

---

УДК 669.715

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ  
ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

**Калинина Н.Е., Вилищук З.В.**

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара*

В настоящее время существует несколько теорий модифицирования алюминиевых сплавов, однако нет единого мнения в решении этой проблемы [1-3]. Это обусловлено, во-первых, сложностью процесса модифицирования и его зависимостью от условий плавки и литья и, во-вторых, влиянием неконтролируемых примесей и компонентов, которое может усиливать или ослаблять измельчение исходного зерна. Вводимая в качестве модификатора добавка должна удовлетворять следующим требованиям:

- обладать достаточной устойчивостью в расплаве без изменения химического состава;
- температура плавления добавки должна быть выше температуры плавления алюминия;
- необходимо структурное и размерное соответствие кристаллических решеток добавки и алюминия;
- образование достаточно сильных адсорбционных связей с атомами модифицируемого расплава.

Критерием прочности этих связей, по-видимому, может служить поверхностное натяжение на границе расплав – твердая частица. Чем больше величина поверхностного натяжения, тем хуже смачивается частица жидкой фазой и тем меньше вероятность использование частицы в качестве центра кристаллизации. В работах [4, 5] на большом числе систем показано, что каталитическая активность подложки относительно зародышеобразования определяется химической природой.

Роль модификаторов сводится, с одной стороны, к уменьшению поверхностного натяжения на гранях кристалла, что способствует увеличению скорости зарождения центров кристаллизации; с другой стороны – к образованию на поверхности адсорбционных пленок, препятствующих диффузии атомов кристаллизующейся фазы к поверхности кристаллов и тормозящих их рост [6]. Замедление роста кристаллов приводит к увеличению числа центров кристаллизации и к измельчению структуры. Адсорбционная теория не объясняет сдвига эвтектической точки и образования перемодифицированных структур в алюминиевых сплавах. Применение кластерной модели расплава к анализу процесса модифицирования позволило авторам [7, 8] обосновать фактор растворимости как один из определяющих. Примеси, растворимые в кластерах и изменяющие их внутреннее строение, относят к легирующим элементам. Примеси, растворимые в зоне активированных атомов, относят к модификаторам второго рода, изменяющим процесс кристаллизации без изменения внутреннего строения кластеров. Однако, четкого разделения на модификаторы и легирующие элементы нет, так как нет веществ, растворимых только в жидком и абсолютно не растворимых в твердом состоянии.

Материал и методика исследования.

В данной работе приведен анализ комплексного модифицирования алюминиевого расплава, которое можно объяснить следующим образом. Если в расплав с основной добавкой, изоморфной алюминию, ввести другую нерастворимую добавку, то в результате уменьшится интервал метастабильности расплава. Как показано в работе [9] наиболее эффективным тугоплавким элементом-модификатором служит титан. Второй добавкой к титану при комплексном модифицировании алюминиевых сплавов может служить бор. Усиленному действию комплексного модификатора можно дать следующее объяснение: рассматривая тройную диаграмму состояния Al-Ti-B (рис.1), можно заключить, что диборид титана  $TiB_2$  и алюминид титана  $TiAl_3$  образуют непрерывный ряд твердых растворов. При температуре  $659^\circ C$  образуется тройная эвтектика: ж +  $TiB_2$  +  $TiAl_3$ . Добавка бора расширяет область первичной кристаллизации  $TiAl_3$  в результате уменьшения растворимости титана в жидком алюминии. Основным модификатором в этом случае является частица  $TiB_2$ , имеющая структурное и размерное соответствие с решеткой алюминия.

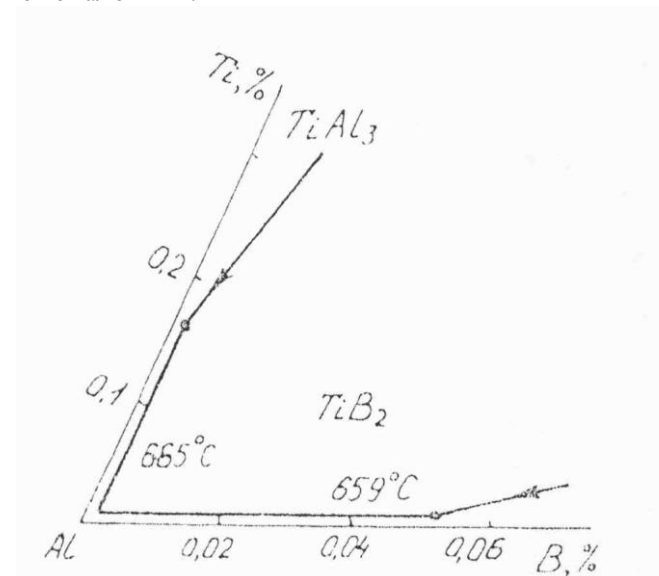


Рис. 1. Угол тройной диаграммы Al-Ti-B

Целью работы было достичь максимального упрочнения в многокомпонентных алюминиевых сплавах.

