

СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al – Zr – X (X = Mn, Ni, Co)

Сивцова П. А., Шепелевич В. Г.*

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
mikhailch@mail.ru

* *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Введение

Сверхбыстрая закалка из жидкой фазы, как основа для получения алюминиевых сплавов с таким набором характеристик, которые недостижимы при использовании традиционных технологий получения полуфабрикатов из слитков, в настоящее время является объектом многочисленных исследований [1–3]. Кристаллизация расплавов со скоростями $>10^5$ К/с приводит к образованию в алюминиевых сплавах метастабильных состояний: измельчению всех структурных элементов, включая размер зерна и частицы второй фазы, расширению областей существования твердых растворов, возникновению новых метастабильных фаз [2].

Дисперсные включения твердых термически стабильных интерметаллидных фаз могут оказывать разностороннее влияние на свойства сплавов в зависимости от их свойств, дисперсности и характера распределения в матрице. Во-первых, включения оказывают непосредственное упрочняющее действие, являясь препятствием для движения дислокаций; во-вторых, они оказывают упрочняющее действие, влияя на структуру матрицы (препятствуя прохождению процессов рекристаллизации и полигонизации) [1].

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования фольг сплавов системы Al – Zr – X (X = Mn, Co, Ni), полученных методом центробежной кристаллизации расплава. Добавки циркония существенно повышают температуру рекристаллизации (примерно на 100 °С) и уменьшают размер зерна [4].

Методика эксперимента

Сплав состава Al–0,3 ат.% Zr был получен сплавлением чистых металлов 99,99% в индукционной печи. Данный сплав и чистый алюминий использовались для синтеза сплавов Al–0,15 ат.% Zr и Al–0,08 ат.% Zr. Тройные составы были получены сплавлением исходной системы Al–0,3 ат.% Zr со сплавами Al–2,0 ат.% Mn, Al–2,4 ат.% Co, Al–1,2 ат.% Ni в муфельной печи. Полученные сплавы имели следующий состав Al–0,2 ат.% Zr– 0,7 ат.% Mn, Al–0,2 ат.% Zr–0,8 ат.% Co, Al–0,2 ат.% Zr–0,4 ат.% Ni. Фольги синтезировались упрощенным методом центробежной закалки [5]. Капля расплава массой ~0,2 г инжектировалась на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного барабана диаметром 20 см, частота вращения которого составляла 1500 об/мин. Максимальная длина полученной фольги достигала 7 см, ширина — 10 мм. Для исследований отбирались фольги с толщиной в пределах 30..80 мкм. Скорость охлаждения, как показал расчет [4], достигала единиц 10^6 К/с. Сторона, прилегающая к кристаллизатору, имела зеркальную, а противоположная сторона — бугристую структуру.

Были проведены исследования структуры, механических и электрических свойств сплавов в исходном состоянии и после термической обработки. Поверхностная структура и химический состав образцов изучались посредством растрового электронного

микроскопа LEO 1455 VP. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М в геометрии Брега-Брентано в монохроматизированном медном излучении. Текстура изучалась методом обратных полюсных фигур. Полюсная плотность дифракционных линий 111, 200, 220, 311, 331, 420 рассчитывалась по методу Харриса [6]. Прецизионная съемка профиля линии 420 служила для расчета параметра и микродоформации элементарной ячейки кристаллической решетки [7]. Погрешность определения параметра элементарной ячейки составила 0,01 %. Травление сплавов осуществлялось смесью состава: 14 частей HF, 43 части HNO₃ и 43 части HCl (травитель № 6 по справочнику [8]). Время травления до 60 с. Образцы травилась этапами по 10 с до проявления структуры. Получение параметров микроструктуры и поверхностной ячеистой структуры осуществлялось методом случайных секущих в комбинации с линейным методом [9, 10]. Микротвердость фольги исследовалась с помощью ПМТ-3 с приложением нагрузки 20 г. Погрешность измерения микротвердости не превышала 3 %. Изотермический отжиг быстротвердевшей фольги проводился от комнатной температуры до 620 °С через 30 °С с выдержкой по 20 мин при каждой температуре отжига. Последовательный изотермический отжиг проводился в течение нескольких часов при различных температурах.

