

УДК 669.715-154:534.29

© 2011 г. Э. А. Попова, А. Б. Шубин<sup>1</sup>, П. В. Котенков, Л. Е. Бодрова, А. В. Долматов, Э. А. Пастухов, Н. А. Ватолин

## ЛИГАТУРА Al–Sc–Zr И ОЦЕНКА ЕЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Кратковременным воздействием на расплав равных количеств лигатур Al–Sc и Al–Zr промышленного производства низкочастотными колебаниями, передаваемыми в расплав через поршень-излучатель, получен лигатурный сплав (мас. %) Al–1.1Sc–1.1Zr с равномерным распределением микронных и субмикронных частиц алюминидной фазы  $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ . В алюминидах цирконий замещает до 50% Sc при сохранении его  $Ll_2$  кристаллической решетки. Модифицирующая способность опытной лигатуры проверена на литом сплаве (мас. %) Al–8Zn–2.4Cu–3Mg. Исключительное измельчение зерна этого сплава достигается при модифицировании его заданным количеством лигатуры. При определенном содержании (Sc + Zr) в сплаве полностью исчезает дендритная структура зерна.

*Ключевые слова:* скандий, алюминий, цирконий, сплав, тройная система, структура, обработка расплава, низкочастотные колебания.

Для получения качественных литых и деформируемых прочных легковесных сплавов необходимо совершенствовать их микроструктуру как при кристаллизации, так и при последующей термомеханической обработке. Управление структурой дисперсионно упрочняемых алюминиевых сплавов осуществляется добавками модифицирующих лигатур на основе алюминия с переходными элементами, образующими термически устойчивые дисперсоидные фазы с алюминием, подавляющие рост зерен. В последнее время в научной литературе уделяется большое внимание получению и использованию бинарных Al–Sc и тройных лигатур Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti [1–3]. Модифицирование алюминиевых сплавов этими лигатурами позволяет измельчить зеренную структуру, повысить температуру рекристаллизации, уменьшить чувствительность к коррозионному растрескиванию, влиять на процессы старения, на повышение механических свойств и улучшение свариваемости алюминиевых сплавов. Количество добавляемого в алюминиевый расплав скандия для измельчения зерна должно быть выше эвтектического, так как зародышеобразующей фазой при кристаллизации является фаза  $Al_3Sc$ , имеющая хорошее размерно-структурное соответствие с  $\alpha$ -Al [4]. Это значительно удорожает стоимость производства соответствующих сплавов. В то же время известно, что, добавляя в бинарный сплав Al–Sc такие переходные элементы, как Zr, Ti и др., можно заместить в алюминиде скандия до 50% Sn на соответствующий элемент, что снизит стоимость сплава. Образующиеся алюминиды  $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ ,  $Al_3(Sc_{1-x}Ti_x)$  и др. сохраняют структурный тип решетки  $Ll_2$  алюминида скандия с некоторым уменьшением параметра его решетки [5].

В настоящей работе рассмотрены условия получения (здесь и далее указаны мас. %) опытной лигатуры Al–1.1%Sc–1.1%Zr воздействием на расплав исходных лигатур низкочастотными колебаниями (НЧК) [6], ее структурные особенности, и проведена оценка модифицирующей способности на сплаве Al–8Zn–2.4Cu–3Mg.

В качестве исходных лигатур для проведения экспериментов были использованы лигатуры Al–2%Sc и Al–2%Zr промышленного производства. Эксперимент по воз-

<sup>1</sup>fortran@list.ru

действию НЧК на расплав смеси равных количеств лигатур проводили в атмосфере аргона на установке [6], позволяющей за счет перемещения поршня-излучателя, передающего колебания в расплав, создавать в нем режим интенсивного перемешивания. Поршень-излучатель и графитовые тигли, в которых проводили плавки, а также оснастка были покрыты высокотемпературной краской на основе нитрида бора. После кратковременного воздействия НЧК расплав заливали в графитовые вертикальные изложницы, из нижней части которых отрезали заготовки для приготовления шлифов и сверлили стружку для химического анализа. Эксперименты по изучению модифицирующей способности лигатур проводили в шахтной электропечи. Алундовые тигли с навесками (10–15 г) сплава Al–8Zn–2.4Cu–3Mg на специальном поддоне погружали в разогретую печь. При температуре 700–710°C на поверхность расплава насыпали покрывной флюс (40% NaCl, 35% KCl, 15% криолита и 10% NaF) в количестве 1% от веса сплава, загружали навески соответствующих лигатур, выдерживали в течение 10 мин, перемешивали графитовым стержнем и доставали поддон с тиглями для охлаждения на воздухе. Из нижней части слитков отбирали пробу на шлиф и стружку на химический анализ.

