
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ

УДК 669.715:621.745:538.4

В. И. Дубоделов, д-р техн. наук, академик, проф., зав. отделом,
e-mail: mgd@ptima.kiev.ua

В. А. Середенко, д-р техн. наук, ведущ. науч. сотр.

А. С. Затуловский, д-р техн. наук, зав. отделом

А. В. Косинская, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

Е. В. Середенко, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Установлено, что при совместном действии постоянного магнитного поля и переходных металлов на структуру сплавов Al–Mn, Al–Ti, Al–Zr, Al–Cr, Al–Mn–Ti и Al–Ti–Zr компактируются и измельчаются зерна α -твердого раствора алюминия и включения интерметаллидов. Возрастает микротвердость включений и износостойкость сплавов.

Ключевые слова: сплавы алюминия, переходные металлы, литая структура, постоянное магнитное поле.

Встановлено, що при спільній дії постійного магнітного поля і перехідних металів на структуру сплавів Al–Mn, Al–Ti, Al–Zr, Al–Cr, Al–Mn–Ti і Al–Ti–Zr компактуються і подрібнюються зерна α -твердого розчину алюмінію і включення інтерметалідів. Збільшується микротвердість і зносостійкість сплавів.

Ключові слова: сплави алюмінію, перехідні метали, лита структура, постійне магнітне поле.

It has been established, that when Al–Mn, Al–Ti, Al–Zr, Al–Cr, Al–Mn–Ti and Al–Ti–Zr alloys are subjects to influence of a constant magnetic field and transition metals, α -solid solution of aluminum grains and inclusion of intermetallic are dispersed and compacted. The microhardness of inclusions and wear resistance of alloys increase.

Keywords: aluminum alloys, transition metals, cast structure, constant magnetic field.

Алюминий и его сплавы занимают лидирующие позиции среди конструкционных и функциональных материалов по росту применения в различных отраслях техники. Повышение требований к уровню и стабильности свойств изготовленных из них металлоизделий не всегда обеспечивается за счет применения традиционных методов обработки. Это вызывает необходимость поиска и развития новых способов воздействия на металл. Наиболее высокие и стабильные по сечению алюми-

ниевой отливки свойства достигаются при формировании однородной мелкозернистой структуры, которая может быть получена при использовании эффективных методов модифицирования [1]. В настоящее время самыми распространенными являются два метода. Это образование тугоплавких интерметаллидных частиц в расплаве, которые служат зародышевыми центрами при его кристаллизации, а также применение различного рода внешних воздействий на затвердевающий металл.

Эффективными модификаторами алюминиевых сплавов являются переходные металлы (ПМ) четвертого и пятого периодов периодической системы химических элементов. Взаимодействуя с алюминием, они образуют частицы, которые и являются зародышевыми центрами при кристаллизации расплава. По мнению автора этой теории [1], эффективность модификатора определяется близостью параметров решеток образующегося алюминида и алюминия. При этом расхождения между ними не должны превышать 12 %. Авторы [2] считают, что модифицирующее действие ПМ определяется особенностью строения их атомов при незаполненном электронами d -подуровне. Недостроенность $3d$, $4d$ и $5d$ электронных оболочек обуславливает многие свойства ПМ, влияет на характер взаимодействия их с другими металлами, в частности с алюминием [2, 3]. Элементы, имеющие наибольшую дефектность d -оболочки, обладающие высокой активностью, акцептирующей способностью, являются и наиболее эффективными модификаторами алюминия. По мере заполнения d -оболочки электронами модифицирующая способность элемента снижается. С учетом указанных теорий, по эффективности модифицирования ПМ располагаются в следующем порядке: Sc, Ti, Zr, Mn, Cr, Ni, V, W, Nb, Mo.

Особую перспективу в современной металлургии и литейном производстве представляют физические способы модифицирования. Это термовременная, ультразвуковая обработка расплавов, вибрация, воздействие на жидкий металл плазмой, высокоскоростное охлаждение, электроимпульсное и электромагнитное воздействия [4]. К достоинствам технологий физического модифицирования относится ненадобность использования дорогостоящих модификаторов, отсутствие изменения химического состава сплавов, благоприятная экологическая обстановка, стабильный модифицирующий эффект по сравнению с примесным модифицированием.

