УДК 669.715:621.791.3

М.М. Ворон, канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: mihail.voron@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>**С.Л. Поливода**, наук. співр., e-mail: etma@i.ua**М.А. Фон Прусс**, аспірант, пров. інженер, e-mail: m.fonpruss@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0450-5490>**Є.О. Матвієць**, гол. технолог, e-mail: eo.matviets@gmail.com

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

Виготовлення і дослідження будови та ефективності комплексної лігатури Al-12Ti-8Zr

В роботі представлено метод одержання та подальше дослідження комплексної лігатури на основі алюмінію, яка сумарно містить 20 %мас. модифікуючих компонентів – титану і цирконію. Лігатуру було одержано в умовах електронно-променевої ливарної технології шляхом поступового сплавлення металевих компонентів та подальшим литтям в кокиль в умовах вакууму. Одержана лігатура характеризується неоднорідною крупнозернистою будовою. Інтерметалідні фази $Al_3(Ti, Zr)$ характеризуються тетрагональною будовою кристалічної ґратки та займають 50 % об. одержаної лігатури. В складі інтерметалідів цирконій заміщає біля 25 % титану. Модифікування силуміну АК5М4 одержаною лігатурою показало, що модифікуюча фаза $Al_3(Ti, Zr)$ здатна розпадатися і розчинятися в розплавах силумінів та виконувати свою зародкоутворюючу та зерноподрібнюючу функцію. При цьому в швидкозакристалізованому зразку модифікованого сплаву, твердий розчин на основі алюмінію містить лише титан і незначну кількість міді, а в закристалізованому – повільно містить і титан, і цирконій. Розміри зерен первинного твердого розчину на основі алюмінію в обох зразках можна оцінювати як однакові. Титан також знаходиться в невеликій кількості в залізовмісних голчастих фазах типу Al_5SiFe . Цирконій знаходиться більшою мірою в евтектичних зонах, які містять як кремнієву складову, так і збагачену міддю $Al-Al_2Cu$. В закристалізованому з повільною швидкістю зразку відмічаються більш широкі та рівномірні зони евтектики. Визначено, що крупні за розміром частинки модифікуючої фази під час знаходження в розплаві можуть частково розчинятися, віддаючи частину титану, і одночасно реагувати з кремнієм, утворюючи більш тугоплавкі інтерметалідні частинки $Al_4(Ti, Zr)_3Si_5$. Одержані дані свідчать про потенційну придатність та одночасну необхідність подрібнення структури подібних лігатур.

Ключові слова: алюмінієві сплави, лігатури, електронно-променева ливарна технологія, модифікування, Al-Ti-Zr.

Модифікування алюмінієвих сплавів, особливо ливарних, є добре відомим способом підвищення якості та механічних властивостей готових виробів за рахунок впливу на їх структурно-фазовий стан [1, 2]. В сучасній промисловості найбільш широко застосовують зерноподрібнюючі та зміцнюючі лігатури та модифікатори наступних систем: Al-Ti, Al-Ti-B, Al-Zr, Al-Sr, Al-Sc, рідше – Al-V, Al-Mo та Al-PЗМ [3–5].

З точки зору ефективності, найкраще себе проявляють ті модифікатори, які мають частинки з кубічною кристалографічною структурою типу $L1_2$. Серед стабільних сполук типу Al_3Me , крім сполук з лантаноїдами та актиноїдами, таку будову має тільки Al_3Sc . Деякі інтерметаліди з тетрагональною будовою DO_{22} можуть мати в метастабільному стані структуру $L1_2$. Частіше за все такий ефект досягається завдяки високим швидкостям охолодження та додаванням до лігатурних сумішей інших компонентів [4–6].

