок 6, а). Микротвердость α-твёрдого раствора возрастает с 64 до 105 НВ, (в 1,64 раза), эвтектики с 300 до 700 НВ (в 2,5 раза) и твердости с 48 до 52 НВ. Несмотря на повышение микротвердости α-твёрдого раствора до 0,2 мас. % Zr, содержание меди в нем снижается до 0,75 ат. % при 0,2 мас. % Zr, а концентрация титана, наоборот, постоянно возрастает до 0,5 мас. % Zr. По-видимому, титан способствует повышению микротвердости α-твёрдого раствора в сплаве АМ4,5Кд в литом состоянии.

Уменьшение содержания меди в α -твердом растворе, по-видимому, связано с кристаллизацией фазы Al_2Cu в процессе охлаждения.

В эвтектике из $\alpha+Al_2Cu$ содержание меди резко возрастает до 0,5 мас. % Zr (рисунок 6, в). Кроме этой эвтектики, при добавке циркония до 0,5 мас. % сохраняется цирконийсодержащая эвтектика из $Al-Cu-Zr-Ti$ (рисунок 6, г). Как видно, увеличение добавки циркония до 0,5 мас. % способствует увеличению его концентрации до 14,0 ат. %, меди до 4,0 ат. %. Содержание титана резко уменьшается от 14,1 ат. % Ti при добавке 0,1 мас. % Zr до 0,2-0,25 ат. % Ti при добавке 0,5 мас. % Zr. Концентрация алюминия изменяется по экстремальной зависимости с максимумом ее при 0,3 мас. % Zr.

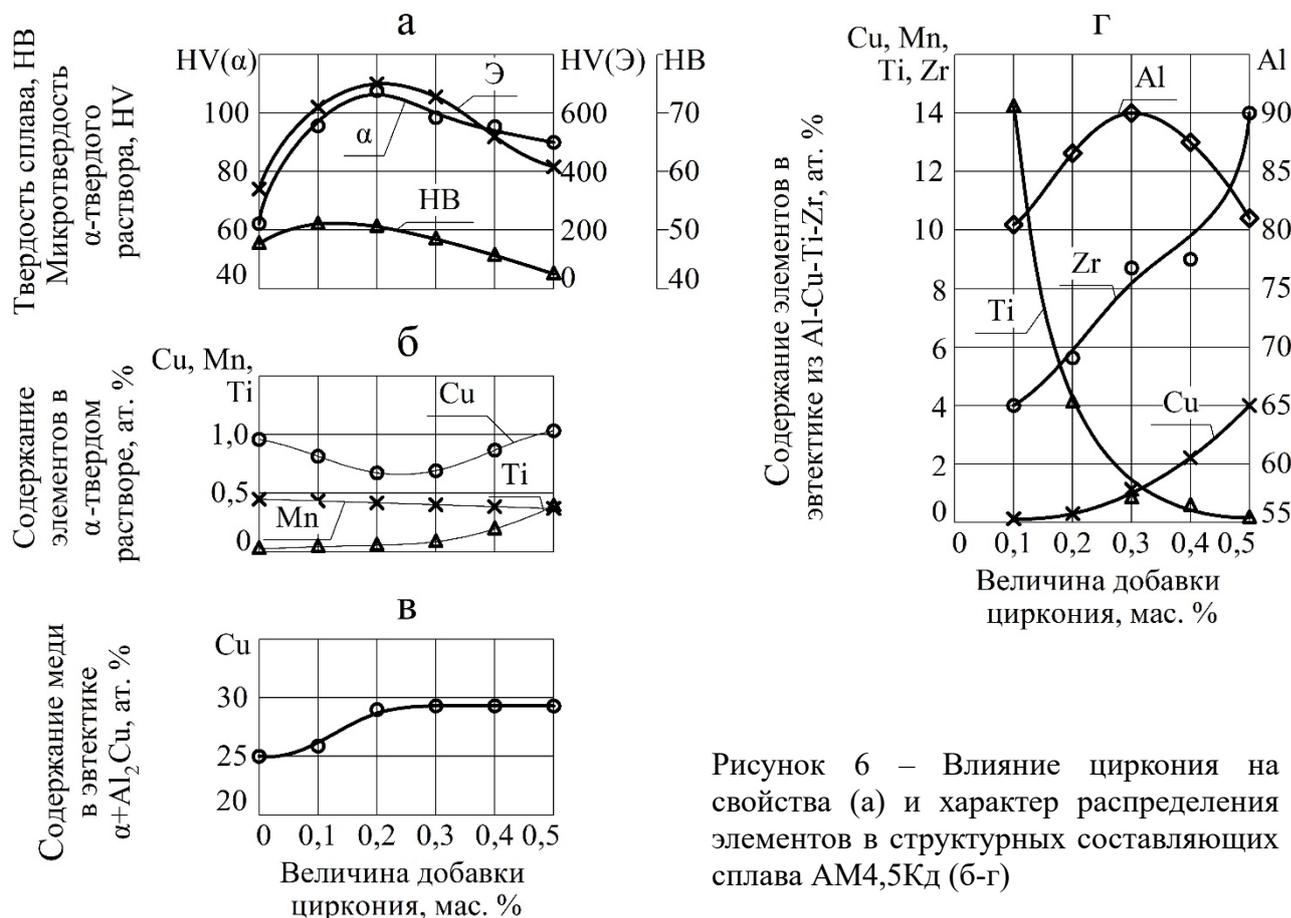


Рисунок 6 – Влияние циркония на свойства (а) и характер распределения элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд (б-г)

При больших добавках циркония (0,4-0,5 мас. %) кристаллизуется эвтектика из $Al-Cu-Zr$, содержащая в ат. %: 70,62-72,34 Al; 27,33-28,4 Cu; 0,33-0,98 Zr. Стехиометрия эвтектики соответствует $Al_{2,4-2,62}(Cu, Zr)$, где $Cu+Zr=1,0$.

Также наблюдаются эвтектики из $Al-Cu-Cd$ и $Al_{2,14-2,26}(Cu, Cd)$. По-видимому, основными причинами повышения микротвердости эвтектики является увеличение содержания меди в эвтектике $\alpha+Al_2Cu$ (рисунок 6, в) и концентрации Zr и Cu в эвтектике из $Al-Cu-Ti-Zr$ (рисунок 6, г).

В четвертой главе. Исследовано влияние температуры закалки при естественном старении на структурообразование, ликвационные процессы, микротвердость структурных составляющих и твердость сплава АМ4,5Кд, модифицированного церием или лантаном. В качестве исследуемого материала был выбран сплав АМ4,5Кд (ВАЛ10), ГОСТ 1583-93 с 0,2 мас. % Се или La.

В работе применяли следующий режим термической обработки: нагрев под закалку 535, 545, 565, 585, 605 °С, выдержка 2,5 часа, закалка в воде.

Сплав АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се. Увеличение температуры закалки способствует укрупнению структурных составляющих α -твердого раствора и алюминидов металлов. Начиная с температуры 565 °С появляются границы раздела α -твердого раствора. Внутри зерен α -твердого

раствора кристаллизуются алюминиды металлов шаровидной формы (рисунок 7). Методом МРСА элементов идентифицированы структурные составляющие, кристаллизующиеся с различных температур закалки, с последующим естественным старением.

