

Е. Г. Пашинская

## Структура малоуглеродистой стали после теплой винтовой экструзии

### Резюме

Показано, что деформация малоуглеродистой стали 20Г2С теплой винтовой экструзией позволяет измельчить ферритное и перлитное зерно, а также изменить морфологию цементита с пластинчатой на глобулярную. Зерна феррита после деформации измельчаются в 3 раза и характеризуются значительной удельной долей высокоугловых границ (до 85 %). Наблюдается перераспределение углерода между фазами, измельчение неметаллической силикатной фазы и изменение ее расположения в материале.

E. G. Pashinskaya

## Structure of low-carbon steel after a warm twist extrusion

### Summary

It is rotined that deformation of low-carbon steel of 20Г2С by a warm twist extrusion allows to grind up ferritic and pearlitic grain, and also to change morphology of cementite with flake to globular. Grains of ferrit after deformation are ground down in 3 times and characterized with the considerable specific share of high-angular scopes (to 85 %). In addition, there is a redistribution of carbon phase-to-phase, grinding down of non-metal silicate phase and change of its location in material.

УДК 669.715:669.296

## *Модифікатори на основі Al – Zr для алюмінієвих розплавів*

А. М. Верховлюк, доктор технічних наук

О. А. Щерецький, доктор технічних наук

Ю. М. Левченко, Р. А. Сергієнко

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

*Розглянуто хімічний і фазовий склад, структуру, термофізичні характеристики перспективних модифікаторів на основі систем Al – Zr, Al – Cu – Zr, Al – Cu – Ni – Zr для алюмінієвих розплавів. Розроблено технологічні параметри їх отримання в аморфному та дрібнокристалічному станах, досліджено процес взаємодії з алюмінієвими розплавами.*

Для покращення властивостей більшості промислових алюмінієвих сплавів до їх складу вводять невелику кількість (менше 1 %) перехідних та рідкісноземельних (Cr, Fe, V, Mn, Ti, Zr, Sc, Y та інш.) у вигляді відповідних лігатур. При взаємодії їх з розплавом утворюються дисперсні сполуки –

алюмініди, які мають твердість вищу, ніж інтерметаліди розчинних легуючих елементів.

В роботі [1] на прикладі утворення алюмінідів цирконію в сплаві Al – 2 % Zr показано, що збільшення швидкості охолодження призводить до утворення включень стабільних алюмінідів  $Al_3Zr$  різної форми з об'ємноцентрованою тетрагональною ґраткою. При швидкості охолодження  $10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  утворюються кристали метастабільної фази  $Al_3Zr$  з кубічною ґраткою. Крім того відмічено, що подальше підвищення швидкості охолодження ( $V_{\text{охол.}} > 10^4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ ) та температури перегріву ( $\Delta t > 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) викликає різке подрібнення метастабільної складової та збільшення її кількості. Аналогічні результати було отримано при кристалізації подвійних та потрійних сплавів систем Al – Fe, Al – Cr, Al – Cr – Zr, Al – Mn – Cr авторами робіт [2 – 4]. Ці дані співпадають з результатами роботи [5], де вказано, що при збільшенні швидкості охолодження ( $V_{\text{охол.}} > 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ ) при кристалізації подвійних лігатур Al – Zr та Al – Ti в їх структурі формуються метастабільні фази з кубічною кристалічною ґраткою, які можуть бути ефективними модифікаторами алюмінієвих розплавів.

Виходячи з цього, метою даної роботи була розробка складів та технології отримання модифікаторів з метастабільними складовими і дослідження їх взаємодії з високоміцними розплавами на основі алюмінію.

