

Винахід відноситься до галузі порошкової металургії, зокрема до алюмінієвих сплавів, і може бути використаний при виготовленні напівфабрикатів зі зварюваних алюмінієвих сплавів системи Al-Zn-Mg.

Відомий спосіб виготовлення деформованих напівфабрикатів із газорозпиленних порошків алюмінієвих сплавів, отриманих при середній швидкості охолодження розплаву 10^3 K/с. Виготовлений порошок з частками округлої форми поміщають в металеві капсули. Порошок піддають дегазації з наступним гарячим пресуванням. Напівфабрикати одержують шляхом екструзії заготовки при температурах від 300 до 550°C [патент США №6056802].

Вказана швидкість охолодження розплаву при виготовленні порошків, притаманна використаному у патенті способу виготовлення напівфабрикатів, істотно перевищує швидкість охолодження при виготовленні злитків. Однак, вона виявляється недостатньою та обмежує можливості збільшення вмісту легуючих елементів, зменшення розміру зерна сплаву, а так, подальшого підвищення рівня міцності напівфабрикатів та зварних з'єднань сплаву системи Al-Zn-Mg. Поряд з цим, округла форма безпористих часток в порівнянні з поруватими частками неправильної форми зі складним рельєфом поверхні ускладнює консолідацію порошку. Округла форма часток також знижує можливості тонкого подрібнення окисної плівки та, відповідно, участі останньої у якості тугоплавкої зміцнюючої фази в сплаві.

Відомі спроби консолідації стрічок швидкозакристалізованих алюмінієвих сплавів, що виготовляються спінінгуванням розплаву [патент США №6331218]. Розплав, виготовлений у високочастотній індукційній печі, зливають у кварцовий металоприймач з маленьким отвором (діаметром від 0,2 до 0,5 мм) у днищі, що встановлений над мідним роликком. Під надлишковим тиском аргону в металоприймачі (0,07 МПа) відбувається виток розплаву через отвір у днищі. Струмін розплаву розбризкує ролик, який обертається зі швидкістю 4000 об/хв, створюючи при цьому стрічки швидкозакристалізованого сплаву довжиною 1 мм та товщиною 20 мкм. Стрічки подрібнюють, дегазують і піддають гарячій деформації. Однак лускоподібна форма часток погіршує їх консолідацію. Процес є трудомістким, низькопродуктивним, нетехнологічним і тому він не отримав промислового використання.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб виготовлення напівфабрикатів з гранул алюмінієвих сплавів [патент Росії №2025216]. Цей спосіб полягає у виготовленні розплаву, його перегріві на 150-200°C, розбризкуванні розплаву на гранули зі швидкістю 0,5-3,0 м/с, ступінчастій дегазації гранул та їх подальшій гарячій деформації. При прийнятій швидкості розбризкування розплаву одержують гранули зі співвідношенням площі поверхні до об'єму в межах 0,75-2,0, закристалізованих зі швидкістю від $0,5 \times 10^3$ до 2×10^3 K/с. Механічні властивості сплаву 01949 системи Al-Zn-Mg, виготовленого за даним способом, наступні. Для основного матеріалу границя міцності складає $\sigma_b = 620$ МПа, границя пластичності $\sigma_{0,2} = 550$ МПа, залишкове подовження $\delta = 9,5\%$. Для зварного з'єднання міцність складає $\sigma_b = 530$ МПа.

Швидкість охолодження розплаву від $0,5 \times 10^3$ до 2×10^3 K/с, що властива даному способу виготовлення напівфабрикатів, обмежує можливості підвищення досягнутого в теперішній час рівня міцності напівфабрикатів та зварних з'єднань сплаву системи Al-Zn-Mg при його використанні.

Задачею винаходу, що заявляється, є створення способу виготовлення напівфабрикатів із зварюваних сплавів системи (базового складу) Al-Zn-Mg з забезпеченням рівня механічних властивостей, які перевищують рівень, досягнутий для сплавів даної системи та їх зварних з'єднань, розширення технологічних можливостей застосування цих сплавів, підвищення економічності виробництва.

