

УДК 669.715

Н.Е. КАЛИНИНА<sup>1</sup>, З.В. ВИЛИЩУК<sup>1</sup>, В.Т. КАЛИНИН<sup>2</sup><sup>1</sup>Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Украина<sup>2</sup>Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, Украина

## ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mg

*В работе рассмотрен один из наиболее важных для деформируемых алюминиевых сплавов видов модифицирования – измельчение матричной фазы. Показано два способа введения модификатора в сплав: в виде лигатуры вместе с другими составляющими шихты и путем непрерывной подачи при литье слитков лигатурного прутка в кристаллизатор. Изучены первичные и вторичные интерметаллиды, их средний приведенный диаметр, объемная доля, а также массовая доля первичных и вторичных интерметаллидов. Показано и обосновано расход вводимых в сплав 01570 скандия и циркония, формирующих упрочняющую фазу.*

**Ключевые слова:** деформируемый алюминиевый сплав, модифицирование, скандий, цирконий, структура слитка, первичные и вторичные интерметаллиды.

### Введение

Формирование мелкозернистой равномерной структуры в слитках из алюминиевых сплавов является одним из наиболее важных условий получения высококачественных полуфабрикатов. В результате работы нескольких поколений металлургов и литейщиков изучены особенности кристаллизации слитков и разработаны способы получения мелкозернистой структуры – способы модифицирования структуры. Различают три вида модифицирования [1]: 1 – измельчение первичных зерен-дендритов и других продуктов первичной кристаллизации (применительно к деформируемым алюминиевым сплавам матричной фазы – зерен первичного твердого раствора); 2 – изменение внутреннего строения первичных зерен-дендритов; 3 – изменение структуры эвтектик (например, в силумине).

В данной статье рассмотрен один из наиболее важных для деформируемых алюминиевых сплавов видов модифицирования – измельчение матричной фазы. Изучению природы и механизма этого вида модифицирования посвящено большое количество исследований, начиная с работ А. Cibula [2], М.В. Мальцева; и заканчивая более поздними работами Б.И. Бондарева, В.И. Напалкова, В.И. Тарарышкина и М.П. Боргоякова, В.Г. Кокоулина.

Все эти работы показывают, что измельчение матричной фазы в литых сплавах является результатом зародышевого действия частей интерметаллидных фаз, образующихся в жидком сплаве или специально введенных перед кристаллизацией основной (матричной) фазы.

Определены многие технологические факторы, влияющие на эффект модифицирования: способ введения модификатора, температура литья, температура перегрева перед литьем.

### 1. Формулирование проблемы

В настоящее время наибольшее распространение получили два способа введения модификатора в сплав: 1 – в виде лигатуры (в чушках) вместе с другими составляющими шихты (алюминием, чистыми металлами) в плавильную печь, где готовится гомогенный расплав – жидкий раствор всех легирующих компонентов в алюминии, в том числе и компонентов-модификаторов (содержание которых обычно не превышает сотых долей процента); 2 – путем непрерывной подачи при литье слитков лигатурного прутка в кристаллизатор или в распределительную коробку.

Принципиальное различие между этими двумя способами введения модификатора заключается в следующем. При первом способе частицы интерметаллидных фаз, служащие зародышами зерен твердого раствора, образуются в сплаве в процессе его кристаллизации, в первую очередь выделяясь из жидкой фазы. При втором способе частицы интерметаллидных фаз, играющие роль центров кристаллизации, поступают в расплав непосредственно перед кристаллизацией твердого раствора из лигатурного прутка в готовом виде. Их размер определяется размером интерметаллидных частиц в прутке и сравнительно мало зависит от взаимодействия с расплавом, так как температура расплава низкая

(температура литья), а время контакта невелико (измеряется секундами). Отсюда понятно, почему одинаковый эффект модифицирования структуры при введении лигатуры в виде прутка достигается при меньшем содержании элемента в сплаве, чем при его включении в общую шихту. Во втором случае практически весь модификатор находится в лигатурном прутке в виде дисперсных интерметаллидных частиц, которые являются центрами кристаллизации. Количество интерметаллидных частиц легко регулируется скоростью подачи лигатурного прутка.