Досліджували системи сплавів Al – Zr, Al – Cu – Zr, Al – Cu – Ni – Zr з різним вмістом легуючих елементів, в яких утворюється інтерметалід  $Al_3Zr$ . В залежності від структури він може бути модифікатором, якщо має близьку будову до алюмінієвого сплаву, або не бути ним, якщо розміри кристалічних ґраток суттєво відрізняються. Досліди показали, що рівноважна сполука  $Al_3Zr$  має тетрагональну кристалічну ґратку з параметрами  $a = 0,401 \text{ нм}$ ,  $c = 1,732 \text{ нм}$ , тоді як твердий розчин алюмінію має гранецентровану кубічну ґратку з параметром комірок  $0,405 \text{ нм}$ . В результаті цього такого типу інтерметаліди можуть виступати центрами кристалізації для розплаву на основі алюмінію тільки за одним напрямком. Наряду з цим, метастабільний інтерметалід  $Al_3Zr$  має кубічну ґратку з параметром комірок  $0,407 \text{ нм}$ , близьким до ґратки твердого розчину алюмінію, і може бути ефективним модифікатором. Відомо також, що максимальний модифікуючий ефект можливий у випадку, коли активні компоненти-модифікатори структурно когерентні до базового сплаву, тобто мають однакову кристалічну структуру та близькі параметри ґратки.

Лігатури на основі вказаних систем виготовляли вакуумною індукційною плавкою. Термічні характеристики модифікаторів визначали методом синхронного термічного аналізу, мікроструктуру вивчали за допомогою оптичного мікроскопу EPIQUANT (Німеччина), а фазовий склад – скануючого електронного мікроскопу JSM – 6610 (Японія).

Хімічний та фазовий склад сплавів, температурні параметри наведено в табл. 1, 2, а структура на рис. 1.

Таблиця 1

Теплофізичні характеристики лігатур у кристалічному стані

Система	Лігатура	$t_{л}$ , °C	$t_{с}$ , °C	$\Delta t$ , °C
Al – Zr	Al <sub>2,5</sub> Zr	965	656	309
Al – Cu – Zr	Al <sub>40</sub> Cu <sub>13</sub> Zr	1209	548	661
	Al <sub>60</sub> Cu <sub>12</sub> Zr	1193	575	618
	Al <sub>50</sub> Cu <sub>18</sub> Zr	1271	568	703
	Al <sub>40</sub> Cu <sub>25</sub> Zr	894	564	330
Al – Cu – Zr – Ni	Al <sub>60</sub> Cu <sub>9</sub> Zr <sub>3</sub> Ni	1056	564	492
	Al <sub>40</sub> Cu <sub>10</sub> Zr <sub>3</sub> Ni	1053	550	503
	Al <sub>10</sub> Cu <sub>80</sub> Zr <sub>5</sub> Ni	956	829	127
	Al <sub>10</sub> Cu <sub>75</sub> Zr <sub>10</sub> Ni	891	818	73

