

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК Ti и Zr НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА Al-4 % Cu

КОТЕНКОВ П. В., ПОПОВА Э. А., ГИЛЕВ И. О.

Институт металлургии Уральского отделения РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

АННОТАЦИЯ. В работе рассмотрены структура и дисперсионное твердение сплавов системы Al-Cu с малыми добавками Ti и Zr, введенных отдельно и комплексно. При совместном введении Zr и Ti наблюдается синергетический эффект в измельчении зерна сплава Al-4 % Cu. Комплексные добавки Ti и Zr положительно влияют на дисперсионное упрочнение сплава Al-Cu, особенно ярко эффект упрочнения наблюдается в начальные часы термообработки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: алюминиевый сплав, термообработка, модифицирование, переходные металлы, структура, твердость.

ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия большое внимание уделяется изучению влияния переходных металлов (ПМ) на структуру и свойства алюминиевых сплавов [1 – 6]. При введении в алюминиевые расплавы ПМ образуют первичные алюминиды, служащие подложками для образования и роста на них α -Al. В большой степени модифицирующая способность лигатур определяется кристаллографическим сходством решеток подложки и зарождающейся на ней фазы, что обеспечивает образование однородной равноосной макроструктуры. Введение ПМ позволяет повысить эффект дисперсионного упрочнения, температуру рекристаллизации, улучшить свариваемость и другие свойства. Такие добавки, как Sc, Zr, Ti, Hf, содержащиеся в сплаве от сотых до десятых долей процента могут значительно влиять на кинетику распада твердого раствора [7]. В процессе термообработки при распаде пересыщенных ПМ твердых растворов алюминия выделение большой объемной доли вторичных алюминидов Al_3Sc , Al_3Zr , Al_3Ti , Al_3Hf обеспечивает высокую прочность сплавов. К максимальному упрочняющему эффекту дисперсной фазы приводит также подобие кристаллических структур матрицы и вторичной алюминидной фазы, определяющее образование когерентной поверхности между этими фазами. Кроме того, когерентность приводит к минимуму поверхностной энергии на единицу площади гетерофазной поверхности, придавая вторичным алюминидам стабильность при высоких температурах за счет уменьшения движущей силы огрубления. Результаты работ [8, 9] по изучению условий неравновесной кристаллизации сплавов системы Al-Ti-Zr показали возможность образования в системе Al-Ti-Zr алюминидов $Al_3(Ti_xZr_{1-x})$ с ГЦК решеткой идентичной матрице алюминия. При равновесных условиях образуются алюминиды с тетрагональной решеткой со структурным типом $D0_{22}$ (Al_3Ti) и $D0_{23}$ (Al_3Zr).

В данной работе рассмотрено влияние малых добавок Zr и Ti, отдельно и совместно введенных, на структуру, дисперсионное твердение сплавов Al-4 %¹ Cu.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опытные сплавы готовили в шахтной электропечи в атмосфере аргона в корундовых тиглях. Гранулированный алюминий марки ЧДА расплавляли при температуре 720 °С, добавляли медь марки М00 в расчете на 4 мас.% и соответствующие лигатуры Al-2 % Zr,

¹ Здесь и далее в мас. %.

Al-3 % Ti промышленного производства и опытную лигатуру Al-0,83 % Ti-1,21 % Zr [9]. Сплавы выдерживали в течение 30 мин, перемешивали и заливали в изложницы: в бронзовую для изучения твердости и в графитовую для изучения электропроводности. Гомогенизационный отжиг проводили при температуре 525 °С в течение 5,5 часов для сплавов, отлитых в бронзовую, и 10 часов для сплавов, отлитых в графитовую изложницу с последующей закалкой в воде при комнатной температуре. Старение сплавов проведено при температуре 150 °С в течение 70 ч.

