

Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам

Н.А. Белов, А.Н. Алабин, НИТУ «МИСиС» кафедра технологии литейных процессов

Введение

В различных изделиях машиностроения традиционно используются стали и чугуны. В частности, из них делают детали водозаборной арматуры для нефтегазового комплекса. В одних случаях используют обычные марки типа СЧ20, в других – высоколегированные сплавы. В качестве еще одного примера можно привести ступени погружного насоса, которые в настоящее время изготавливают, в основном, из специального никельсодержащего чугуна – нирезиста. В последнее время в мире четко обозначилась тенденция замены сталей и чугунов более легкими сплавами, прежде всего на основе алюминия. Это особенно актуально для тех применений, где требование к минимизации массы изделия является одним из ключевых (например, автомобилестроение). В области арматуростроения алюминиевые сплавы не нашли широкого применения, что в значительной мере связано с тем, что конструкторы ориентируются, как правило, на известные марочные сплавы, а не на новые разработки.

Если прочностные свойства алюминиевых сплавов находятся на уровне серых чугунов и обычных углеродистых сталей, то по характеристикам износостойкости и жаропрочности сильно уступают последним [1,2]. С другой стороны, получение объемного износостойкого легкого материала (например, в виде керамики) хотя и позволяет добиться повышения некоторых эксплуатационных свойств, но имеет много недостатков. Среди последних следует отметить высокую стоимость изделия и, как правило, хрупкость. Наиболее перспективным направлением в области создания легких, надежных и долговечных деталей арматуростроения является применение жаропрочных алюминиевых сплавов нового поколения и специальных защитных покрытий.

Среди стандартных алюминиевых сплавов наиболее высокими характеристиками жаропрочности обладают сплавы на базе системы Al–Cu: литейные типа АМ5 (ГОСТ 1583-93) и деформируемые типа 1201, Д16, АК4-1 (ГОСТ 4784-97). Однако их рабочие температуры не превышают 200-250° С, и повысить этот уровень в рамках традиционного легирования вряд ли возможно. Известно, что существенно повысить жаропрочность алюминиевых сплавов можно за счет легирования повышенными концентрациями переходных металлов (ПМ) [3].

Положительные результаты были достигнуты при использовании различных методов сверхбыстрого затвердевания расплава и последующих операций порошковой металлургии (так называемая RS/PM технология). В этом случае удается реализовать структуру, существенно отличающуюся от той, которая формируется в условиях кристаллизации массивных слитков или отливок [4].

Переходные металлы (ПМ) по растворимости в алюминиевом твердом растворе (далее (Al)) можно разделить на две группы: ПМ1 – имеющие относительно высокую растворимость (десять доли процента и выше, Zr, Mn, Cr, Ti и др.) и ПМ2 – малорастворимые в (Al) и образующие фазы эвтектического или первичного происхождения (Fe, Ni, Ce и др.). С ростом скорости кристаллизации растворимость ПМ1 в (Al) существенно повышается, а растворимость ПМ2 меняется незначительно, но происходит измельчение фаз кристаллизационного происхождения и сдвиг эвтектической точки в сторону большего содержания ПМ2. В процессе нагрева при 200-600° С может происходить выделение из (Al) вторичных алюминидов, содержащих ПМ1. Улучшение характеристик жаропрочности по сравнению со стандартными алюминиевыми сплавами достигается, прежде всего, за счет высокой объемной доли дисперсных алюминидов, обладающих повышенной термостабильностью.

Учитывая, что стоимость изделий, получаемых с помощью RS/PM технологий, весьма высока, в НИТУ МИСиС авторами данной статьи были разработаны принципиально новые литейные и деформируемые жаропрочные алюминиевые сплавы, ориентированные на традиционные литейные технологии и имеющееся оборудование [5]. Технологический цикл получения фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов из новых сплавов намного короче по сравнению с марочными сплавами на базе системы Al–Cu (в частности, полностью отсутствует операция закалки). Однако следует отметить, что само по себе повышение характеристик жаропрочности не является достаточным условием для работы в качестве деталей арматуры, особенно при наличии абразивного износа. Наиболее эффективным способом повышения износостойкости является нанесение на поверхность специальных покрытий, в частности, методом плазменного электролитического оксидирования¹.

¹ ПЭО–технология, см. материал на стр. 63

Это обстоятельство учитывалось при разработке новых сплавов, которые адаптированы к нанесению на их поверхность ПЭО-покрытий, допуская технологические нагревы как минимум до 300° С без потери эксплуатационных свойств.

