

На правах рукописи

Котенков Павел Валерьевич

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ  
СПОСОБНОСТИ ТРОЙНЫХ ЛИГАТУРНЫХ СПЛАВОВ НА  
ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАБОТКОЙ ИХ  
РАСПЛАВОВ НИЗКОЧАСТОТНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель Пастухов Эдуард Андреевич,  
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Яценко Сергей Павлович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, заведующий лабораторией гетерогенных процессов

Шуняев Константин Юрьевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН, заведующий лабораторией аналитической химии

Ведущая организация ФГБУН Институт физики металлов  
Уральского отделения РАН

Защита диссертации состоится 18 октября 2013 года в 13<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан 17 сентября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

С каждым годом возрастают требования к алюминиевым сплавам с высокими ресурсными характеристиками, используемыми в авиакосмической отрасли и машиностроении. Повышение качества таких сплавов, имеющих пониженную плотность и повышенную прочность, пригодных для широкой номенклатуры изделий, является актуальной задачей для отечественных и зарубежных исследователей.

Алюминиевые сплавы обладают большой склонностью к образованию крупнозернистой структуры, что приводит к анизотропии свойств и повышенному количеству дефектов. Получение сплавов с мелкозернистой структурой является важной задачей решения данных проблем. На сегодня существует различные способы воздействия на расплав с целью получения мелкозернистой структуры. В работе особое внимание уделено химическому методу воздействия на предкристаллизационное состояние расплава.

### **Степень разработанности темы**

Для получения мелкозернистой структуры в алюминиевый расплав вводят модифицирующие лигатуры, содержащие переходные металлы и их карбиды или бориды. В последние десятилетия особое внимание уделяется таким переходным металлам как скандий, титан, цирконий, которые наряду с модифицированием придают сплаву ряд положительных свойств. Малые добавки переходных элементов Sc, Sc и Zr, Sc и Ti, Ti и Zr вводят в алюминий с бинарными лигатурными сплавами. Низкая растворимость этих элементов в твердом растворе алюминия при комнатных температурах приводит к возможности получения значительного пересыщения ими в процессе отжига под закалку и при последующем распаде твердого раствора дисперсионного упрочнения сплавов выделяющимися вторичными алюминиды. При совместном введении бинарных лигатур Al–Sc и Al–Zr (или Al–Ti) образуются вторичные алюминиды, наследующие кубическую решетку структурного типа

$L1_2$ , характерную для алюминидов скандия и имеющую небольшое кристаллографическое несоответствие с решеткой  $\alpha$ -Al, что приводит к хорошим показателям дисперсионного упрочнения. В то же время при совместном введении бинарных лигатур Al–Ti и Al–Zr в алюминиевые сплавы выделяющиеся алюминиды сохраняют свои тетрагональные решетки структурных типов  $D0_{22}$  и  $D0_{23}$ . Это приводит даже к меньшему эффекту модифицирования, чем при использовании каждой лигатуры в отдельности.

В последнее время в научной литературе большое внимание уделяется изучению зависимости структурного типа и параметра кристаллической решетки алюминида с двумя переходными элементами от их соотношения в алюминиде, а также возможности получения лигатурных сплавов, алюминиды которых имеют кубическую решетку структурного типа  $L1_2$ , кристаллографически совпадающую с решеткой матрицы алюминиевых сплавов. В обычных условиях кристаллизации сплавы системы Al–Sc характеризуются выделением алюминидов именно такого структурного типа решетки. В бинарных системах Al–Zr, Al–Ti алюминиды с ГЦК решеткой образуются только при высоких скоростях охлаждения перегретого расплава. Методом спиннингования были получены также и сложные алюминиды  $Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$  с ГЦК решеткой типа  $L1_2$ .

Введение в алюминиевый расплав небольшого количества лигатуры с переходными элементами, образующими при кристаллизации алюминиды с ГЦК решеткой типа  $L1_2$ , является одним из эффективных способов повышения качества сплавов. Чем выше структурное соответствие зародышеобразующих фаз и  $\alpha$ -Al, тем выше эффект модифицирования. Тонкая зеренная структура уменьшает размеры дефектов (микропоры, выделения вторичных фаз по границам зерен) и способствует их более равномерному распределению, тем самым уменьшает неравномерность свойств по ширине и высоте слитка и приводит к улучшению технологических и механических свойств сплавов. Кроме того, использование малых добавок таких лигатур с целью дисперсионного упрочнения алюминиевых сплавов в процессе старения и

отработка условий вторичного выделения субмикро- и наноразмерных дисперсоидов когерентных матрице алюминидных фаз при распаде пересыщенных твердых растворов на основе алюминия позволит получить сплавы с повышенными функциональными характеристиками.

Все сказанное позволяет сделать вывод о необходимости расширения ассортимента лигатур за счет получения новых сплавов с двумя переходными элементами, алюминиды которых имеют кубические решетки и характеризуются высоким размерным и структурным соответствием с матрицей модифицируемых этими лигатурами алюминиевых сплавов.

### **Цели и задачи исследования**

Понимая важность проблемы повышения качества алюминиевых сплавов, опираясь на имеющиеся литературные данные и учитывая правило ступеней Освальда, целью данной работы являлось получение новых тройных лигатурных сплавов с высокой модифицирующей способностью, которая обеспечивается структурным и размерным соответствием кубической решетки зародышеобразующих фаз с решеткой матрицы алюминиевых сплавов.

При проведении работы решались следующие задачи.

1. Изучение условий получения (состав, перегрев расплава над ликвидусом, скорость охлаждения) лигатурных сплавов с двумя переходными элементами Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Ti–Zr, алюминиды которых имеют кубическую решетку структурного типа  $L1_2$ , с использованием воздействия на расплавы лигатур низкочастотными колебаниями (НЧК).

2. Совершенствование технологии синтеза субмикронной и наноразмерной карбидной фазы TiC в расплаве Al–Ti при воздействии НЧК, передаваемыми через графитовый поршень-излучатель.

3. Разработка технологии замешивания смеси наноразмерных порошков Al+TiC в алюминиевый расплав с использованием воздействия НЧК.

4. Изучение структурных особенностей опытных лигатурных сплавов.

5. Проведение на алюминиевых сплавах сравнительной оценки модифицирующей способности опытных лигатур и ее стабильности во времени.

6. Изучение роли малых совместных добавок Sc+Zr, Sc+Ti, Ti+Zr, вводимых с опытными лигатурами, на дисперсионное упрочнение модельного сплава Al-4%Cu в широком температурном и временном интервале старения и сравнение с добавкой такого же количества одного элемента.

7. Оценка роли примесных элементов (Fe+Si) в дисперсионном упрочнении модельного сплава Al-4%Cu.