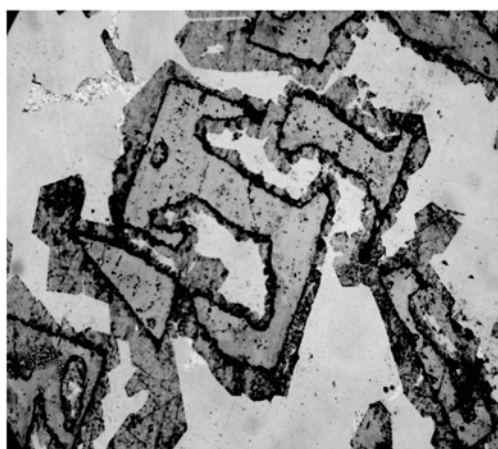
Таблиця 2

Фазовий склад лігатур при температурі 200 °C

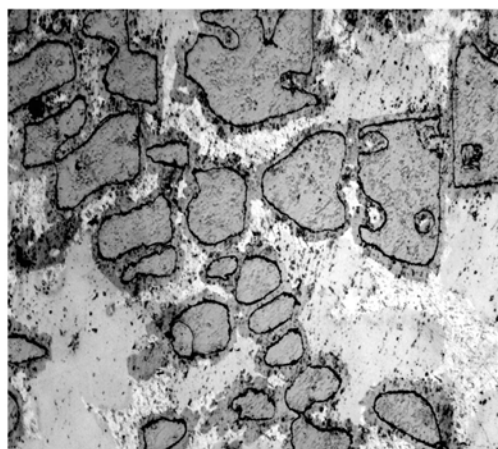
Сплав	Вміст відповідної фази, %						
	Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>3</sub> Zr	Al	Al <sub>9</sub> Cu <sub>11</sub>	Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	Al <sub>3</sub> Ni	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
Al <sub>40</sub> Cu <sub>13</sub> Zr	74	24,5	1,5	-	-	-	-
Al <sub>60</sub> Cu <sub>12</sub> Zr	-	22,7	-	7,7	69,6	-	-
Al <sub>50</sub> Cu <sub>18</sub> Zr	-	34	-	39,23	26,77	-	-
Al <sub>40</sub> Cu <sub>25</sub> Zr	-	47,2	-	31,3	21,5	-	-
Al <sub>60</sub> Cu <sub>9</sub> Zr <sub>3</sub> Ni	-	17	-	-	77	3,2	2,8
Al <sub>40</sub> Cu <sub>10</sub> Zr <sub>3</sub> Ni	74	18,9	-	-	-	7,1	-
Al <sub>10</sub> Cu <sub>80</sub> Zr <sub>5</sub> Ni	-	40,3	-	38,7	14	7	-
Al <sub>10</sub> Cu <sub>75</sub> Zr <sub>10</sub> Ni	-	25	-	38,7	23,5	-	12,8

Виходячи з того, що в даних сплавах в залежності від швидкості охолодження утворюється метастабільний Al<sub>3</sub>Zr, модифікатор такого типу можна отримати двома способами: кристалізацією аморфних сплавів та одержанням пересичених твердих розчинів і наступним їх розпадом.

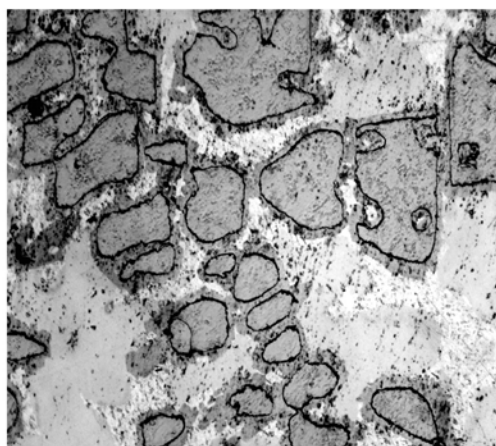
Пересичені тверді розчини отримували у вигляді металічних порошків та фібри. Перший одержували методами розпилення розплаву інертним газом або водою, а другий – методом спінінгування розплаву на мідний диск. Дослідження виявили різну здатність до аморфізації розплавів на основі системи Al – Zr. Так у виготовленій шляхом спінінгування фібри аморфну фазу виявлено лише у сплавах 28Al<sub>60</sub>Cu<sub>9</sub>Zr<sub>3</sub>Ni, 47Al<sub>40</sub>Cu<sub>10</sub>Zr<sub>3</sub>Ni, 5Al<sub>10</sub>Cu<sub>75</sub>Zr<sub>10</sub>Ni (рис. 2). Її кількість оцінювали за тепловим ефектом, що супроводжує процес кристалізації з твердого стану при нагріванні сплаву, оскільки він прямо пропорційний кількості аморфної складової. Найбільший тепловий ефект спостерігається при кристалізації сплаву 47Al<sub>40</sub>Cu<sub>10</sub>Zr<sub>3</sub>Ni, що вказує на значну кількість в ньому аморфної фази, отже, на високу здатність його до аморфізації.