Рішення поставленої задачі досягається тим, що за способом виготовлення напівфабрикатів із зварюваного сплаву на основі алюмінію, який включає приготування алюмінієвого розплаву, його перегрів на 150-200°C, диспергування розплаву, дегазацію виготовленого закристалізованого диспергованого сплаву з наступною його гарячою деформацією, гравітаційний струмін розплаву диспергують високонапірними струменями водного розчину інгібіторів із групи слабких електролітів, зокрема використовують водний розчин метанової кислоти з концентрацією від 5×10^{-6} до 3×10^{-4} моль/л. При цьому рівень водневого показника водного розчину інгібіторів регулюють в межах від 3,0 до 5,0, пульпу, що утворюється, одержують з температурою в межах від 15 до 25°C, наявний в ній порошок гідрокласифікують з виділенням заданих за крупністю фракцій часток, які після цього піддають дегідратації. Одержують порошки швидкозакристалізованих сплавів, охолоджених зі швидкістю біля 10^6 K/с. Порошки мають неправильну форму зі складним рельєфом поверхні з нерівномірною товщиною окисної плівки, з частками, 30-60% поверхні яких покриті тривимірними острівцями окисної плівки товщиною 40-50 моношарів, а решта поверхні покрита окисною плівкою товщиною до 4-5 моношарів.

Порошки призначені для виготовлення напівфабрикатів алюмінієвих сплавів, що використовуються в якості зварних конструкцій.

Порівняння рішення, яке заявляється, з відомими технічними рішеннями про способи одержання напівфабрикатів зварюваних алюмінієвих сплавів, показує, що відомі технічні рішення не містять відмінні ознаки, вказані в винаході, що заявляється.

Диспергування гравітаційного струменя розплаву струменями водного розчину інгібітору забезпечує охолодження розплаву зі швидкістю, яка перевищує гранично допустиму для найбільш близького відомого технічного рішення 2×10^3 K/с на 1-2 порядку величин. У відомому технічному рішенні зростання швидкості розбризкування розплаву на гранули дозволяє зменшити їх розмір і відповідно швидкість охолодження розплаву.

Проте одночасно при температурі сплаву, близькій до температури його плавлення, відбувається збільшення реакційної поверхні гранул, яка знаходиться в квадратичній залежності від їх діаметра. Це призводить до перевищення граничної величини показника відношення площі поверхні гранул до їх об'єму, яка дорівнює 2 та нормується в найбільш близькому відомому винаході, що супроводжується недопустимим підвищенням концентрації оксиду алюмінію в напівфабрикатах.

Процес диспергування розплаву у способі, що заявляється, відрізняється від відомого найбільш близького до нього технічного рішення тим, що охолодження розплаву відбувається в момент його диспергування внаслідок зустрічі гравітаційного струменя розплаву зі струменем води, в той час, як у відомому рішенні

спочатку відбувається розбризкування розплаву під дією відцентрової сили, після чого частки, що розлітаються, зустрічаються з поверхнею охолоджуючого середовища. Розрахунки показують, що цей проміжок часу у відомому варіанті виявляється достатнім для створення окисної плівки на поверхні часток. Так, відповідно до конструктивних можливостей, відстань від місця утворення крапель розплаву до місця їх зустрічі з поверхнею охолоджуючого середовища при розбризкуванні у воду не може бути меншою за 50мм [Б.И. Бондарев и Ю.В. Шмаков. Технология получения быстрозакристаллизованных алюминиевых сплавов, М.: ВИПС, 1997]. Тоді час руху крапель до зустрічі з водою зі швидкістю 3м/с, яка є гранично нормованою у відомому рішенні, складе $1,7 \times 10^{-2}$ с. Час, необхідний для формування окисної плівки товщиною 1мкм в температурному інтервалі 720-920°C [стаття W. Hehn und E. Fromm. "Aluminium", 1988, Bd.64, №2, S.180-185], визначається як

$$\tau = 2 \times 10^{-3} p_a / p,$$

де c , p_a - тиск повітряного середовища в грануляторі p_f атмосферний тиск відповідно.