В останні роки набуває популярності дослідження синергетичного впливу мікролегуєчих добавок в алюмінієвих сплавах. Виходячи з цього, підвищується інтерес до створення комплексних лігатур з компонен-

тами, які можуть підсилювати позитивний вплив один одного [4, 6–10]. Особливий інтерес в цьому питанні приділяється системі Al-Ti-Zr, для якої можливе утворення інтерметалідів $Al_3(Ti, Zr)$ з кубічною будовою $L1_2$ за умов швидкої кристалізації розплаву [8, 10]. Проведені раніше дослідження стосувалися лігатур із вмістом титану і цирконію в межах 1–3 %мас. та різним співвідношенням титану до цирконію. В роботах [8–10] відмічається, що утворення інтерметалідної модифікуючої фази з кубічною кристалічною ґраткою більшою мірою залежить від умов кристалізації та співвідношення елементів. При цьому частіше згадується перевага високого вмісту цирконію на одному рівні з вмістом титану.

Таким чином, **метою роботи** було одержання комплексної лігатури Al-Ti-Zr з вмістом компонентів вищим за відомі аналоги та перевірка ефективності такої лігатури. Хімічний склад і метод виробництва обирали, зважаючи на умови досягнення економічної та технологічної ефективності. Зазвичай подібні лігатури виробляють шляхом розчинення солей фторцирконату і фтортитанату калію або інших титано- і цирконієво-вмісних сполук в алюмінієвому розплаві

Рис. 1. Мікроструктура лігатури Al-12Ti-8Zr електронно-променевої виплавки

при температурах вище 1100 °С [11], проте такий спосіб є досить енерговитратним, дорогим та малопродуктивним. Вміст модифікуючих компонентів в такому випадку частіше за все складає 5 %мас. та рідко перевищує 10 %мас., тому в даній роботі було зроблено спробу використати альтернативну та більш ефективну технологію.

Було обрано склад лігатури Al-(11-12)Ti-(7-9)Zr з огляду на пропорційність середнього вмісту титану в модифікованих сплавах. Сумарна кількість титану та цирконію повинна була забезпечувати близько 50 % об. модифікуючої фази в лігатурі.

Приготування лігатури відбувалося в умовах електронно-променевої ливарної технології, яка дозволяє використовувати в якості шихтових матеріалів до 100 % відходів, чинить рафінуючий вплив на розплав і дозволяє одержувати маси рідкого металу до 30 кг по алюмінію. В якості плавильної ємності виступав графітовий тигель, розміщений всередині системи електромагнітного перемішування розплаву. Алюміній марки А95, відходи технічно чистого титану марки ВТ1-0 та відходи цирконієвого сплаву КТЦ-110 завантажували всередину тигля таким чином, щоб тугоплавкі компоненти знаходились над алюмінієм. Процес плавлення відбувався у вакуумі, а джерелом нагрівання виступав електронний промінь. Максимальна потужність електронно-променевого нагріву під час приготування розплаву складала 35 кВт і застосовувалася одночасно з роботою системи електромагнітного перемішування розплаву. Це дозволяло одержати максимальне розчинення тугоплавких компонентів, короткочасно перегріти рідкий метал до 1000–1100 °С та забезпечити його гомогенність.

Одержаний розплав масою 5 кг заливали в сталевий товстостінний кокіль, який забезпечував швидку кристалізацію металу. Мікроструктуру одержаної лігатури представлено на рис. 1.

Як видно з зображення, структура сплаву містить густі скупчення голок інтерметалідів розмірами 5–250 мкм. Не дивлячись на швидку кристалізацію та високий вміст цирконію, форма модифікуючих фаз вказує на тетрагональну будову їх кристалічної ґратки. Хімічний аналіз методом рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) показав наступний склад інтерметалідів: Al_{61,7}Ti₂₉Zr_{9,3} (%мас.). Таким чином, бачимо, що цирконій здатен заміщувати близько 25 % титану в триалюмінідній фазі.

Для визначення ефективності одержаної лігатури, з її допомогою було проведено модифікування ливарного сплаву АК5М4, завдяки чому можливо було оцінити вплив модифікатора не тільки на подрібнення зерен твердого розчину на основі алюмінію, але й на евтектичні складові двох типів, які містять як кремній, так і мідь. Кількість модифікатора завищували приблизно втричі до 0,4–0,45 %мас. (Ti + Zr), щоб оцінити розподіл та вплив цих елементів більш повною мірою.