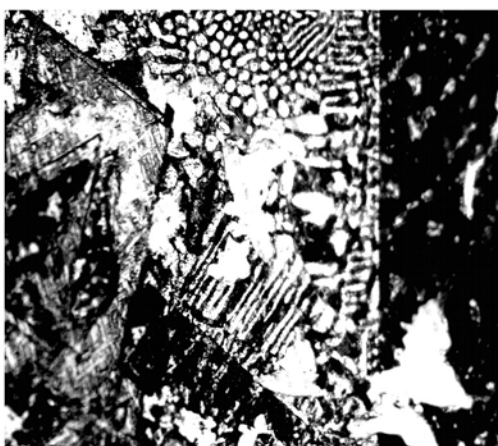
а



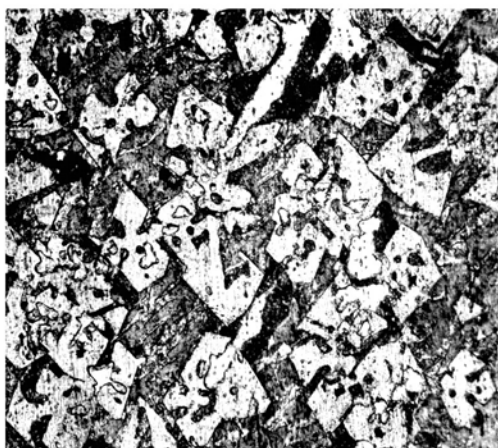
б



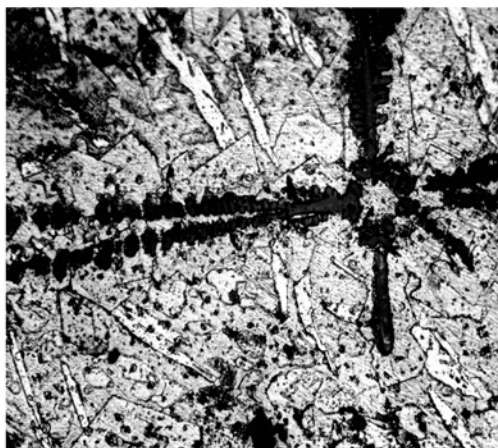
в



г



д



е

Рис. 1. Мікроструктура кристалічних лігатур. а – 28Al60Cu12Zr, б – 32Al50Cu18Zr, в – 35Al40Cu25Zr, г – 47Al40Cu10Zr3Ni, д – 5Al10Cu80Zr5Ni, е – 5Al10Cu75Zr10Ni. x 500.

При розробці технології модифікування різних сплавів необхідно також мати дані про особливості взаємодії добавок з ними. В зв'язку з тим, що модифікатори являють собою подвійні або більш складні системи, їх розчинення можна розглядати як процес взаємодії окремих компонентів з розплавом. Оскільки порошковий модифікатор досить важко ввести в розплав, то для більш ефективного використання його піддавали гарячій екструзії, яку проводили при температурі  $420 \pm 10$  °C на гідравлічному пресі зусиллям 60 т. Таким чином було одержано прутки діаметром 6 мм, які використовували для дослідження кінетики розчинення та процесу модифікування. В якості матричного розплаву використовували сплав на основі алюмінію марки В95, що має наступний хімічний склад (% по масі): Zn – 5,98, Mg – 2,42, Cu – 1,80, Si – 0,40, Mn – 0,36, Fe – 0,33, Cr – 0,15, Ti 0,10.

Питома швидкість розчинення модифікаторів Al<sub>2</sub>5Zr і Al<sub>40</sub>Cu<sub>10</sub>Zr<sub>3</sub>Ni відповідно складає 17,27 кг/м<sup>2</sup>·с та 13,80 кг/м<sup>2</sup>·с при температурі 750 °C, що наближається до швидкості розчинення чистої міді [6]. В зв'язку з цим при модифікуванні такого типу сплавів необхідно враховувати процес розчинення. Тобто процес вести у дві стадії, спочатку насичувати розплав необхідним елементом, а потім його обробляти метастабільною добавкою.

Було також досліджено вплив температури та часу витримки на зміну структури модифікатора Al<sub>2</sub>5Zr (рис. 3). Структура всіх досліджених зразків, включаючи і вихідний, містить включення інтерметаліду Al<sub>3</sub>Zr, кількість і розмір яких зростає із підвищенням температури термічної обробки.

Модифікатор, що містить цирконій, використовували у двох станах – стабільному та метастабільному. Температура модифікування становила 750 °C, а час витримки розплаву після обробки не перевищував 2 хв.