При первом способе (введении модификатора в шихту) интерметаллидные частицы в условиях неравновесной кристаллизации выделяются неполностью, часть модификатора остается в жидком растворе, переходя затем в твердый раствор, при этом интерметаллидные частицы выделяются при высокой температуре в более грубой форме.

Следует учитывать, что переходные металлы, служащие модификаторами (Ti, Zr, Nb, Ta, Sc и др.), имеют склонность образовывать с алюминием при кристаллизации пересыщенные твердые растворы, т.е. по мере повышения скорости охлаждения при кристаллизации все большая часть модификатора остается в твердом растворе и все меньшая часть (в виде выделившихся интерметаллидов) работает в качестве центров кристаллизации.

Процесс модифицирования структуры слитков из алюминиевых сплавов лигатурным прутком, поступающим в жидкий металл непосредственно перед кристаллизацией, имеет отмеченные выше преимущества и применение его безусловно будет расширяться. Однако этот процесс не сможет полностью заменить модифицирование сплавов путем введения модификатора в шихту, поэтому задачи усовершенствования такой технологии остаются актуальными.

## 2. Решение проблемы

Сплавы алюминия, легированные скандием (от 0,3 до 0,5%), а также совместно скандием (0,2 – 0,4%) и цирконием (0,1 – 0,25%), выплавляли с использованием в качестве основы алюминиевый сплав марки АМг6. Из каждого сплава отливали в толстостенную изложницу цилиндрические слитки диаметром 15 мм, охлаждали на воздухе при нормальных условиях. Температура литья во всех случаях на 25 – 50 °С превышала температуру ликвидуса. Как следует из диаграмм состояния Al–Sc и Al–Zr первично кристаллизуются фазы Al<sub>3</sub>Sc и Al<sub>3</sub>Zr, которые приводят к модифицированию структуры.

При кристаллизации сплава 01570 системы Al–Mg–Sc–Zr часть скандия и циркония выделяется из расплава в виде первичных интерметаллидов, кото-

рые способствуют измельчению структуры слитков [3].

Скандии и цирконии, оставшиеся в пересыщенном твердом растворе после кристаллизации, частично выделяются при гомогенизации в виде мелких вторичных интерметаллидов, кристаллическая решетка которых на ранней стадии зарождения и роста полностью когерентна решетке матрицы. Наличие такой мелкодисперсной фазы существенно повышает механические свойства сплава 01570 и способствует измельчению зерна при последующей деформации [4].

После выделения вторичных интерметаллидов в твердом растворе сплава остается некоторое количество скандия и циркония. В соответствии с равновесными диаграммами состояния оно примерно одинаково для обоих элементов и составляет 0,05% [5].

Следовательно, распределение скандия и циркония в фазах сплава характеризует формула:

$$C_{\Sigma} = C_1 + C_2 + C_p, \quad (1)$$

где  $C_{\Sigma}$  – суммарная массовая доля;  $C_1$  и  $C_2$  – массовая доля элементов в первичных и вторичных интерметаллидах;  $C_p$  – концентрация элементов в твердом растворе.

Исследовали слитки из сплава 01570. При выплавке сплавов использовали лигатуру Al–2%Sc. Температура литья 720 – 730 °С. Слитки гомогенизировали при  $370 \pm 10$  °С в течении 8 ч.

Размер зерна определяли методом секущих. Размер первичных интерметаллидов оценивали на нетравленных шлифах. Рассчитывали средний приведенный диаметр по результатам измерения частиц на каждом шлифе по формуле:

$$D_1 = 2\sqrt{\frac{S}{\pi}}, \quad (2)$$

где  $D_1$  – приведенный диаметр;  $S$  – площадь частицы.

Объемную долю первичных интерметаллидов определяли как среднее по результатам исследований десяти полей зрения на каждом шлифе по формуле:

$$V_1 = \frac{\pi D_1^3 N}{6l^3}, \quad (3)$$

где  $V_1$  – объемная доля частиц;  $D_1$  – средний приведенный диаметр;  $l$  – длина ребра куба исследуемого объема;  $N$  – число частиц в исследуемом объеме.