Микроструктуру исходных и опытных лигатур, а также модифицированного ими алюминиевого сплава изучали на инвертированном металлографическом микроскопе GX-57 (OLYMPUS) при увеличениях от 50 до 1500, на бинокулярном микроскопе МБС-9 при увеличениях от 8 до 100 и на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 во вторичных и “обратных” электронах. Приставка для рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) INCA X-Act фирмы “Oxford Instruments” была применена для определения химического состава матрицы и алюминидов. Снимки микроструктуры получали с использованием цифровой камеры и компьютерной программы анализа изображений SIAMS-700. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен<sup>2</sup> на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с программным обеспечением.

В исходной лигатуре Al–2%Sc алюминид скандия Al<sub>3</sub>Sc, выделяющийся в виде скоплений и единичных включений, имеет кубическую L1<sub>2</sub> решетку с параметром  $a = 0.4103$  нм. Форма выделений Al<sub>3</sub>Sc полиэдрическая, преимущественно в виде куба, с размерами скоплений 60–100 мкм и единичных выделений не выше 15 мкм. Распределения алюминидной фазы Al<sub>3</sub>Sc в верхнем и нижнем сечениях слитка исходной лигатуры различаются незначительно.

Лигатура Al–2%Zr характеризуется высокой газовой пористостью (размеры пор в верхней части отливки диаметром до 2 мм) и ликвацией циркония по высоте отливки: разброс размеров алюминидов циркония Al<sub>3</sub>Zr очень существенен, характерными формами их роста являются ограненные вытянутые пластины (размером до 600 × 80 мкм) и иглы до 30 мкм.

В богатом алюминием углу фазовой диаграммы Al–Sc при температуре 655°C и содержании скандия ~0.6% протекает реакция эвтектического типа с образованием алюминиды Al<sub>3</sub>Sc и α-Al. Кристаллическая структура Al<sub>3</sub>Sc представляет собой кубическую упорядоченную решетку типа L1<sub>2</sub>, основанную на гранцентрированной кубической решетке Al с атомами Sc в центрах граней решетки. Параметр решетки L1<sub>2</sub> первичных частиц Al<sub>3</sub>Sc фазы составляет 0.4105 нм (несоответствие с кристаллической решеткой матрицы 1.5%).

В противоположность системе Al–Sc эвтектического типа, сплавы системы Al–Zr характеризуются наличием в богатом алюминием углу фазовой диаграммы перитектической реакции, при которой выделяется равновесная фаза Al<sub>3</sub>Zr, имеющая тетрагональную кристаллическую структуру DO<sub>23</sub>. Соответствие этой фазы с кристалличе-

<sup>2</sup> Анализ выполнен Петровой С.А. и Захаровым Р.Г.

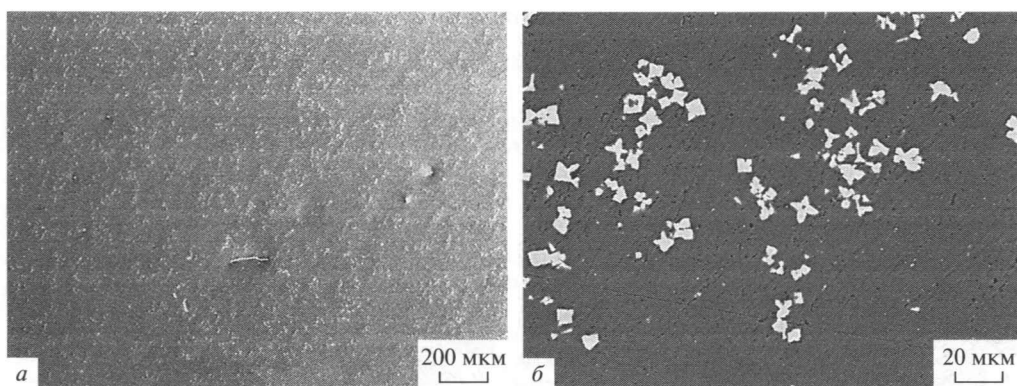


Рис. 1. Микроструктура опытного лигатурного сплава Al–Sc–Zr: *а* – общий вид, *б* – морфология алюминидов  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ .

ской решеткой матрицы  $\alpha$ -Al имеет место только на нескольких определенных кристаллографических плоскостях (несоответствие около 2.9%, тогда как для метастабильной фазы  $\text{Ll}_2$  алюминида  $\text{Al}_3\text{Zr}$  несоответствие только 0.7%) [1].

