

УДК 621.74: 669.14

А. В. КАЛИНИН**ОСОБЕННОСТИ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ**

Разработана технология модифицирования алюминиевых и никелевых сплавов нанодисперсными композициями. Построены сравнительные гистограммы механических свойств деформированных алюминиевых сплавов до и после модифицирования. Обоснованный выбор типа наномодификатора и способ его таблетирования. Для алюминиевых сплавов рекомендован нанодисперсный карбид кремния β -SiC, для никелевых сплавов - нанодисперсный карбонитрид титана TiCN фракцией 50...100 нм. В модифицированных сплавах получено значительное измельчение дендритной и зеренной структуры. В результате модифицирования достигнуто повышение механических свойств.

Ключевые слова: наномодификаторы, химический состав, механические свойства, неметаллические включения, многокомпонентные сплавы, карбонитрид титана, карбид кремния.

Введение. Разработка изделий ответственного назначения для металлургии и машиностроения ставит задачи повышения механических свойств, жаропрочности, жаростойкости, коррозионной стойкости и эксплуатационных свойств конструкционных материалов.

Деформируемые алюминиевые сплавы применяются для изготовления деталей сложной конфигурации, имеющих высокие показатели механических свойств в термически обработанном состоянии, высокую коррозионную стойкость и малый удельный вес, что обуславливает их перспективность для современного машиностроения.

Однако недостаточная технологичность при литье и механической обработке сдерживает широкое применение алюминиевых сплавов как конструкционных материалов. Низкая технологичность объясняется повышенным газосодержанием и наличием хрупких и труднорастворимых фаз: $FeAl_3$, Mg_2Si , $MgZn_2$, выделяющихся в виде крупных скоплений и часто образующих сплошную сетку в структуре, которые служат причиной трещинообразования при литье слитков и фасонных отливок [1].

Анализ литературных данных и постановка проблемы. Возрастающие требования к надежности и ресурсу работы деталей авиа- и турбостроения определяют разработку качественно новых материалов и технологий. Наиболее широко применяются жаропрочные и жаростойкие многокомпонентные никелевые сплавы с высоким уровнем структурной термостабильности [2]. Однако непрерывно усложняющиеся условия работы агрегатов требуют повышения

механических и эксплуатационных характеристик. Одним из способов измельчения структурных составляющих сплавов на макро- и микроуровне является модифицирование многокомпонентных сплавов нанодисперсными композициями [3].

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка технологии модифицирования алюминиевых и никелевых сплавов нанодисперсными композициями для повышения качества и свойств отливок и деформируемых заготовок. В данной работе применено наномодифицирование алюминиевых сплавов АМг6, 01570 и жаростойкого никелевого сплава ЖСЗДК.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи: обосновать выбор типа наномодификатора для алюминиевых и никелевых сплавов; провести экспериментальные плавки алюминиевых сплавов АМг6, 01570 и никелевого сплава ЖСЗДК с обработкой наномодификаторами; изучить механические свойства сплавов до и после модифицирования наноконпозициями.

Результаты исследования процесса наномодифицирования многокомпонентных сплавов и анализ полученных результатов. В работах [4, 5] показана возможность применения дисперсных и нанодисперсных тугоплавких модификаторов в литейных алюминиевых и никелевых сплавах. В данной работе применяли модифицирование алюминиевых сплавов нанодисперсными композициями на основе

карбида кремния SiC и никелевых сплавов – нанодисперсным карбонитридом титана Ti(CN) с размером

частиц 50...100 нм. Химический состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1, 2.

Таблица 1 – Химический состав алюминиевых сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %, мас.									
	Al	Mg	Mn	Cu	Si	Zn	Be	Zr	Sc	Fe
AMг6	основа	5,80-6,80	0,50-0,80	0,10	0,4	0,2	0,0002-0,0050	–	–	0,4
01570	основа	5,80-6,80	0,15-0,35	0,05-0,15	0,4	0,2	< 0,001	0,05-0,15	0,20-0,45	0,4

Таблица 2 – Химический состав жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК

Марка сплава	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Ti	Cr	Mo	W	Co	Fe	Mn	Si	Ni
ЖСЗДК	4,0-4,8	2,5-3,2	11,0-12,5	3,8-4,5	3,8-4,5	8,0-10,0	≤2,0	≤0,4	≤0,4	Основа

Важным фактором, который характеризует способность модифицирующего элемента влиять на зарождение и рост кристаллов, является критерий растворимости в металлической матрице. Активный модификатор должен располагаться по границам зерен сплава, а не входить в их состав. При этом модификатор не должен образовывать собственные кластеры, а располагаться между кластерами расплава.

