Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2023, vol. 45, No. 7, pp. 901–907
https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0901
Reprints available directly from the publisher

© 2023 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.S-, 68.37.Hk, 81.05.Bx, 81.30.Fb, 81.40.Cd, 81.40.Ef

Зміцнення алюмінійових стопів Цирконієм

Д. В. Іванченко, Д. С. Леонов*

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна
**Технічний центр НАН України,*
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

В роботі детально розглянуто основні аспекти зміцнення алюмінійових стопів Цирконієм. Встановлено, що підвищення механічних властивостей алюмінійових стопів Цирконієм відбувається не тільки завдяки подрібненню зерен розчину основного леґувального елементу у алюмінії, але і рафінувальній дії Цирконію, яка полягає в очищені алюмінійових стопів від Гідроґену. Окрім того, змінення алюмінійових стопів Цирконієм досягається запобіганням появі небажаних крихких фаз, наприклад, Mg_2Al_3, Mg_5Al_8 у стопах системи Al–Mg, що досягається введенням Цирконію.

Ключові слова: алюмінійові стопи, Цирконій, зміцнювач, модифікування, леґування, рафінування.

The main aspects of strengthening aluminium alloys with zirconium are considered in detail in this work. As established, the improvement of the mechanical properties of aluminium alloys with zirconium occurs not only due to the grinding of the grains of the solution of the main alloying component

Corresponding author: Dmytro Viktorovych Ivanchenko
E-mail: cortdm77@gmail.com

National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute'
37, Prosp. Peremohy, UA-03056 Kyiv, Ukraine
**Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,*
13, Pokrovs'ka Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine

Citation: D. V. Ivanchenko and D. S. Leonov, Strengthening of Aluminium Alloys with Zirconium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 7: 901–907 (2023) (in Ukrainian).
DOI: 10.15407/mfint.45.07.0901

in aluminium, but also by the refining effect of zirconium that is purifying the aluminium alloys from hydrogen. In addition, the strengthening of aluminium alloys with zirconium is achieved by preventing the appearance of undesirable brittle phases, for example, Mg_2Al_3, Mg_5Al_8, in alloys of the Al–Mg system that is achieved by the injection of zirconium.

Key words: aluminium alloys, zirconium, reinforcing agent, modification, alloying, refining.

(Отримано 5 квітня 2023 р.; остаточн. варіянт — 13 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

Найбільш дієвим способом поліпшення механічних властивостей алюмінійових стопів систем Al–Mg, Al–Cu та багатокомпонентних систем на їхній основі є модифікування та леґування. Ефективним зміцнювачем алюмінійових стопів, співставним зі Скандієм, Титаном і ліґатурою Титан–Бор, є Цирконій. Проте відомо [1], що ефективність Цирконію у якості зміцнювача за введення його у склад вищевказаних алюмінійових стопів є різною. Важливою є і послідовність введення Цирконію у розтопи алюмінійових стопів. З метою уникнення утворення силіцидів у стопах системи Al–Si Цирконій слід вводити у розтоп на основі алюмінію перед введенням Силіцію. Нез'ясованим також залишається питання: в наслідок чого здійснюється найбільший ефект зміцнення? У теперішній час є декілька пояснень різної ефективности Цирконію як зміцнювача алюмінійових стопів. Чи відбувається зміцнення алюмінійових стопів Цирконієм, насамперед, завдяки його дії у якості зародкоутворювального модифікатора чи може зміцнення відбувається за його використання у якості леґувального елементу алюмінійових стопів, а, можливо, Цирконій як гідридоутворювальний елемент може справляти рафінувальну дію на алюмінійові стопи та таким чином зміцнювати їх? Всі ці питання вимагають узагальнення того, що відбувається за введення Цирконію у алюмінійові стопи та вказують на те, що зміцнення алюмінійових стопів Цирконієм є складним, багатоплановим процесом. Метою роботи є узагальнення сучасних уявлень про зміцнення алюмінійових стопів Цирконієм.

2. ЗМІЦНЕННЯ АЛЮМІНІЙОВИХ СТОПІВ ЦИРКОНІЄМ

Вважається, що зміцнювальна дія Цирконію ґрунтується на утворенні за перитектичної реакції інтерметалідної сполуки Al_3Zr через охолодження розтопу, яка має параметри ґратниці $a = 0{,}407$ нм, $c = 1{,}732$ нм, що наближаються до параметрів ґратниці алюмінію $a = b = c = 0{,}405$ нм [2]. Однак в результаті перитектичного перетво-

рення в системі Al–Zr утворюється недостатня кількість первинних інтерметалідів для максимального подрібнення зерна. Перитектична реакція є тільки засобом утворення (за певних умов кристалізації стопу) в розтопі додаткової кількости дрібних частинок первинних інтерметалідів Al_3Zr.