Отже, при наявності у грануляторі атмосферного тиску час формування окисної плівки дорівнює 2×10^{-3} с. Таким чином, формування окисної плівки товщиною 1мкм (4000 моносарів) на поверхні гранул відбувається на один порядок величин швидше ніж гранули досягають поверхні охолоджуючого середовища.

Високі швидкості охолодження розплаву і відповідно кристалізації, що їх досягають при способі виготовлення напівфабрикатів, який заявляється, забезпечують можливість виготовлення матеріалів з високодисперсною мікроструктурою, з виділеннями зміцнюючих фаз метастабільних інтерметалідних з'єднань, з розмірами вторинних дисперсоїдів від 1нм до 4-5нм і таким чином дозволяють підвищити характеристики міцності напівфабрикатів і зварних з'єднань.

Одночасно високі швидкості охолодження розплаву забезпечують зниження окиснення алюмінію в процесі диспергування розплаву. Диспергування розплаву струменями водного розчину інгібіторів з групи слабких електролітів, регулювання рівня водневого показника в межах від 3,0 до 5,0 і температури пульпи, яка створюється, в межах від 15 до 25°C запобігають окиснення порошоків в зволоженому стані при подальших технологічних операціях по їх виготовленню. При цьому забезпечується також вибухобезпечність процесу завдяки переведенню сплаву в пасивний стан, який виключає можливість реакційної взаємодії алюмінієвих порошоків з водою зі створенням водню.

Реалізація гідрокласифікації пульпи з виділенням фракцій часток завданої крупності дозволяє запобігти трудомісткого процесу класифікації всієї маси висушених порошоків, який супроводжується виділенням пилю, і, як наслідок, забезпечує зниження трудомісткості та підвищення економічності.

Особливості морфології поверхні часток і окисної плівки сприяють консолідації порошоків і більш тонкому подрібненню окисної плівки при деформації часток, що формує зміцнюючі тугоплавкі фази у матриці сплаву. Такі фази не коагулюють при нагрівах, забезпечуючи підвищення стабільності властивостей при технологічних нагріваннях.

Винахід ілюструється фігурами, що пояснюють, але не обмежують об'єм винаходу. На фігурах зображено:

Фіг.1 - Морфологія поверхні часток водорозпиленого порошку, дрібніших за 63мкм, мікрофотографія у растровому електронному мікроскопі (РЕМ);

Фіг.2 - Морфологія поверхні окремої частки, мікрофотографія в РЕМ;

Фіг.3 - Характерні оже-спектри, зареєстровані з поверхні частки водорозпиленого порошку до (а) і після (б) видалення поверхневого окислу за допомогою іонного травлення;

Фіг.4 - Відносна інтенсивність окисленого і металевого компонентів оже-піка алюмінію серії LMM і піка кисню серії KLL, нормовані на інтенсивність піка алюмінію серії KLL, у функції глибини іонного травлення;

Фіг.5 - Мікроструктура окремої частки водорозпиленого порошку в перетині холодно пресованого брикету, мікрофотографія у РЕМ;

Фіг.6 - Мікроструктура часток водорозпиленого порошку в перетині холодно спресованого брикету, мікрофотографія у РЕМ;

Фіг.7 - Мікроструктура екструдованої штаби в поздовжньому перетині, мікрофотографія у просвічувальному електронному мікроскопі (ПЕМ);

Фіг.8 - Мікроструктура екструдованого прутка в поздовжньому перетині, мікрофотографія у РЕМ.

Приклади виконання способу

Спосіб, що заявляється, реалізували на сплавах, склади яких наведені у Таблиці 1. Приклади 1, 2 та 3 відповідають способу виготовлення напівфабрикатів, що заявляється. При цьому приклад 3 одержано при позаграничних параметрах водного розчину інгібітору. Приклад зі складом сплаву 01949 - найбільш близький за технічним рішенням і ефектом, що досягається, до рішення, яке заявляється.