Исходя из перечисленных критериев, наилучшими модификаторами для алюминиевых и никелевых сплавов, имеющих гранецентрированную кубическую решетку (г.ц.к.), являются тугоплавкие композиции на основе β -SiC и Ti(CN) также с г.ц.к. решеткой. При этом расхождение атомных радиусов металлической матрицы и модификатора минимально.

Нанодисперсные модификаторы получали методом плазмохимического синтеза с варьированием температурно-временного режима и состава газоплазменного потока. Определяли удельную поверхность полученных тугоплавких соединений. Особенности размерно-кристаллографических параметров изучали методами электронной микроскопии и дифракционного анализа. Для предотвращения окисления разработана методика плакирования нанопорошков с целью их длительного хранения [4].

Эффект получения нанодисперсных соединений на основе титана и кремния методом плазмохимического синтеза обусловлен высокими скоростями объемной конденсации газоплазменного потока. Это приводит к нестабильному состоянию частиц: уменьшению параметров кристаллической решетки по сравнению с массивными соединениями, изменения параметров от центра к поверхности частиц, вследствие максимального сжатия поверхностного слоя.

Дисперсность наночастиц определяет свойства системы: модификатор-расплав и количественно характеризуется линейными размерами и удельной поверхностью частиц. Удельная поверхность наночастиц $S_{уд}$ выражается уравнением

$$S_{уд} = S_{1-2} / \gamma V,$$

где S_{1-2} – поверхность между фазами 1 и 2 (межфазная поверхность модификатор-среда); γ – плотность нанодисперсного соединения; V – объем нанодисперсной фазы.

По величине удельной поверхности нанодисперсные системы занимают особое положение среди

дисперсных систем. Если удельная поверхность в молекулярных системах, например, в истинных растворах, отсутствует, так как молекулы не обладают поверхностью в обычном представлении, то удельная поверхность грубодисперсных систем очень мала. Лишь гетерогенные нанодисперсные системы с размером частиц 10...100 нм имеют сильно развитую удельную поверхность. Благодаря большой удельной поверхности нанодисперсных систем, для них огромное значение имеют адсорбция и поверхностные явления, в то время как поведение грубодисперсных и молекулярных систем определяется в основном объемными свойствами. Роль нанодисперсных добавок сводится к созданию в расплаве дополнительных искусственных центров кристаллизации. Для этого они должны быть соразмерны с критическими зародышами и обеспечивать достаточное их количество для получения в отливке мелкодисперсной структуры.

Анализ микродифракционных картин кристаллов β -SiC позволил установить, что по своей кристаллической структуре они относятся к кубической сингонии с размером при $a = 4,36$ Å. Сопоставление изображений частиц β -SiC с их микродифракционными картинками показало, что основной габитусной плоскостью является базисная плоскость (0001), а огранка осуществляется плоскостями семейства {1010}. При контакте с атмосферой на поверхности частиц формируются окислы, подобные цветам побежалости на поверхности массивных твердых тел. На начальной стадии окисел не является стехиометрическим и не обладает характерной для него кристаллической решеткой, образуя «псевдоаморфную» оболочку. В табл. 3 приведены кристаллометрические параметры исследованных нанодисперсных модификаторов.

Разработан технологический процесс наномодифицирования алюминиевых сплавов AMг6, 01570 и никелевого сплава ЖСЗДК. Для удобства введения модификаторов в расплав в работе использован способ таблетирования порошков SiC и Ti(CN). Для алюминиевых сплавов на пресс-автомате ударного действия изготовили прессованные таблетки из смеси порошков SiC фракцией 50...100 нм и порошков алюминия фракцией до 100 мкм [5]. Для модифицирования никелевого сплава таблетки получали из порошков Ti(CN) фракции 50...100 нм.