Материалом исследования служили высокопрочные алюминиевые сплавы В93 системы Al-Zn-Mg-Cu и 01570 системы Al-Mg-Sc. Модификатором служил нанодисперсный титан и бор фракции 100...200 нм. Фазовый состав и периоды кристаллической решетки сплавов до и после модифицирования определяли методом рентгеноструктурного анализа на

дифрактометре ДРОН-2,0 в  $\text{Cu}_\alpha$ -излучении. Механические испытания проводили на испытательной машине FP-100/1.

Многокомпонентный алюминиевый сплав В93 содержит 12...15 % мас. растворимых в алюминии легирующих элементов: цинка, меди, магния, марганца, хрома, циркония, титана. Легирующие элементы в закаленном сплаве почти полностью находятся в твердом растворе. В процессе старения твердые растворы распадаются с образованием дисперсных включений упрочняющих фаз. В зависимости от того, где находится легирующий элемент - твердом растворе или в промежуточной фазе - зависят свойства сплава. О нахождении элементов и о степени пересыщения можно судить по величине периода кристаллической решетки твердого раствора.

Анализ характеристик твердых растворов в двойных алюминиевых сплавах показывает, что большинство легирующих элементов уменьшают период решетки; наиболее эффективно - титан и хром. Магний же увеличивает период кристаллической решетки. Комплексное легирование может привести к тому, что твердый раствор пересыщен, а период решетки не изменяется, т.е. влияние разных атомов на период решетки взаимокompенсруется. Доказательством увеличения периода кристаллической решетки сплава В93, модифицированного титаном, служило повышение микротвердости  $\alpha$ -твердого раствора (рис. 2).

Фазовый состав сплава В93, закристаллизовавшегося в равновесных условиях в песчаную форму, представлен  $\alpha$ -твердым раствором А1 и многочисленными (до 12) интерметаллическими фазами, как двойными:  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{MgZn}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_3$  типа фаз Лавеса, так и более сложными. Большое число интерметаллидов образуется благодаря тому, что алюминий трехвалентен и имеет высокий электроотрицательный потенциал. В табл. 1 приведены выявленные интерметаллидные фазы.

Как показали результаты рентгенофазового анализа, в модифицированных образцах сплава В93 обнаружены интерметаллические фазы сложного состава:  $\text{Al}_3\text{Mg}_3\text{SiFe}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_3\text{Mg}_6$ , не свойственные сплаву в исходном состоянии. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы имели фазы  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Mg}_{32}(\text{AlCu})_{49}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_3\text{Mg}_6$ ,  $\text{Al}_3\text{Mg}_3\text{SiFe}$ ,  $\text{MgZn}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Zn}_3$ .

Появление новых интерметаллидов сложного состава, а также линий титана, свидетельствует об эффективном действии модификатора на процесс кристаллизации сплава В93.

Таблица 1

## Интерметаллические фазы, упрочняющие сплав В93

До модифицирования	После модифицирования
$\text{FeAl}_3$	$\text{FeAl}_3$
$\text{CuAl}_2$	$\text{Al}_3\text{Ti}$
$\text{MgZn}_2$	$\text{MgZn}$ , $\text{MgZn}_3$
$\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{Fe}$	$\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{Fe}$
$\text{Mg}_2\text{Si}$	-
$\text{Mg}_{32}(\text{AlCu})_{49}$	$\text{Mg}_{32}(\text{AlCu})_{49}$ $\text{Al}_3\text{Mg}_3\text{SiFe}$ $\text{Al}_7\text{Cu}_3\text{Mg}_6$

Это подтверждается также экспериментальными данными увеличения периода кристаллической решетки модифицированного сплава на 0,98 % по сравнению с исходным (рис.2).