Средний диаметр включений  $D_2$  определяли по результатам измерений частиц на фольге. Объемную долю частиц вторичных интерметаллидов рассчитывали как среднее по данным анализа десяти полей на каждой фольге по формуле:

$$V_2 = \frac{\pi D_2^3 N_a}{6l^3 h} \quad (4)$$

Расстояние между частицами первичных и вторичных интерметаллидов оценивали по формуле:

$$L_1 = N_W^{-1/3} = \left( \frac{N}{W} \right)^{-1/3} \quad (5)$$

где  $N_W$  – число частиц в единице объема;  $W$  – исследуемый объем.

Следует отметить, что несмотря на различие в размерах первичных интерметаллидов и расстояния

между ними, средняя по сечению объемная доля интерметаллидов в различных слитках практически одинакова (табл. 1). Это можно объяснить тем, что количество фазы определяется диаграммой состояния и при одинаковой температуре литья должно быть одинаковым независимо от формы и размера слитка.

Количественный анализ микроструктуры (табл. 1) показал, что максимальное число первичных интерметаллидов наблюдается в центре сечений слитков. Эти результаты согласуются с данными химического анализа (табл. 2).

Таблица 1

Основные величины интерметаллидов

Слиток	Расстояние от оси	D <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	V <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	L <sub>2</sub>	V <sub>2</sub>
		МКМ				нм		
Сплошной	0	74,5	15,2	104,1	0,0016	10,8	82,8	0,0012
	½ R	72,5	13,5	95,7	0,0014	11,5	85,8	0,0013
	R	68,3	12,2	99,5	0,0010	11,8	83,8	0,0015
Полый	R <sub>вн</sub>	42,1	8,5	67,2	0,0010	11,3	80,1	0,0015
	R <sub>ср</sub>	31,3	10,9	72,2	0,0018	10,8	80,4	0,0013
	R <sub>н</sub>	45,9	9,2	70,0	0,0012	10,1	77,4	0,0012

D<sub>3</sub> – размер зерна; D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> – размер частиц первичных и вторичных интерметаллидов соответственно; V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> – их объемная доля; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> – расстояние между частицами; R – радиус сплошного слитка; R<sub>вн</sub>, R<sub>ср</sub>, R<sub>н</sub> – внутренний, средний и наружный радиусы полого слитка.

Таблица 2

Химический и металлографический анализ сплава 01570

Слитки	Расстояние от оси	Sc + Zr	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>p</sub>
		%			
		Химический анализ	Металлографический анализ		
Сплошной	0	0,369	0,194	0,139	0,433
	½ R	0,326	0,175	0,151	0,426
	R	0,325	0,115	0,175	0,390
Полый	R <sub>вн</sub>	0,314	0,126	0,175	0,401
	R <sub>ср</sub>	0,345	0,215	0,151	0,466
	R <sub>н</sub>	0,330	0,142	0,139	0,381

Такая неравномерность распределения первичных интерметаллидов по сечению может быть обусловлена особенностями кристаллизации сплава.

Массовую долю скандия и циркония в первичных (C<sub>1</sub>) и вторичных (C<sub>2</sub>) интерметаллидах слитков можно определить по формулам:

$$C_1 = \frac{d_f V_1}{d}; C_2 = \frac{d_f V_2}{d} \quad (6)$$

где  $d_f$  – плотность фазы; V<sub>1</sub> и V<sub>2</sub> – объемные доли первичных и вторичных интерметаллидов соответственно;  $d$  – 2,65 г/см<sup>3</sup> – плотность сплава 01570.

Распределение скандия и циркония по сечению слитка, а также между первичными и вторичными

интерметаллидами приведено в табл. 2. Видно, что расчетное содержание скандия и циркония выше, чем их концентрации, определенные по результатам химического анализа. Это может быть следствием неточности определения размеров мелкодисперсных частиц, поскольку измеряется не сама частица, а ее деформационный контраст.