Особое место среди физических методов модифицирования занимает внешнее воздействие на расплав металла магнитными полями. Управление процессом кристаллизации расплава наложением внешнего электромагнитного поля позволяет получать различный тип структуры материала, который определяет уровень свойств и характер поведения сплава на последующих этапах его переработки [4–6]. В отличие от переменных электромагнитных полей, глубина проникновения которых в обрабатываемый металл ограничена вследствие скин-эффекта и уменьшается с увеличением частоты изменения поля, постоянные магнитные поля равномерно воздействуют на весь объем металла. Действие слабых постоянных магнитных полей экологически безопасно и не требует (в случае применения недорогих литых постоянных магнитов) энергозатрат и специального электрооборудования.

При использовании постоянных магнитных полей с небольшой индукцией (до 1 Тл) при медленном охлаждении и кристаллизации сплавов систем Al–Cu, Al–Fe, Al–Ni [7] установлено, что магнитное поле влияет на характеристики отдельных фаз (дисперсность, форму, их распределение), приводит к увеличению микротвердости образующихся интерметаллидов. При этом наибольшие структурные и физические изменения происходят под действием поля с индукцией B 0,1–0,5 Тл. При проведении настоящих экспериментов было выбрано однородное постоянное горизонтально направленное магнитное поле с индукцией B 0,25 Тл.

С целью установления особенностей влияния постоянного магнитного поля на модифицирование литой структуры сплавов алюминия были исследованы системы с более активными добавками [1, 2] – титаном и цирконием и менее активными – марганцем и хромом. Эти металлы образуют с алюминием диаграммы состояния перитектического и эвтектического типа с тугоплавкими химическими соедине-

ниями, ликвидус которых смещен в сторону основного компонента. Для изучения были выбраны сплавы доперитектической, перитектической и заперитектической частей диаграмм состояния.

Известно [8], что на основе трехкомпонентных систем, содержащих переходные металлы, можно синтезировать сплавы с повышенной жаропрочностью. Образование в них более сложных, чем в бинарной системе, интерметаллидов определяет дополнительный эффект жаропрочности. Повышение степени легирования и одновременное использование технологических процессов, влияющих на конфигурацию и размеры образующихся включений, позволило бы существенно улучшить свойства сплавов, кроме того, легирование сплавов одновременно двумя переходными металлами является эффективным средством получения более равномерного распределения включений интерметаллидов по объему матрицы [3]. Правильность этих рассуждений подтверждается все большим числом промышленных и опытных сплавов, при производстве которых используется данный метод (B95 (Mn и Cr); AMr6 (Mn и Zr); BADI и других).

Для установления степени совместного действия постоянного магнитного поля и двух переходных металлов на структуру, форму, размер образующихся фаз, распределение легирующих компонентов между ними в алюминиевых сплавах были выбраны системы Al–Mn–Ti и Al–Ti–Zr.

Было выполнено 6 серий экспериментов на сплавах Al–Mn, Al–Ti, Al–Zr, Al–Cr, Al–Mn–Ti и Al–Ti–Zr. Для получения требуемого состава расчетным методом устанавливали необходимое количество добавок к алюминию специально приготовленных лигатур. В качестве основы использовали алюминий технической чистоты (A6). Шихту массой 100–135 г плавил в печи электросопротивления в графитовых тиглях. Плавку и заливку проводили при температуре 860 °С. После расплавления алюминия вводили лигатуру, затем при достижении заданного перегрева осуществляли выдержку в печи в течение 10–20 мин. Готовый расплав заливали в две графитовые формы идентичной конфигурации и размеров при температуре 18–20 °С. Образцы застывали вместе с формами на воздухе, одна из которых находилась в зазоре постоянного магнита, а вторая вне его воздействия (контрольный сплав). Диаметр полученных отливок составлял 25, высота 50 мм.

Содержание компонентов в сплавах определяли спектральным, химическим и рентгенофлуоресцентным методами анализа. Для исследования структуры образцы вырезали на уровне ~ 30 мм от верхней кромки отливки. Микроструктурные исследования образцов проводили на световом оптическом микроскопе Neophot, травленных 1%-ным раствором фтористоводородной кислоты в дистиллированной воде. Определение состава фаз и распределения элементов в структуре сплава осуществляли методом локального микрорентгеноспектрального анализа на установке РЭММА–102. Измерения микротвердости фаз проводили на приборе ПМТ–3 при нагрузке 5 и 10 г.

Экспериментально было установлено, что постоянное магнитное поле выбранной индукции не влияет на фазовый состав исследованных сплавов. Оно воздействует на их структуру, форму, размеры образований, количество, расположение и микротвердость образующихся фаз. В зависимости от состава рассматриваемых сплавов, это воздействие имеет общий или индивидуальный характер относительно определенного конкретного свойства.