Сплав кожного складу виготовляли із шихти, яка складалася з алюмінію та лігатур на основі алюмінію з легуючими елементами, в індукційній печі. Розплав перегрівали на 150-200°C вище температури ліквідусу кожного сплаву та зливали в металоприймач. Гравітаційний струмінь розплаву, що витікає з металоприймача, диспергували під тиском 10МПа струменями водного розчину інгібіторів з групи слабких електролітів - метанової кислоти з концентрацією від 5×10^{-7} до $4,5 \times 10^{-3}$ моль/л. Питомі витрати водного розчину інгібітору з температурою 7-8°C, що подається під тиском 10МПа на диспергування розплаву, складав 20-25кг на 1кг розплаву. Рівень водневого показника pH регулювали в межах від 3,0 до 5,0.

Інтенсивність газовиділень служила показником, що характеризує процес окиснення порошоків в воді та визначає також вибухонебезпечність. Рівень водневого показника pH та температуру пульпи, що утворюється, вибирали на основі даних, наведених в Таблиці 2, які характеризують процес окиснення порошоків при довготривалій взаємодії з водою.

Таблица 1

Сплав	Склад, мас.%												
	Zn	Mg	Zr	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Ti	Sc	Fe	Be	Al

1	5,5	3,0	0,8	-	0,5	0,15	0,15	0,6	0,15	-	-	-	89,15
2	6,0	3,0	0,3	-	0,5	-	-	1,5	-	0,3	0,3	-	88,4
3	5,5	3,0	0,85	0,2	-	0,15	-	0,6	0,15	-	-	-	89,55
01949	4,5-5,5	2,5-3,5	0,7-1,0	0,15-0,3	-	0,1-0,25	-	-	0,1+0,2	-	-	2×10^{-5} -0,05	решта

Реакція порошків з водою протікає пасивно в інтервалі значень рН від 3,5 до 5,0 при температурах від 15 до 25°C (спроби 2/1-7/1 та 11/3-15/3). Впродовж першої години реакційного часу при всіх режимах газ не виділяється. При рН=3,5-4,0 та температурах 25°C і нижче газ не виділяється перші 72 год., а потім виділення газу є дуже низьким (спроби 3/1, 11/3, 12/3). Підвищення рН до 6,0 призводить до бурхливого протікання реакції (8/1 та 16/3), яке підсилюється з підвищенням температури до 30°C (спроба 17/3). Отримані дані про макроскопічну кінетику газовиділень дають підстави для вибору оптимальних значень границь рН та температур, відповідно рН від 3,5 до 5,0 та температур від 15 до 25°C. Подальше зниження граничних значень контрольованих параметрів є зайвим, оскільки це призвело би до невиправданого збільшення витрат на охолодження води та на інгібітори.

Рівень рН та температури пульпи контролювали шляхом регулювання концентрації інгібітору у водному розчині, температури водного розчину та питомих витрат його на диспергування розплаву.

Порошок, що міститься у пульпі, гідрокласифікували з виділенням часток, дрібніших ніж 63мкм. Виділену фракцію порошку піддавали дегідратації та висушували під вакуумом. Гарячу дегазацію висушеного порошку, попередньо скомпактованого в сирі пресовки з пористістю 30-40%, виконували під вакуумом 10^{-3} мм рт. ст. послідовно при трьох температурах: 110, 250 та 450°C. Загальний час витримки - 120 хвилин. Після закінчення дегазації пресовки компактували з нагрівом до температури 450°C до щільності 99,0+99,6%. Далі консолідовані заготовки піддавали гарячій екструзії та отримували напівфабрикати ц вигляді прутка та штаби. Штаби зварювали аргоно-дуговою сваркою. Прутки загартовували після 1 год. витримки при температурі 465°C та піддавали старінню в режимі 120°C 24 год. (стан Т1). Штаби загартовували після 1 год. витримки при температурі 470°C та старили впродовж 20 год. при температурі 120°C.

Одержали водорозпилені порошки з характерною неправильною формою часток (Фіг.1) і складним рельєфом поверхні часток (Фіг.2).