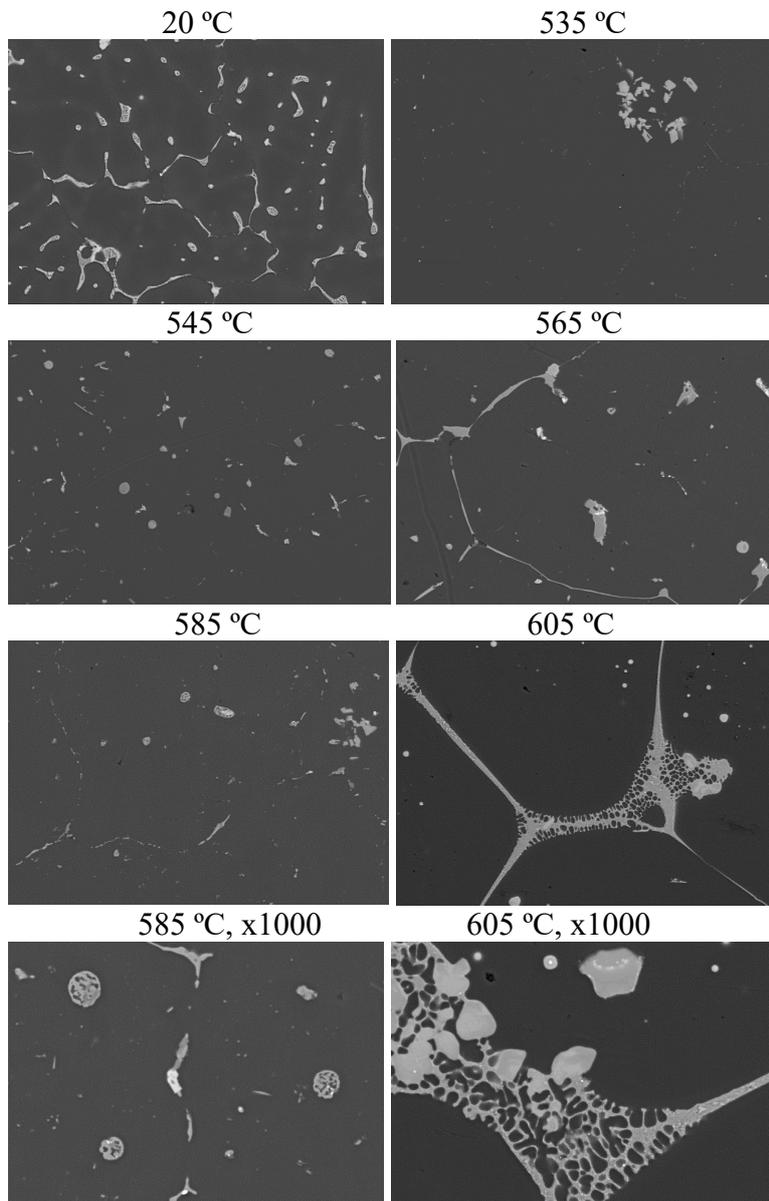


Рисунок 7 – Микроструктура сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се в зависимости от температуры закалки, x400

$Al_3(Cu, Mn, Ce, Ti)$. При дальнейшем повышении температуры закалки до 545 °C кристаллизуются следующие интерметаллиды: $Al_7(Cu, Mn, Fe)$; $Al_5(Ti, Ce, Cd, Cu)$ и $Al_5(Cu, Mn, Ce, Cd)$. При температуре закалки 585 °C идентифицированы алюминиды: $Al_4(Cu, Mn, Fe, Cd)$; $Al_6(Ti, Ce, Cd, Cu)$ и $Al_3(Cu, Mn, Cd, Ce, Fe)$. При высокой температуре закалки 605 °C выявлены алюминиды: $Al_4(Cu, Cd, Mn, Fe)$; $Al_4(Cu, Mn)$; $Al_6(Ti, Ce, Cd, Mn)$; $Al_2(Cd, Cu, Mn)$.

Для всех исследованных температур закалки чаще встречаются интерметаллиды – алюминиды титана $Al_xTi_yCe_zCu_vCd_w$ (рисунок 9, б) и меди $Al_xCu_yMn_zFe_vCd_w$ (рисунок 9, а).

Установлено, что с повышением температуры закалки до 545 °C растворимость меди в α_1 и α_2 -твердых растворах возрастает и достигает до 2,39 и 3,71 ат. % соответственно (рисунок 8, а). Увеличивается разность концентрации меди $\alpha_2-\alpha_1$ и суммарное содержание меди $\alpha_1+\alpha_2$. При дальнейшем увеличении температуры закалки до 565 °C растворимость меди в α -твердых растворах уменьшается. По аналогичной зависимости изменяются значения $\alpha_2-\alpha_1$ и $\alpha_1+\alpha_2$. При дальнейшем увеличении температуры закалки до 605 °C растворимость меди вновь возрастает и расширяется область $\alpha_2-\alpha_1$ и $\alpha_1+\alpha_2$.

Содержание марганца в α_1 и α_2 -твердых растворах изменяется от температуры закалки по экстремальной зависимости с максимумом растворимости Mn в α -твердых растворах при температуре 535 °C и минимумом ее при температуре 565 °C (рисунок 8, б).

Алюминиды легирующих элементов. Без закалки в структуре исходного сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се кристаллизуются алюминиды типа $Al_4(Cu, Mn, Fe)$, $Al_7(Ti, Ce, Cd, Cu)$, $Al_3(Cu, Mn)$ и $Al_2(Cd, Cu)$. При температуре закалки 535 °C формируются алюминиды $Al_5(Ti, Ce, Cd, Cu)$,

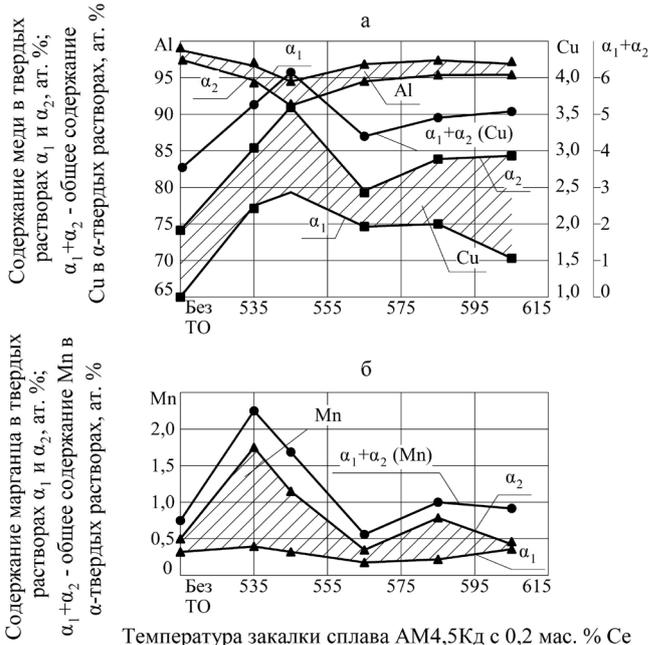


Рисунок 8 – Влияние температуры закалки сплава AM4,5Кд с 0,2 мас. % Се на растворимость Cu, Mn в α -твердых растворах (α_1 и α_2 , $\alpha_1+\alpha_2$)