Шихту плавляли в печі опору до повного розплавлення, перегрівали та модифікували при температурі 800 ± 10 °С. Після цього розплав перемішували та витримували протягом 10 хвилин. Розливання сплаву проводили у форми двох типів – мідну, для забезпечення швидкого охолодження розплаву ~ 10² °С/с та підігріту графітову – для повільнішого на порядок охолодження. Хімічний склад базового сплаву та модифікованих зразків представлено в табл. 1. Структуру зразків зображено на рис. 2. Відповідний хімічний

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваних зразків

Зразок	Хімічний склад, %мас.								
	Al	Mg	Si	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zr
Вихідний сплав	88,4	0,25	5,9	0,05	0,14	0,77	0,07	3,62	0,02
Залитий в мідну форму	87,9	0,29	5,7	0,25	0,15	0,89	0,11	3,36	0,17
Залитий в графітову форму	87,9	0,22	5,8	0,26	0,18	0,98	0,11	3,55	0,16

Хімічний склад фаз, показаних на рис. 2

Точка	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Cu	Zr
1	99,82	–	–	–	–	0,12	–
2	60,9	7,53	–	5,29	25,61	0,66	–
3	85,08	14,01	–	–	0,01	0,89	–
4	41,87	0,56	–	–	0,34	57,22	–
5	99,66	–	0,09	0,01	–	0,23	–
6	61,23	7,21	–	5,7	23,81	1,09	–
7	69,59	30,04	–	–	–	0,32	–
8	52,2	9,1	28,47	–	–	0,24	10
9	99,88	0,01	0,05	–	–	–	0,02
10	87,25	12,22	0,06	–	–	0,46	–
11	53,32	24,11	0,16	1,06	21,09	0,24	–
12	39,21	1,21	0,01	–	0,22	58,61	0,28

Рис. 2. Мікроструктура досліджуваних зразків: *а* – немодифікований вихідний сплав АК5М4; *б* – модифікований та залитий в мідну форму (швидкість охолодження розплаву $\sim 10^2$ °C/с); *в* – модифікований та залитий в графітову форму (швидкість охолодження розплаву ~ 10 °C/с)

Рис. 3. Будова нерозчинених модифікуючих часток

склад фаз, відмічених на зображеннях мікроструктур, наведено в табл. 2.

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що модифікуюча фаза $Al_3(Ti, Zr)$ здатна розпадатися і розчинятися в розплавах силумінів та виконувати свою зародкоутворюючу та зерноподрібнюючу функцію. При цьому в швидкозакристалізованому зразку модифікованого сплаву, твердий розчин на основі алюмінію містить лише титан і незначну кількість міді, а в закристалізованому – повільно містить і титан, і цирконій. В зразку, залитому в графітову форму, спостерігається присутність титану в кремнієвій евтектиці та залізовмісних фазах типу Al_5SiFe . Також варто відмітити наявність досить великої кількості цирконію (~ 0,28 %мас.) в мідній евтектиці $Al-Al_2Cu$. Евтектичні зони повільно закристалізованого зразка є більшими та рівномірнішими, порівняно зі структурою швидко закристалізованого. При цьому зерна первинного твердого розчину на основі алюмінію в обох випадках мають однакові розміри.

В обох випадках помітними є залишки нерозчинених інтерметалідів, які надійшли до розплаву з лігатури. На перший погляд, поясненням може бути великий розмір вихідних частинок, проте їх хімічний склад також вказує на реакцію з кремнієм. Для більш повного розуміння цього явища було досліджено таку частинку в поперечному перерізі (рис. 3).

Хімічний склад внутрішньої та зовнішньої частини інтерметаліду вказує на той факт, що крупні частинки

$Al_3(Ti, Zr)$ лише частково розчиняються в алюмінієвому розплаві, починаючи поступово реагувати з кремнієм та утворюючи інтерметаліди, який дифрактометричні дослідження, проведені на дифрактометрі Rigaku Ultima 5 ідентифікували як $Al_4(Ti, Zr)_3Si_5$. При цьому внутрішня частина фази (точка 1) – $Al-34,5Ti-5,6Zr-7,2Si$, а зовнішня (точка 2) – $Al-30,35Ti-9,14Zr-8,8Si$ (% мас.).