8. Изучение возможности легирования скандием медьсодержащих алюминиевых сплавов с использованием тройных лигатур Al-Sc-Zr и Al-Sc-Ti.

### **Научная новизна**

Воздействием НЧК на расплавы получены новые лигатурные сплавы с двумя переходными элементами, зародышеобразующие фазы которых имеют кубическую решетку типа  $L1_2$ , что обеспечивает их высокую модифицирующую способность, ее постоянство в течение длительной выдержки расплава с лигатурой и значительное дисперсионное упрочнение сплава Al-4%Cu. Показана возможность введения скандия в медьсодержащие алюминиевые сплавы.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Изучены условия получения (соотношение переходных элементов, перегрев, скорость охлаждения) тройных лигатурных сплавов Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti, Al-Ti-Zr с алюминидами, соответственно,  $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ ,  $Al_3(Sc_{1-x}Ti_x)$ ,  $Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$  с кубической решеткой структурного типа  $L1_2$ .

Выявлены критические содержания модификаторов Sc+Zr, Sc+Ti, Ti+Zr, (переход в заэвтектический или перитектический состав), определяющие начало резкого измельчения зерна сплава Al-4%Cu.

Выявлена зависимость степени измельчения зерна сплава Al–4%<sup>1</sup>Cu от типа решетки зародышеобразующей фазы ( $DO_{22}$  или  $LI_2$ ) модификатора.

Выявлен синергетический эффект при модифицировании и дисперсионном упрочнении сплава Al–4%Cu малыми добавками Ti+Zr, вводимыми с тройной лигатурой Al–Ti–Zr.

Выявлен эффект стабильности модифицирующей способности лигатур Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Ti–Zr и Al–Ti–C в течение длительной выдержки расплава с соответствующей лигатурой.

Определены условия образования W-фазы (AlCuSc) в сплавах Al–4%Cu при введении скандия с бинарной лигатурой и скандия с цирконием с опытной лигатурой.

Проведена оценка влияния кристаллографического несоответствия решеток зародышеобразующих фаз и матрицы на измельчение зерна алюминиевых сплавов.

На новые лигатурные сплавы Al–Ti–Zr, зародышеобразующие фазы  $Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$  которых имеют кубическую решетку типа  $LI_2$  с высоким кристаллографическим сходством с решеткой  $\alpha$ -Al, получена заявка на изобретение.

Показана возможность замешивания в расплав алюминия небольшого количества смеси наноразмерных порошков Al+TiC с использованием воздействия НЧК и высокая степень дисперсионного упрочнения сплава Al–4%Cu сотыми долями % TiC, вводимых с опытной лигатурой Al–Ti–C.

### **Методология и методы исследования**

Исследования проведены на высоком научном уровне с использованием методов оптической и электронной сканирующей микроскопии, дифракционного рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии.

---

<sup>1</sup> Здесь и далее в масс. %

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Получение (с использованием воздействия на расплавы лигатур низкочастотными колебаниями) новых лигатурных сплавов Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Ti–Zr, алюминиды которых имеют кубическую решетку структурного типа  $L1_2$ , и сплава Al–Ti–C с наноразмерными карбидами титана.
2. Модифицирующая способность опытных лигатур, ее стабильность в течение длительной выдержки расплава Al–4%Cu с лигатурой.
3. Результаты дисперсионного упрочнения сплава Al–4%Cu малыми (0.01-0.3%) добавками Sc+Zr, Sc+Ti, Ti+Zr, Ti+C, вводимыми с опытными лигатурами, в процессе старения при температурах от 100 до 300°C.
4. Совместное введения Sc+Zr с опытной лигатурой Al–Sc–Zr без образования в сплаве Al–4%Cu W-фазы, то есть возможность легирования скандием медьсодержащих алюминиевых сплавов.
5. Результаты по зависимости степени измельчения зерна сплава Al–4%Cu от типа решетки зародышеобразующей фазы ( $D0_{22}$  или  $L1_2$ ) модификатора.
6. Синергетический эффект малых добавок Ti+Zr, вводимых с опытной лигатурой Al–Ti–Zr, при модифицировании и дисперсионном упрочнении сплава Al–4%Cu.

Научные и практические результаты диссертационной работы могут быть использованы при получении алюминиевых сплавов с высокими ресурсными характеристиками, используемых в авиакосмической отрасли и в машиностроении.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Основные положения диссертационной работы опубликованы в научных трудах: 5 статей в центральных отечественных журналах, рекомендованных ВАК, 10 статей в научных сборниках материалов конференций. Материалы доложены на 6 российских и международных конференциях.

Фундаментальные исследования по теме диссертации поддержаны грантом РФФИ проект №11-03-12082 ОФИ\_м «Комплексное исследование влияния термических и механических напряжений, деформаций на структуру и физико-механические свойства композитов и сплавов на основе Fe, Cu, Al. Разработка композитов и сплавов с повышенными служебными характеристиками»; молодежными проектами: «Влияние модифицирования литого сплава Al-4%Cu опытной лигатурой Al-Ti-Zr, на его микроструктуру и дисперсионное упрочнение» №11-3-НП-405 и «Эффективность модифицирующей способности тройных лигатур Al-Ti-Zr, Al-Ti-Sc, Al-Zr-Sc и Al-Ti-C в зависимости от времени выдержки сплавов в жидком состоянии» №13-3-НП-342; междисциплинарным проектом с ИФМ УрО РАН № 12-М-23-2031 «Структурно фазовые состояния в композитах, порошках (оксидах, боридах и карбидах) и металлических сплавах с нановыделениями и их физические свойства при термических, деформационных и радиационных воздействиях».

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов. Материал изложен на 120 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков, 15 таблиц, библиографический список включает 102 наименования.

### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен анализ имеющихся литературных данных, характеризующий принципы модифицирования и зародышеобразования. Рассмотрены структурные особенности систем Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti, Al-Zr-Ti, Al-Ti-C с богатым содержанием алюминия.

**Во второй главе** описаны методики подготовки расплава, получения опытных лигатурных сплавов, оценки модифицирующей способности, дисперсионного упрочнения, а также используемые материалы и методы изучения структуры и свойств.

**В третьей главе** рассмотрены условия получения тройных лигатурных сплавов Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Ti–Zr, в которых комплексные алюминиды  $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$ ,  $Al_3(Sc_xTi_{1-x})$  и  $Al_3(Ti_xZr_{1-x})$  имеют кубическую решетку пространственного типа  $L1_2$ , обеспечивающую высокое структурное и размерное соответствие с решеткой матрицы алюминиевых сплавов, модифицируемых этими лигатурами.