Воздействием НЧК на расплав равных количеств исходных лигатур Al–Sc и Al–Zr при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 мин был получен лигатурный сплав Al–1.1%Sc–1.1%Zr. Его микроструктура, (рис. 1*а, б*) характеризуется равномерным распределением по сечению слитка алюминидов размерами до 10 мкм. Частицы алюминидов имеют заостренное кубическое строение и образуют в сечении квадраты, звезды, треугольники. По данным РФА, в матрице содержится 4.1% алюминидной фазы  $\text{Ll}_2$  с параметром решетки  $a = 0.4094$  нм и остальное – фаза  $\alpha$ -Al с  $a = 0.4052$  нм. В соответствии с данными [5], полученный параметр решетки соответствует замещению в алюминиде 25% Sc на цирконий. Однако определение химического состава матрицы и непосредственно включений алюминидов, выполненное с помощью приставки для рентгеноспектрального микроанализа, показало, что Zr вошел в состав алюминидов, замещая до 50% Sc с сохранением структурного типа  $\text{Ll}_2$  решетки  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , при этом до 0.45%Sc находится в составе алюминиевой матрицы. Поскольку метастабильная фаза  $\text{Ll}_2$  алюминида  $\text{Al}_3\text{Zr}$  имеет меньшее несоответствие (0.7%) с решеткой фазы  $\alpha$ -Al, чем фаза  $\text{Ll}_2$  алюминида  $\text{Al}_3\text{Sc}$  (1.5%), можно полагать, что Zr, входящий в решетку фазы  $\text{Ll}_2$  соединения  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , будет снижать ее несоответствие с матрицей, тем самым увеличивать эффективность гетерогенного зародышеобразования и уменьшать конечный размер зерна модифицируемого лигатурой сплава.

Оценка модифицирующей способности опытной лигатуры была проведена на сплаве Al–8Zn–2.4Cu–3Mg. Для определения зародышеобразующей роли алюминидной фазы  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  лигатуру вводили, увеличивая в расплаве суммарное содержание скандия и циркония от 0.2 до 0.5%, чтобы примерно определить состав, соответствующий эвтектическому превращению в тройной системе. Микроструктура исходного литого сплава (рис. 2*а*) представлена крупными зернами с дендритной структурой размерами 1500–2000 мкм. Добавление опытной лигатуры Al–Sc–Zr в количестве 0.23% (Sc + Zr) приводит к измельчению зерна до 200–400 мкм и изменению характера кристаллизации дендритов (рис. 2*б*). Резкое измельчение зерна сплава до 45 мкм при сохранении дендритной формы кристаллизации происходит при введении лигатуры в количестве 0.36% (Sc + Zr) (рис. 2*в*). При 0.48% (Sc + Zr) в сплаве полностью исчезает дендритная структура, а размер зерна составляет в среднем 23 мкм (рис. 2*г*).