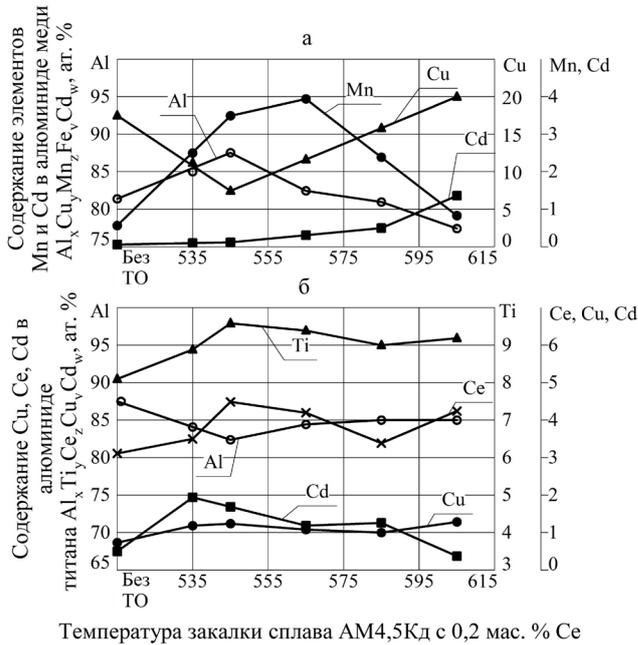


Рисунок 9 – Влияние температуры закалки сплава AM4,5Кд с 0,2 мас. % Се на химический состав алюминидов титана и меди

AM4,5Кд с 0,2 мас. % La является увеличение микротвердости его структурных составляющих. Аналогичные результаты получены в сплаве AM4,5Кд с 0,2 мас. % Се (рисунок 10, в и г). Максимальная твердость наблюдается (80 НВ) при температуре закалки 545 °С.

Алюминид меди Al_xCu_yMn_zFe_vCd_w.

Содержание Mn увеличивается в данном алюминиде до температуры закалки 565 °С (3,95 ат. % Mn) с последующим резким снижением его до температуры закалки 605 °С (0,76 ат. % Mn), рисунок 9, а. Содержание Cu и Al изменяется по экстремальной зависимости от температуры закалки с максимумом концентрации Al и минимумом содержания Cu при температуре закалки 545 °С. При дальнейшем повышении температуры закалки до 605 °С растворимость Cd в алюминиде меди возрастает.

Алюминид титана Al_xTi_yCe_zCu_vCd_w.

Содержание сопутствующих элементов (Ti, Ce, Cd, Cu) в алюминиде титана изменяется по экстремальной зависимости от температуры закалки (рисунок 9, б). Максимумы концентрации Ti, Ce, и Cd наблюдаются при температуре закалки 545 °С. При этом минимальное содержание Al также фиксируется при данной температуре закалки. При дальнейшем повышении температуры закалки до 585 °С растворимость Ti, Ce, и Cd (кроме Al) снижается с последующим ее ростом до температуры закалки 605 °С. Следовательно, максимумы содержания Ti, Ce, Cd, Cu наблюдаются при температурах закалки 535-545 °С.

Как видно из рисунка 10, а и в, с увеличением температуры закалки до 545 °С твердость сплава AM4,5Кд с 0,2 мас. % La и Се возрастает, с последующим резким снижением ее до температуры закалки 605 °С, при которой происходит подплавление эвтектики. Микротвердость α -твердого раствора и эвтектики также возрастает до температуры закалки 545 °С, с последующим ее снижением до 605 °С. Аналогичным образом изменяется микротвердость алюминидов титана Al_xTi_yCu_zFe_v и Al_xTi_yCu_zLa_vCd_w (рисунок 10, б). Таким образом, основными причинами повышения твердости сплава

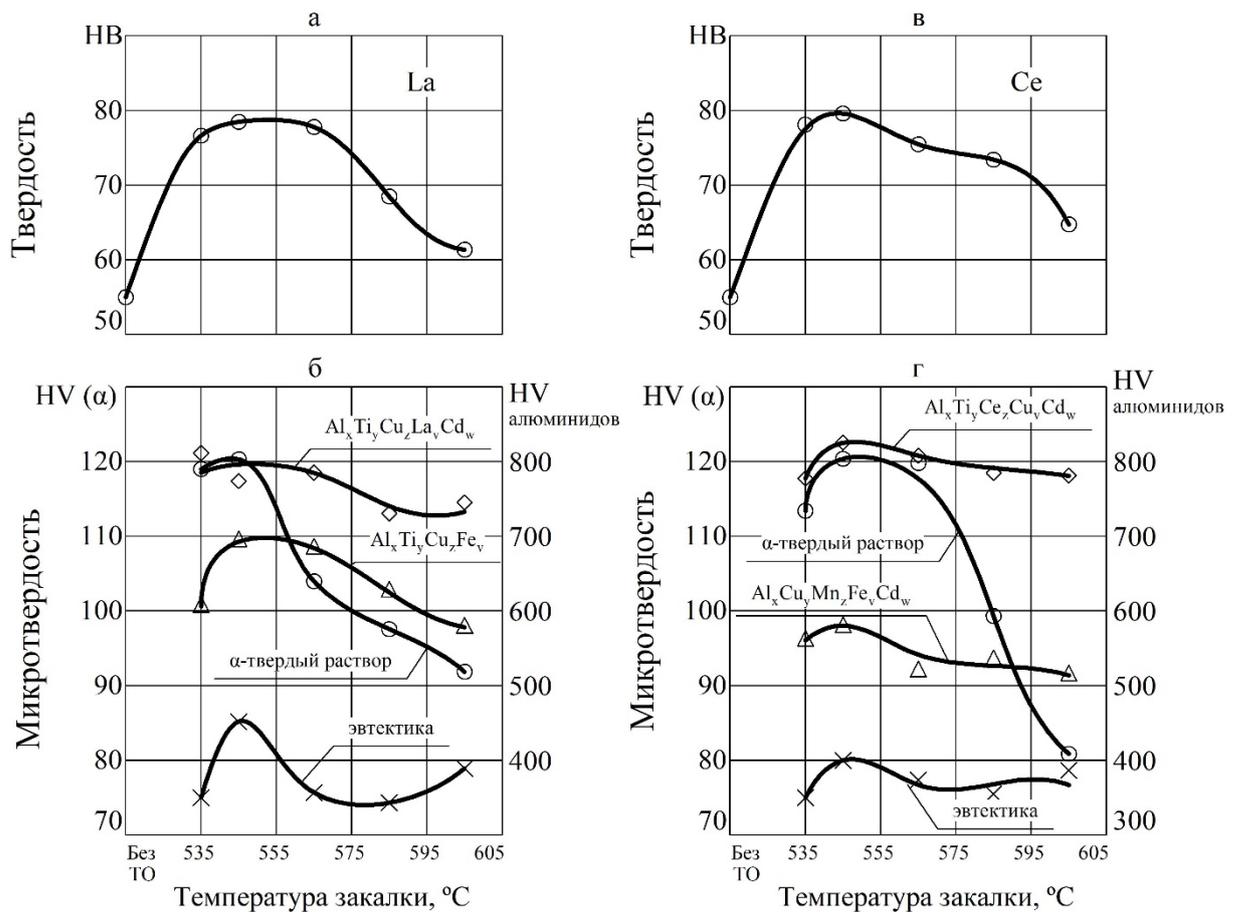


Рисунок 10 – Влияние температуры закалки с последующим естественным старением на микротвердость структурных составляющих и твердость сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La (а и б) и Ce (в и г).