Таблица 3 – Характеристики кристаллических решеток нанодисперсных модификаторов

Формула соединения	Элементарная ячейка	Период решетки, нм		
		a	c	
SiC	α	гексагональная и ромбоэдрическая	0,308	1,004
	β	Кубическая	0,436	–
TiC	Кубическая	0,432	–	
TiN	Кубическая	0,422	–	
Ti(CN)	Кубическая	0,426	–	

Плавку алюминиевых сплавов проводили в промышленной электропечи САТ-0,16. Содержание газов в сплавах определяли с помощью технологических проб. Результаты оценки проб показали, что модифицирование алюминиевых сплавов АМг6 и 01570 обеспечивает снижение газосодержания с 3 до 1 балла пористости по ДСТУ 2839-94.

Микроструктура сплава АМг6 в исходном состоянии представлена дендритами алюминиевого α -твердого раствора, наблюдаются грубые зоны срастания дендритных ветвей с участками эвтектик (рис. 1 а, б). В модифицированных образцах дендритная ликвация менее выражена. Наблюдаются включения дисперсных фаз, как по границам, так и внутри зерен.

Микроструктура немодифицированного никелевого сплава ЖСЗДК крайне неоднородна по сечению

образца, имеет ярко выраженное грубое строение (рис. 2 а). В результате модифицирования получена сравнительно однородная структура, достигнуто измельчение зерна в 5...8 раз (рис. 2 б).

На рис. 3 приведены результаты механических испытаний алюминиевых сплавов до и после модифицирования нанодисперсными композициями. Достигнуто значительное повышение прочностных и пластических характеристик: σ_B – на 7,3 %; σ_T – на 4,9 %; δ – на 12,4 %.

На рис. 4 приведены показатели механических свойств никелевого сплава ЖСЗДК до и после модифицирования. Достигнуто значительное повышение прочностных и пластических свойств: σ_B – на 9,3 %; σ_T – на 12,9%; δ – на 19,4 %.

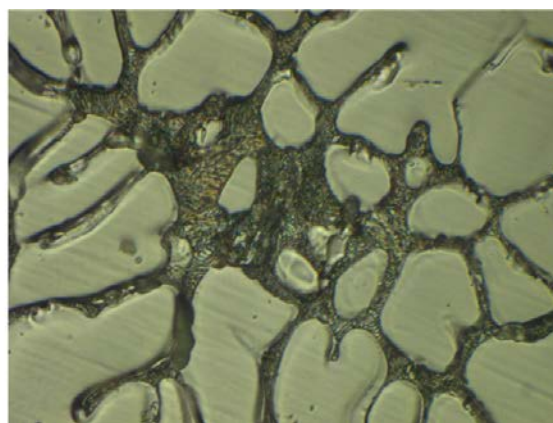
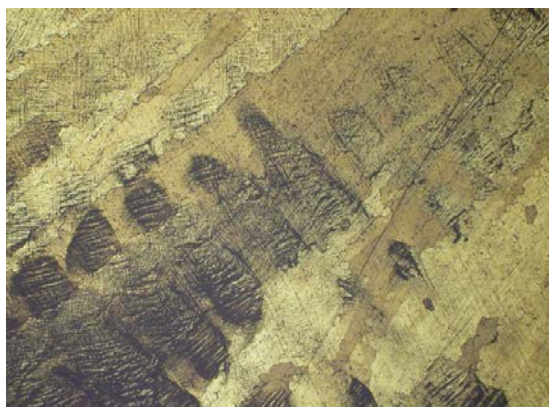
а, $\times 100$ б, $\times 1000$

Рис. 1 – Микроструктура сплава АМг6



а



б

Рис. 2 – Микроструктура никелевого сплава ЖСЗДК, $\times 50$: а – в исходном состоянии, б – после наномодифицирования