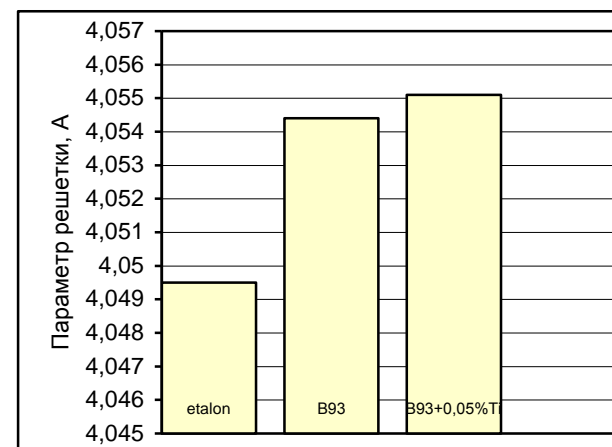


Рис.2. Периоды кристаллической решётки сплава В93

Исследование распределения легирующих элементов и примесей в алюминиевой основе сплава до и после модифицирования (табл. 2) показало более однородное распределение алюминия, цинка, железа, кремния, циркония. Резкое снижение содержания магния и меди свидетельствовало о присутствии их в интерметаллидных фазах. Повышенное содержание титана (от 0,12 до 0,44 %) доказывает участие его в процессе модифицирования.

Таблица 2  
Результаты микрорентгеноспектрального анализа железосодержащих фаз сплава В93

Состояние образца	Содержание легирующих элементов, % мас.			
	Al	Zn	Mg	Fe
Немодифицированный	49,7	2,48	0	29,58
Модифицированный 0,005 % Ti	46,3	1,73	0	34,19
Модифицированный 0,05 % Ti	48,1	2,0	0	18,50
Состояние образца	Содержание легирующих элементов, % мас.			
	Cu	Si	Ti	Zr
Немодифицированный	2,84	1,83	0,02	0,09
Модифицированный 0,005 % Ti	2,23	4,73	0,12	0,03
Модифицированный 0,05 % Ti	2,70	6,30	0,44	0,01

В табл. 3 приведены механические свойства сплава В93 до и после модифицирования титаном и бором.

Табл. 3

Механические свойства литого сплава В93 до и после модифицирования

Модификатор, % мас		$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	Размер зерна, мкм	КСУ, МДж/м <sup>2</sup>	$H_{0,1}$ , МПа
Ti	B						
-	-	246	202	8,0	205	0,36	1085
0,02	-	258	214	7,1	185	0,30	1122
0,05	0,005	401	365	5,6	75	0,25	1500
0,07	0,005	325	280	4,8	166	0,28	1452
0,10	0,005	360	308	4,6	102	0,30	1465

### ВЫВОДЫ

1. Определены критерии модифицирования высокопрочных алюминиевых сплавов.
2. Обоснован выбор в качестве комплексного модификатора сплавов В93 и 01570 композиций нанодисперсных порошков титана и бора фракции 100...200 нм, полученных плазмохимическим синтезом.
3. Методом рентгенофазового анализа в модифицированных сплавах обнаружено большое число интерметаллидных фаз сложного состава, отсутствующих в исходных сплавах.
4. В модифицированном сплаве В93 увеличился параметр кристаллической решетки на 2%, что доказывает эффект модифицирования.
5. Наиболее эффективна модифицирующая композиция (0,05% мас. Ti + 0,005% В), в результате которой достигнуто измельчение зерна с 205 до 75 мкм и повышение прочностных свойств с 246 до 401 МПа.

### Список использованных источников

1. Неймарк В. Е. Влияние модификаторов на деформацию корки и скорость кристаллизации слитка./ В кн.: Кристаллизация металлов. - М., 1968. - С. 68-83.
2. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1964. – 282 с.
3. Бондарев Б.И., Напалков В.И., Тарелкин В.И. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов. - М.: Металлургия, 1979. - С. 215.
4. Оно А. Затвердевание металлов. – М.: Металлургия, 1980. – 147 с.
5. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1986. – 287 с.
6. Баландин Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок. – М.: Машиностроение, 1973 – 288 с.
7. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов – М.: Металлургия, 1978 – 249 с.
8. Модифицирование силуминов стронцием/И.Н. Ганиев, П.О. Пархутин, А.В. Вахобов. Минск: Наука и техника, 1985. – 143 с.
9. Калинин Н.Е. Модифицирование высокопрочных алюминиевых сплавов дисперсными композициями//Системні технології – Дніпропетровськ: НМетАУ – 1998. – вип. 2. – с. 150 – 154.