Таблиця 1

№ спроби /сплаву	t, °C пульпи	рН водного розчину інгібітору	Хід реакції							
			Індукційний період, год.	Інтенсивність газовиділень (мл/кг-год) по закінченні τ годин						
				1	24	72	144	168	192	240
1/1	30	3,5	180	5	10	15	25	25	120	1500
2/1	25	3,5	н/о	0	0	0	1	3	3	н
3/1	25	4,0	н/о	0	0	0	1	3	4	н
4/1	25	4,5	н/о	0	2	2	4	5	10	н
5/1	20	4,5	н/о	0	0	0	1	4	4	9
6/1	25	5,0	60	0	2	20	30	28	30	н
7/1	20	5,0	100	0	1	4	23	25	20	н
8/1	22	6,0	0,5	30	35	40	40	120	192	5000
9/1	15	6,0	1,5	14	24	30	28	80	150	3700
10/3	30	3,5	190	3	7	10	22	25	80	900
11/3	25	3,5	н/о	0	0	0	0	2	4	н
12/3	25	4,0	н/о	0	0	0	2	2	2	5
13/3	25	4,5	н/о	0	1	2	2	4	7	10
14/3	20	4,5	н/о	0	0	0	1	2	4	7
15/3	25	5,0	65	0	1	15	15	25	27	28
16/3	22	6,0	0,5	26	30	36	35	108	145	3800
17/3	30	6,0	0,2	180	680	4800	н	н	н	н
18/3	15	6,0	1,75	12	20	26	28	80	120	2460

Умовні позначення:

н/о - протягом проведених досліджень за ходом реакції індукційний період не закінчувався;

н - дослідження за подальшим ходом реакції не проводилися;

t - температура.

Товщина окисної плівки на поверхні часток порошків, виготовлених за способом, що заявляється, вивчена методом оже-електронної спектроскопії. Про наявність на поверхні плівки окису алюмінію свідчить сигнал від окисленої компоненти піка алюмінію, що спостерігається в спектрі (оже-пик Al_{LMM}^{ox} присутній на Фіг.3). Товщина плівки окису алюмінію на частині поверхні часток порошку не перевищує 1,6нм (4-5 моношарів), що доводиться наявністю в оже-спектрі сигналу від металевої компоненти піка алюмінію (оже-пик Al_{LMM}^{ox} наявний на Фіг.3). На решті поверхні формуються трьохвимірні окисні острівці, що витікає з характеру кривих іонного травлення на Фіг.4, а саме, інтенсивності піків кисню та окисленої компоненти піка алюмінію різко знижуються, а інтенсивність металевої компоненти піка алюмінію зростає з початком іонного травлення.

Однак, при подальшому травленні повністю видалити окислений компонент піка алюмінію та пік кисню не вдається, що вказує на наявність на решті поверхні трьохвимірних оксидних острівців (Фіг.4). Інтенсивність залишкових піків алюмінію та кисню залежать від ступеня покриття поверхні часток оксидними острівцями, які займають від 30 до 60% поверхні часток.

Особливості морфології поверхні часток та окисної плівки сприяють консолідації порошків і більш тонкому подрібненню окисної плівки при деформації часток, що створює зміцнюючі тугоплавкі фази в матриці сплаву

Мікроструктура часток виготовленого порошку показана на мікрофотографіях на Фіг.5 та Фіг.6. Розміри зерен субдендритної (Фіг.5) та недендритної (Фіг.6) структур знаходяться приблизно в межах від 0,4 до 2,0мкм.

Екструдовані напівфабрикати у вигляді штаби 10ч 40мм² (Фіг.7) та 6мм прутка (Фіг.8) термообробки в стані Т1 мають коміркову дислокаційну структуру з розмірами комірок близько 100нм. Висока розорієнтовка комірок також сприяє підвищенню міцності напівфабрикатів.