Результаты и обсуждение

Поверхность, прилегающая к кристаллизатору, у фольг, полученных методом центробежной закалки расплава, характеризуется зеркальным блеском и малым перепадом высот (рис.1 а), за исключением воздушных каверн, возникающих, как известно [11], при сверхбыстрой закалке на вращающемся кристаллизаторе. Свободная бугристая сторона фольг, полученных центробежной закалкой расплава, покрыта многоугольными ячейками преимущественно с 5 или 6 сторонами, размером от 1 до 3 мкм. Типичная картина возникающей ячеистой структуры представлена на рис.1 б.

Отжиг не оказывает влияния на морфологию поверхности исследованных фольг. Размеры ячеек на бугристой стороне и в воздушных раковинах зеркальной стороны в процессе термической обработки не изменяются.

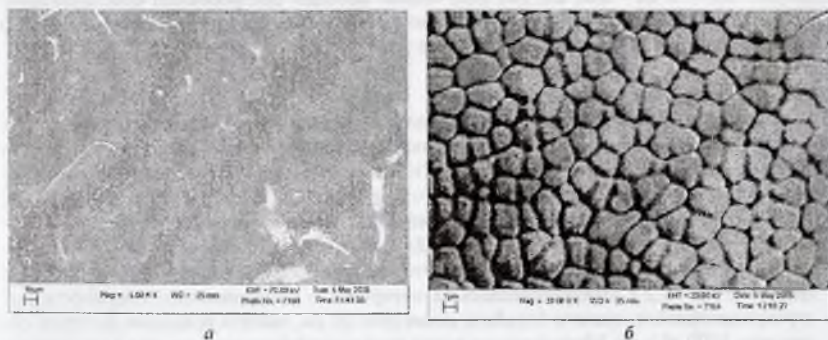


Рис. 1. Морфология поверхностей быстротвердевшей фольги сплава Al – 0,2 ат. % Zr – 0,7 ат. % Mn.

Предположение о формировании ячеистой структуры поверхности быстротвердевших материалов вследствие развитой конвекции было высказано в работах А. П. Ласковнева [12], но, к сожалению, не было подтверждено даже качественными оценками. Развивая количественно эту идею, мы произвели оценки возможности возникнове-

ния конвекции в расплаве при его охлаждении на поверхности барабана, а также определили причины её возникновения [13].

Основными видами конвекции, несмотря на возрастание эффективной силы тяжести в процессе центробежной закалки в 10^2 – 10^3 раз, оказываются конвекция Марангони (термокапиллярная) и капиллярно-концентрационная конвекция. Их совместное действие приводит к формированию сети ячеек Бернара, размеры которых определяются на финальной стадии затвердевания фольги.

Рентгенографические исследования показывают, что основной фазой всех исследованных сплавов является пересыщенный твердый раствор на основе алюминия α -Al. После высокотемпературного отжига при $T = 590$ °C, $t = 1$ ч на рентгенограммах фольг сплавов Al–0,2 ат.% Zr–0,7 ат.% Mn и Al–0,3 ат.% Zr, появляются дополнительные дифракционные линии, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. Индексирование дополнительных рефлексов на рентгенограммах фольг сплавов Al–0,2 ат.% Zr–X (X = 0,7 ат.% Mn; 0,8 ат.% Co; 0,4 ат.% Ni)

Фольга		Al ₃ Zr	
$2\theta, ^\circ$	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	hkl
30,4	2,94	2,936	110
52,8	1,73	1,733	109
53,4	1,72	1,713	213

Они были идентифицированы, как принадлежащие фазе Al₃Zr. На рентгенограммах, снятых после отжига при $T = 500$ °C, $t = 1$ ч, эти рефлексы зафиксированы не были, что свидетельствует об очень высокой термической стабильности твердого раствора. Можно утверждать, что распад пересыщенного твердого раствора Zr в Al происходит при температурах выше 500 °C, и действие циркония, приводящее к эффективному повышению температуры рекристаллизации, сохраняется и при использовании методов сверхбыстрой закалки из расплава.

Как известно [2, 4], добавки циркония увеличивают параметр решетки твердого раствора на основе алюминия. Влияние циркония в сплавах Al–0,2 ат.% Zr–0,8 ат.% Co и Al–0,2 ат.% Zr–0,4 ат.% Ni не компенсируется действием второго легирующего элемента, уменьшающего параметр кристаллической решетки, его значение для этих сплавов превышает таковой для чистого алюминия и составляют 0,4051 нм и 0,4054 нм соответственно. Воздействие же марганца противоположно по знаку и значительно превышает по величине действие циркония, вследствие чего параметр элементарной ячейки в сплаве Al–0,2 ат.% Zr–0,7 ат.% Mn ниже, чем в чистом алюминии, и составляет 0,4044 нм.