Главными факторами при получении опытных лигатурных сплавов с алюминидами, имеющими кубическую решетку, являются соотношение Sc/Zr, Sc/Ti, Zr/Ti и условия получения лигатур (перегрев и скорость охлаждения). В лигатурах Al–1.1%Sc–1.1%Zr и Al–0.76%Sc–0.68%Ti с отношением содержания Sc к Zr и Ti большим единицы (в атомном весе) образуются комплексные алюминиды  $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$  и  $Al_3(Sc_xTi_{1-x})$  с кубической решеткой, в которых Zr или Ti замещают до 50 ат.% Sc. В лигатуре с соотношением содержаний Sc к Ti или Sc к Zr меньше единицы, наряду с комплексными алюминидами с кубической решеткой образуются алюминиды титана или циркония с тетрагональными решетками структурного типа  $D0_{22}$ ,  $D0_{23}$ . В тройных лигатурах Al–Ti–Zr, в зависимости от состава и условий получения, образуются либо комплексные алюминиды  $Al_3(Ti_xZr_{1-x})$  с ГЦК-решеткой типа  $L1_2$ , либо алюминиды  $Al_3Ti$  с тетрагональной решеткой типа  $D0_{22}$ . При небольшом атомном отношении Ti/Zr ( $0.3 \div 3$ ) образуются комплексные алюминиды, при значительном различии (в  $20 \div 60$  раз) атомных содержаний образуются алюминиды титана с тетрагональной решеткой типа  $D0_{22}$ . На рисунке 1 представлен результат рентгенофазового анализа лигатурного сплава Al–0.83%Ti–0.89%Zr, имеющего комплексные алюминиды с кубической решеткой структурного типа  $L1_2$ .

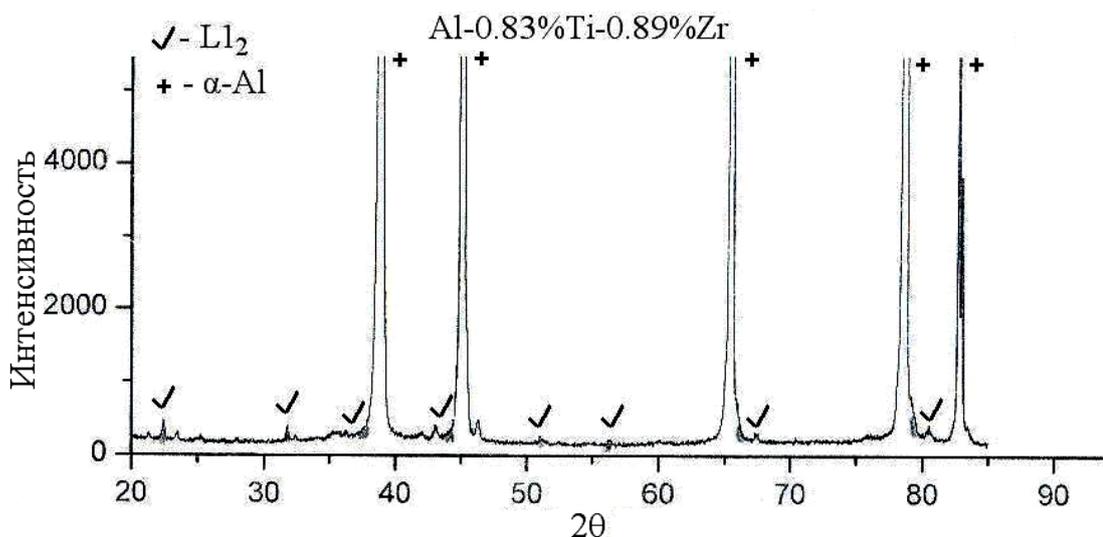


Рисунок 1 – Дифрактограмма лигатурного сплава Al-0.83%Ti-0.89%Zr

Перегрев над ликвидусом при получении опытных лигатурных сплавов варьировался от 30 до 300°. Воздействие низкочастотными колебаниями на расплавы тройных лигатурных сплавов способствует диспергированию алюминидов до размеров менее 10÷30 мкм и их равномерному распределению в матрице сплава. Для всех трех систем Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti, Al-Ti-Zr морфология алюминидной фазы близка. В лигатуре Al-0.17%Ti-1.50%Zr (перегрев 300 град), общий вид которой без применения обработки НЧК и с обработкой приведен на рисунке 2 а-г, выделяются комплексные алюминиды  $Al_3(Zr_{0.88}Ti_{0.12})$  разнообразных форм роста, в которых титан замещает в среднем 12% циркония. Параметр решетки алюминида по данным РФА составляет 0.4065 нм. В результате высокого перегрева (300 град) комплексные алюминиды начинают растворяться (их изображение на фото бледнеет, размывается), образуя при кристаллизации твердые растворы  $Al_n(Zr_{1-x}Ti_x)$ , где  $n$  изменяется от 4 до 26, в то же время значение  $x$  сохраняется в среднем равным 0.12. При обработке расплава НЧК эффект перегрева усиливается.

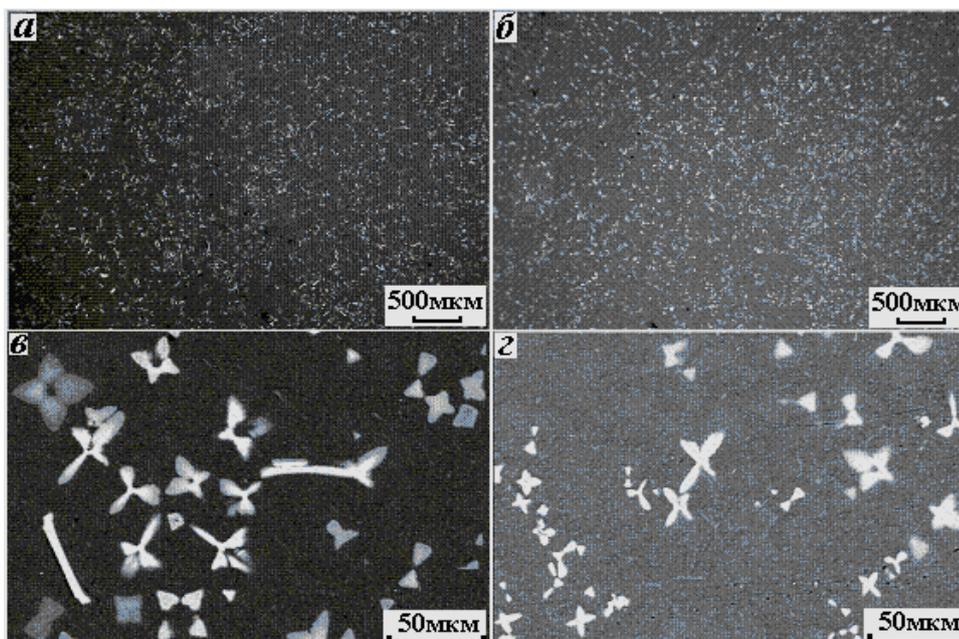


Рисунок 2 – Общий вид лигатуры Al–0.17%Ti–1.50%Zr и формы роста алюминидов  $Al_n(Zr_{1-x}Ti_x)$ : *a, в* – без обработки, *б, г* – с обработкой НЧК

Получение лигатурного сплава Al–Ti–C, является продолжением многолетней работы лаборатории. Показаны результаты экспериментов по уменьшению времени воздействия на расплав упругими колебаниями, что приводит к снижению процесса коагуляции карбидов титана и увеличению доли наноразмерной и субмикронной зародышеобразующих фаз.