Кількість частинок інтерметалідів, що виникають у процесі перитектичної реакції є прямо пропорційною температурному інтервалу між температурою перитектичного перетворення та температурою топлення алюмінію або розчину на його основі; тому можна прийняти за порівняльний критерій ріжницю між цими температурами — Δt. Величину Δt для деяких подвійних систем алюмінію з тяжкотопкими металами представлено у табл. 1.

Проте сполука Al_3Zr у стабільному стані, одержана в результаті кристалізації розтопу, не обов'язково виступає у якості зародка, оскільки не має повністю когерентного зв'язку з матрицею стопу, а до того ж кількість таких частинок стабільної фази Al_3Zr є недостатньою. Утворення ж сполуки Al_3Zr у метастабільному стані з кубічною ґратницею ($a = b = c = 0{,}407$ нм) пов'язане з наявністю у розтопі леґувальних компонентів, насамперед, Силіцію [3], і відбувається в результаті термічного оброблення. Таким чином, завданням технолога є одержання у стопі, що закристалізувався, пересиченого розчину Цирконію з наступним його розпадом під час термічного оброблення й утворенням центрів кристалізації Al_3Zr кубічної форми. На таких центрах відбувається рекристалізація стопу, яка, у свою чергу, супроводжується подрібненням зерен.

Відомо [4], що у ліґатурі, яка використовується для модифікування алюмінійових стопів, майже весь Цирконій є зв'язаним у сполуку Al_3Zr, яка міститься у вигляді «голок» окремої фази, з температурою топлення у 1577°C. Цирконій, який знаходиться у цій фазі, не є модифікатором зародкоутворювальної дії за кристалізації розтопу. Тому актуальним є введення Цирконію у складі комплексного флюсу, який забезпечує у результаті хемічних реакцій [5] введення Цирконію в розтоп в атомарному стані, що сприяє активному утворенню великої кількости дисперсних кристалів інтерметалідів,

ТАБЛИЦЯ 1. Величина ріжниці між перитектичною температурою у системах Al–Ti, Al–Ta, Al–Nb, Al–Zr, Al–V, Al–Cr і температурою топлення чистого алюмінію [1].

TABLE 1. The difference between the peritectic temperature in the Al–Ti, Al–Ta, Al–Nb, Al–Zr, Al–V, Al–Cr systems and the melting temperature of pure aluminium [1].

Стоп	Al–Ti	Al–Ta	Al–Nb	Al–Zr	Al–V	Al–Cr
Δt, °C	4,8	7,8	4,8	0,3	1,7	1,0

які теоретично можуть утворити у багато разів більше зародків центрів кристалізації, ніж за введення Цирконію із ліґатур.

На відміну від вищевказаного ряд учених [6] дають інше пояснення процесу зміцнення алюмінійових стопів Цирконієм. Так, М. В. Мальцевим і Е. А. Зарумом було проведено дослідження, сутність яких полягає у додаванні Zr із ліґатури Al–Zr в алюмінійовомаґнійові стопи (до 10% Mg). Встановлено, що в присутності Цирконію дендрити алюмінію мали більш тонку будову з подрібненою фазою β (Mg_5Al_8); причому Цирконій був розташований в основному на межах зерен у складі сполуки, близької за хемічним складом до Al_3Zr. Показано, що Цирконій концентрується поблизу поверхні дендриту й утворює перешкоду для підведення атомів рідини та запобігає процесу утворення крихкої фази β (Mg_5Al_8). Для перевірки цієї гіпотези було проведено дослідження введення Цирконію у стоп системи Al–Mg–Si у складі комплексного флюсу. Встановлено, що процес зміцнення зводився не тільки до незначного подрібнення зерен розчину Манґану та Силіцію в алюмінії під час кристалізації розтопу, але і до запобігання утворенню крихкої фази Mg_5Al_8, зосередженої по межах зерен, шляхом заміщення у цій хемічній сполуці атомів Манґану атомами Цирконію (рис. 1).

Хемічний склад структурних складових наведено у табл. 2–4.