Ниже рассмотрены примеры новых сплавов и их преимущества сравнительно с промышленными аналогами.

Перспективные литейные алюминиевые сплавы

Рассмотрим сначала литейные сплавы, которые должны иметь высокую жидкотекучесть и стойкость к образованию горячих трещин, что достигается, как правило, в сплавах эвтектического типа. Сразу отметим, что упрочнение за счет добавок ПМ1 не может быть реализовано в силуминах (самой распространенной группе литейных алюминиевых сплавов), поскольку кремний сильно снижает растворимость этих элементов в (Al) [6]. Потому был проведен поиск новых оригинальных композиций на базе других эвтектик. В частности, было рекомендовано в качестве легирующих элементов использовать такие переходные металлы как никель, церий, железо, цирконий, марганец, хром, которые, с одной стороны, позволяют получить дисперсные эвтектики (с фазами Al_3Ni , Al_9FeNi , Al_4Ce , Al_8Cu_4Ce и др.), а с другой – дисперсоды (Al_3Zr , Al_6Mn , $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и др.). Высокая доля последних (включая наночастицы Li_2) позволяет в значительной мере компенсировать отсутствие традиционных фаз-упрочнителей (Al_2Cu , Mg_2Si , Al_2CuMg и др.). Преимущество новых сплавов состоит в том, что они позволяют добиться уникального сочетания литейных свойств, прочности, пластичности, устойчивости к нагревам вплоть до 350-400° С, исключив при этом операцию закалки.

Разработке новых жаропрочных алюминиевых сплавов, предназначенных для получения фасонных отливок, предшествовало создание принципов их легирования, которые на структурном уровне можно сформулировать как создание композиции, позволяющей одновременно сочетать:

1. – алюминиевую матрицу, легированную ПМ1, положительно влияющую на жаропрочность и обеспечивающую достаточно высокий уровень механических свойств при комнатной температуре;
2. – эвтектическую фазу, содержащую ПМ2, которая должна обеспечить высокий уровень жаропрочности и обычных механических свойств;
3. – минимальный интервал кристаллизации для обеспечения максимального уровня литейных свойств и дисперсного строения второй фазы эвтектики;
4. – максимально высокий солидус для обеспечения высокой жаропрочности.

В качестве примера рассмотрен сплав АН4Мц2, относящийся к группе никалинов (алюминиевых сплавов на базе Ni-содержащей эвтектики), в котором основными легирующими элементами в этом сплаве являются Ni, Mn и Zr. Никалин АН4Мц2 является оригинальным литейным сплавом и не имеет близких аналогов. Базо-