По-видимому, размеры вторичных выделений Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) несколько меньше измеренных при электронно-микроскопическом анализе. Кроме того, можно предположить, что на ранней стадии распада частицы имеют форму диска, а не сферы, как принималось в расчетах.

## Заключение

Для модифицирования структуры алюминиевых сплавов для мелких слитков необходимо большее содержание элементов-модификаторов, чем для модифицирования структуры крупных слитков.

В условиях используемой технологии литья независимо от формы слитка на формирование упрочняющей фазы расходуется 50% вводимых в сплав скандия и циркония. Остальное количество этих элементов входит в состав первичных интерметаллидов.

Неравномерность распределения интерметаллидов по сечению слитков обуславливает необходимость разработки эффективных методов перемешивания расплава.

## Литература

1. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1964. – 211 с.
2. Cibula A. Grain resize in Al alloys / A. Cibula // J. Inst Metals. – 1949. – V. 76., №4. – P. 321-360.
3. Хансен М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Анберко. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1. – 1487 с.
4. Ваучский В.А. О механизме формирования нелендритной структуры сплавов системы Al-Mg-Sc / В.А. Ваучский // Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Технология легких сплавов. – 1985. – Вып. 4. – С. 119.
5. Дриц Л.Е. Влияние дисперсности фазы Al<sub>3</sub>Sc на упрочнение сплава Al – 6,3 % Mg – 0,21 % Sc / Л.Е. Дриц, Ю.Г. Быков, Л.С. Торопова // МТМ. – 1985. – № 4. – С. 48-50.

Поступила в редакцию 1.06.2011

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой технологии машиностроения Е.А. Джур, Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара, Днепропетровск, Украина.

## ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Mg

*Н.Е. Калініна, З.В. Вілищук, В.Т. Калінін*

У роботі розглянутий один з найбільш важливих для алюмінієвих сплавів, що деформуються, видів модифікування – подрібнення матричної фази. Показано два способи введення модифікатора в сплав: у вигляді лігатури разом з іншими складовими шихти і шляхом безперервної подачі при литті злитків лігатурного прутка в кристалізатор. Вивчені первинні і вторинні інтерметаліди, їх середній приведенний діаметр, об'ємна доля, а також масова частка первинних і вторинних інтерметалідів. Показано і обґрунтовано розхід введених у сплав 01570 скандію і цирконію, що формують зміцнюючу фазу.

**Ключові слова:** алюмінієвий сплав, що деформується, модифікування, скандій, цирконій, структура злитка, первинні і вторинні інтерметаліди.

## FEATURE OF MODIFICATION OF ALUMINIUM ALOYS SYSTEM Al-Mg

*N.E. Kalinina, Z.V. Vilischuk, V.T. Kalinin*

One of the most important for the deformed aluminium alloys types of modifying is crushing of a matrix phase is in-process considered. Two methods to introduction of modifier in an alloy are rotined: as ligature together with other constituents of charge and as a continuous serve at casting bullion by ligature bar in crystallizer pan. The primary and second intermetallic, their middle resulted diameter, by volume stake, and also distance between particles primary and second intermetallic are studied. Rotined and grounded expense entered in the alloy of 01570 scandium and zirconium are formed a consolidating phase.

**Key words:** deformed aluminium alloy, modification, scandium, zirconium, structure of billion, primary and second intermetallic.

**Калініна Наталія Евграфовна** – д-р техн. наук, проф. кафедри технології машиностроєння фізико-технічного факультета Дніпропетровського національного університету ім. Олеся Гончара, Дніпропетровск, Україна.

**Вілищук Зоя Віталєвна** – аспірантка кафедри технології машиностроєння фізико-технічного факультета Дніпропетровського національного університету ім. Олеся Гончара, Дніпропетровск, e-mail: zvilli@mail.ru.

**Калінін Василій Тимофєєвич** – д-р техн. наук, проф. кафедри литейного виробництва Національної металургічної академії України, Дніпропетровск, Україна.