Показаны предварительные эксперименты по замешиванию в расплав алюминия смеси нанопорошков Al+TiC с использованием обработки НЧК для получения лигатурного сплава Al–TiC с наноразмерной карбидной фазой.

**В четвертой главе** проведена оценка модифицирующей способности опытных лигатурных сплавов в два этапа. Первый этап заключался в определении оптимальной концентрации суммы переходных элементов, при которой максимально эффективно измельчается зерно литейных сплавов. Второй этап – в определении стабильности эффекта модифицирования при длительной выдержке расплава с модификатором («живучесть» лигатуры).

Изучено влияние малых добавок опытных лигатур Al–Zr–Ti, Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti на измельчение зерна сплавов Al–8%Zn–2.4%Cu–3%Mg, Al–4%Cu и технического алюминия. На рисунке 3 представлены кривые влияния малых

добавок опытных Al-1.12%Zr-0.48%Ti, Al-1.1%Sc-1.1%Zr, Al-0.76%Sc-0.68%Ti и промышленной Al-2%Sc лигатур на измельчение зерна сплава Al-4%Cu. Охлаждение расплава проводилось со скоростью 5 град/с.

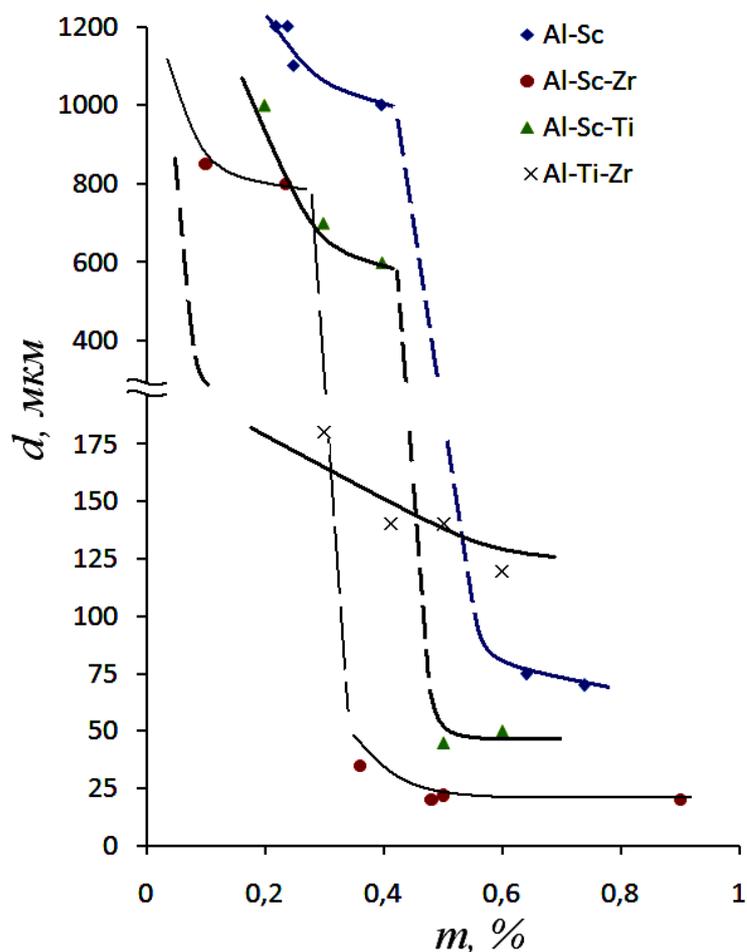


Рисунок 3 – Влияние количества введенной модифицирующей добавки ( $m$ ) на величину зерна ( $d$ ) исходного сплава Al-4%Cu

Модифицирование сплавов опытными лигатурами проводилось при различных скоростях охлаждения в области концентраций доэвтектического, эвтектического и заэвтектического составов 0.1–0.6% (Sc+Zr) или (Sc+Ti), и, соответственно, доперитектического, перитектического и заперитектического составов 0.1–0.6% (Zr+Ti). Эксперименты показали высокую модифицирующую способность опытных лигатурных сплавов Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti, Al-Zr-Ti.

Кроме того проведено изучение стабильности модифицирующего эффекта опытных лигатур Al-1.1%Sc-1.5%Zr, Al-0.76%Sc-0.68%Ti,

Al-0.68%Zr-0.55%Ti, Al-3.17%Ti-0.6%С на сплаве Al-4%Cu (рисунок 4). С этой целью в течение шести часовой выдержки расплава Al-4%Cu с добавками лигатуры в расчете на 0.5% (Sc+Zr), (Sc+Ti), (Zr+Ti) и 0.3%Ti при температуре 700-720°С через каждые 30 минут отбирали пробы и проводили металлографический анализ исследуемых образцов.