В пятой главе рассмотрено влияние температуры закалки при искусственном старении на структурообразование, ликвационные процессы и микротвердость структурных составляющих сплава АМ4,5Кд модифицированного церием и лантаном. В работе применяли следующий режим ТО: нагрев под закалку 535, 545, 565, 585, 605 °C, выдержка 2,5 часа, закалка в воде, искусственное старение при температуре 155 °C в течение 4 часов.

Сплав АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La. Увеличение температуры закалки способствует укрупнению структурных составляющих α-твердого раствора и алюминидов металлов.

Из рисунка 11, а следует, что металлическая основа (α-твердый раствор) не однородна по химическому составу и обнаружено два типа твердых растворов α₁ и α₂. При увеличении температуры закалки до 605 °C содержание меди в α₁-твердом растворе уменьшается, в то же время концентрация меди в α₂-твердом растворе изменяется по экстремальной зависимости с двумя ее максимумами при температурах 545 и 585 °C. Аналогичным образом изменяется суммарное содержание меди в твердых растворах. Концентрация алюминия изменяется по обратной зависимости растворимости меди в α₁-твердом растворе. Содержание Al в α₁-твердом растворе монотонно возрастает до температуры 605 °C (рисунок 11, а).

Содержание Mn в α₁-твердом растворе резко снижается до температуры 545 °C, а затем остается без изменения до температуры 605 °C (рисунок 11, б). Концентрация Mn в α₂-твердом растворе изменяется по экстремальной зависимости с ее максимумом при температуре 545 °C и последующим уменьшением до температуры 605 °C. Таким образом, максимальная суммарная растворимость меди и марганца наблюдается в α₂-твердом растворе при температуре 545 °C, а при температуре закалки 585 °C фиксируется только повышенное содержание меди в α₂-твердом растворе.

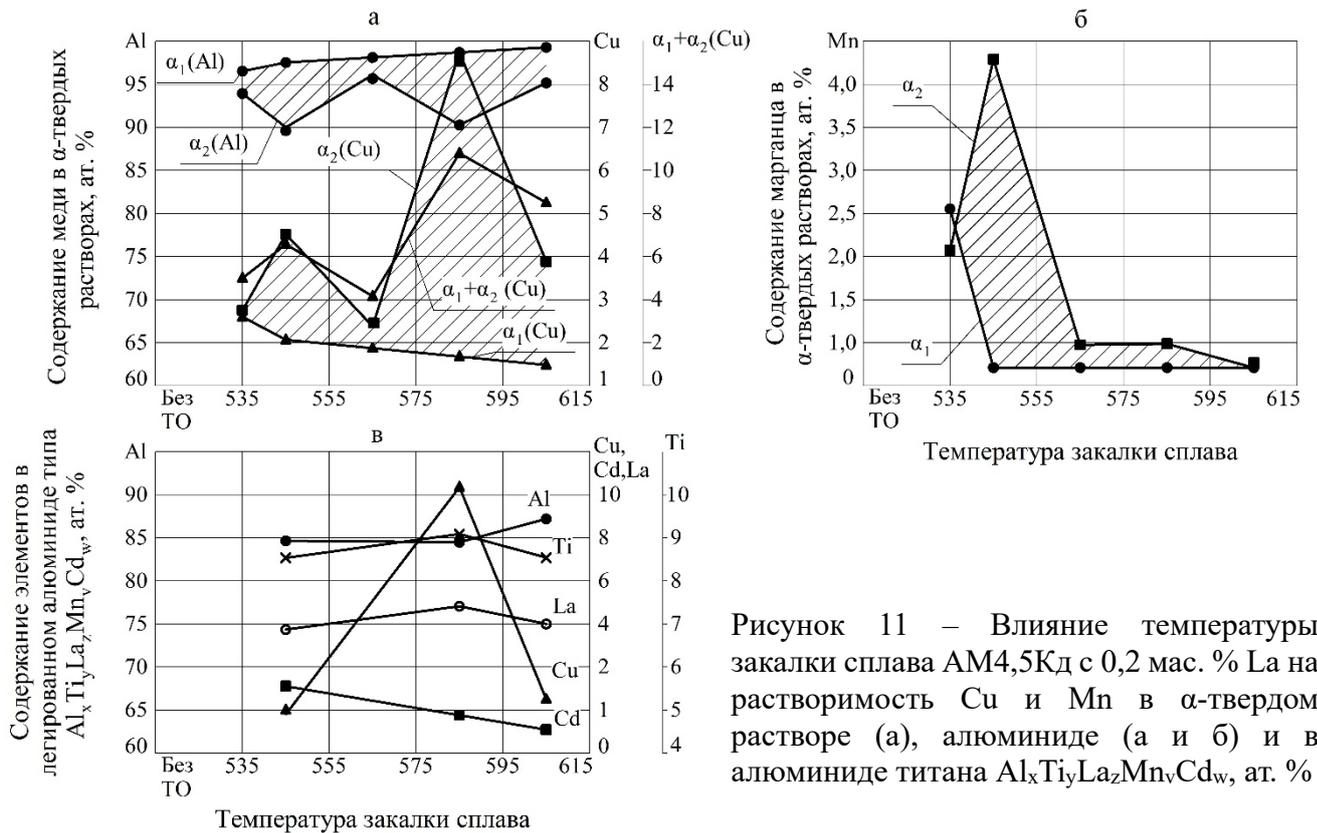


Рисунок 11 – Влияние температуры закалки сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La на растворимость Cu и Mn в α -твердом растворе (а), алюминиде (а и б) и в алюминиде титана $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$, ат. %

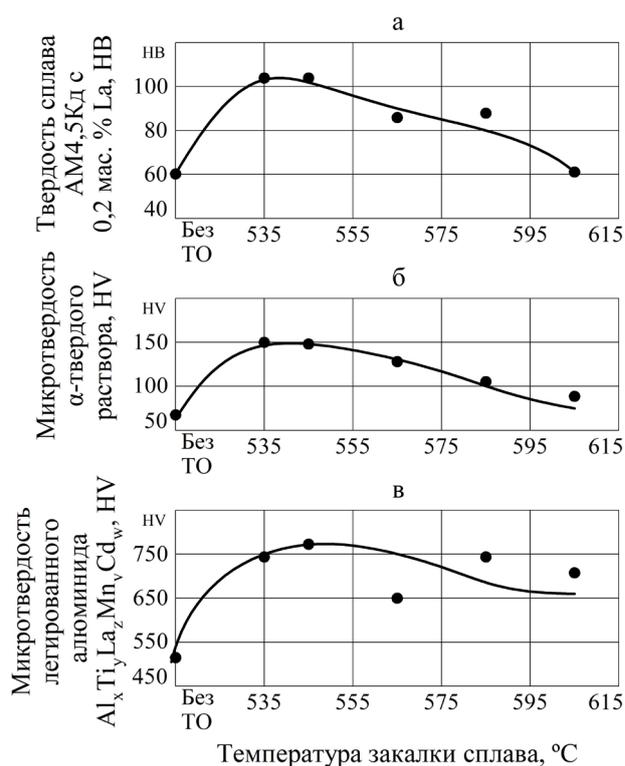


Рисунок 12 – Влияние температуры закалки сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La (а) и микротвердость α -твердого раствора (б) и легированного алюминиды $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ (в)