Висновки

Таким чином, можна зробити висновок, що модифікуючі частинки $Al_3(Ti, Zr)$ з приготованої експериментальної лігатури $Al-12Ti-8Zr$ можуть чинити зародкоутворюючий та модифікуючий вплив на ливарні сплави системи $Al-Si-Cu$. При цьому титан виступає модифікатором твердого розчину на основі алюмінію та знаходиться в невеликій кількості в залізовмісних голчастих фазах типу Al_5SiFe . Цирконій знаходиться більшою мірою в евтектичних зонах, які містять як кремнієву складову, так і збагачену міддю $Al-Al_2Cu$. Крупні за розміром частинки модифікуючої фази під час знаходження в розплаві можуть частково розчинятися, віддаючи частину титану, і одночасно реагувати з кремнієм, утворюючи більш тугоплавкі інтерметалідні частинки $Al_4(Ti, Zr)_3Si_5$. Одержані дані свідчать про потенційну придатність та одночасну необхідність подрібнення структури подібних лігатур.

ЛІТЕРАТУРА

1. Birol Y. Grain refinement and modification of Al-Si foundry alloys with B and Sr additions. *Materials Science and Technology*. 2014. Vol. 30. Iss. 10. P. 1154–1161. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000392>
2. Hanna M.D., Shu-Zu Lu, Hellawell A. Modification in the aluminum silicon system. *Metallurgical Transactions A*. 1984. Vol. 15A. Iss. 3. P. 459–469. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02644969>
3. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.
4. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys. A review. *International Journal of Materials Research*. 2006. № 97 (3). P. 246–265.
5. Wu H., Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Effect of Er additions on the precipitation strengthening of Al–Hf alloys. *Scripta Materialia*. 2014. Vol. 87. P. 5–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.005>

6. Wu H., Wen S.P., Wu X.L., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. A study of precipitation strengthening and recrystallization behavior in dilute Al–Er–Hf–Zr alloys. *Materials Science & Engineering A*. 2015. Vol. 639. P. 307–313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.027>
7. Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Pastukhov E.A., Bodrova L.E., Fedorova O.M. Al-Ti-Zr master alloys: structure formation. *Russian metallurgy (Metally)*. 2012. Iss. 5. P. 357–361. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029512050126>
8. Samuel A.M., Mohamed S.S., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H. Grain refining of Al-Si alloys using Al-10% Ti master alloy: role of Zr addition. *International Journal of Cast Metals Research*. 2018. Vol. 32. Iss. 1. P. 46–58. DOI: <https://doi.org/10.1080/13640461.2018.1518662>
9. Popova E.A., Kotenkov P.V., Pastukhov E.A., Shubin A.B. Master alloys Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti and Al-Ti-Zr: Their manufacture, composition and structure. *Russian metallurgy (Metally)*. 2013. № 8. P. 590–594.
10. Brodova I.G. Effective methods of grain fine structure of aluminum alloys. *Journal of Siberian federal university. Engineering & Technologies*. 2015. № 8. P. 519–530. DOI: <https://doi.org/10.17516/1999-494X-2015-8-4-519-530>
11. Огородов Д.В., Попов Д.А., Трапезников А.В. Способы получения лигатуры – (обзор). *Труды ВИАМ*. 2015. № 11. С. 13–20.