Обробку стабільним цирконієвим модифікатором проводили шляхом безпосереднього введення його у потрібній кількості в тигель з розплавом, а метастабільним – в два етапи. Спочатку в розплав вводили лігатуру, що містить цирконій. Кількість її розраховували таким чином, щоб досягти концентрації цирконію, необхідної для насичення твердого розчину сплаву при температурі ліквідус. Після цього розплав обробляли метастабільним модифікатором.

На рис. 4 наведено характерні структури сплаву в дослідних зразках, які одержано до та після модифікування розплаву. В обох випадках

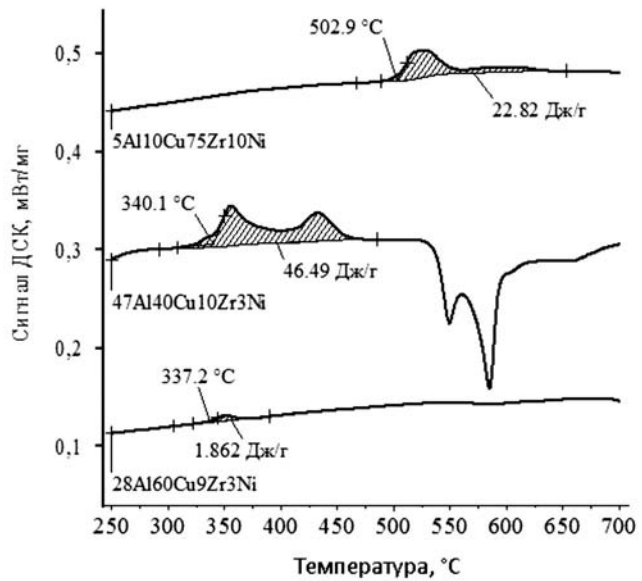


Рис. 2. Криві ДСК кристалізації частково аморфної фібри зі сплавів на основі Al – Zr.