Температуру эксперимента определяли вольфрам-рениевой термопарой, точность измерения которой составляла ± 2 град. Химический состав сплавов определяли на приборе ОРТИМА 2100 DV, электропроводность измеряли на микроомметре ИКС-5, твердость образцов на испытательной машине ZWICK BT1-FR050THW/A1K, металлографический анализ проводили на оптическом Olympus GX-51 и на сканирующем электронном Carl Zeiss EVO 40 микроскопах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используя бинарные промышленные лигатурные сплавы Al-2 % Zr, Al-3 % Ti, имеющие алюминиды с тетрагональной решеткой, и опытную лигатуру Al-0,83 % Ti-1,21 % Zr с комплексными алюминидами, имеющими ГЦК решетку выплавляли опытные сплавы, состав и исходные свойства которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав и свойства опытных сплавов в литом и закаленном состояниях

№	Химический состав	Σ ПМ (без Cu), % мас.	НВ, МПа (литое)	НВ, МПа (закаленное)	ρ , мкОм·см (литое)	ρ , мкОм·см (закаленное)
1	Al-3,8 % Cu (рис. 1, а)	-	455	595	3,831	4,151
2	Al-4,22 % Cu-0,09 % Zr (рис. 1, б)	0,09	496	743	3,839	4,422
3	Al-4,91 % Cu-0,18 % Zr (рис. 1, в)	0,18	568	568	4,229	4,689
4	Al-3,92 % Cu-0,038 % Ti (рис. 2, а)	0,038	496	655	3,872	4,417
5	Al-4,08 % Cu-0,066 % Ti (рис. 2, б)	0,066	519	724	3,898	4,472
6	Al-4,12 % Cu-0,048 % Ti-0,070 % Zr (рис. 3, а)	0,118	520	671	3,916	4,493
7	Al-4,04 % Cu-0,108 % Ti-0,148 % Zr (рис. 3, б)	0,256	521	688	4,275	4,820
8	Al-3,93 % Cu-0,16 % Ti-0,21 % Zr (рис. 3, в)	0,37	521	678	4,492	4,961

Изучение влияния добавок Zr, Ti, Ti+Zr на структуру сплава Al-4 % Cu проводилось при охлаждении в графитовой изложнице (скорость охлаждения 40 – 60 град/с). При кристаллизации сплава Al-3,8 % Cu наблюдается столбчатый рост зерна от стенок изложницы к центру слитка и только в центральной области имеется небольшая часть с равноосным зерном (рис. 1, а). При добавлении Zr или Ti наблюдается изменение характера кристаллизации и практически полностью исчезает столбчатая структура. Размер зерна для сплавов 3 и 4 находится в диапазоне от 150 до 2500 мкм. С увеличением добавки циркония наблюдается усиление эффекта модифицирования, и средний размер зерна достигает 550 мкм (рис. 1, б, в).

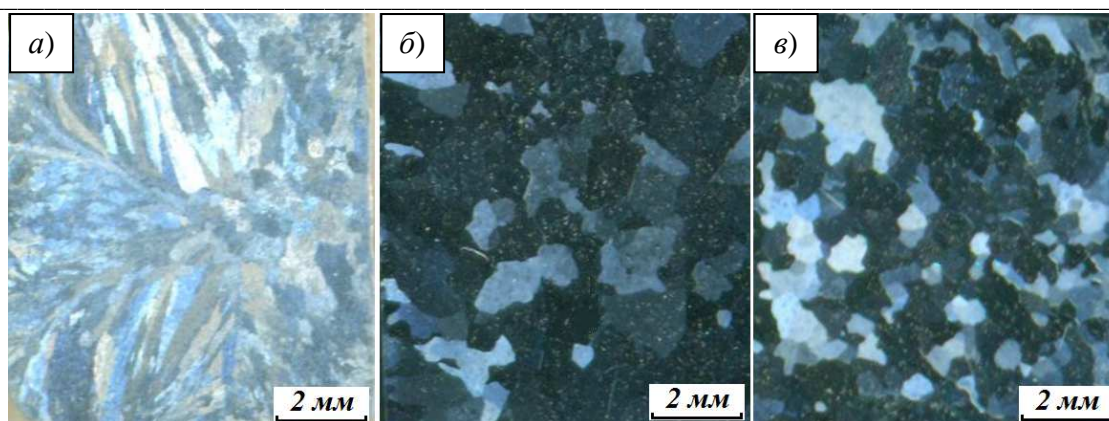


Рис. 1. Макроструктура сплавов Al-3,8 % Cu (a); Al-4,22 % Cu-0,09 % Zr (б); Al-4,91 % Cu-0,18 % Zr (в)