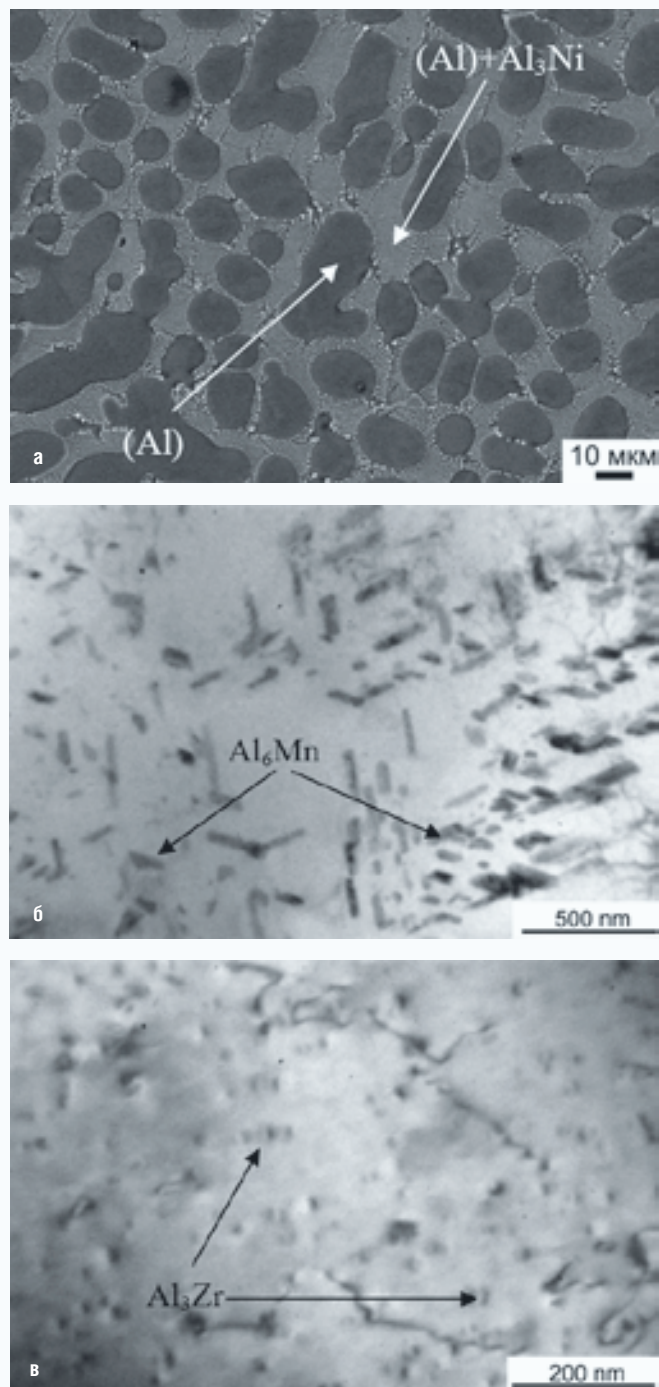


Рис. 1. Структура никалина АН4Мц2 после высокотемпературного (стабилизирующего) отжига: а) СЭМ, б, в) ПЭМ

вая композиция, использованная при разработке этого сплава, впервые указана в патенте РФ [7], а научная сущность оптимизации состава и структуры сплава АН4Мц2 отражена в работе [8].

Этот сплав имеет доэвтектическую структуру (рис. 1а), весьма близкую к распространенным силуминам типа АК7ч (АА356). Гетерогенизирующий отжиг приводит к образованию дисперсодов Al_6Mn и Al_3Zr [5,9,10] (рис. 1б, в), которые обеспечивают удачное сочетание низко- и высокотемпературных механических свойств. Структура эвтектики при этом не меняется. Отливки из никалина АН4Мц2 можно получать на имеющемся оборудовании, при этом их термообработка достаточно проста, т.к. включает в себя только гетерогенизирующий отжиг. Получение тонкостенных фасонных кокильных



Рис. 2. Примеры тонкостенных отливок из никалина АН4Мц2 (в том числе с ПЭО-покрытием)

Сплав	НВ	σ_B , МПа	σ_{100}^{350} МПа	δ , %	σ_{-1} , МПа	ПГ ¹⁾ , мм
АК12ММгН (АЛ30)	65	190	20	1	<50	6
АМ5 (АЛ19)	60	260	30	8	<80	>16
АН4Мц2	80	270	40	5	110	4

¹⁾ ПГ – показатель горячеломкости по карандашной пробе

²⁾ Механические свойства определяли после 10-ч выдержки при 400° С;

Таблица 1. Свойства²⁾ никалина АН4Мц2 и известных жаропрочных литейных алюминиевых сплавов

отливок из никалина АН4Мц2 (рис. 2) в производственных условиях ОАО «ВАСО» и ОАО «ИЛ» подтвердило их высокие литейные свойства на уровне безмедистых силуминов типа АК7ч (т.е. гораздо выше сплавов типа АМ5). Свойства никалина АН4Мц2 сравнительно с промышленными аналогами приведены в таблице 1. Сравнение характеристик этого сплава с поршневыми силуминами показывает, что в отличие от последних, которые при нагреве свыше 250° С сильно разупрочняются, комнатные свойства предлагаемого сплава после длительного нагрева до 350° С включительно полностью сохраняются. Кроме того, сплав АН4Мц2 превосходит сплавы типа АМ5 по длительной прочности при 300–350° С и существенно превосходит их по литейным свойствам.

Несколько термообработанных отливок были выбраны для нанесения ПЭО-покрытия (толщина ~40 мкм). Визуальный осмотр показал, что качество покрытия на отливках никалина АН4Мц2 (рис.3) существенно лучше по сравнению с тем, которое достигается на силуминах. Из нового сплава были также получены отдельно отлитые разрывные образцы, которые были подвергнуты суточной выдержке в водном растворе, содержащем 5,7% NaCl и 0,3% H₂O₂. После такого ускоренного испытан

ия на коррозию по стандарту никаких следов нарушения покрытия обнаружено не было.