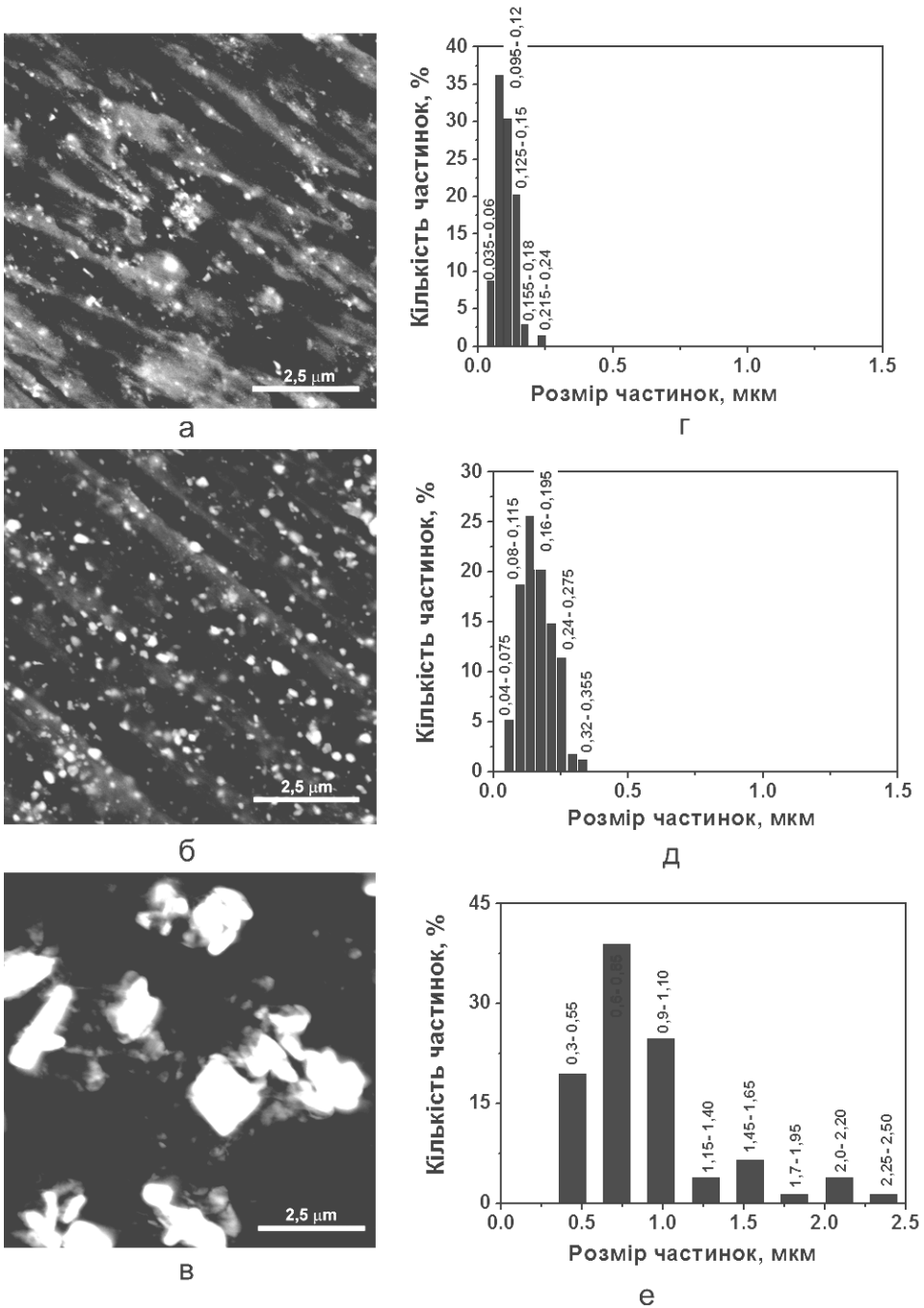


Рис. 3. Структури (SEM) екструдованого прутка та розподіл інтерметалідних частинок  $Al_2Zr$  за розмірами. а, г – вихідний пруток, б, д – пруток відпалений при температурі 500 °C протягом 6 годин, в, е – пруток відпалений при температурі 680 °C протягом 15 хвилин.

спостерігається значне подрібнення структури сплаву, що пояснюється зміною характеру кристалізації під впливом модифікаторів: кристалізація

немодифікованого сплаву належить до дендритного типу (рис. 4 б), а структура модифікованого (рис. 4 в) має недендритну будову.