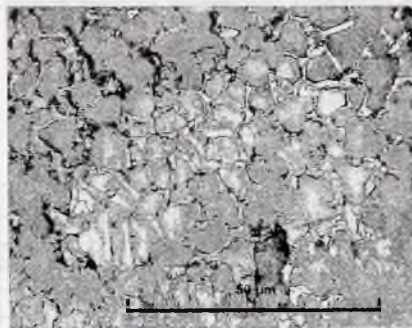


Рис. 2. Зернистая структура быстрозатвердевшей фольги сплава Al – 0,2 ат.% Zr – 0,7 ат.% Mn.

При быстром затвердевании в исследованных сплавах формируется микрокристаллическая структура с размером зерен порядка нескольких микрон. Форма зерен полигональная (рис. 2), с четкими тонкими границами. После отжига при $T =$

590 °С в течение $t = 5$ ч в сплавах системы Al–0,2 ат.% Zr–0,7 ат.% Mn наблюдается увеличение размера зерна в 2 раза до 4,5 мкм против 2,3 мкм в исходном состоянии.

Все исследованные образцы текстурированы в направлении $\langle 111 \rangle$, то есть активнее всего при кристаллизации формируются плоскости {111}, расположенные перпендикулярно направлению теплоотвода [2, 14]. На долю данной ориентации приходится от 40 до 60% объема фольги. Полученные фольги находятся в метастабильном состоянии, однако даже рекристаллизационный отжиг, приводящий к полной релаксации внутренних напряжений, не изменяет текстуры фольг, возникающей в процессе их получения путем сверхбыстрой закалки из расплава.

Фольгам присуща более ярко выраженная текстура со стороны, прилегающей к кристаллизатору и, соответственно, охлаждающейся быстрее. Максимальная скорость теплоотвода при методе центробежной закалки расплава достигается для слоев фольги, прилегающих к кристаллизатору, что и подтверждается результатами измерений полюсной плотности.

Известно, что преобладающей текстурой в алюминиевых сплавах, полученных традиционными методами кристаллизации, является текстура (100), так как плоскости {100} имеют минимальную поверхностную энергию при контакте с расплавом, и поэтому данное кристаллографическое направление является преимущественным направлением роста дендритов [6, 15]. Возможность же формирования текстуры (111) следует из термодинамических расчетов движущей силы перемещения плоской межфазной границы “кристалл – жидкость”, совпадающей с той или иной кристаллографической плоскостью, учитывая соответствующее изменение плотности жидкости перед фронтом кристаллизации, приведенных в работе [15]. Согласно с результатами вычислений, для плоскостей {111}, совпадающих с межфазной границей, дополнительная энергия для перемещения в нормальном направлении является минимальной.

Физическое уширение дифракционной линии (420) исследованных сплавов составляет единицы миллирадиан, причём для большинства из них величина физического уширения с зеркальной стороны выше, чем на бугристой. Можно утверждать, что микродеформации кристаллической решетки, вызванные наличием легирующих элементов, малоугловых границ зерен и совокупностей дислокаций [7, 16], в наших сплавах невелики и не превышают $5 \cdot 10^{-4}$.

Исследование микротвердости сверхбыстрозатвердевших фольг в исходном состоянии показало, что микротвердость фольг превышает микротвердость массивных литых гомогенизированных образцов тех же сплавов (табл. 2). Наблюдаемый эффект увеличения микротвердости объясняется формированием пересыщенного твердого раствора, образованием микрокристаллической структуры, внесенными на этапе получения фольг микродеформациями.

Таблица 2. Микротвердость сплавов в исходном состоянии, МПа

Сплав	Микротвердость фольги	Микротвердость массивных образцов	δ , %
Al – 0,3 ат. % Zr	357	323	11
Al – 0,15 ат. % Zr	315	288	10
Al – 0,08 ат. % Zr	283	265	7
Al – 0,2 ат. % Zr – 0,7 ат. % Mn	564	412	37
Al – 0,2 ат. % Zr – 0,8 ат. % Co	600	461	30
Al – 0,2 ат. % Zr – 0,4 ат. % Ni	542	396	37

Важными с практической точки зрения характеристиками сплавов алюминия, в которых при получении формируется пересыщенный твёрдый раствор, являются те изменения их свойств, которые можно получить при старении.