Надійшла 19.04.2021

REFERENCES

1. Birol, Y. (2014). Grain refinement and modification of Al-Si foundry alloys with B and Sr additions. *Materials Science and Technology*, vol. 30, iss. 10, pp. 1154–1161, doi: <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000392>
2. Hanna, M.D., Shu-Zu, Lu, Hellawell, A. (1984). Modification in the aluminum silicon system. *Metallurgical Transactions A*, vol. 15A, iss. 3, pp. 459–469, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02644969>
3. Marukovich, E.I., Stetsenko, V.Yu. (2009). Modification of alloys. Minsk: Belaruskaya navuka, 192 p. [in Russian].
4. Knipling, K.E., Dunand, D.C., Seidman, D.N. (2006). Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys. A review. *International Journal of Materials Research*, no. 97 (3), pp. 246–265.
5. Wu, H., Wen, S.P., Gao, K.Y., Huang, H., Wang, W., Nie, Z.R. (2014). Effect of Er additions on the precipitation strengthening of Al–Hf alloys. *Scripta Materialia*, vol. 87, pp. 5–8, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.005>
6. Wu, H., Wen, S.P., Wu, X.L., Gao, K.Y., Huang, H., Wang, W., Nie, Z.R. (2015). A study of precipitation strengthening and recrystallization behavior in dilute Al–Er–Hf–Zr alloys. *Materials Science & Engineering A*, vol. 639, pp. 307–313, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.027>
7. Popova, E.A., Shubin, A.B., Kotenkov, P.V., Pastukhov, E.A., Bodrova, L.E., Fedorova, O.M. (2012). Al-Ti-Zr master alloys: structure formation. *Russian metallurgy (Metally)*, iss. 5, pp. 357–361, doi: <https://doi.org/10.1134/S0036029512050126>
8. Samuel, A.M., Mohamed, S.S., Doty, H.W., Valtierra, S., Samuel, F.H. (2018). Grain refining of Al-Si alloys using Al-10% Ti master alloy: role of Zr addition. *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 32, iss. 1, pp. 46–58, doi: <https://doi.org/10.1080/13640461.2018.1518662>
9. Popova, E.A., Kotenkov, P.V., Pastukhov, E.A., Shubin, A.B. (2013). Master alloys Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti and Al-Ti-Zr: Their manufacture, composition and structure. *Russian metallurgy (Metally)*, no. 8, pp. 590–594.
10. Brodova, I.G. (2015). Effective methods of grain fine structure of aluminum alloys. *Journal of Siberian federal university. Engineering & Technologies*, no. 8, pp. 519–530, doi: <https://doi.org/10.17516/1999-494X-2015-8-4-519-530>
11. Ogorodov, D.V., Popov, D.A., Trapeznikov, A.V. (2015). Methods of master-alloy preparation – (review). *Works of VIAM*, no. 11, pp. 13–20 [in Russian].

Received 19.04.2021

Summary

M.M. Voron, PhD (Engin.), Senior Researcher, e-mail: mihail.voron@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

S.L. Polivoda, Researcher, e-mail: etma@i.ua

M.A. Fon Pruss, Post-doctoral student, Leading engineer, e-mail: m.fonpruss@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0450-5490>

Ye.O. Matviets, Chief technologist, e-mail: eo.matviets@gmail.com

Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

Manufacturing and research of complex Al-12Ti-8Zr master-alloy structure and efficiency

The paper presents a method of obtaining and further study of a complex master-alloy, based on aluminum, which contains a total 20 %wt. of modifying components – titanium and zirconium. The master-alloy was obtained under the conditions of electron beam casting technology by gradual fusion of metal components and subsequent casting in the mold under vacuum conditions. The obtained master-alloy is characterized by an inhomogeneous coarse-grained structure. Intermetallic phases $Al_3(Ti, Zr)$ are characterized by a tetragonal structure of the crystal lattice and occupy 50 % vol. of the resulting master-alloy. In the composition of intermetallics, zirconium replaces about 25 % of titanium. Modification of $AlSi_5Cu_4$ alloy by the obtained master-alloy showed that the modifying phase $Al_3(Ti, Zr)$ is able to decompose and dissolve in melts of such alloys and performs its germinating and grain-refinement function. In this case, in the rapidly crystallized sample of the modified alloy, the solid solution based on aluminum contains only titanium and a small amount of copper, and in the crystallized – slowly contains both titanium and zirconium. The grain sizes of the primary solid solution based on aluminum in both samples can be estimated as the same. Titanium is also present in small amounts in iron-containing Al_5SiFe needle-like phases. Zirconium is found mostly in eutectic zones, which contain both silicon and copper-enriched zones. Wider and uniform zones of eutectic are observed in the sample, crystallized with slow speed. It is determined that large particles of the modifying phase during the staying in a melt can be partially dissolved, giving part of the titanium and simultaneously react with silicon, forming more refractory intermetallic particles $Al_4(Ti, Zr)_3Si_5$. The obtained data indicates the potential suitability and simultaneous need to grind the structure of such master alloys.

Keywords

Aluminum alloys, ligatures, electron beam casting technology, modification, Al-Ti-Zr.