Швидкість охолодження розплаву визначали за величиною дендритного параметру, який відповідає середньому розміру дендритного зерна [В.И. Добаткин, В.И. Елагин, В.М. Федоров. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы, М.: ВИПС, 1995] та визначається за формулою:

$$v = \left(\frac{\alpha}{d} \right)^{\frac{1}{n}},$$

де α - постійна, яка для високоміцних алюмінієвих сплавів приймається $\alpha=100$;

$n = 0.37$ - середня величина постійної n згідно Рис. 2.1 [стаття Г.И. Эскина в журналі "Технология легких сплавов", 2000, №2, с. 17-25],

d - дендритний параметр, мкм.

Швидкість охолодження розплаву для часток з розмірами зерен 0,4 та 2,0мкм становить відповідно $3,2 \times 10^6$ та 10^5 K/c, та перевищує граничну швидкість для найбільш близького відомого технічного рішення, яка доповнює 2×10^3 K/c, на 2 порядку величин. Це створює основу для виготовлення напівфабрикатів з більш високим рівнем характеристик міцності.

В Таблиці 3 наведені параметри властивостей міцності напівфабрикатів та зварних з'єднань, виготовлених у відповідності до способу, що заявляється, та напівфабрикатів близького складу, виготовлених відповідно до найбільш близького за технічним рішенням за ефектом, що досягається, способу.

Напівфабрикати 1 і 2 отримані з водорозпиленних порошків з медіанним діаметром часток 40-50мкм, виготовлених у відповідності з умовами їх приготування, що пропонуються. Зразок 3 одержано за позаграничними параметрами водного розчину інгібітору: рН=6,0 та при температурі пульпи, яка утворюється, 28°C. Дані про напівфабрикати 4 та 5, які виготовлені за прототипом, представлені відповідно з максимальним і середнім вмістом компонентів.

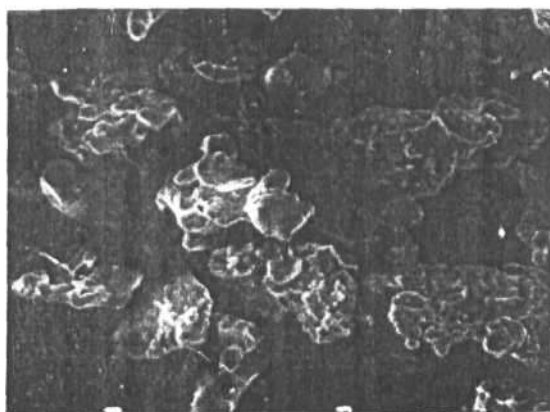
Міцність напівфабрикату 3 нижче у порівнянні з напівфабрикатами 1 та 2, тому як він отриманий з порошків, виготовлених при позаграничних значеннях параметрів водного розчину інгібітору.

Результати досліджень, наведені в Таблиці 3, показують, що по міцності зварного з'єднання напівфабрикати, виготовлені згідно способу, який заявляється, перевищують відомі на 50-55МПа, по границі міцності основного матеріалу - на 100-109 та по границі плинності - на 107МПа.

Таким чином, введення нових технологічних операцій, розкриття і використання нових неочевидних їх властивостей в умовах способу, який пропонується, забезпечують рішення поставленої задачі.

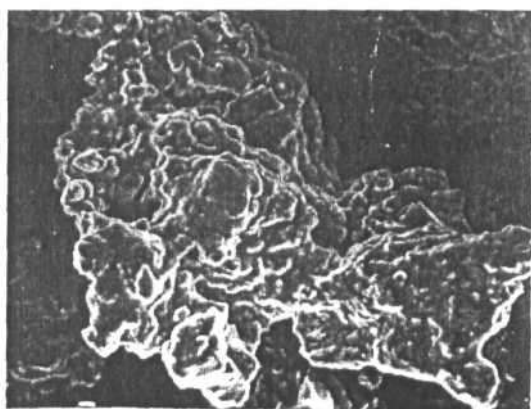
Таблиця 3

Сплав	Механічні властивості			Міцність зварного з'єднання, $\sigma_{\text{в}}$, МПа
	Границя міцності $\sigma_{\text{в}}$, МПа	Границя плинності $\sigma_{0,2}$, МПа	Подовження δ , %	
1	655	614	8,8	556
2	719	652	9,4	575
3	643	598	10	537
4 прототип 01949 - максимальний вміст компонентів	620	545	9,5	525
5 прототип 01949 - середній вміст компонентів	610	545	11,4	520