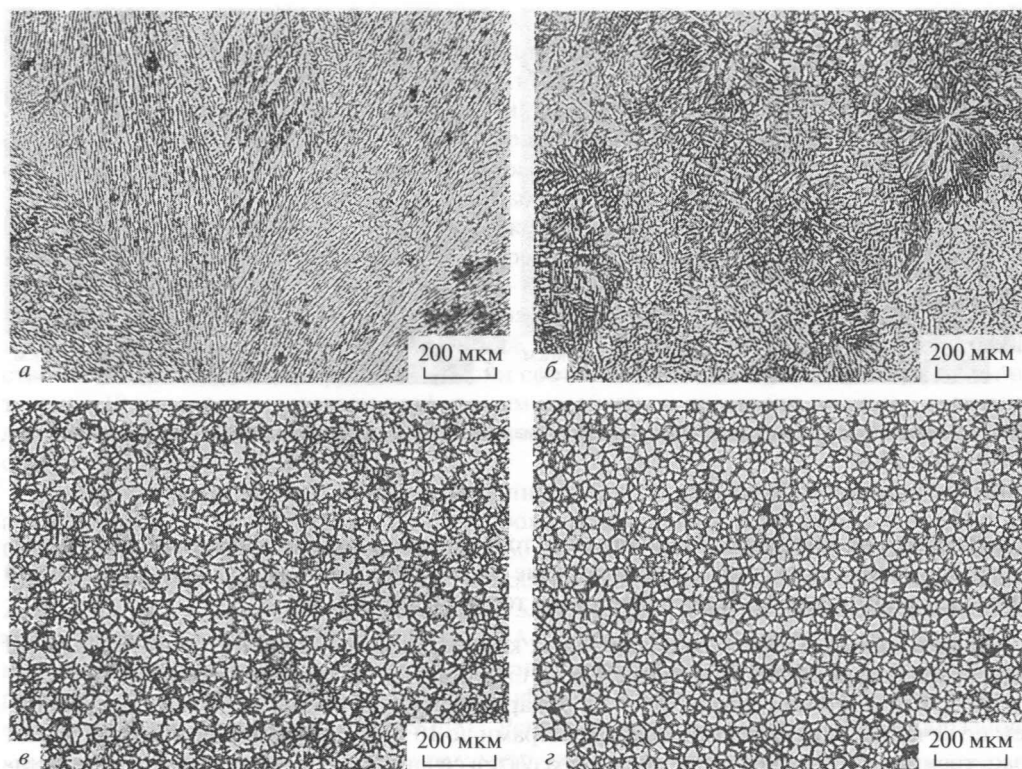


Рис. 2. Влияние добавок модифицирующей лигатуры Al–Sc–Zr на микроструктуру литого сплава Al–8Zn–2.4Cu–3Mg: а – до модифицирования, б – 0.23% (Sc + Zr); в – 0.36% (Sc + Zr); з – 0.48% (Sc + Zr) в сплаве.

По-видимому, при содержании (Sc + Zr) в пределах 0.36–0.48% происходит переход состава сплава за критическую точку, каковой является точка тройной эвтектики в сплаве Al–Sc–Zr.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения лигатуры Al–Sc–Zr с повышенной модифицирующей способностью применением кратковременного воздействия (1 мин) НЧК на расплав равных количеств лигатур Al–Sc и Al–Zr. В присутствии циркония модифицирующее действие лигатуры проявляется при меньших концентрациях Sc, что позволяет экономить дорогостоящую лигатуру Al–Sc. Зародышами зерен алюминия в этом случае служат частицы  $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ , в которых цирконий замещает до 50% Sc при сохранении  $Ll_2$  типа решетки. Соответствие параметров решеток комплексного алюминида и  $\alpha$ -Al при этом возрастает. Выявлен исключительный эффект измельчения зерна литого сплава Al–Zn–Cu–Mg до 23 мкм модифицированием его лигатурой Al–Sc–Zr в количестве 0.48% (Sc + Zr). При этом полностью исчезает дендритная структура зерна. Совместная добавка Sc и Zr играет значимую роль в сплавах на основе Al–Zn–Mg–Cu, обеспечивая выделение фазы, которая препятствует росту зерна, что особенно важно при последующей термообработке дисперсионно твердеющих алюминиевых сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (Интеграционный проект 09-И-3-2001) и РФФИ (проект 09-03-00473-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Norman A.F., Prangnell P.B., McEven R.S. The solidification behaviour of dilute aluminium-scandium alloys. – *Acta mater.* 1998, **46**, № 16, p. 5715–5732.
2. He Yong-dong, Zhang Xin-ming, You Jiang-hai. Effect of minor Sc and Zr on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys. – *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2006, **16**, p. 1228–1235.
3. Hyde K.B., Norman A.F., Prangnell P. B. The Effect of Ti on Grain Refinement in Al–Sc alloys. – *Materials Science Forum.* 2002, **396–402**, p. 39–44.
4. Hyde K.B., Norman A.F., Prangnell P.B. The growth morphology and nucleation mechanism of primary  $Ll_2$   $Al_3Sc$  Particles in Al–Sc alloys. – *Materials Science Forum*, 2000, **331–337**, p. 1013–1018.
5. Harada Y., Dunand D.C. Microstructure of  $Al_3Sc$  with ternary transition-metal additions. – *Materials Science and Engineering.* 2002, **A329–331**, p. 686–695.
6. Пастухов Э.А., Попова Э.А., Бодрова Л.Е., Ватолин Н.А. Особенности кавитационных процессов при воздействии на жидкие среды упругими колебаниями низких частот в кавитационном режиме. – *Расплавы.* 1998, № 3, с. 7–13.
7. Попова Э.А., Долматов А.В., Бодрова Л.Е. и др. Способ улучшения качества лигатуры Al–Sc. – *Труды Всерос. конф. “Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов”*, 24–27 ноября 2009, Екатеринбург. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009, с. 386–389.

Институт металлургии  
УрО РАН  
Екатеринбург

Поступила в редакцию  
13 сентября 2010 г.