Таким образом, материал «жаропрочный сплав АН4Мц2 – керамическое покрытие» может быть рекомендован для изготовления таких деталей арматуры, где требуется сочетание достаточно высоких механических свойств при температурах до 300–350° С, износостойкости и коррозионной стойкости. Особенно предпочтительны тонкостенные отливки сложной формы (рис. 2), поскольку в этом случае, с одной стороны, реализуются высокие литейные свойства сплава АН4Мц2, а с другой, повышенная скорость охлаждения является желательной с точки зрения дисперсности эвтектики (Al)+Al₃Ni, и полного вхождения циркония в алюминиевый твердый раствор при кристаллизации. Толщина защитного слоя в 40-50 мкм (рис. 3) достаточна для обеспечения более высокой износостойкости по сравнению, например, с чугунами-нирезистами.

Жаропрочные литейные сплавы могут быть созданы и на базе других эвтектик, в частности Fe-содержащих, что делает их более экономнолегированными. По данным [11,12] показатели жаропрочности экспериментальных сплавов с фазами Al₉FeNi и Al₁₀Fe₂Se при 400° С выше, чем у сплавов АЛ33 и АЦр1у.

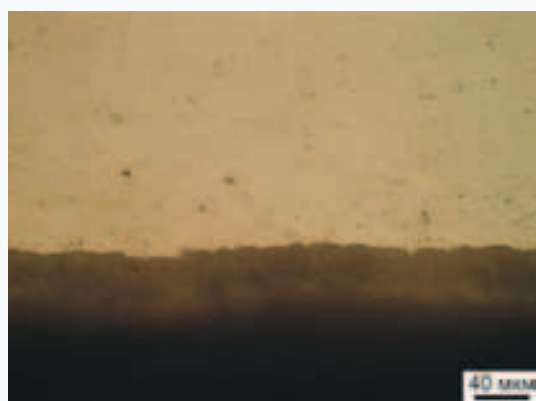


Рис. 3. Структура ПЭО-покрытия на никалине АН4Мц2 (СМ)

Перспективные деформируемые алюминиевые сплавы

Деформированные сплавы должны обладать высокой технологичностью при обработке давлением, при этом желательно исключить операцию гомогенизации слитков. Для того чтобы добиться сочетания высокой технологичности и необходимых требований к эксплуатационным свойствам, авторами была предложена принципиально новая группа экономнолегированных термостойких алюминиевых сплавов (далее АЛТЭК), которые предназначены для получения различных деформированных полуфабрикатов (среди них: листы, прутки, профили, панели, трубы,

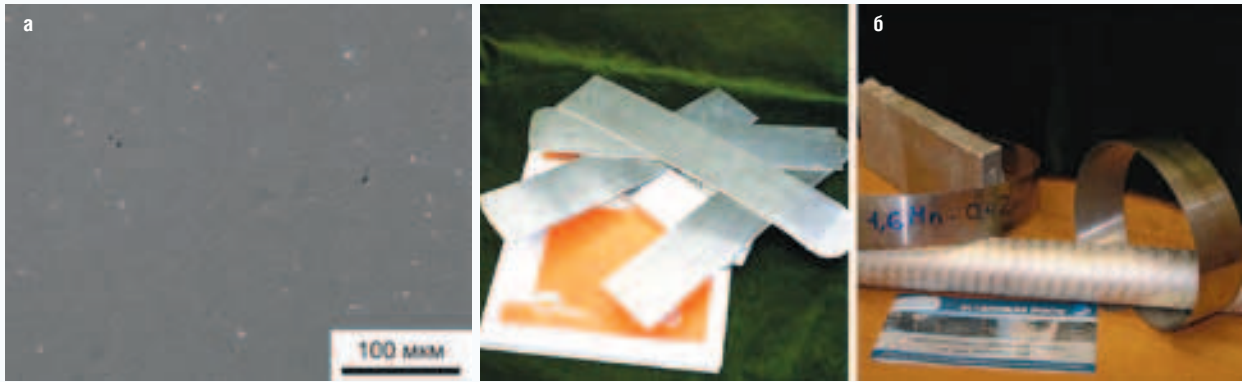


Рис. 4. Структура (а, СЭМ) литого слитка деформируемого сплава АЛТЭК и полученные из него холоднокатанные листы (б)