При добавлении титана эффект измельчения зерна в 2 – 3 раза сильнее, чем при использовании циркония при данных условиях кристаллизации. Макроструктура сплавов Al-3,92 % Cu-0,038 % Ti (рис. 2, a), Al-4,08 % Cu-0,066 % Ti (рис. 2, б) характеризуется разноразмерным зерном со средним значением 400 – 600 мкм в зависимости от области слитка.

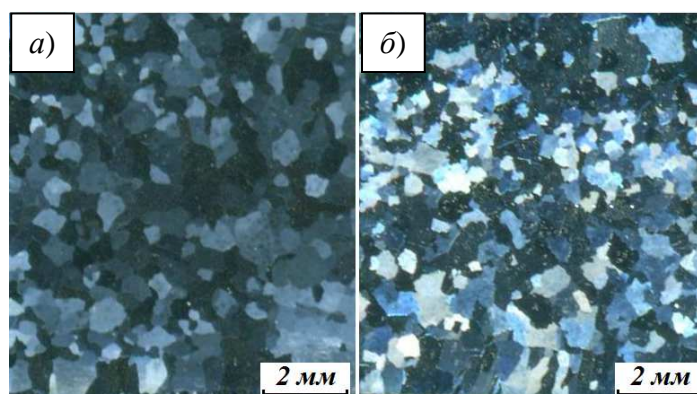


Рис. 2. Макроструктура сплавов Al-3,92 % Cu-0,038 % Ti (a); Al-4,08 % Cu-0,066 % Ti (б)

При использовании комплексной лигатуры Al-0,83 %Ti-1,21 % Zr для модифицирования сплава Al-4 % Cu наблюдается синергетический эффект в измельчении зерна. При достижении перетектического состава (по Zr или Ti) наблюдается более сильное измельчение зерна по сравнению с бинарными лигатурами. На рис. 3 представлена макроструктура сплавов Al-4 % Cu с комплексной добавкой Ti и Zr. При совместном введении Ti и Zr эффект измельчения зерна в 2 – 3 раза выше чем при использовании только Ti или Zr.

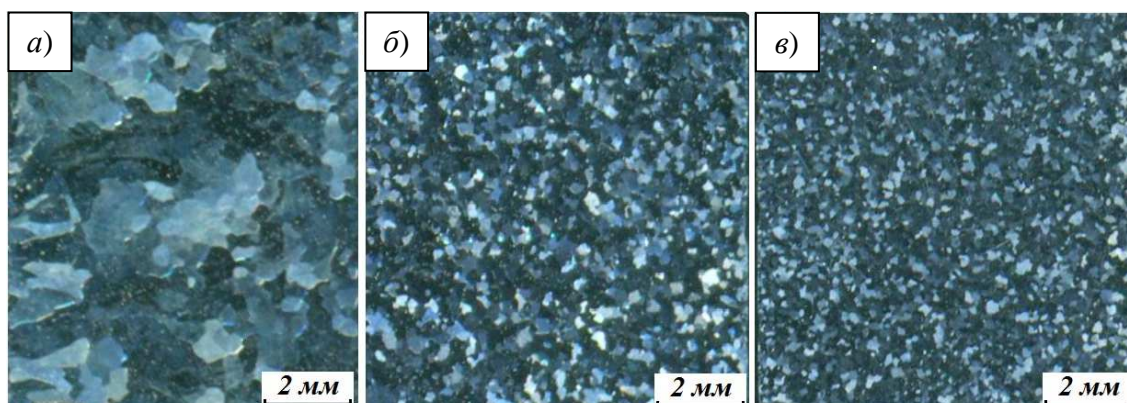


Рис. 3. Макроструктура сплавов Al-4,12 % Cu-0,048 % Ti-0,070 % Zr (a); Al-4,04 % Cu-0,108 % Ti-0,148 % Zr (б); Al-3,93 % Cu-0,16 % Ti-0,21 % Zr (в)