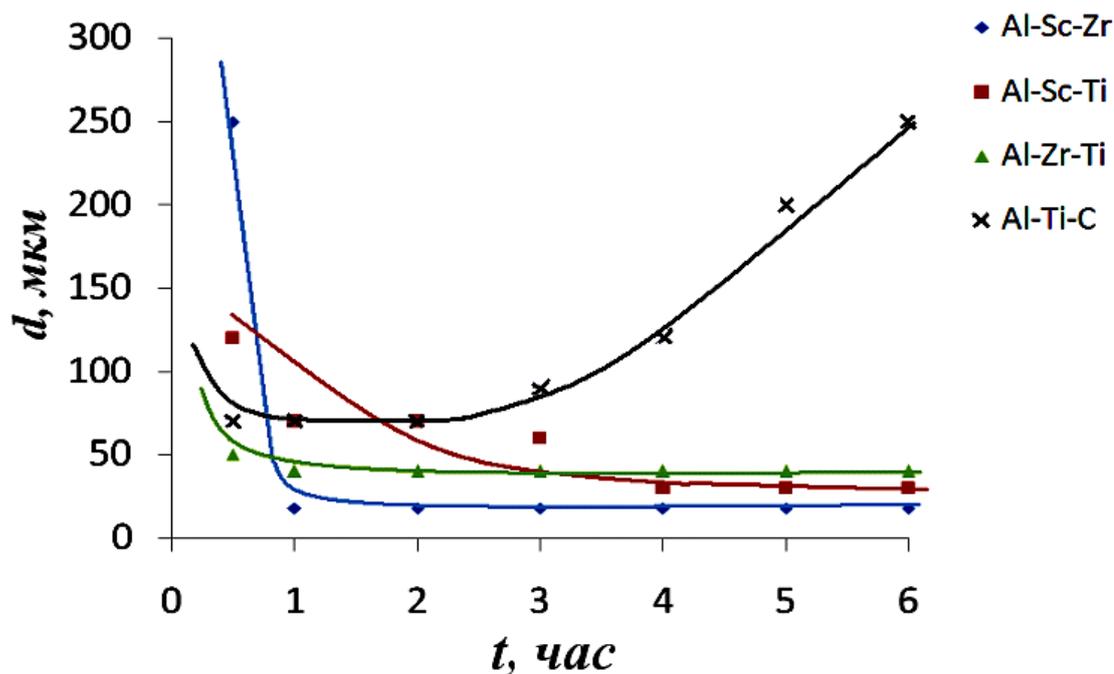


Рисунок 4 – Зависимость среднего размера ( $d$ ) зерна сплава Al-4%Cu с добавками опытных лигатур от времени выдержки ( $t$ ) расплава в жидком состоянии

Показана стабильность измельчения зерна сплава Al-4%Cu добавками лигатур. Модифицирующий эффект лигатуры Al-Sc-Zr проявляется через 30 мин выдержки, достигает максимального значения после часовой выдержки расплава и сохраняется в течение 6 часов. Измельчение зерна составляет 13-35 мкм. Модифицирующий эффект лигатур Al-Zr-Ti и Al-Sc-Ti также проявляется через 30 мин с максимальным эффектом и сохраняется неизменным на протяжении более 6 часов проведения эксперимента. Измельчение зерна в обоих случаях составляет 25-60 мкм. Эффект измельчения зерна сплава Al-4%Cu добавкой опытной лигатуры Al-3.17%Ti-0.6%С на 0.3%Ti проявляется уже на 30 минуте эксперимента и сохраняется неизменным практически три часа, размер зерна при этом составляет в среднем 70 мкм.

После трех часовой выдержки модифицирующий эффект снижается, размер зерна увеличивается с 70 мкм до 250 мкм через 6 часов выдержки расплава с лигатурой.

Рассмотрена роль кристаллографического сродства зародышеобразующих фаз опытных и промышленных лигатур с  $\alpha$ -Al и их влияние на модифицирующий эффект. В таблице 1 представлены коэффициенты несоответствия параметров решето матрицы алюминия и зародышей.

$$K = \frac{a(Al) - g(x)}{a(Al)} 100\% \quad (1),$$

где  $a$  – параметр решетки  $\alpha$ -Al,  $g$  – параметр решетки зародышеобразующей фазы.

Таблица 1 – Коэффициенты несоответствия параметров решеток  $\alpha$ -Al и алюминидов (карбидов) разного состава

| Состав   | Решетка                            | $a$ , нм | $c$ , нм | $K_a$ | $K_c$ |
|--|------------------------------------|----------|----------|-------|-------|
| Al <sub>3</sub> Sc                                       | ГЦК типа $L1_2$                    | 0.4103   | -        | 1.31  | -     |
| Al <sub>3</sub> Ti                                       | Тетрагональная<br>я типа $DO_{22}$ | 0.3854   | 0.8584   | 4.85  | 5.97  |
| Al <sub>3</sub> Zr                                       | Тетрагональная<br>я типа $DO_{23}$ | 0.4009   | 1.726    | 1.01  | 6.55  |
| Al <sub>3</sub> (Sc <sub>0.67</sub> Ti <sub>0.33</sub> ) | ГЦК типа $L1_2$                    | 0.4023   | -        | 0.67  | -     |
| Al <sub>3</sub> (Sc <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> )   | ГЦК типа $L1_2$                    | 0.4094   | -        | 1.09  | -     |
| Al <sub>3</sub> (Zr <sub>0.82</sub> Ti <sub>0.18</sub> ) | ГЦК типа $L1_2$                    | 0.4051   | -        | 0.02  | -     |
| TiC  | ГЦК типа $NaCl$                    | 0.4324   | -        | 6.77  | -     |
| $\alpha$ -Al   | ГЦК типа $Cu$                      | 0.4050   | -        | -     | -     |

Составы алюминидов с кубическими и тетрагональными решетками, параметры решеток, полученные по данным РФА и МРСА.

Учитывая только кристаллографическое несоответствие с чистым  $\alpha$ -Al высоким модифицирующим эффектом характеризуются практически все приведенные в таблице алюминиды с ГЦК решеткой структурного типа  $L1_2$ . Коэффициенты несоответствия параметров их решеток с решеткой  $\alpha$ -Al не превышают 1.31%. Причем при использовании лигатурных сплавов одной

системы эффект модифицирования сплава определенного состава возрастает с уменьшением коэффициента несоответствия параметров решеток алюминида и  $\alpha$ -Al. Проведенные эксперименты по влиянию малых добавок опытных лигатурных сплавов на измельчение зерна алюминия и его сплавов показали, что при прочих равных условиях (количество введенного модификатора, время выдержки, размер зародышеобразующей фазы, скорость кристаллизации, чистота сплава, условия подготовки расплава и т.д.) кристаллографическое сродство играет важную роль в работе образования кристаллов алюминия на тугоплавкой подложке.

Максимальный эффект измельчения зерна алюминиевых сплавов при всех изученных скоростях охлаждения показал лигатурный сплав Al-1.1%Sc-1.1%Zr, хотя его коэффициент несоответствия с решеткой  $\alpha$ -Al (1.09%) имеет из рассмотренных выше лигатур не самое минимальное значение. Это значит, что при оценке модифицирующей способности лигатурных сплавов нужно учитывать комплекс факторов и несоответствие с конкретным твердым раствором модифицируемого сплава. Высокая сферическая скорость роста зерна вызывает увеличение скорости выделения скрытой теплоты кристаллизации. Рекалесценция уменьшает количество жизнеспособных (активированных) зародышей. Следует учитывать, что растворение в твердом растворе алюминия Cu, Sc, Ti, Zr и других элементов меняет параметр решетки  $\alpha$ -Al. То есть расчеты нужно проводить применительно к определенному сплаву и температуре его кристаллизации с учетом также межатомного взаимодействия элементов в сплаве.