Характерным для всех рассматриваемых сплавов под воздействием поля является изменение формы кристаллов α -фазы (из дендритной она становится равнозернистой) (рис. 1). Происходит уменьшение размера зерна α -твердого раствора алюминия. Например, в бинарных алюмотитановых сплавах до-, за- и перитектического составов – в 1,5–2,0 раза, алюмоциркониевых – 2,0–3,0 раза (рис. 2). В тройных сплавах Al–Ti–Zr с доперитектическим и заперитектическим содержанием титана и циркония – в 2 раза. Постоянное магнитное поле, воздействующее на кристаллизующиеся расплавы, способствовало повышению микротвердости α -твердого

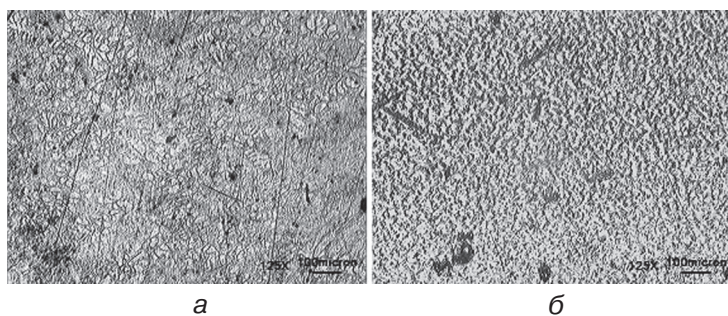


Рис. 1. Формы кристаллов α -фазы в заперитеректическом сплаве Al-Ti: а – дендритная, $B = 0$; б – равносторонняя, $B = 0,25$ Тл

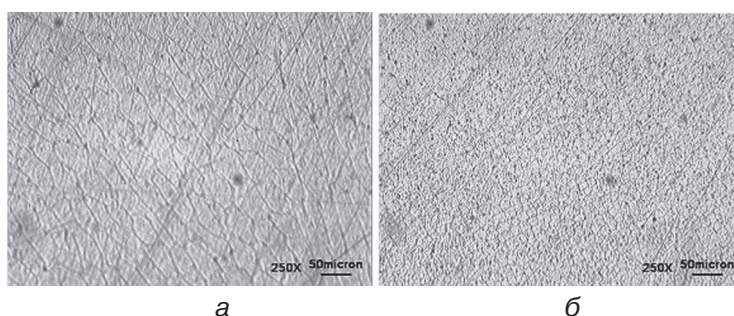


Рис. 2. Зерна α -твердого раствора алюминия в структуре сплава Al-Zr околоперитеректического состава, закристаллизованного в условиях: а – $B = 0$ Тл; б – $B = 0,25$ Тл

раствора алюминия от 5 до 11 %. Очевидно это связано с возрастанием степени легированности основы сплава. Так, с помощью микрорентгеноспектрального анализа было установлено, что в алюмомарганцевом сплаве наложение постоянного магнитного поля привело к увеличению содержания марганца в α -фазе в 1,5 раза. Доказательством этого предположения является установленное в ряде образцов сплава Al-Mn-Ti, затвердевавших в условиях действия магнитного поля, перераспределение легирующих элементов между фазами [10].

Постоянное магнитное поле, воздействующее на расплав, меняет структуру формирующихся интерметаллидов и повышает равномерность их распределения в металле. Они приобретают более компактное строение, а также изменяется их расположение. В ряде образцов сплавов (Al-Ti, Al-Ti-Zr) произошла ориентация интерметаллидов в виде параллельно направленных в одну сторону полос и лент (рис. 3). После образования первичных кристаллов интерметаллидной фазы кристаллизующаяся α -фаза образует параллельно направленные удлиненные зерна, которые формируются вдоль полос интерметаллидов.

Установлено, что постоянное магнитное поле оказывает разностороннее воздействие на интерметаллидную фазу (количество, форму, размеры и другое). Отмечено уменьшение дефектов строения интерметаллидных включений. Они приобретают более четкие очертания и однородность окрашивания. Так, несовершенные, состоящие из отдельных секторов призматические кристаллы $CrAl_7$ (в исследованных алюмохромовых сплавах) после кристаллизации расплава в магнитном поле меняют конфигурацию на изометрическую. Их размер, особенно в центральной части образца, уменьшается в 1,5–3,0 раза, а количество возрастает с 3–5 до 7–10 %. По данным микрорентгеноспектрального анализа они содержат до 18,67 % мас. хрома и имеют высокую микротвердость (91,0–92,9 кгс/мм²). Эти интерметаллиды компактно располагаются в α -фазе, которая имеет микротвердость 18,7 кгс/мм² (рис. 4).