Інший механізм ґрунтується на зміцненні завдяки рафінуванню розчину основного леґувального елементу того чи іншого алюміні-

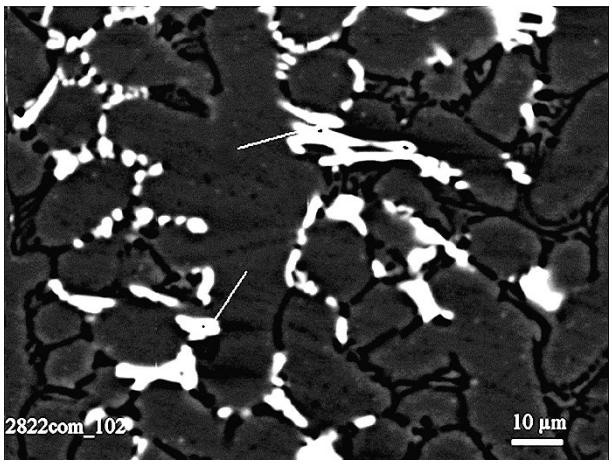

Рис. 1. Структура зразка алюмінійовомаґнійового ливарного стопу системи Al–Mg–Si (темна складова на межах зерен — Mg_2Si, світла складова — включення, що мають у своєму складі Mg, Al, Zr).

Fig. 1. The structure of a sample of an aluminium–magnesium cast alloy of the Al–Mg–Si system (the dark component at the boundaries of Mg_2Si grains, the light component—inclusions containing Mg, Al, Zr).

ТАБЛИЦЯ 2. Хемічний склад частинки № 1.

TABLE 2. Chemical composition of particle No. 1.

Елемент	Інтенсивність	Вміст, %
Mg*K*	4882	8,89
Al*K*	28587	72,53
Si*K*	382	0,53
Zr*L*	2557	18,05
Sum		100,00

ТАБЛИЦЯ 3. Хемічний склад частинки № 2.

TABLE 3. Chemical composition of particle No. 2.

Елемент	Інтенсивність	Вміст, %
Mg*K*	5962	8,96
Al*K*	35354	74,46
Si*K*	502	0,66
Zr*L*	2458	15,92
Sum		100,00

ТАБЛИЦЯ 4. Розчин стопу системи Al–Mg–Si.

TABLE 4. Al–Mg–Si system alloy solution.

Елемент	Інтенсивність	Вміст, %
Mg*K*	4148	4,16
Al*K*	66203	95,10
Si*K*	544	0,74
Zr*L*	–69	0,00
Sum		100,00

йового стопу.

Відомо [7, 8], що під час кристалізації алюмінійовокремнійової евтектики відбувається інтенсивне виділення Гідроґену з α-фази. Він блокує зростання зародків не тільки алюмінійової, але і крем-

нійової фаз, що приводить до кристалізації значних за розмірами кристалів α-фази й евтектики за затвердіння силуміну. Тому для модифікування їх необхідні активні високотемпературні гідридоутворювальні елементи-модифікатори, які могли б усунути газоевтектичну блокаду зростаючих зародків α-фази. Цими модифікаторами служать: Ti, Zr, Sr, Sb, Na. Головна їхня роль — зв'язувати молекулярний водень, який виділяється з α-фази в гідриди. Це сприяє утворенню та розвитку зародків алюмінійової фази й евтектики, що приводить до модифікування їх під час затвердіння силумінів. Для підтвердження цієї тези було проведено дослідження на вміст Гідроґену в алюмінійових стопах системи Al–Mg–Si, а саме, АМг11 та АМг5К, модифікованих сумішшю, що містить фторид Цирконію (рис. 2).

З діяграми, представленої на рис. 2, видно, що зі збільшенням вмісту фториду Цирконію, який вводиться до розтопу, вміст Гідроґену, розчиненого у вказаних стопах, зменшується, що побічно підтверджує запропонований механізм зміцнення силумінів. Тому слід вважати, що зміцнення алюмінійових стопів у цьому випадку буде визначатися рафінуванням зростаючих центрів кристалізації α-фази від розчиненого у розтопі Гідроґену.