Для исследования поведения полученных фольг при старении был проведен изохронный отжиг. Большинство исследованных ранее бинарных сплавов либо имеют микротвердость монотонно спадающую с температурой [17–19], либо демонстрируют старение с единственным максимумом [20; 21]. Неярко выраженное двойное упрочнение наблюдалось лишь у сплавов системы алюминий–марганец [19].

Неотожженные фольги исследованных сплавов системы Al–Zr–X (X = Mn, Co, Ni) находятся в нестабильном состоянии. Выдержка образцов бинарного сплава Al–0,3 ат.% Zr при комнатной температуре в течение трех суток привела к понижению микротвердости до значений, характерных для технически чистого алюминия, после чего твердость остается неизменной (рис. 3 а). Аналогичная выдержка тройных сплавов демонстрирует сложное поведение микротвердости (рис. 3 б). Все образцы показали, в конечном счете, увеличение микротвердости после первых дней вылеживания с последующим ее уменьшением до значений, характерных для свежеполученных образцов, или даже более низких.

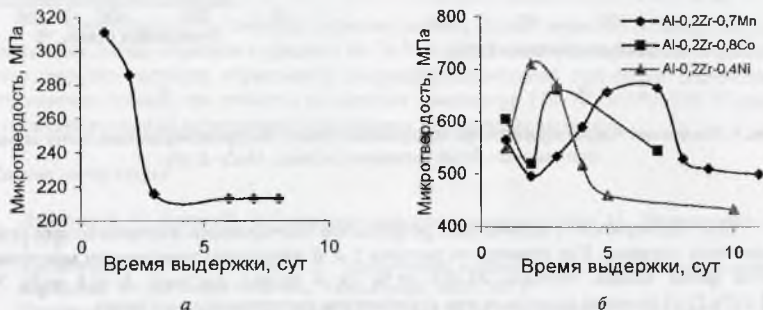


Рис. 3. Изменение микротвердости быстротвердевших фольг сплава Al–0,3 ат.% Zr (а) и сплавов системы Al–Zr–X (б) при выдержке их при комнатной температуре в течение нескольких суток.

Изохронный отжиг сплавов Al–Zr подтверждает результаты других авторов [1, 2, 22] о высокой термической стабильности пересыщенного твёрдого раствора циркония в алюминии. Отжиг до температуры 300 °С приводит к монотонному уменьшению микротвердости, когда прочность всех трёх сплавов практически сравнивается с микротвердостью чистого алюминия (рис. 4 а). При дальнейшем повышении температуры отжига микротвёрдость увеличивается, вплоть до ярко выраженного максимума при $T = 530$ °С. Дальнейший отжиг приводит к последовательному уменьшению микротвердости, связанному с протеканием процессов собирательной рекристаллизации и коалесценции включений Al_3Zr .

Процесс изохронного отжига тройных систем выявил сложное поведение микротвердости (рис. 4 б). Фольги всех трех систем имеют два максимума микротвердости в близких температурных интервалах: 110–260 °С и 380–590 °С для сплава Al–0,2 ат.% Zr–0,7 ат.% Mn; 110–230 °С и 350–530 °С для Al–0,2 ат.% Zr–0,8 ат.% Co; 140–320 °С и 440–590 °С для Al–0,2 ат.% Zr–0,4 ат.% Ni. Следует отметить, что в зависимости от вида третьего компонента меняются высота и ширина максимумов. Так, первый пик наи-

более высок для сплава с никелем, что по аналогии с быстрозатвердевшими сплавами системы Al–Ni–Cr [23] объясняется выделением мелкодисперсного интерметаллида Al_3Ni . Второй максимум микротвердости наиболее высок для сплава с марганцем, что объясняется взаимным усилением действия легирующих элементов. Для бинарного быстрозатвердевшего сплава системы Al–Mn характерны два слабо выраженных максимума микротвердости [19], а в бинарной системе Al–Zr существует пик микротвердости в высокотемпературной области как для фольг, так и для гранул, полученных со скоростями охлаждения 10^3 – 10^4 K/c [22].