Температура закалки усиливает ликвационные процессы и влияет на стехиометрии кристаллизующихся алюминидов металлов. Чаще всего кристаллизуются модифицированные лантаном алюминиды титана состава $Al_6(Ti, La, Cu, Cd)$ при температурах 545 и 605 °C. При температуре закалки 585 °C кристаллизуется алюминид состава $Al_4(Cu, Ti, Mn)$ с содержаниями 9,09 ат. % Ti и 9,22 ат. % Cu, а при температуре 605 °C – алюминид меди $Al_4(Cu, Cd, Mn, Fe)$.

В модифицированном алюминиде $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ максимальная растворимость легирующих элементов (Cu, La, Ti) наблюдается при температуре 585 °C. В этом алюминиде содержание Cd снижается, а концентрация Al возрастает (рисунок 11, в).

Из алюминидов металлов измерению микротвердости подвергали алюминиды типа $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ (рисунок 12, в).

Максимальная твердость (98-104 НВ) сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La наблюдается при температурах закалки 535-545 °C. При температуре 605 °C твердость сплава резко снижается до ~60 НВ (рисунок 12, а).

Максимальная микротвердость металлической основы (α -твердого раствора) отмечается при температурах 535-545 °C и соответствует ~150 НВ (рисунок 12, б).

Все интерметаллиды, кроме комплексно-легированного алюминиды титана $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$, имеют дисперсную структуру, поэтому не удалось измерить их микротвердость. Микротвердость легированного алюминиды титана $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ соответствует 760 HV при температурах 535 и 545 °C с последующим снижением до 660 HV при температуре 605 °C (рисунок 12, в).

Таким образом, максимальная твердость исследованного сплава наблюдается при температурах закалки 535-545 °C, что обусловлено высокой микротвердостью α -твердого раствора вследствие повышенного содержания меди и марганца. Между изменениями твердости сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La, микротвердости α -твердого раствора и комплексно-легированного алюминиды $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ и их составами существует определенная связь.

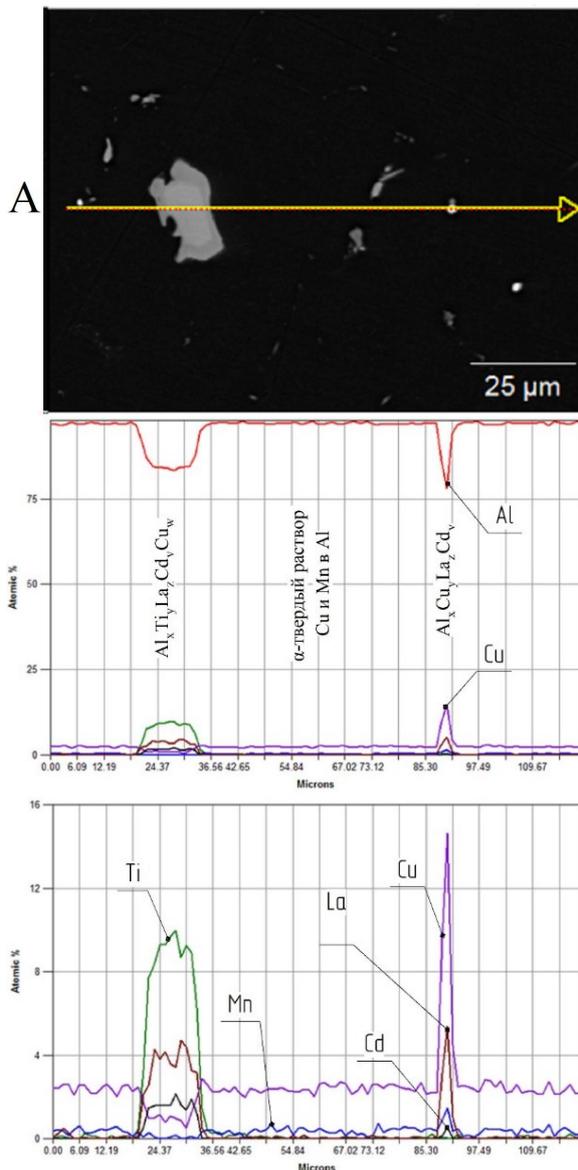


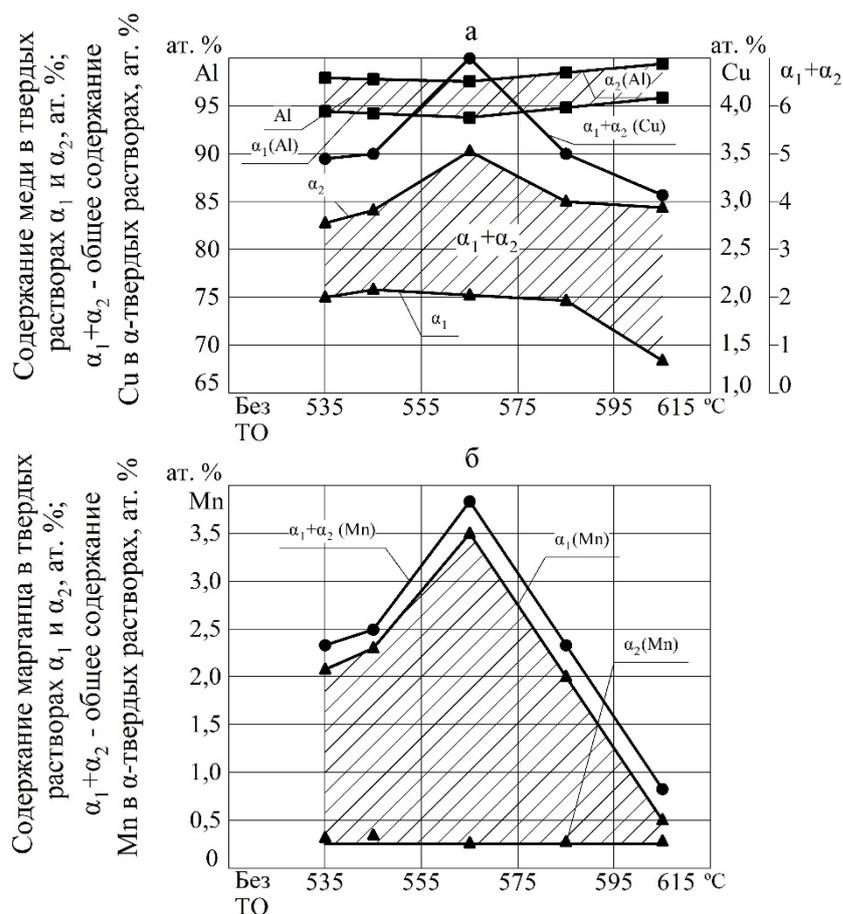
Рисунок 13 – Кривые распределения элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La, закаленного с температуры 545 °C, с последующим искусственным старением (155 °C), по направлению профиля А-А

Наличие некоторых структурных составляющих в сплаве АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La подтверждается кривыми распределения элементов, закаленном с температуры 545 °C (рисунок 13).