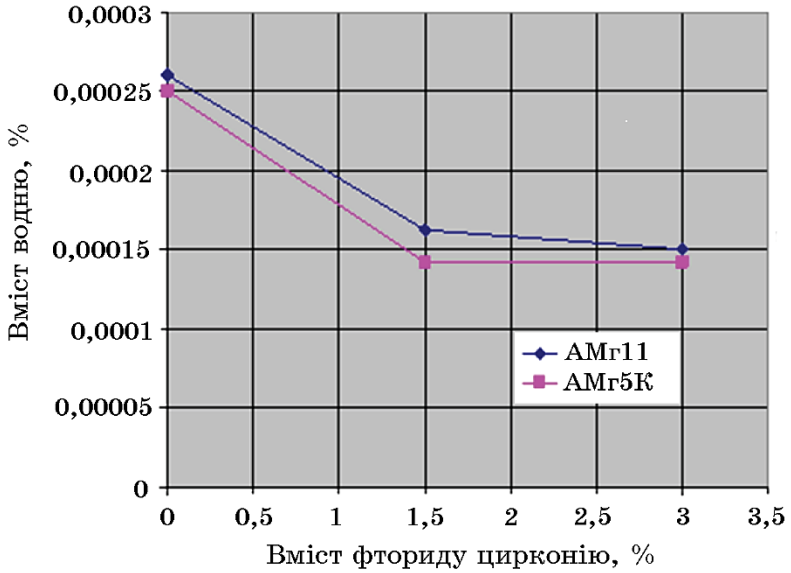

Рис. 2. Вміст Гідроґену в алюмінійовомаґнійових стопах АМг11 і АМг5К, зміцнених Цирконієм із суміші, що містить фторид Цирконію.

Fig. 2. Hydrogen content in aluminium–magnesium alloys 'АМг11' and 'АМг5К' strengthened with zirconium from a mixture containing zirconium fluoride.

3. ВИСНОВОК

Встановлено, що зміцнення алюмінійових стопів Цирконієм є багатоплановим, складним процесом, де Цирконій виступає подрібнювачем як первинних фаз за кристалізації, так і вторинних, одержаних в результаті термічного оброблення. Показано, що зміцнювальна дія Цирконію ґрунтується не тільки на подрібненні зерен, але й на запобіганні появі небажаних крихких фаз, наприклад, Mg_5Al_8, у стопах системи Al–Mg та рафінуванню основного розчину алюмінійових стопів від Гідроґену.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Напалков, С. В. Махов, *Легирование и модифицирование алюминия и магния* (Москва: МИСиС: 2002).
2. А. М. Верховлюк, А. А. Щерецкий, В. Л. Лахненко, А. В. Назаренко, *Литьё и металлургия*, **3**, спецвып.: 68 (2013).
3. L. Litynska, D. Abou-Ras, G. Kostorz, and J. Dutkiewicz, *J. Microsc.*, **223**: 182 (2006).
4. В. И. Напалков, С. В. Махов, Д. А. Попов, *Металловедение и термическая обработка металлов*, **10**, № 676: 18 (2011).
5. Stefan Kavecky, Pavol Stefanik, and Pavol Sebo, *Kovové Materiály*, **36**, č. 5: 358 (1998).
6. М. В. Мальцев, *Модифицирование структуры металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1964).
7. А. Б. Килин, *Литейное производство*, **8**: 21 (2002).
8. В. Ю. Стеценко, *Литьё и металлургия*, **4**: 68 (2009).

REFERENCES

1. V. I. Napalkov and S. V. Mahov, *Legirovanie i Modifitsirovanie Alyuminiya i Magniya* (Moskva: MISiS: 2002) (in Russian).
2. A. M. Verkhovlyuk, A. A. Shcheretskiy, V. L. Lakhnenko, and A. V. Nazarenko, *Lit'yo i Metallurgiya*, **3**: 68 (2013) (in Russian).
3. L. Litynska, D. Abou-Ras, G. Kostorz, and J. Dutkiewicz, *J. Microsc.*, **223**: 182 (2006).
4. V. I. Napalkov, S. V. Makhov, and D. A. Popov, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, **10**: No. 676: 18 (2011) (in Russian).
5. Stefan Kavecky, Pavol Stefanik, and Pavol Sebo, *Kovové Materiály*, **36**, č. 5: 358 (1998).
6. M. V. Mal'tsev, *Modifitsirovanie Struktury Metallov i Splavov* (Moskva: Metallurgiya: 1964) (in Russian).
7. A. B. Kilin, *Liteynoye Proizvodstvo*, **8**: 21 (2002) (in Russian).
8. V. Yu. Stetsenko, *Lit'yo i Metallurgiya*, **4**: 68 (2009) (in Russian).