

УДК 669.14.44

## КРИТЕРИИ ВЫБОРА ДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Н. Е. Калинина, А. Е. Калиновская, В. Т. Калинин\*, М. В. Грекова

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара*

*\*Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск*

Модифицирование сплавов нерастворимыми в расплавах порошковыми композициями является перспективным направлением получения материалов с принципиально новыми свойствами. В работах [1; 2] установлено, что стали и сплавы, в сравнении с распространенными методами модифицирования и микролегирования, интенсивно упрочняются при суспензионном модифицировании дисперсными порошками тугоплавких композиций с размерами частиц менее 1 мкм, а также комплексными модификаторами. На структурном уровне такие частицы равномерно распределяются как на границах зерен, так и внутри их.

Целью данной работы является разработка обобщенных критериев выбора дисперсных и нанодисперсных модификаторов для цветных сплавов на основе титана и никеля.

Процессы объемного модифицирования тугоплавкими композициями высоколегированных сплавов связаны с трудностями ввода модификаторов в расплав и равномерным распределением их в объеме. Известен способ ввода модификаторов в виде лигатур. Однако изготовление лигатур – процесс трудоемкий и не дающий стабильного равномерного распределения частиц в объеме.

В данной работе применено объемное модифицирование титановых и никелевых сплавов таблетированными тугоплавкими композициями. Этот метод позволяет вводить очень малое количество дисперсного модификатора с максимальной усвояемостью.

Существует несколько теорий, объясняющих вопросы модифицирования цветных металлов. Однако ни одна из них не описывает процесс полностью. Это обусловлено сложностью процесса, зависимостью от условий литья, а также взаимодействием вводимых компонентов. Степень модифицирующего влияния элемента можно оценить по знаку разности эффективных ионизационных потенциалов матрицы и модификатора  $U_{Me}-U_{мод}$ . Если эта разница меньше нуля, то данный элемент будет демодификатором первого рода (т. е.  $U_{Me}-U_{мод} > 0$  – модификатор;  $U_{Me}-U_{мод} < 0$  – демодификатор).

Необходимым условием модифицирования является способность модификатора образовывать устойчивые связи в расплавах и не растворяться в них. Был использован метод смачивания никелем и титаном большинства тугоплавких соединений. Карбиды, нитриды, карбонитриды способны образовывать в жидких расплавах взвеси, обладающие достаточной устойчивостью.

Первым критерием эффективности модификатора является величина ионизационного потенциала. Соединения TiC, Ti(CN), ZrN имеют ионизационный потенциал меньший, чем у никеля и титана, что способствует

уменьшению размера кристаллов. Поэтому эти тугоплавкие соединения служат эффективными модификаторами.

Вторым критерием выбора модификатора является его растворимость в литейной матрице. Активный модификатор не образует собственных кластеров, а располагается между кластерами расплава. Это условие соблюдается для тугоплавких композиций на основе титана.

Третьим критерием выбора модификатора является сходство кристаллических решеток модификатора и основного металла. Титан и никель имеют кубическую кристаллическую решетку ( $Ti_{\alpha}$  – о. ц. к.;  $Ti_{\beta}$  – г. п. у.; никель – г. ц. к.) при минимальном расхождении атомных радиусов соединений модификатора и основы сплавов.

Исходя из соответствия указанных критериев был выбран наиболее эффективный тугоплавкий модификатор – карбонитрид титана  $Ti(CN)$ . Гранулометрический состав и кристаллографические параметры наноконпозиций на основе титана приведены в таблице 1. Базовым сплавом служил жаропрочный никелевый сплав ЖСЗДК, химический состав которого приведен в таблице 2.

Таблица 1  
Гранулометрический состав и кристаллографические параметры наноконпозиций на основе титана

Формула соединения	Средний размер частиц и диапазон разброса	Удельная поверхность, $S, m^2/g$	Сингония	Период решетки, нм	
				a	c
TiC	335 / 200...500	2,44...12,19	кубическая	0,4349	–
Ti(CN)	300 / 200...400	2,42...12,02	кубическая	0,4256	–

Таблица 2  
Химический состав жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК

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

Нанопорошки  $Ti(CN)$  размерами 50...100 нм получали методом плазмохимического синтеза [3]. Поскольку дисперсные нанопорошки при нагревании до 400 °С сгорают в собственных адсорбированных газах, то проводили плакирование порошков [4], позволяющее избежать окисление и обеспечить длительное их хранение.