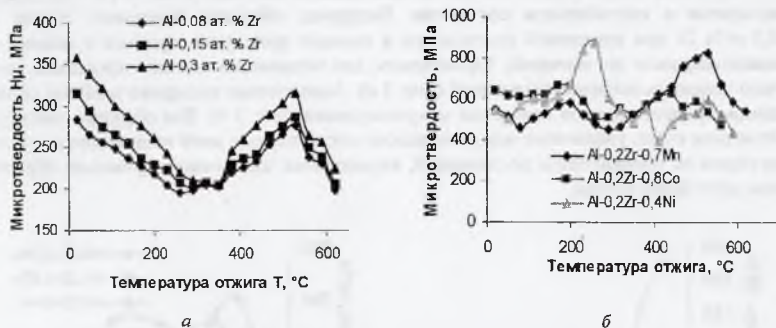


Рис. 4. Изменение микротвердости при изохронном отжиге быстрозатвердевших фольг сплавов системы Al–Zr (а) и сплавов системы Al–Zr–X (б).

Для подтверждения полученных результатов был проведен изотермический отжиг фольг всех составов. Как пример, на рисунке 5 а, б приведены зависимости микротвердости фольг сплава системы Al–0,3 ат.% Zr и сплава системы Al–0,4 ат.% Ni–0,2 ат.% Zr от времени выдержки при ступенчатом изотермическом отжиге.

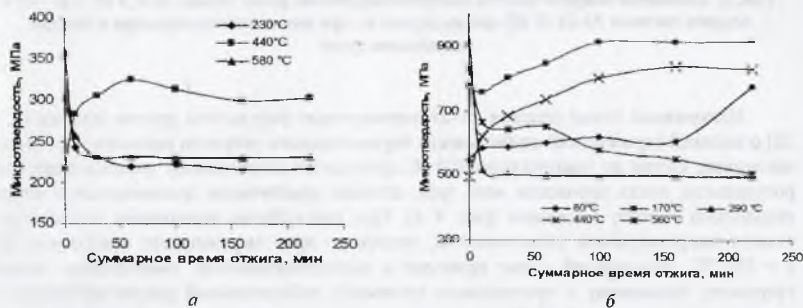


Рис. 5. Изменения микротвердости фольг от времени и температуры при ступенчатом изотермическом отжиге фольг сплава Al–0,3 ат.% Zr (а) и сплава Al–0,2 ат.% Zr–0,4 ат.% Ni (б).

Результаты этого вида отжига для всех исследованных сплавов подтвердили результаты изохронного отжига. Это доказывает, что наблюдаемое при изохронном отжиге двойное упрочнение не является особенностью данного вида отжига, а характерно для исследованных тройных быстрозатвердевших сплавов алюминия в целом.

Выводы

На основании исследования сверхбыстрозатвердевших фольг сплавов системы Al-Zr-X (X = Mn, Ni, Co) можно сделать следующие выводы:

1. Свободная поверхность фольг исследованных сплавов, а также каверны на противоположной стороне, имеют ячеистую структуру, формирующуюся вследствие развития термокапиллярно-концентрационной конвекции, связанной с изменением поверхностного натяжения расплава алюминия температурными и концентрационными флуктуациями.

2. Полученные в результате сверхбыстрой закалки фольги имеют микрокристаллическую структуру со средним размером зерна 2,3–4,5 мкм. Во всех фольгах формируется преимущественная текстура (111). Отжиг сплавов приводит к увеличению зерна в 2 раз, а также сохранению преимущественной ориентации (111) в процессе собирательной рекристаллизации.

3. Микротвердость сверхбыстрозатвердевших фольг превышает микротвердость массивных литых образцов в среднем на 50 % в результате формирования пересыщенного твердого раствора, образования микрокристаллической структуры. Значительное упрочнение сплавов при отжиге в интервалах температур 110–320 и 350–590 °C связано с последовательным выделением алюминидов переходных металлов.