Сплав АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се.
Увеличение температуры закалки способствует укрупнению структурных составляющих α -твердого раствора и алюминидов металлов.

На рисунке 14 приведена зависимость содержания элементов в структуре сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се от значений температуры закалки с последующим искусственным старением. Как видно, металлическая основа по химическому составу не является однородной. Выделим два вида твердых растворов Cu и Mn в алюминии α_1 и α_2 . В твердом растворе α_2 содержание Cu и Mn выше, чем в α_1 -твердом растворе.

Температура закалки 565 °C способствует увеличению растворимости меди в α_2 -твердом растворе; впоследствии ее значение снижается до 605 °C (рисунок 14, а). Растворимость меди в α_1 -твердом растворе практически не изменяется от значения температуры закалки (за исключением температуры 605 °C: при ней содержание меди в α_1 -твердом растворе резко снижается). Максимумы значения концентрации меди $\alpha_1 + \alpha_2$ (Cu) достигаются при температуре закалки, равной 565 °C. По обратной зависимости изменяется концентрация алюминия в α_1 и α_2 -твердых растворах и параметры $\alpha_2 - \alpha_1$ и $\alpha_1 + \alpha_2$. Максимум растворимости марганца в α_2 -твердом растворе также наблюдается при температуре закалки 565 °C (рисунок 14, б).



Температура закалки сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се

Рисунок 14 – Зависимость растворимости Cu и Mn от температуры закалки сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се после искусственного старения при температуре 155 °С.

После термической обработки в структуре сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се чаще всего встречаются алюминиды титана $Al_xTi_yCe_zCd_vCu_w$ и меди $Al_xCu_yMn_zCd_v$. Проследим, как изменяется химический состав данных алюминидов под воздействием различных температурных режимов закалки (при постоянной температуре искусственного старения) (рисунок 15).

Как видно на рисунке 16, а, в $Al_xTi_yCe_zCd_vCu_w$ содержание Ti, Ce, и Cu изменяется экстремально, достигая минимума при температуре закалки, равной 565 °С, концентрация же Cd, наоборот, снижается. Содержание Al практически не изменяется от температуры закалки. Наличие некоторых структурных составляющих сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се подтверждается кривыми распределения элементов в структурных составляющих по направлению профиля А-А (рисунок 15).

На рисунке 16, б видим, как содержание элементов в алюминиде меди $Al_xCu_yMn_zCd_v$ меняется от температуры закалки, достигая максимума концентрации Cd и Cu и минимума содержания Al при температуре закалки, равной 565 °С.

На рисунке 17, а показана зависимость твердости (НВ) сплава от температуры закалки. Она изменяется по экстремальной зависимости, достигая максимума, равного 104 НВ, при температуре 545 °С, с последующим резким снижением до 60 НВ (при температуре закалки 605 °С). Для установления причин, повышающих твердость сплава, измерили микротвердость составляющих α -твердого раствора, алюминидов титана $Al_xTi_yCe_zCd_vCu_w$ и меди $Al_xCu_yMn_zCd_v$ (рисунок 17, б).

Как видно, максимальная микротвердость α -твердого раствора (150 НВ) наблюдается при температурах закалки, соответствующих 535-545 °С (рисунок 17, б). Максимальная микротвердость алюминида титана (750 НВ) наблюдается при температуре закалки 545 °С и снижается до значения 550 НВ при температуре закалки 605 °С. При температуре закалки 545 °С

наблюдается и максимум микротвердости алюминиды меди (550 HV) с последующим снижением значения до 350 HV (при температуре закалки 605 °С) (рисунок 17. в).

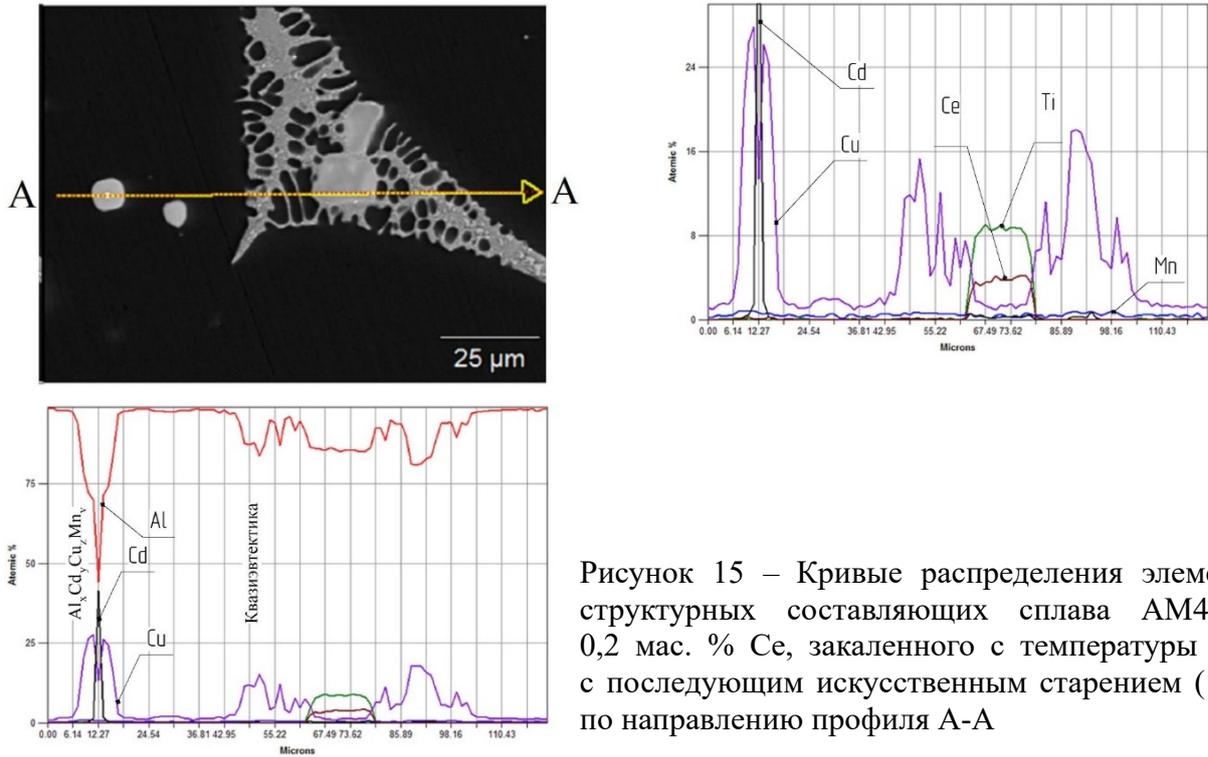


Рисунок 15 – Кривые распределения элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се, закаленного с температуры 605 °С, с последующим искусственным старением (155 °С), по направлению профиля А-А