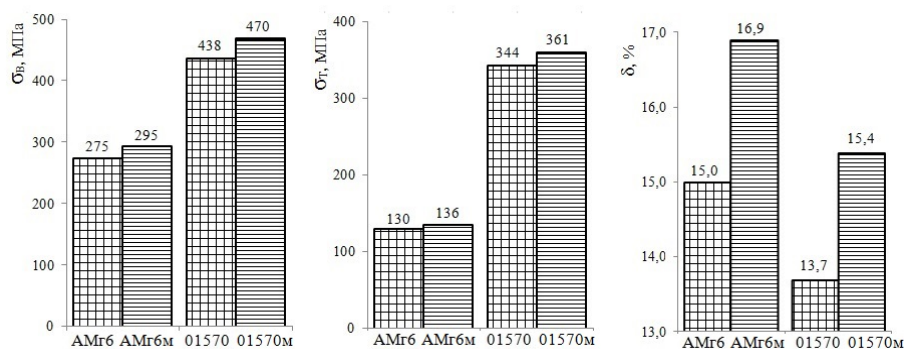


Рис. 3 – Механические свойства деформируемых алюминиевых сплавов до и после модифицирования
(м – модифицированный сплав)

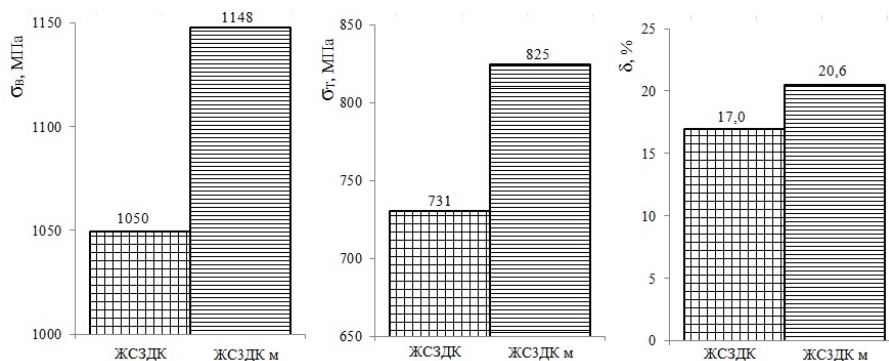


Рис. 4 – Механические свойства жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК до и после модифицирования (м – модифицированный сплав)

Выводы. Обоснован выбор типа наномодификатора, способ его таблетирования. Для алюминиевых сплавов рекомендован нанодispersный карбид кремния β -SiC, для никелевых сплавов – нанодispersный карбонитрид титана Ti(CN) фракцией 50...100 нм.

Проведены экспериментальные плавки алюминиевых сплавов АМг6, О1570 и никелевого сплава ЖСЗДК с обработкой наномодификаторами.

В модифицированных сплавах получено значительное измельчение дендритной и зеренной структуры. В результате модифицирования достигнуто повышение механических свойств:

- Для алюминиевых сплавов, σ_B – на 7,3%; σ_T – на 4,9%; δ – на 12,4 %.
- Для никелевых сплавов, σ_B – на 9,3%; σ_T – на 12,9%; δ – на 19,4 %.

Список литературы: 1. Михаленков, К. В. К вопросу об усвояемости тугоплавких соединений жидкими алюминиевыми сплавами [Текст] / К. В. Михаленков, Д. Ф. Чернега, В. Г. Могилатенко // Процессы литья. – 1996. – №1. – С. 3-10. 2. Богуслав, В. О. Авиационно-космичні матеріали та технології [Текст] / В. О. Богуслав, О. Я. Качан, Н. Е. Калініна, В. Ф. Мозговий, В. Т. Калінін. – Запоріжжя: Мотор Січ, 2009. – 385 с. 3. Калініна, Н. Е. Наноматеріали і нанотехнології: отримання, будова, застосування. Монографія [Текст] / Н. Е. Калініна, В. Т. Калінін, З. В. Вилишук, А. В. Калінін, О. А. Кавац. – Дніпропетровськ: Изд-во Маковедський, 2012. – 192 с. 4. Патент РФ 2069702, МКІ 6 С21 С1/00. Модифікатор [Текст] / В. Т. Калінін, В. В. Шатов, В. І. Колмаков. – №93030977; Заявл. 01.03.93. Опубл. 27.11.96. Бюл. №33. – 8 с. 5. Патент України на корисну модель № 71677. МПК С22С1/00 Таблетований модифікатор