Было выполнено таблетирование модификатора в составе: 10–20 %  $Ti(CN)$ , 30–40 % Ti, 5–10 % Al, 4–6 % Al-пудра. Модификатор вводили в количестве 0,05...0,1 % мас. от веса расплава. Порошки взвешивали, перемешивали в смесителе не менее 6 часов. Прессование проводилось в стальной пресс-форме при удельном давлении 0,5 т/см<sup>2</sup>. Дегазацию композиций выполняли спеканием таблеток в вакууме при давлении 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Пористость таблеток составляла 30...35 %.

Плавка сплавов велась в вакуумной индукционной печи при температуре  $1650 \pm 10$  °С. Таблетки модификатора вводили на зеркало металла с выдержкой 1,5 мин.

Изучение макроструктуры показало резкое измельчение зерна в модифицированном металле – в 5...8 раз по сравнению с исходным, немодифицированным состоянием. Микроструктура сплава ЖСЗДК до и после модифицирования приведена на рисунке 1.

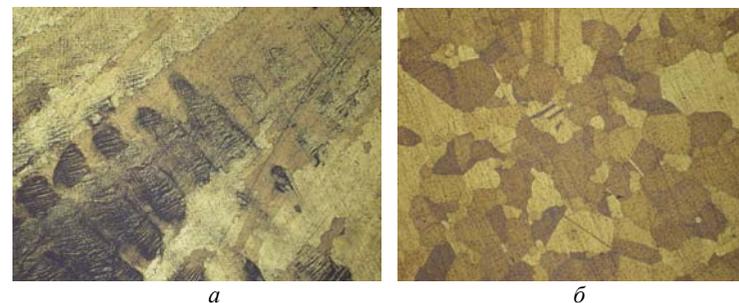


Рис. 1. Микроструктура никелевого сплава ЖСЗДК,  $\times 50$   
*a* – в исходном состоянии; *б* – после наномодифицирования

Микроструктура состоит из  $\gamma$ -твердого раствора, упрочненного интерметаллидной  $\gamma$ -фазой, а также карбидов и карбонитридов. Модифицирование сплава привело к измельчению литой дендритной структуры. Отмечено более равномерное распределение упрочняющих фаз в виде дискретных глобулярных частиц карбонитридов. Это подтверждает эффективность действия наномодификатора – карбонитрида титана.

#### ВЫВОДЫ

1. Установлены три основных критерия выбора дисперсного модификатора для сплавов на основе титана и никеля: величина ионизационного потенциала; нерастворимость в основном расплаве; сходство кристаллических решеток с базовым расплавом при минимальном расхождении атомных радиусов.
2. Выбран нанодисперсный комплексный модификатор жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК – карбонитрид титана  $Ti(CN)$ , полученный способом плазмохимического синтеза.
3. Разработана технология таблетирования наномодификатора и его ввода в расплав. В модифицированных образцах достигнуто резкое измельчение макроструктуры (в 5...8 раз), дробление дендритного строения и увеличение количества упрочняющих фаз.

#### Литература

1. Сабуров В. П. Упрочняющее модифицирование сталей и сплавов / В.П. Сабуров // Литейное производство. – 1988. – № 9. – С.7–9.

2. Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / М. В. Мальцев. – М. : Металлургия, 1970. – 368 с.
3. Калинина Н. Е. Наноматериалы и нанотехнологии: получение, строение, применение / Н. Е. Калинина, В. Т. Калинин, З. В. Вилищук, А. В. Калинин, О. А. Кавац // Д. : Изд-во Маковецкий, 2012. – 192 с.
4. Патент РФ 2069702, МКИ6 С21С1/00. Модификатор / Калинин В. Т., Шатов В. В., Комляков В. И. – № 93030977; заявл. 01.03.93. Оpubл. 27.11.96. Бюл. № 33. – 8 с.