**В пятой главе** приведены результаты исследования дисперсионного твердения сплава Al-4%Cu с малыми добавками опытных и промышленных лигатур. Сплав Al-4%Cu использовался как модельный для изучения влияния на его дисперсионное упрочнение малых добавок переходных элементов Zr, Ti, Sc и их бинарных сумм. Вводимые нами в сплав Al-4%Cu добавки суммы двух переходных элементов (Sc+Zr), (Sc+Ti), (Zr+Ti) с опытными лигатурами и для сравнения одного переходного элемента Sc, Zr, Ti с бинарными

промышленными лигатурами составили 0.1, 0.2, 0.3% и заведомо завышенное количество 0.6%. Для выявления влияния примесных добавок на кинетику процессов старения эксперименты проводили на сплавах Al-4%Cu разной степени чистоты. В первой серии сплав Al-4%Cu (M14) содержит 0.11% примесей, а во второй 0.02% (M32).

Для оценки возможного влияния малых добавок опытных лигатур, а также примесей на положение линий солидуса и ликвидуса методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определяли тепловые эффекты фазовых переходов, как в исходном сплаве, так и в сплавах с переходными элементами.

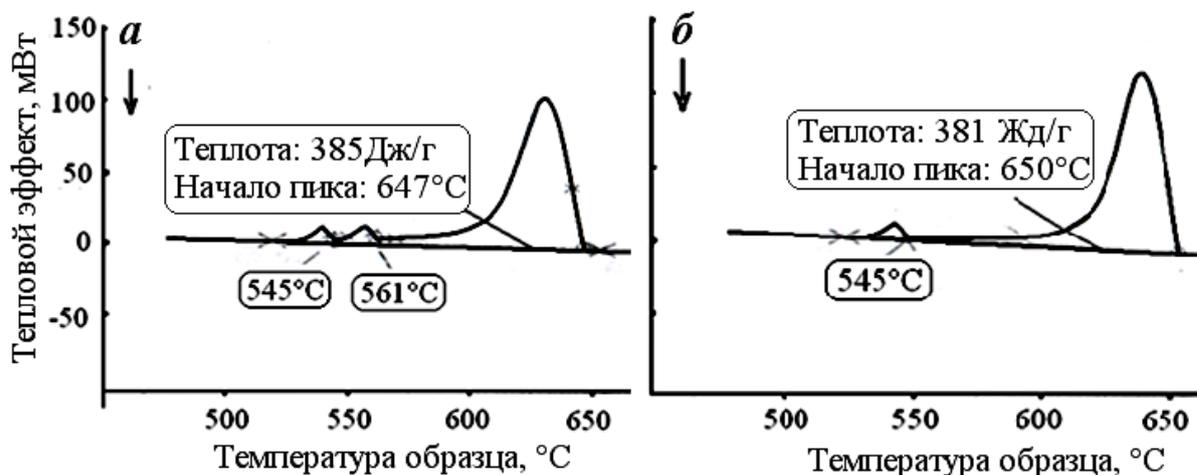


Рисунок 5 – кривые ДСК сплавов Al-4%Cu-0.6%Sc (а) и Al-3.6%Cu-0.27%Sc-0.27%Zr (б) в режиме охлаждения

Методом ДСК обнаружили, что в системе Al-4%Cu-0.3(0.6)%Sc (рисунок 5а) наряду с основным пиком, соответствующим тепловому эффекту кристаллизации  $\alpha$ -Al, имеются два дополнительных: один относится к тепловому эффекту выделения неравновесной эвтектики, второй к тепловому эффекту выделения W-фазы, которая связывает Al, Sc, Cu и отрицательно влияет на свойства. Однако при введении в расплав Al-4%Cu опытной лигатуры Al-1.1%Sc-1.1%Zr в расчете на 0.6% (Sc+Zr) пик на кривой ДСК (рисунок 5б), отвечающий образованию W-фазы, отсутствует.

Для получения твердого раствора алюминия пересыщенного медью и другими переходными металлами образцы сплавов отжигали при 530°C в течение 5 часов с последующей закалкой в воде. Характеристики некоторых сплавов до и после гомогенизирующего отжига представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав и твердость сплавов 1-ой и 2-ой серий в литом и отожженном состояниях.

| 1№<br>обр. | Химический состав, %     |      |       |      |       | Твердость, МПа |                       |
|------------|--------------------------|------|-------|------|-------|----------------|-----------------------|
|            | Расчетный<br>(основа Al) | Cu   | Zr    | Ti   | Sc    | литое          | Отжиг<br>+<br>закалка |
| М-14       | 4Cu                      | 3.34 | -     | -    | -     | 475            | 530                   |
| М-15       | 4Cu-0.6Zr                | 3.21 | 0.68  | -    | -     | 446            | 595                   |
| М-16       | 4Cu-0.3Zr                | 3.19 | 0.27  | -    | -     | 436            | 595                   |
| М-17       | 4Cu-0.6Ti                | 3.47 | -     | 0.48 | -     | 455            | 624                   |
| М-18       | 4Cu-0.3Ti                | 3.36 | -     | 0.32 | -     | 428            | 542                   |
| М-19       | 4Cu-0.1Sc                | 3.52 | -     | -    | 0.11  | 465            | 555                   |
| М-20       | 4Cu-0.3Sc                | 4.94 | -     | -    | 0.32  | 609            | 639                   |
| М-21       | 4Cu-0.6Sc                | 4.60 | -     | -    | 0.65  | 688            | 688                   |
| М-22       | 4Cu-0.6(Ti+Zr)           | 4.13 | 0.40  | 0.18 | -     | 496            | 724                   |
| М-23       | 4Cu-0.6(Zr+Sc)           | 3.59 | 0.27  | -    | 0.27  | 530            | 690                   |
| М-24       | 4Cu-0.6(Ti+Sc)           | 3.28 | -     | 0.27 | 0.41  | 610            | 600                   |
| М-32       | 4Cu                      | 3.80 | -     | -    | -     | 455            | 592                   |
| М-33       | 4Cu-0.1(Sc+Zr)           | 4.04 | 0.045 | -    | 0.042 | 496            | 609                   |
| М-34       | 4Cu-0.2(Sc+Zr)           | 4.16 | 0.099 | -    | 0.091 | 568            | 609                   |
| М-35       | 4Cu-0.3(Sc+Zr)           | 4.30 | 0.142 | -    | 0.135 | 624            | 688                   |
| М-36       | 4Cu-0.1(Ti+Zr)           | 4.12 | 0.07  | 0.05 | -     | 519            | 671                   |
| М-37       | 4Cu-0.2(Ti+Zr)           | 4.04 | 0.15  | 0.11 | -     | 519            | 688                   |
| М-38       | 4Cu-0.3(Ti+Zr)           | 3.93 | 0.21  | 0.16 | -     | 519            | 678                   |
| М-39       | 4Cu-0.1(Ti+Sc)           | 4.51 | -     | 0.05 | 0.052 | 496            | 671                   |
| М-40       | 4Cu-0.2(Ti+Sc)           | 4.26 | -     | 0.1  | 0.1   | 519            | 671                   |
| М-41       | 4Cu-0.3(Ti+Sc)           | 4.36 | -     | 0.16 | 0.15  | 624            | 639                   |
| М-42       | 4Cu-0.2Sc                | 4.21 | -     | -    | 0.21  | 655            | 568                   |
| М-53       | 4Cu-0.1Ti                | 3.92 | -     | 0.04 | -     | 496            | 655                   |
| М-54       | 4Cu-0.2Ti                | 4.08 | -     | 0.07 | -     | 519            | 624                   |
| М-55       | 4Cu-0.1Zr                | 4.22 | 0.092 | -    | -     | 496            | 643                   |
| М-56       | 4Cu-0.2Zr                | 4.91 | 0.18  | -    | -     | 568            | 643                   |