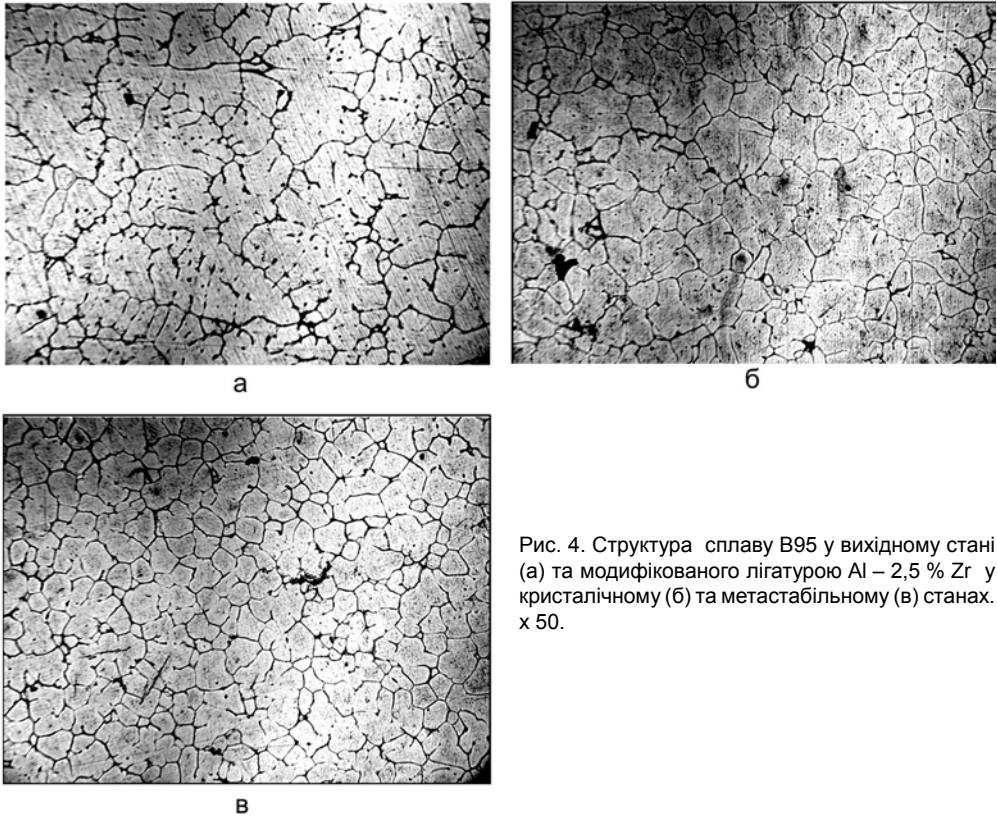


Рис. 4. Структура сплаву В95 у вихідному стані (а) та модифікованого лігатурою Al – 2,5 % Zr у кристалічному (б) та метастабільному (в) станах. x 50.

Таким чином, розроблено системи сплавів на основі алюміній-цирконій та встановлено, що в лігатурах  $Al_{2,5}Zr$ ,  $Al_{40}Cu_{25}Zr$ ,  $Al_{40}Cu_{10}Zr_{3}Ni$  модифікатором слугує метастабільний інтерметалід  $Al_3Zr$  з кристалічною структурою, близькою до твердого розчину алюмінію. Показано, що процес модифікування необхідно проводити в дві стадії. Перша включає обробку розплаву кристалічною добавкою до насичення нею його твердого розчину, а друга – метастабільною лігатурою.

## Література

1. Бродова И.Г. Роль расплава в образовании пересыщенных наноструктурных твердых растворов переходных металлов в алюминии // 3-я Международная школа – конференция «Физическое материаловедение»: «Наноматериалы технического и медицинского назначения», 24 – 28 сентября 2007. Тольятти (ТГУ), Самара (СГАУ), Ульяновск (УлГУ), Казань (КГТУ).
2. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М. Расплавы как основа формирования структуры и свойства алюминиевых сплавов. – Екатеринбург: УрОРАН, 2005. – 369 с.

3. Brodova I.G., Polents I.V., Bashlikov D.V. The forming mechanism of ultradispersid phases in rapidly solidified aluminum alloys // Nanostructured materials. – 1995. – 6, № 1 – 4. – P. 477 – 479.
4. Brodova I.G., Bashlikov D.V., Polents I.V. Influence of heat time melt treatment on the structure and the properties of rapidly solidificated aluminum alloys with transition metals // J. materials science and engineering. – 1997. – 226 – 228. – P. 136 – 140.
5. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. – М.: Машиностроение, 2005. – 476 с.
6. Верховлюк А.М., Беспалый А.А., Левченко Ю.Н. Кинетика растворения отдельных элементов и мелкокристаллических модификаторов в расплаве на основе алюминия // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2011. – № 44. – С. 81 – 89.

Одержано 03.04.13

**А. М. Верховлюк, А. А. Щерецкий, Ю. Н. Левченко, Р. А. Сергиенко**

**Модификаторы на основе Al – Zr для алюминиевых расплавов**

**Резюме**

Рассмотрены химический и фазовый составы, структура, термофизические характеристики перспективных модификаторов на основе систем Al – Zr, Al – Cu – Zr, Al – Cu – Ni – Zr для алюминиевых расплавов. Разработаны технологические параметры их получения в аморфном и мелкокристаллическом состояниях, исследован процесс взаимодействия с алюминиевыми расплавами.

**A. M. Verkhovliuk, O. A. Shcheretskyi, Yu. M. Levchenko, R. A. Sergiienko**

**Modifiers on the basis of Al – Zr for aluminum melts**

**Summary**

It was presented the chemical and phase compositions, structure, thermophysical characteristics of promising modifiers based on Al – Zr, Al – Cu – Zr, Al – Cu – Ni – Zr systems for aluminum alloy melts. There were developed the process variables of these modifiers production in amorphous and fine-grained states and the process of interaction with aluminum alloys is studied.