для обробки алюмінієвих сплавів [Текст] / Н. С. Калініна, З. В. Вилишук, О. А. Кавац, О. В. Калінін. – заявка № u 2011 15055 від 19.12.20011, опубл. 25.07.2012 Бюл. №14. 6. Борисенко, В. Е. Наноматеріали і нанотехнології [Текст] / В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. – Мінськ: ІІЦ БГУ, 2008. – 375 с. 7. Балоян, Б. М. Наноматеріали [Текст] / Б. М. Балоян, А. Г. Колмаков. – М: Угреша, 2007. – 386 с. 8. Андрієвський, Р. А. Наноматеріали: концепція і сучасні проблеми [Текст] / Р. А. Андрієвський // Російський хімічний журнал. – 2002. – №5. – С. 50-56. 9. Головін, Ю. І. Введення в нанотехнологію [Текст] / Ю. І. Головін. – М.: Машинобудування, 2003. – 112 с. 10. Калінін, В. Т. Синтез і застосування нанодispersних порошків-модифікаторів [Текст] / В. Т. Калінін, В. А. Федотов // Системні технології. – 2012. – №1. – С. 67-71.

Bibliography (transliterated): 1. Mihalenkov, K., Chernega, D., Mogilatenko, V. (1996). K voprosu ob usvojaemosti tugoplavkih soedinenij zhidkimi aljuminievymi splavami. Processy lit'ja, №1, 3-10. 2. Boguslaev, V., Kachan, N., Kalinina, N., Mozgovij, V. (2009). Aviacijno-kosmichni materialy ta tehnologii. Zaporizhzhja: Motor Sich, 385. 3. Kalinina, N., Kalinin, V., Vilishhuk, Z. (2012). Nanomaterialy i nanotehnologii: poluchenie, stroenie, primenenie. Monografiya, Dnepropetrovsk: Izd-vo Makoveckij, 192. 4. Patent RF 2069702, MKI 6 S21 S1/00. Modifikator. Kalinin V. T., Shatov V. V., Komljakov V. I., №93030977; Zajavl. 01.03.93. Opubl. 27.11.96. Bjul, №33, 8. 5. Patent Ukraini na korisnu model' № 71677. MPK S22S1/00 Tabletovaniy modifikator dlja obrobki aljuminievih splaviv. N. S. Kalinina, Z. V. Vilishhuk, O. A. Kavac, O. V. Kalinin, zajavka № u 2011 15055 vid 19.12.20011, opubl. 25.07.2012 Bjul. №14. 6. Borisenko, V., Tolochko, N. (2008). Nanomaterialy i nanotehnologii. Minsk: IC BGU, 375. 7. Balojan, B., Kolmakov, A. (2007). Nanomaterialy. Moscow: Ugresha, 386. 8. Andrievskij, R. (2002). Nanomaterialy: koncepcija i sovremennye problem. Ros. him. zhurnal, 5, 50-56. 9. Golovin, Ju. (2003). Vvedenie v nanotehnologiju. Moscow: Mashinostroenie, 112. 10. Kalinin, V., Fedotov, V. (2012). Sintez i primenenie nanodispersnyh poroshkov-modifikatorov. Sistemni tehnologii, 1, 67-71.

Поступила (received) 26.10.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Калінін Александр Васильевич – кандидат технічних наук, Придніпровська державна академія

строительства и архитектуры, доцент кафедры "Материаловедения и обработки материалов"; ул. Чернышевского, 24а, г. Днепропетровск, Украина, 49600; тел: 066-305-64-51; e-mail: kalinina-ne@yandex.ru.

Калінін Олександр Васильович – кандидат технічних наук, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, доцент кафедри "Матеріалознавства та обробки матеріалів"; вул. Чернишевського, 24а, м Дніпропетровськ, Україна, 49600; тел: 066-305-64-51; e-mail: kalinina-ne@yandex.ru.

Kalinin Alexander – candidate of technical sciences, Dnieper State Academy of Construction and Architecture; st. Chernyshevskogo, 24a, Dnepropetrovsk, Ukraine, 49600; phone: 066-305-64-51; e-mail: kalinina-ne@yandex.ru.