Такие материалы структурно представляют композит, в котором в мягкой матри-

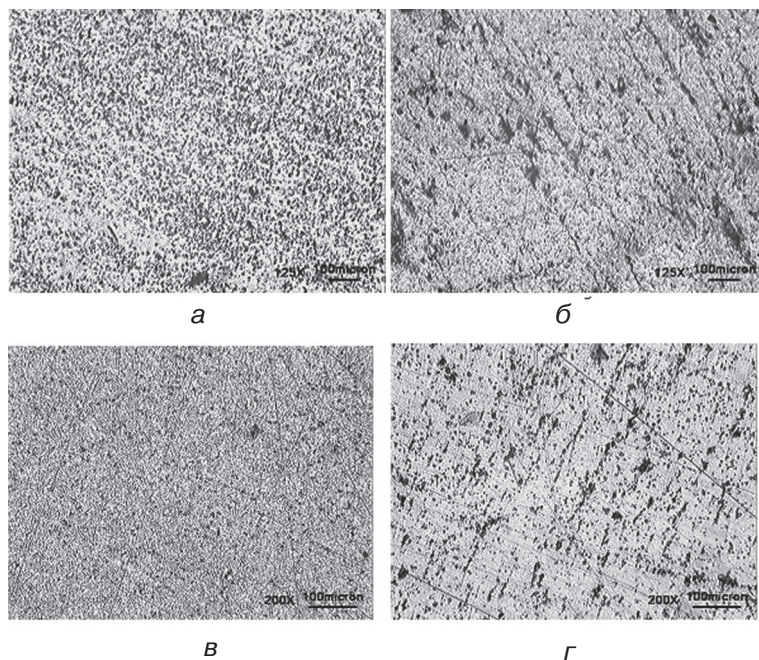


Рис. 3. Ориентация интерметаллидов в сплавах под воздействием магнитного поля: *а* – сплав Al–Ti околоперитектического состава, $B = 0$ Тл; *б* – сплав Al–Ti околоперитектического состава, $B = 0,25$ Тл; *в* – сплав Al–Ti–Zr с доперитектическим содержанием компонентов, $B = 0$ Тл; *г* – сплав Al–Ti–Zr с доперитектическим содержанием компонентов, $B = 0,25$ Тл

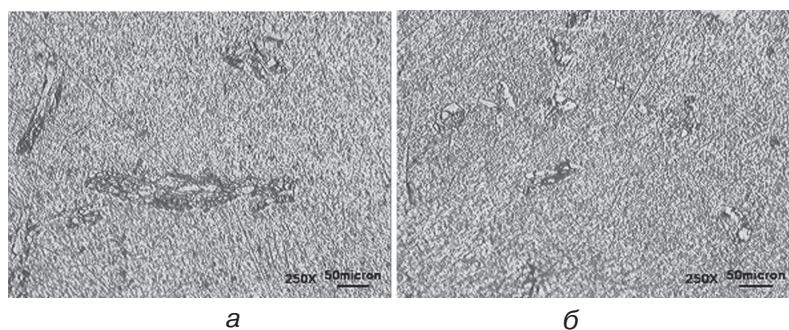


Рис. 4. Интерметаллиды в структуре сплава Al–Cr околоперитектического состава, закристаллизованные при: *а* – $B = 0$ Тл; *б* – $B = 0,25$ Тл

це присутствуют твердые армирующие частицы. Проведенные триботехнические испытания показали, что обработанные постоянным магнитным полем образцы сплава характеризуются более высокими показателями износостойкости, чем необработанные. Так, при скорости скольжения 2 м/с интенсивность изнашивания снизилась в 1,8 раза при коэффициенте трения 0,36.