20 МКМ

Fig. 1



10 МКМ

Fig. 2

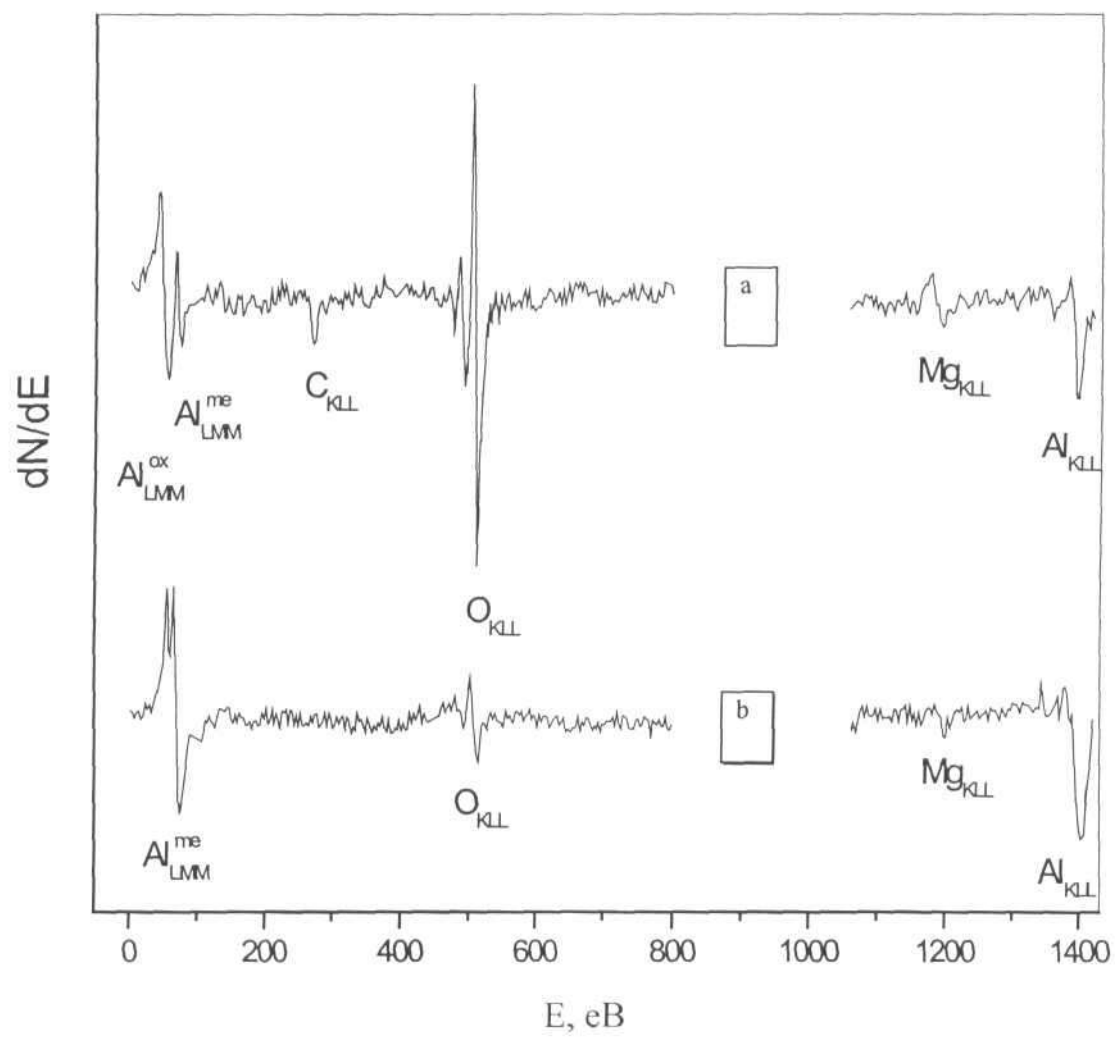
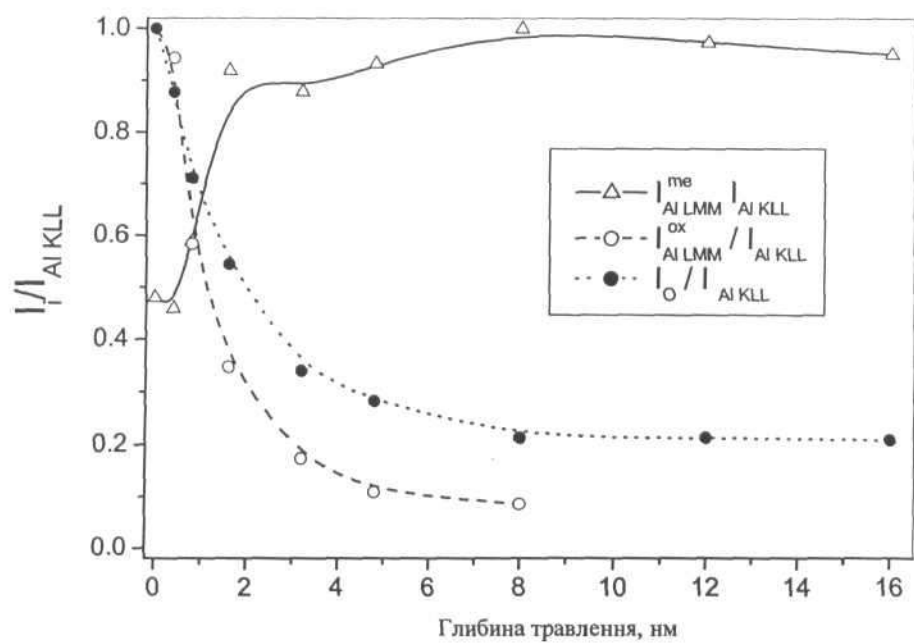
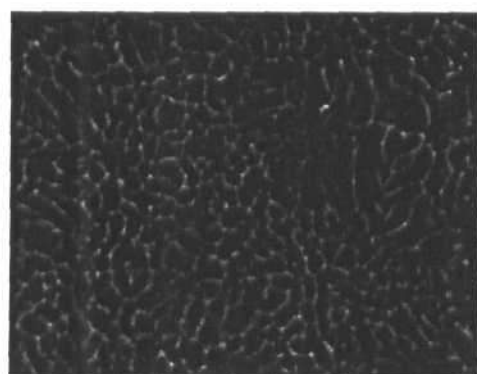