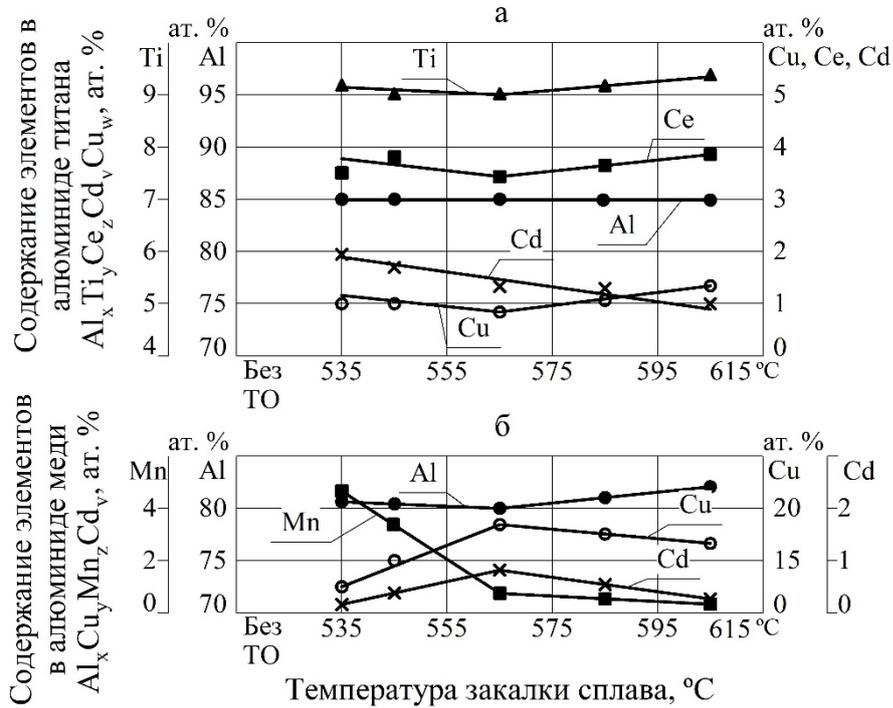


Рисунок 16 – Влияние температуры закалки на растворимость элементов в алюминиде титана ($Al_xTi_yCe_zCd_vCu_w$) (а) и алюминиде меди ($Al_xCu_yMn_zCd_v$) (б) в сплаве АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се после закалки с последующим старением при 155 °С в течении 4 часов

Совокупность эффекта влияния микротвердости α -твердого раствора и алюминидов титана и меди приводит к повышению твердости сплава АМ4,5Кд, модифицированного церием в количестве 0,2 мас. %. Уменьшение твердости данного сплава при высоких температурах связано с кристаллизацией большого количества алюминидов Ti и Mn, обладающих повышенной хрупкостью, а также обеднением α -твердого раствора медью и марганцем.

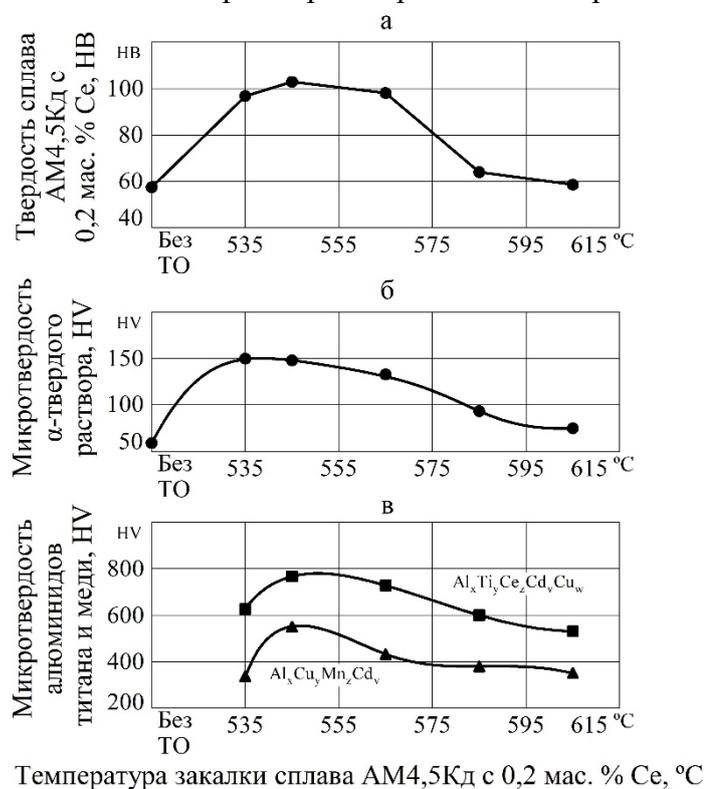


Рисунок 17 – Зависимость твердости (а) и микротвердости структурных составляющих (б и в) сплава АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Увеличение добавки Се до 0,1 мас. % и La до 0,15 мас. % способствуют резкому измельчению структурных составляющих сплава АМ4,5Кд – α -твердого раствора и эвтектики разного состава и различного происхождения. В отличие от исходного сплава АМ4,5Кд и лантаносодержащих, в церийсодержащих сплавах отсутствует α_2 -твердый раствор с повышенным содержанием меди.

2. С увеличением добавки Се микротвердость кристаллов α -твердого раствора и эвтектики резко возрастает до 0,1 мас. % Се, с последующей стабилизацией до 0,3 мас. % Се, микротвердость α -твердого раствора и эвтектики изменяется от количества добавки La по экстремальной зависимости, с минимумами при 0,1 мас. % La.

3. С увеличением добавки Се растворимость Cu, Mn и Ti в α -твердом растворе изменяется по экстремальной зависимости, с максимумом при 0,2 мас. % Се. В La – сплавах АМ4,5Кд с увеличением добавки La до 0,3 мас. % содержание меди в α_1 -твердом растворе возрастает незначительно (с 0,66 до 0,77 ат. % Cu), а концентрация других элементов (Mn, Ti) практически не изменяется. Содержание меди в α_2 -твердом растворе изменяется по экстремальной зависимости, с минимумом при 0,15 мас. % La. При этом, содержание Ti постоянно уменьшается, а концентрация Mn не изменяется. Таким образом, основная причина снижения микротвердости α -твердого раствора и эвтектики является уменьшение содержания Cu и Ti в α_2 -твердом растворе в сплаве АМ4,5Кд с La.

4. Увеличение добавки скандия до 0,5 мас. % способствует измельчению структурных составляющих – α -твердого раствора и эвтектики в сплаве АМ4,5Кд.

5. Установлена закономерность изменения растворимости элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд от величины добавки скандия.

6. При увеличении добавки скандия до 0,5 мас. % микротвердость структурных составляющих и твердость НВ сплава АМ4,5Кд возрастает. Следовательно, существует прямая корреляция между микротвердостью структурных составляющих и твердостью сплава.

7. Стронций и цирконий, как скандий и РЗМ (Ce, La), способствуют измельчению структурных составляющих сплава АМ4,5Кд – α -твердого раствора и эвтектики.