В сплаве Al–Mn–Ti (с околоперитектическим содержанием марганца и доперитектическим – титана) структура была представлена интерметаллидами, образующимися на фоне α -фазы. Они имели форму несовершенных дендритов разных размеров, которые образовывали участки с хаотичным и параллельным расположением. Наложение постоянного магнитного поля приводило к изменению их формы при кристаллизации. Протяженные несовершенные дендриты приобретали вид тонковетвистых кристаллов и формировали более плотно упакованные скопления. Усиливалась тенденция к равномерности их распределения. Происходило

Характеристика структурных составляющих сплавов Al–Mn–Ti и сравнительные показатели износостойкости образующихся композитов без и при обработке расплавов постоянным магнитным полем

Содержание легирующих элементов, %мас.		$B = 0 \text{ Тл}$						$B = 0,25 \text{ Тл}$								
		микротвердость, кг/мм ²			интенсивность изнашивания мкм/км при скорости скольжения			микротвердость, кг/мм ²			интенсивность изнашивания мкм/км при скорости скольжения					
		α -фазы	включений	1 м/с	2 м/с	3 м/с	1 м/с	2 м/с	3 м/с	α -фазы	включений	1 м/с	2 м/с	3 м/с		
Mn	Ti															
Околоперитектическое 3,67–4,09	Доперитектическое 0,093–0,11	20,9	26,8–28,8	3	8	–	20,3	37,3–71,9	2	6	–					
Заперитектическое 4,57–4,79	Заперитектическое 0,54–0,60	21,1	70,9–86,6	4	15	18	21,2	79,5–97,3	3	13	17					

сокращение длины кристаллов до 5 раз, а максимальное значение соотношения длины и ширины этих образований уменьшалось втрое. Количество возникших интерметаллидов увеличилось. При этом в промежутках более крупных кристаллов формировалась мелкокристаллическая масса.

С увеличением содержания марганца и титана до заперитектической концентрации в структуре сплава возникали интерметаллиды, представлявшие собой шестоватые образования с округлым поперечным сечением. В результате модифицирующего влияния постоянного магнитного поля алюминиды измельчились и приобрели овальную и округлую форму. Также произошло повышение их размерной однородности. Данные по микротвердости фаз и интенсивности изнашивания контрольных и обработанных полем сплавов Al–Mn–Ti представлены в таблице.

Воздействие магнитного поля на интерметаллиды привело, в частности, как видно из данных таблицы, к повышению их микротвердости без заметного изменения микротвердости мягкой основы (α -фазы) и таким образом обусловило повышение триботехнических показателей полученных сплавов (снижению интенсивности изнашивания при различных скоростях скольжения).

Исходя из полученных результатов следует, что постоянное магнитное поле повышает модифицирующую способность исследованных элементов, обладающих дефектностью d -оболочки. Для сплавов перитектического состава модифицирующее действие магнитного поля на интерметаллиды возрастает с увеличением концентрации второго компонента в точке перитектического превращения. Действие поля было более выражено в случае элементов, имеющих наименьшую дефектность d -оболочки.

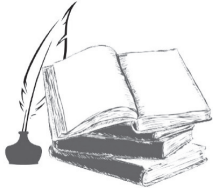
Установленные в результате проведенных исследований особенности воздействия постоянного магнитного поля на сплавы алюминия, легированные переходными металлами, могут иметь важное практическое значение. Прежде всего, с помощью магнитной обработки может быть достигнуто получение требуемой структуры алюминиевых сплавов. Обладая свойствами модификатора, постоянное магнитное поле, способствуя измельчению, изменению морфологии интерметаллидной фазы, повышению ее микротвердости, позволяет создавать жаропрочные и композиционные материалы, в которых мелкокристаллические интерметаллиды высокой твердости являются полезными структурными составляющими. Магнитное поле, оказывая модифицирующее действие на доперитектические составы, в частности, сплавы Al–Zr, Al–Ti, дает возможность расширения сферы применения этих металлов и в промышленных сплавах.



Список литературы

1. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1964. – 214 с.
2. Ламихов Л. К., Самсонов Г. В. О модифицировании алюминия переходными металлами // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и горное дело. – 1963. – № 2. – С. 96–98.
3. Елагин В. И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. – М: Металлургия, 1975. – 248 с.
4. Деев В. Б., Селянин И. Ф., Мочалов С. П. и др. Об использовании физических модифицирующих воздействий при литье алюминиевых сплавов // Литейное производство. – 2012. – № 5. – С. 16–18.
5. Фигуровский Д. К. Влияние воздействия электромагнитного поля в процессе кристаллизации на формирование структуры нейзильбера // Цветные металлы. – 2007. – № 2. – С. 121–125.
6. Кольчурина и. Ю., Селянин И. Ф. Влияние внешних воздействий на микроструктуру кристаллизующегося сплава // Литейное производство. – 2009. – № 8. – С. 13–15.