Сплав Al–4 % Cu является термообрабатываемым и использовался нами для изучения влияния малых добавок переходных элементов Zr, Ti на его дисперсионное упрочнение. Добавки ПМ (одного или суммы) в сплаве не превышают 0,31 %, поскольку при введении большего количества возможно образование нерастворимых первичных алюминидов, ухудшающих пластические свойства сплавов. Для изучения процессов старения опытные сплавы (разлитые в бронзовую и графитовую изложницы) подвергались отжигу при температуре 150 °С и каждые 2 – 3 часа измерялась твердость по Бринеллю и электропроводность. Результаты дисперсионного упрочнения опытных сплавов представлены на рисунках 4 – 5.

Электропроводность сплавов в литом и закаленном состояниях в зависимости от сплава отличается на 8 – 15 % (табл. 1). Увеличение сопротивления связано с растворением в α -Al меди и других ПМ. Для сплавов с составами близкими к перетектической реакции по Ti или Zr сопротивление превышает 4,2 мкОм·см. Снижение сопротивления идет в течение 20 – 23 часов отжига при температуре 150 °С. Значение твердости значительно меняется в течение первых 10 – 15 часов и незначительно растет на протяжении 60 часов. Легирование цирконием и титаном положительно сказывается на процессе дисперсионного твердения сплавов Al–Cu, особенно на начальных этапах старения. В первые часы старения твердость сплава Al–3,8 % Cu и Al–4,12 % Cu–0,048 % Ti–0,070 % Zr отличается более чем на 50 % и уменьшается до 15 – 20 % после 30 часов термообработки.

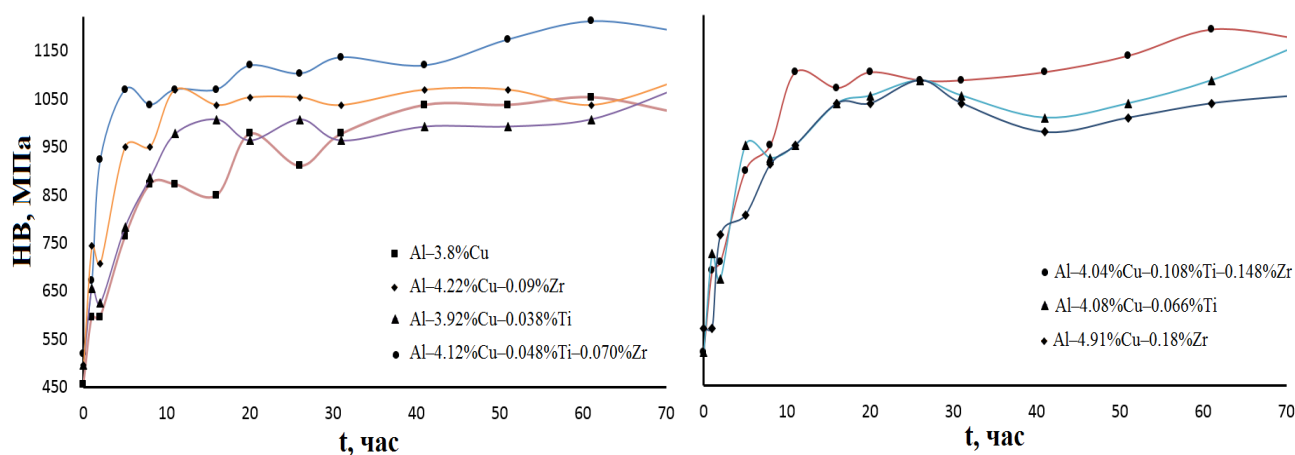


Рис. 4. Дисперсионное твердение сплава Al–Cu с добавками 0,09 % Zr; 0,038 % Ti; 0,118 % (Zr+Ti); 0,18 % Zr; 0,066 % Ti; 0,256 % (Zr+Ti) и без

Для наглядности в табл. 2 приведены данные по дисперсионному упрочнению сплавов системы Al–4 % Cu с добавками Ti и Zr.