штамповки, поковки) [5]. Эти полуфабрикаты, как и выше рассмотренные отливки, могут быть использованы в некоторых изделиях арматуростроения взамен сталей и чугунов (среди них детали запорной арматуры и ступени погружного насоса). Базовой системой для этих сплавов является система Al–Cu–Mn–Zr при содержании легирующих компонентов не более 5 масс. % и обычных требованиях по примесям (в том числе, по железу). По уровню исходных механических свойств предлагаемые сплавы находятся примерно на одном уровне с известными жаропрочными сплавами типа 1201 ($\sigma_{\text{в}} = 350\text{--}450$ МПа) [1,2]. Особенностью предлагаемых сплавов является то, что технологический цикл получения деформируемых полуфабрикатов существенно короче. В частности, отсутствуют операции гомогенизации (слитков) и закалки (полуфабрикатов).

Анализ фазовой диаграммы Al–Cu–Mn показал, что оптимальная структура может быть достигнута в области 1-3% Cu и 1-2% Mn [6]. При таких концентрациях количество эвтектических включений (в том числе Al_2Cu) в литом состоянии минимально. Это означает, что практически все количество меди и марганца находится в алюминиевом твердом растворе. Такая почти однофазная структура,

реализуемая в литых слитках сплава АЛТЭК, обеспечивает высокую пластичность (в том числе при холодной деформации) (рис. 4). В процессе отжига холоднокатанных листов образуются дисперсоиды $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ (их типичный размер в пределах 100-500 нм, рис. 5а), которые существенно затрудняют рекристаллизацию и, в значительной мере, сохраняют деформационное упрочнение. С другой стороны, анализ фазовой диаграммы Al–Zr (в том числе применительно к неравновесным условиям) показал, что добавка циркония в количестве 0,4-0,6% позволяет повысить прочность за счет образования дисперсоидов Al_3Zr [13-16], которые также формируются при отжиге листов, но обладают существенно меньшими размерами (<10 нм) (рис. 5б). Таким образом, технология получения полуфабрикатов упрощается до предела: литье слитков, деформация (в том числе без предварительного нагрева), отжиг полуфабрикатов при 300-450° С. При этом отжиг обеспечивает не только оптимальное сочетание механических свойств, но стабилизируют структуру (т.е. при нагревах ниже температуры отжига структура, а, следовательно, и механические свойства не меняются).

Производство новых сплавов взамен марочных сплавов типа 1201 не потребует специального оборудования. Для получения слитков и деформируемых полуфабрикатов можно будет использовать имеющееся оборудование.

Промышленное использование предлагаемых сплавов может принести следующие преимущества:

1. Повышение производительности за счет сокращения технологического цикла получения деформированного полуфабриката.
2. Освобождение площадей от ненужного оборудования (в частности, закалочных печей и закалочных емкостей).
3. Сокращение числа рабочих (в частности, занятых в процессе термообработки, а также в обслуживании печей).
4. Уменьшение потребления электроэнергии за счет сокращения времени термообработки и снижения температуры.
5. Сокращение вредных выбросов за счет сокращения времени работы печей.

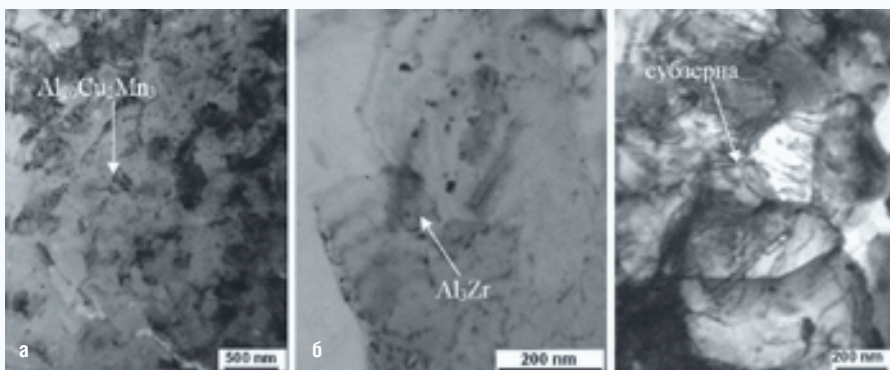


Рис. 5. Структура сплава АЛТЭК (лист) после высокотемпературного (стабилизирующего) отжига