Интересно отметить, что в литых опытных сплавах первой серии (М14-М29) только добавки 0.3 и 0.6% Sc и скандия с цирконием или с титаном приводят к росту твердости матрицы литого сплава. При высоких значениях

переходных элементов (выше эвтектического или перитектического состава) твердость повышается за счет выделения соответствующих первичных алюминидов. Как видно из таблицы на сплаве Al-4%Cu с малой долей примесных элементов (M32-M61) влияние добавок всех переходных элементов, вводимых с опытными лигатурами, проявляется в большей степени, чем на сплаве с 0.11%(Fe+Si). И в этом случае имеет место только твердорастворное упрочнение сплавов (алюминиды соответствующих переходных элементов не выделяются). Влияние малых добавок одного и двух переходных элементов, вводимых в расплав с бинарными промышленными Al-Sc, Al-Zr, Al-Ti и тройными опытными Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti, Al-Zr-Ti лигатурами, на дисперсионное твердение сплавов Al-4%Cu на чистой основе в температурном диапазоне 150-200°C можно оценить по данным приведенным в таблице 3.

Таблица 3 – Изменение твердости опытных сплавов второй серии в процессе старения при 150 и 200°C.

| Состав сплава по данным химического анализа | Твердость до и после старения, МПа. |       |      |       |      |
|---|-------------------------------------|-------|------|-------|------|
|   | После отжига                        | 150°C |      | 200°C |      |
|   |                                     | 5ч    | 11ч  | 5ч    | 11ч  |
| Al-3.8%Cu                                   | 595                                 | 763   | 872  | 923   | 910  |
| Al-4.2%Cu-0.1%Zr                            | 743                                 | 950   | 1069 | 1102  | 1037 |
| Al-4.91%Cu-0.2%Zr                           | 568                                 | 804   | 950  | 977   | 1085 |
| Al-3.92%Cu-0.05%Ti                          | 655                                 | 783   | 977  | 936   | 1007 |
| Al-4.1%Cu-0.1%Ti                            | 724                                 | 950   | 950  | 1007  | 1037 |
| Al-4.2%Cu-0.2%Sc                            | 568                                 | 639   | 655  | 617   | 602  |
| Al-4%Cu-0.05%Sc-0.05%Zr                     | 609                                 | 897   | 1037 | 1022  | 977  |
| Al-4.2Cu-0.1%Sc-0.1%Zr                      | 595                                 | 950   | 1069 | 1007  | 923  |
| Al-4.3%Cu-0.15%Sc-0.15%Zr                   | 688                                 | 950   | 1069 | 1007  | 1085 |
| Al-4.1%Cu-0.05%Ti-0.07%Zr                   | 671                                 | 1069  | 1069 | 1102  | 1119 |
| Al-4%Cu-0.11%Ti-0.15%Zr                     | 688                                 | 897   | 1102 | 1037  | 1069 |
| Al-3.9%Cu-0.16%Ti-0.21%Zr                   | 678                                 | 1007  | 1136 | 1102  | 1085 |
| Al-4.5%Cu-0.05%Sc-0.05%Ti                   | 671                                 | 897   | 1037 | 1069  | 1102 |
| Al-4.3%Cu-0.1%Sc-0.1%Ti                     | 671                                 | 950   | 1007 | 1007  | 1007 |
| Al-4.4%Cu-0.15%Sc-0.15%Ti                   | 639                                 | 688   | 763  | 663   | 715  |

В этом интервале было достигнуто максимальное упрочнение за минимальное время старения 5 и 11 часов, за исключением сплавов с 0.2%Sc и 0.3%(Sc+Ti). В таблице приведены также составы сплавов по данным

химического анализа и значения твердости опытных сплавов до старения. Эксперименты показали, что из всех рассмотренных добавок переходных элементов максимальное упрочнение сплава Al–4%Cu достигается добавками (Ti+Zr) с опытным лигатурным сплавом Al–Ti–Zr. Это относится как к сплаву с примесными элементами, так и на чистой основе, причем в первом случае влияние добавок выражено сильнее (за счет выделения первичных алюминидов).

## ВЫВОДЫ

1. Получены тройные лигатурные сплавы Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Ti–Zr, в которых комплексные алюминиды  $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$ ,  $Al_3(Sc_xTi_{1-x})$  и  $Al_3(Ti_xZr_{1-x})$  имеют кубическую решетку структурного типа  $L1_2$ , обеспечивающую высокое структурное и размерное соответствие с решеткой матрицы алюминиевых сплавов, модифицируемых этими лигатурами.

2. Воздействие НЧК на расплавы тройных лигатур приводит к диспергированию алюминидов (размер менее 30 мкм) и их равномерному распределению в матрице сплава.

3. Определяющими факторами при получении опытных лигатурных сплавов с алюминидами, имеющими кубическую решетку структурного типа  $L1_2$ , являются соотношение содержаний Sc/Zr, Sc/Ti, Zr/Ti и условия получения лигатур (перегрев и скорость охлаждения).

4. С использованием воздействия НЧК получены два лигатурных сплава с субмикронной и наноразмерной фазой TiC: в сплаве Al–3.20%Ti–0.15%Cu синтезом TiC в расплаве и Al–0.13%TiC и путем замешивания TiC в расплав.