Список литературы

1. Добаткин В. И., Елагин В. И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1981. 175 с.
2. Капличенко А. С., Бергманн Г. В. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика. Мн.: Технопринт, 2001. 367 с.
3. Васильев В. А., Митин Б.С., Пашков И.Н., Серов М.М., Скуридин А.А., Лукин А.А., Яковлев В.Б. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы). / Под ред. Б.С. Митина М.: "СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ". 1998. 400 с.
4. Монцольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
5. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
6. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. М.: Металлургия, 1969. 654 с.
7. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М.: Металлургиздат, 1963. 256 с.
8. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: справ. М.: Металлургия, 1988. 400 с.
9. Физическое металловедение: В 3 т., т. 1: Атомное строение металлов и сплавов. / Под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. 640 с.
10. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 272 с.
11. Золотарева С.Н., Шумаков А.Н. // Физика металлов и металловедение. 1987. Т. 64, № 2. С. 349–357.
12. Ласковнев А.П. Композиционные материалы на основе порошковых сплавов алюминия. Гомель: ИММС НАНБ, 2002. 144 с.
13. Сивцова П.А., Сивцов И.А., Шепелевич В.Г. // Журнал функциональных материалов. 2007. Т. 1, № 4. С. 134–140.

14. Сивцова П.А., Шепелевич В.Г. // Актуальные проблемы прочности: материалы XLIV Международной конференции, Вологда, 3–7 октября 2005г. / ВоГТУ; отв. ред. В.А. Шорин. Вологда, 2005. С. 106.
15. Li D.Y., Szpunar I.A. // Mater. Sci. Lett. 1994. V. 13, № 21. P. 1521–1523.
16. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
17. Василевич Е.Ю., Шепелевич В.Г. // Машиностроение: республик. межведомств. сб. научных тр. Вып. 17. / гл. ред. И.П. Филонов. Мн.: УП «Технопринт», 2001. С. 256–260.
18. Василевич Е.Ю., Шепелевич В.Г. // Теоретическая и прикладная механика: межвед. сб. науч.-метод. ст. / под ред. И.П. Филонова. Мн.: УП «Технопринт», 2002. С. 204–207.
19. Ташлыкова-Бупкевич И.И., Гутько Е.С., Шепелевич В.Г., Василевич Е.Ю. // Материалы V международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». Минск, 6–9 октября 2003 года. Мн. 2003. С. 392–394.
20. Василевич Е.Ю., Гутько Е.С., Шепелевич В.Г. // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: сб. науч. тр. / ПГУ; под общ. ред. С.А. Астапчика, П.А. Витязя. Полоцк, 2001. С. 162–165.
21. Гутько Е.С., Шепелевич В.Г. // Машиностроение: республик. межведомств. сб. н. тр. Вып. 19 / Гл. ред. И.П. Филонов. Мн.: УП «Технопринт», 2003. С. 640–643.
22. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 284 с.
23. Сивцова П.А., Шепелевич В.Г. // Неорганические материалы. 2006. № 3. С. 307–311.

АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ КОРПУСА УПАКОВОЧНОГО КОНТЕЙНЕРА ИЗ ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ ПРИ ПАДЕНИИ

Казанцев А. Г., Радченко М. В.

НПО ЦНИИТМАШ, Москва

Для хранения и транспортировки отработавшего ядерного топлива используются специальные контейнеры, конструкция которых должна удовлетворять ряду требований безопасности, предусмотренных "Правилами безопасности при транспортировании радиоактивных материалов. НП-053-04". В связи с этим, контейнеры подвергаются испытаниям, имитирующим условия железнодорожной катастрофы, в том числе, падению с высоты на жесткое основание при различной ориентации оси контейнера, а также на штырь из мягкой стали заданных размеров так, чтобы контейнеру были нанесены максимальные повреждения.

В данной работе с использованием метода конечных элементов выполнен анализ напряженного состояния, динамических усилий и ускорений для одного из случаев – падения упаковочного контейнера ТУК-128 с высоты 1,5 м днищем на вертикально закрепленный металлический штырь. При этом было принято, что при падении ось контейнера совпадает с осью штыря, т.е. удар приходится в центр днища.

Корпус контейнера весом 9,4 т изготовлен из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом. Расчетный предел текучести чугуна 177 МПа. Наружный диаметр корпуса около 1м, высота 1,5 м. Штырь изготовлен из стали с пределом текучести 280 МПа. Его высота 200 мм, диаметр 150 мм. Для упрощения расчетной схемы содержимое контейнера весом 400 кг добавлено к весу корпуса.

Решение данной задачи осуществлялось в осесимметричной модели. Упругопластические свойства материалов описывались на основе модели с кинематическим уп-