Fig. 3



Фиг. 4



10 мкм

Фиг. 5



20 мкм

Фиг. 6

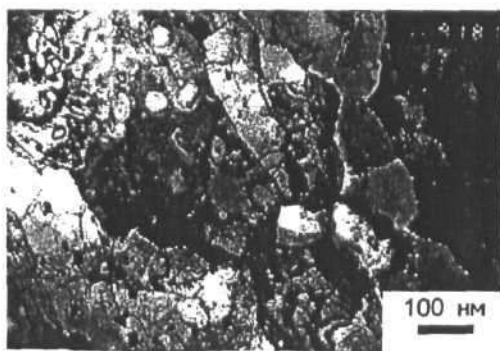


Fig. 7

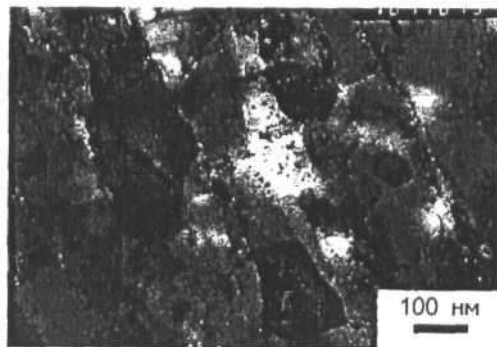


Fig. 8