5. Показана высокая модифицирующая способность опытных лигатур Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Zr–Ti и Al–Ti–Cu, которая позволяет измельчить зерно почти на два порядка величины по сравнению с зерном модельного сплава Al–4%Cu.

6. Эффект измельчения зерна модифицируемого сплава при использовании одного типа лигатуры усиливается с уменьшением несоответствия параметров решеток зародышеобразующих алюминидов и матрицы сплавов.

7. Модифицирующая способность опытных лигатур Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Zr–Ti остается неизменно высокой в течение шестичасовой выдержки при 700-720°C расплава Al–4%Cu с лигатурой. Для синтезированного лигатурного сплава Al–Ti–C стабильность модифицирующего эффекта сохраняется в течение трех часов, после чего размер зерна начинает расти.

8. Выявлено значительное влияние малых добавок (0.01–0.3%) Ti+Zr, Sc+Zr, Sc+Ti, TiC, вводимых с опытными лигатурами, на дисперсионное твердение модельного сплава Al–4%Cu.

9. Значительное упрочнение сплава Al-4%Cu введением 0.1-0.3% (Ti+Zr) с опытной лигатурой Al–Ti–Zr достигается уже через 2 часа старения при всех изученных температурах. Эффект упрочнения суммой Ti и Zr на 75-125 МПа выше, чем такой же добавкой одного титана или циркония.

10. Легирование скандием медьсодержащих сплавов на основе алюминия (без образования W-фазы) возможно введением его с тройными лигатурными сплавами Al–Sc–Zr или Al–Sc–Ti.

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Э.А. Попова. Лигатура Al-Sc-Zr и оценка ее модифицирующей способности / Э.А. Попова, А.Б. Шубин, П.В. Котенков, Л.Е. Бодрова, А.В. Долматов, Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин Расплавы. 2011, №1, с.11-15.

2. Э.А.Попова. Лигатурные сплавы Al-Ti-Zr, особенности их структурообразования / Э.А.Попова, А.Б.Шубин, П.В.Котенков, Э.А.Пастухов, Л.Е.Бодрова, О.М.Федорова. Металлы, 2012, №3, с.3-8.

3. И.Э.Игнатьев. Анализ механизма измельчения и коагуляции твердых частиц при низкочастотной обработке металлических расплавов / И.Э.Игнатьев, Э.А. Пастухов, Е.В.Игнатьева, П.В. Котенков, Э.Ю. Гойда. Расплавы 2012, №3, с. 3-7.

4. Э.А. Попова. Влияние малых добавок тройной Al-Ti-Zr и бинарных Al-Ti, Al-Zr лигатур на дисперсионное твердение сплавов Al-4 мас. % Cu / Э.А.

Попова, П.В. Котенков, Э.А.Пастухов, Л.Е.Бодрова, А.Б.Шубин. Расплавы, 2013, №2, с. 48-53.

5. Э.А. Попова. Лигатурные сплавы Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti, Al-Ti-Zr, их получение, состав, структура / Э.А. Попова, П.В. Котенков, Э.А.Пастухов, А.Б.Шубин. Расплавы, 2013, №3, с. 13-19.

6. Э.А. Попова. Лигатура Al-Ti-C с субмикронной и наноразмерной зародышеобразующей фазой TiC / Э.А. Попова, П.В. Котенков, А.В. Долматов, Э.А. Пастухов. IV Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. 01-04 марта 2011 г. // Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. с.404.

7. Э.А. Попова. Лигатура Al-Ti-Zr с кубической структурой решетки комплексных алюминидов / Э.А. Попова, П.В. Котенков, Э.А. Пастухов, А.Б. Шубин, О.М. Федорова, Н.А. Ватолин. Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т.4. Взаимосвязь структуры и свойств кристаллического, наноструктурного и неупорядоченного состояний. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 23-25.

8. П.В. Котенков. Тройные лигатуры Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti с кубической структурой  $L1_2$  решетки комплексных алюминидов / П.В. Котенков, Э.А. Попова, Э.А. Пастухов, А.Б. Шубин, О.М. Федорова. Совещание Центра коллективного пользования Урал М «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов». Россия, Екатеринбург: УрО РАН, 2011.

9. Э.А. Попова. Модифицирующие лигатуры Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti / Э.А. Попова, П.В. Котенков, Э.А.Пастухов, А.Б.Шубин. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.3: тез. докл. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. с.267.

10. П.В. Котенков. Влияние температурных условий выплавки сплавов Al-4%Cu-(0-0.7%Ti) на их структурные и физико-химические характеристики / П.В. Котенков, Э.А. Попова, А.С. Быков, Э.А. Пастухов, А.Б. Шубин. Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды XI Российского семинара. Курган: Изд-во Курганского гос. Ун-та, 2012. с. 82-84.

11. А.С. Быков. Калориметрическое определение содержания неравновесной эвтектической фазы в медьсодержащих сплавах на основе алюминия / А.С. Быков, Э.А. Попова, П.В. Котенков, Э.А. Пастухов. Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды XI Российского семинара. Курган: Изд-во Курганского гос. Ун-та, 2012. с.82-84.

12. П.В. Котенков. Синтез наноструктурных композитов Al-TiC с использованием воздействия на расплав низкочастотных колебаний / П.В. Котенков, Э.А. Попова, В.В. Астафьев, Т.И. Яблонских, А.Б. Шубин, Э.А. Пастухов, И.Г. Бродова. Материалы II Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». Екатеринбург 2012г. с. 201-204.

13. E.A. Pastukhov. Structural peculiarities of Al-Ti-Zr modifying ligatures / E.A. Pastukhov, E.A. Popova, A.B. Shubin, P.V. Kotenkov. In: The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites nano and amorphous materials. Proceedings of the tenths Israeli-Russian Bi-National Workshop 2011. Jerusalem, Israel 2011. p. 149-155.

14. П.В. Котенков. Влияние состава и структуры инокулирующих фаз на эффект модифицирования сплава Al-4%Cu / П.В. Котенков, В.В. Астафьев, И.Г. Бродова, Э.А. Попова, Т.И.Яблонских, Э.А. Пастухов. Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства. V Всероссийское научно-техническое совещание 24-25 апреля 2013, с. 93-100.

15. П.В. Котенков. Оценка модифицирующей способности опытных лигатур Al-Zr-Ti, Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti / П.В. Котенков, Э.А. Попова, Э.А. Пастухов. Труды 10-й Международной научно-технической конференции – «Современные металлические материалы и технологии. 2013, с. 581-582.

*Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов к.т.н. Поповой Э.А., к.х.н. Бодровой Л.Е., д.х.н. Шубину А.Б. и к.х.н. Быкову А.С.*