7. Дубоделов В. И., Середенко В. А., Затоловский С. С., Косинская А. В. Структурообразование до- и заэвтектических сплавов Al–Ni при их затвердевании в постоянном магнитном поле // Процессы литья. – 2010. – № 6. – С. 44–53.
8. Добаткин В. И., Елагин В. И., Федоров В. М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы. – М: ВИЛС, 1995. – 341 с.
9. Дубоделов В. И., Середенко В. А., Косинская А. В. и др. Структура и микротвердость Al–Mn сплавов в области эвтектического и перитектического превращений, залитых в кокиль при наложении постоянного магнитного поля // Процессы литья. – 2014. – № 2. – С. 50–57.
10. Дубоделов В. И., Косинська А. В., Середенко В. О., Середенко О. В. Модифікування сплаву Al–Mn титаном і обробкою магнітним полем // Металознавство та обробка металів. – 2015. – № 3. – С. 17–21.



References

1. Maltsev, M. V. (1964) Modifitsirovanie struktury metallov i spлавov [*Modification of the structure of metals and alloys*]. Moscow: Metallurgiya, 214 s. [in Russian].
2. Lamikhov, L. K., Samsonov, G. V. (1963) O modifitsirovanii alyuminiya perekhodnymi metallami [*On the modification of aluminum by transition metals*]. Izv. AN SSSR. OTN. Metallurgiya i gornoe delo, no. 2, pp. 96–98 [in Russian].
3. Yelagin, V. I. (1975) Legirovanie deformiruemykh alyuminievykh сплавов perekhodnymi metallami [*Doping of deformable aluminum alloys with transition metals*]. Moscow: Metallurgiya, 248 s. [in Russian].
4. Deev, V. B., Selyanin, I. F., Mochalov, S. P. et al. (2012) Ob ispolzovanii fizicheskikh modifitsiruyushchikh vozdeystviy pri lite alyuminievykh сплавов [*On the use of physical modifying effects in the casting of aluminum alloys*]. Liteynoe proizvodstvo, no. 5, pp. 16–18 [in Russian].
5. Figurovskiy, D. K. (2007) Vliyanie vozdeystviya elektromagnitnogo polya v protsesse kristallizatsii na formirovanie struktury neyzilbera [*Influence of the influence of the electromagnetic field in the process of crystallization on the formation of the structure of nickel silver*]. Tsvetnye metally, no. 2, pp. 121–125. [in Russian].
6. Kolchurina, I. Yu., Selyanin, I. F. (2009) Vliyanie vneshnikh vozdeystviy na mikrostrukturu kristallizuyushchegosya сплава [*The influence of external influences on the microstructure of a crystallizing alloy*]. Liteynoe proizvodstvo, no. 8, pp. 13–15. [in Russian].
7. Dubodelov, V. I., Seredenko, V. A., Zatulovskiy, S. S., Kosinskaya, A. V. (2010) Strukturoobrazovanie do- i zaevtekticheskikh сплавов Al–Ni pri ikh zatverdevanii v postoyannom magnitnom pole [*Structurization of pre- and hypereutectic Al–Ni alloys upon their solidification in a constant magnetic field*]. Protsestry litya, no. 6, pp. 44–53. [in Russian].
8. Dobatkin, V. I., Yelagin, V. I., Fedorov, V. M. (1995) Bystrozakristallizovannyye alyuminievye сплавы [*Fast-crystallized aluminum alloys*]. Moscow: VILS, 341 s. [in Russian].
9. Dubodelov, V. I., Seredenko, V. A., Kosinskaya, A. V. i dr. (2014) Struktura i mикротвердост Al–Mn сплавов v oblasti evtekticheskogo i peritekticheskogo prevrashcheniy, zalitыkh v kokil pri nalozhenii postoyannogo magnitnogo polya [*The structure and microhardness of Al–Mn alloys in the region of eutectic and peritectic transformations filled into a mold when a constant magnetic field is applied*]. Protsestry litya, no. 2, pp. 50–57. [in Russian].
10. Dubodielov, V. I., Kosynska, A. V., Seredenko, V. O., Seredenko, O. V. (2015) Modyfikuvannia сплаву Al–Mn tytanom i obrobkoiu mahnitnym полем [*Modification of Al–Mn alloy by titanium and magnetic field processing*]. Metaloznavstvo ta obrobka metaliv, no. 3, pp. 17–21. [in Russian].

Поступила 23.01.2018