8. Установлены закономерности изменения твердости сплава АМ4,5Кд, микротвердости и характера распределения элементов в структурных составляющих от величины добавки стронция и циркония.

9. Методом микрорентгеноспектрального анализа идентифицировали структурные составляющие в лигатурных сплавах Al-Sc, Al-Sr и Al-Zr и определили их микро- и нанотвердость.

При закалке с последующим естественным старением получены следующие результаты:

1. Повышение температуры закалки способствует укрупнению структурных составляющих сплавов АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Ce. При температурах закалки 565...605 °С четко появляется граница зерен α -твердого раствора, внутри этих зерен кристаллизуются включения алюминидов металлов шаровидной формы. При высокой температуре закалки 605 °С на границах зерен α -твердого раствора кристаллизуется квазиэвтектика, вследствие подплавления и коалесценции эвтектики.

2. В сплавах АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Ce с – и без закалки наблюдаются два типа α -твердых растворов: α_1 -твердый раствор Cu и Mn в алюминии; α_2 -твердый раствор Cu и Mn в алюминии, в нем растворимость Cu и Mn значительно больше, чем в α_1 -твердом растворе. Следовательно, металлическая основа неоднородна по химическому составу.

3. С повышением температуры закалки до 545 °С растворимость Cu в α_1 и α_2 -твердых растворах возрастает до 2,39 и 3,72 ат. % Cu соответственно. Увеличивается разность концентрации меди α_2 - α_1 и суммарное содержание α_1 + α_2 . При дальнейшем повышении температуры закалки до 605 °С растворимость Cu вновь возрастает и расширяется область α_2 - α_1 и α_1 + α_2 . Растворимость Mn в α_1 и α_2 -твердых растворах также изменяется по экстремальной зависимости с максимумом растворимости Mn в α_1 и α_2 -твердых растворах при температуре закалки 535 °С и минимумом ее при температуре закалки 565 °С.

4. Установлено, что для всех исследованных температур закалки чаще всего встречаются алюминиды титана $Al_xTi_yCe_zCu_vCd_w$ и меди $Al_xCu_yMn_zCd_v$. Содержание сопутствующих элементов (Ce, Cu, Cd, Ti) в алюминиде титана изменяется по экстремальной зависимости от температуры закалки, максимумы концентрации Ti, Ce и Cd наблюдаются при температуре закалки 535-545 °С. При этом минимальное содержание алюминия фиксируется при данной температуре закалки.

5. С увеличением температуры закалки до 545 °С твердость сплавов АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Ce и La возрастает, с последующим резким снижением ее до температуры закалки 605 °С, при которой происходит подплавление эвтектики. Микротвердость α -твердого раствора и эвтектики также возрастает до температуры закалки 545 °С, с последующим ее снижением до 605 °С. Аналогичным образом изменяется микротвердость алюминидов титана $Al_xTi_yCu_zFe_v$ и $Al_xTi_yCu_zLa_vCd_w$. Таким образом, основными причинами повышения твердости сплавов АМ4,5Кд с 0,2 мас. % La и Ce является увеличение микротвердости их структурных составляющих.

При закалке с последующим искусственным старением получены следующие результаты:

1. В модифицированных Ce и La в количестве 0,2 мас. % сплавах АМ4,5Кд выявлены также два типа твердых растворов α_1 и α_2 с различным химическим составом.

2. Идентифицированы методом микрорентгеноспектрального анализа элементов структурные составляющие сплавов АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се и La при различных температурах закалки.

3. Установлены закономерности изменения твердости сплавов АМ4,5Кд с 0,2 мас. % Се и La и микротвердости α -твердого раствора и алюминидов титана $Al_xTi_yCe_zCd_vCu_w$ и меди $Al_xCu_yMn_zCd_v$. Максимальные значения твердости сплава, микротвердости α -твердого раствора, алюминидов титана и меди наблюдаются при температурах закалки 535...545 °С с последующим искусственным старением.

4. Установлено, что оптимальным температурам закалки 535...545 °С соответствует повышенное содержание легирующих элементов в α -твердом растворе и алюминидах титана и меди.

5. Оптимальными температурными режимами закалки (535...545 °С) соответствуют максимальные содержания легирующих элементов в структурных составляющих (Cu, Ti, Mn, Cd, Ce и La), твердости сплавов и микротвердости α -твердого раствора и алюминидов Ti и Cu.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Публикации в рецензируемых изданиях, входящих в библиографическую и реферативную базу данных SCOPUS:

1. Славинская Н. А., Ри Хосен, Ри Э. Х., Живетьев А. С. Влияние температурных режимов закалки на формирование структуры, ликвационные процессы и свойства сплава АМ4, 5Кд+ 0, 2 мас.% La после искусственного старения //Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya. – 2024. – №. 1. – С. 42-54.

2. Славинская Н. А. Ри Хосен, Ри Э. Х., Живетьев А. С. Влияние температуры закалки на структурообразование, ликвационные процессы, микротвердость структурных составляющих и твердость сплава АМ4,5Кд, модифицированного церием //Цветные металлы – 2024. – №5. - С. 49-57.

Публикации в рецензируемых научных журналах:

1. Хосен Ри, Славинская Н. А. Модифицирование литейного алюминиевого сплава АМ4, 5Кд (ВАЛ10) скандием //Литейщик России. – 2019. – №. 11. – С. 13-19.

2. Хосен Ри, Славинская Н. А. Структурообразование, ликвационные процессы и свойства литейного алюминиевого сплава АМ4,5Кд (ВАЛ10), модифицированного стронцием и цирконием //Литейщик России. – 2019. – №. 12. – С. 23-29.

3. Ри Э. Х., Приходько А. А., Славинская Н. А. Структурообразование и свойства литейного сплава ВАЛ10, модифицированного церием и лантаном // Металлургия машиностроения. – 2020. – №. 2. – С. 24-30.

Статьи и материалы симпозиумов и конференций:

1. Ри Хосен. Перспективы использования лигатуры из алюминидов никеля и РЗМ для микролегирования литейного сплава системы Al-Cu / Ри Хосен, Ри, Э. Х., Гончаров А. В., Славинская Н. А., Раменский И. О., Шаров, А. В. // Будущее науки-2017. – 2017 Курск. – С. 190-193.

2. Гончаров А. В. Использование РЗМ-содержащей лигатуры для микролегирования литейного сплава системы Al-Cu / Гончаров А. В. Ри Хосен, Ри Э. Х., Славинская Н. А. // XVII Международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ-Южно-Сахалинск, АНТОК Издательство Новосибирского государственного технического университета, Новосибирск г. 2017. – С. 350-357.

3. Slavinskaya N.A. Zhivetev A.S. Borets M.I. The effect of the Quenching temperature on the distribution of elements in solid solutions of the cerium modified AM4,5Kd alloy // International Symposium. Materials and Technologies. Materials of the International Russian-Chinese Symposium (Khabarovsk, September 24-26, 2024). 26-29 p.

4. Slavinskaya N.A. Zhivetev A.S. Borets M.I. Difference of the distribution of elements in the intermetallic phases of the cerium-modified M4,5Kd alloy on the quenching temperature // International Symposium. Materials and Technologies. Materials of the International Russian-Chinese Symposium (Khabarovsk, September 24-26, 2024). 34-37 p.