Таблица 2

Дисперсионное твердение опытных сплавов

№	Химический состав	HV, МПа				ρ , мкОм·см	
		отжиг, 2 ч	отжиг, 8 ч	отжиг, 20 ч	отжиг, 71 ч	отжиг, 2 ч	отжиг, 23 ч
1	Al–3,8 % Cu	595	872	977	1022	4,151	4,013
2	Al–4,22 % Cu–0,09 % Zr	706	950	1053	1085	4,493	4,287
3	Al–4,91 % Cu–0,18 % Zr	763	910	1037	1053	4,820	4,640
4	Al–3,92 % Cu–0,038 % Ti	624	885	963	1069	4,961	4,770
5	Al–4,08 % Cu–0,066 % Ti	671	923	1053	1154	4,417	4,243
6	Al–4,12 % Cu–0,048 % Ti–0,070 % Zr	923	1037	1119	1191	4,472	4,308
7	Al–4,04 % Cu–0,108 % Ti–0,148 % Zr	706	950	1102	1173	4,422	4,324
8	Al–3,93 % Cu–0,16 % Ti–0,21 % Zr	688	963	1085	1173	4,689	4,524

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования сплавов Al-4 % Cu показали, что комплексное легирование цирконием и титаном приводит к значительному измельчению зерна (с 2500 до 150 мкм) и переходу от столбчатого роста к равноосному. Титан и цирконий положительно влияют на дисперсионное упрочнение сплава Al-4 % Cu. Из-за низкой растворимости Ti и Zr наиболее эффективно ведут себя сплавы с содержанием ПМ до 0,15 %. Увеличение доли ПМ до 0,3 % не сказывается на увеличении твердости. Из всех добавок наибольшее влияние на упрочнение сплава Al-4 % Cu оказывает введение 0,118 (Ti+Zr) с опытной лигатурой Al-0,83 % Ti-1,21 % Zr, причем значительное упрочнение достигается уже через 2 часа старения. Эффект упрочнения суммой Ti и Zr на 80 – 120 МПа выше, чем такой же добавкой одного титана или циркония в первые 10 часов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghosh G., Asta M. First-principles calculation of structural energetics of Al-TM (TM = Ti, Zr, Hf) intermetallics // *Acta Materialia*, 2005, vol. 53, iss. 11, pp. 3225-3252.
2. Захаров В. В. О совместном легировании алюминиевых сплавов скандием и цирконием // *Металловедение и термическая обработка*. 2014. № 6 (708). С. 3-8.
3. Захаров В. В. О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами // *Металловедение и термическая обработка*. 2017. № 2 (740). С. 3-8.
4. Рыбин С. В., Пушкарев Б. Е., Михайловская С. А., Ладьянов В. И., Стрелков В. В. Структура и свойства алюминия при легировании сверхмалыми добавками скандия // *Химическая физика и мезоскопия*. 2017. Т. 19, № 4. С. 635-641.
5. Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N. Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al-Ti and Al-Zr Alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007. vol. 38, iss. 10, pp. 2552-2563.
6. Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during isothermal aging at 375–425 °C // *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, iss. 1, pp. 114-127.
7. Knipling K. E., Karnesky R. A., Lee C. P., Dunand D. C., Seidman D. N. Precipitation evolution in Al-0.1Sc, Al-0.1Zr and Al-0.1Sc-0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging // *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, iss. 15, pp. 5184-5195.
8. Málek P., Janeček M., Smola B., Bartuška P., Pleštil J. Structure and properties of rapidly solidified Al-Zr-Ti alloys // *Journal of Materials Science*, 2000, vol. 35, iss. 10, pp. 2625-2633.
9. Попова Э. А., Шубин А. Б., Котенков П. В., Пастухов Э. А., Бодрова Л. Е., Федорова О. М. Лигатурные сплавы Al-Ti-Zr, особенности их структурообразования // *Металлы*. 2012. № 3. С. 3-8.

EFFECT OF SMALL Ti AND Zr ADDITIONS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF Al-4 % Cu ALLOY

Kotenkov P. V., Popova E. A., Gilev I. O.