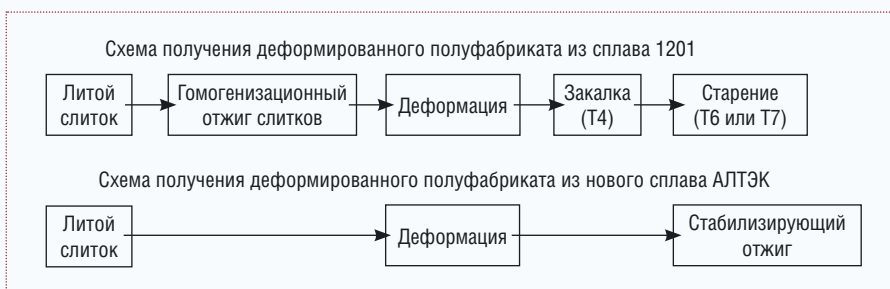


Рис. 6. Сравнение технологических циклов получения деформируемых полуфабрикатов из предлагаемого (АЛТЭК) и промышленного (1201) сплавов

6. Уменьшение брака (в частности, коробления деформируемых полуфабрикатов), возникающего при закалке, за счет устранения в технологическом цикле данной операции.

7. Возможность повышения рабочих температур работы изделий.

Выводы

1. Обоснована возможность частичной замены сталей и чугунов в области арматуростроения материалами

на основе жаропрочных алюминиевых сплавов нового поколения со специальными оксидно-керамическими покрытиями, получаемыми по технологии плазменного электролитического оксидирования.

2. Приведены примеры новых алюминиевых сплавов, которые предназначены для получения фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов на имеющемся оборудовании. Приведены основные преимущества новых сплавов перед марочными по совокупности эксплуатационных, технологических и экономических показателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник/ Под ред. Ф.И. Квасова, И.Н. Фридляндера. М.: Металлургия, 1984.

2. Промышленные алюминиевые сплавы. Справ. изд./Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др. - М.: Металлургия (1984).

3. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995, 341 с.

4. Добаткин В.И., Федоров В.М., Бондарев Б.И. и др. Гранулируемые алюминиевые сплавы с высоким содержанием переходных металлов. Технология легких сплавов №3, 2004, с. 22–29.

5. Н.А. Белов, А.Н. Алабин Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия Цветные металлы, 2007, №2, С.99-106.

6. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. - М.: Металлургия (1979).

7. Патент РФ 2001145, С22С021/00, Литейный сплав на основе алюминия, Белов Н.А., от 15.11.1993.

8. Белов Н.А. Структура и упрочнение литейных сплавов системы алюминий–никель–цирконий, Металловедение и термическая обработка металлов, 1993, N 10, С. 19–22.

9. Belov N.A. in Proc. 5th Int. Conf. on Al-Alloys and Their Physical and Mechanical Properties (ICAA5), 1-5.07.96 Grenoble, France, Materials Science Forum, 1996 Vol. 217-222, P.293-298.

10. L. Lae, P. Guyot, C. Sigli Cluster dynamics in AlZr and AlSc alloys Proc. ICAA9 (Brisbane, August 2004), Materials Science Forum, 2004 pp. 281-286.

11. Белов Н.А. и Наумова Е.А. Структура и свойства литейных сплавов на основе системы алюминий–церий. Перспективные материалы, 1999, N 6, С.47–56.

12. Belov N.A., Naumova E.A., and Eskin D.G. «Casting alloys of the Al–Ce–Ni System: Microstructural Approach to Alloy Design» Mater. Sci. Eng. A, 1999 Nov, vol./issue 271/1–2, pp. 134–142.

13. D. Robson, B. J. McKay, C. P. Heason Modelling Dispersoid Precipitation and Recrystallization in Scandium and Zirconium Containing Aluminium Alloys Proc. ICAA9 (Brisbane, August 2004), Materials Science Forum, 2004 pp. 913-918.

14. Forbord, H. Hallem, K. Marthinsen The Effect of Alloying Elements on Precipitation and Recrystallization in Al–Zr Alloys Proc. ICAA9 (Brisbane, August 2004), Materials Science Forum, 2004 pp. 1179-1184.

15. Белов Н.А., Истомин-Кастровский В.В., Алабин А.Н. Изв. вузов. Цветная металлургия, 2003, №4, С.54–60.

16. N.A. Belov and A.N. Alabin «Microstructure and mechanical properties of Al–Cu–Mn cold rolled sheet alloys» in «Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties», Ed. J. Hirsch. B. Scrotzki and G. Gottstein, DCM, 2008, P. 1653-1659.