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

SUMMARY. The structure and dispersion hardening of the Al-Cu alloys containing small additions of Ti and Zr are considered. Experimental alloys were prepared in an electric furnace in an argon atmosphere in corundum crucibles, followed by quenching. After the ingots were prepared, homogenization annealing and aging were performed. The chemical composition of the obtained alloys was determined, the electrical conductivity and hardness of the samples were measured, and the metallographic analysis was carried out. Investigation of Al-4 % Cu (wt.%) alloys showed that the complex alloying of zirconium and titanium leads to a significant grain milling (from 2500 to 150 μm) and the transition from columnar to equiaxial growth. Titanium and zirconium positively affect the dispersion hardening of the Al-4 % Cu alloy. Due to the low Ti and Zr solubility, alloys containing up to 0.15 % transition metals (TM) behave most efficiently. An increase in the proportion of TMs to 0.3 % does not affect the increase in hardness. Of all the additives, the strongest influence on the hardening of the Al-4 % Cu alloy is the introduction of 0.118 (Ti+Zr) with the Al – 0.83 % Ti – 1.21 % Zr master-alloy, and considerable hardening is achieved after 2 hours of aging. The hardening effect of the sum of Ti and Zr is 80-120 MPa higher than the same addition of titanium or zirconium in the first 10 hours.

KEYWORDS: aluminum alloy, heat treatment, modification, transition metals, structure, hardness.

REFERENCES

1. Ghosh G., Asta M. First-principles calculation of structural energetics of Al-TM (TM = Ti, Zr, Hf) intermetallics. *Acta Materialia*, 2005, vol. 53, iss. 11, pp. 3225-3252. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.028>
2. Zakharov V. V. Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium. *Metal Science and Heat Treatment*, 2014, vol. 56, no. 5-6, pp. 281-286. <https://doi.org/10.1007/s11041-014-9746-5>
3. Zakharov V. V. About alloying of aluminum alloys with transition metals. *Metal Science and Heat Treatment*, 2017, vol. 59, no. 1-2, pp. 67-71. <https://doi.org/10.1007/s11041-017-0104-2>
4. Rybin S. V., Pushkarev B. E., Mikhailova S. S., Lad'yanov V. I., Strelkov V. V. *Struktura i svoystva aluminiya pri legirovaniyi sverkhmalymi dobavkami skandiya* [Structure and properties of Al with small additions of Sc]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, vol. 19, no. 4, pp. 635-641.
5. Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N. Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al-Ti and Al-Zr Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007. vol. 38, iss. 10, pp. 2552-2563. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9283-6>
6. Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, iss. 1, pp. 114-127. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.004>
7. Knipling K. E., Karnesky R. A., Lee C. P., Dunand D. C., Seidman D. N. Precipitation evolution in Al-0.1Sc, Al-0.1Zr and Al-0.1Sc-0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, iss. 15, pp. 5184-5195. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.054>
8. Málek P., Janeček M., Smola B., Bartuška P., Pleštil J. Structure and properties of rapidly solidified Al-Zr-Ti alloys. *Journal of Materials Science*, 2000, vol. 35, iss. 10, pp. 2625-2633. <https://doi.org/10.1023/A:1004739718504>
9. Popova E. A. Shubin A. B., Kotenkov P. V., Pastukhov E. A., Bodrova L. E., Fedorova O. M. *Ligaturnyye splavy Al-Ti-Zr, osobennosti ikh stururoobrazovaniya* [The Al-Ti-Zr master-alloys, features of their structure formation]. *Metally* [Russian Metallurgy Metals], 2012, no. 3, pp. 3-8.

Котенков Павел Валерьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник, ИМЕТ УрО РАН,
тел. 8(343)2329038, e-mail: p.kotenkoff@yandex.ru

Попова Эльвира Алексеевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ИМЕТ УрО РАН,
тел. 8(343)2329038, e-mail: po.elvira@gmail.com

Гилёв Иван Олегович, аспирант, младший научный сотрудник, ИМЕТ УрО РАН,
тел. 8(912)2109095, e-mail: i.o.gilev@yandex.ru