

УДК 669.715

## ВПЛИВ ФТОРИДУ ТА ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІЄВО-МАГНІЄВОГО ЛИВАРНОГО СПЛАВУ АМг11

Д. В. Іванченко

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

*Исследовано влияние факторов полного факторного эксперимента на изменение механических свойств алюминиево-магниевого литейного сплава АМг11. Построены кривые регрессии, которые описывают поведение системы Al-Mg-Si при введении до 2 % оксида циркония, в смеси с натриевым криолитом и до 1,6 % фторида циркония в расплав вышеуказанного сплава.*

*Influence of factors of complete factor experiment is investigational on the change of mechanical properties of aluminium-magnesium casting alloy of AMg11. The crooked regressions which describe the conduct of the system of Al-Mg-Si at introduction to 2 % oxide of zirconium, in mixture with a sodium cryolite and to 1,6 % fluoride of zirconium in fusion of foregoing alloy are built.*

### Вступ

За своїм характером впливу на процес кристалізації елементи, що використовуються модифікаторами поділяються на дві групи [1, 2, 3].

Модифікатори першого роду – поверхнево активні речовини, що спеціально вводяться у розплав та змінюють міжфазний натяг на межі розплаву з зародками. Швидкість обміну атомами між ними (енергія активації), сприяє або перешкоджає утворенню і росту фази, що кристалізується.

Модифікатори другого роду – нерозчинні або розчинні домішки, які спеціально вводяться у розплав, та які є каталізаторами зародження, що слугують центрами для утворення кристалів (досить часто ізоморфні з ними). Це, як правило, елементи, які утворюють з компонентами сплаву тугоплавкі сполуки, частки яких можуть виступати додатковими центрами кристалізації. Модифікатори другого роду забезпечують зміну первинних зерен – дендритів та інших продуктів первинної кристалізації. Для алюмінію та його сплавів

одним із таких елементів може виступати цирконій, що подрібнює зерна алюмінію та твердих розчинів на його основі.

Інтерес викликає дослідження впливу добавок цирконію на алюміній і сплави на його основі.

Що стосується алюмінієво-магнієвих сплавів [2], то їх недостатня технологічність якості, особливо відносно високолегованих алюмінієвих сплавів, пояснюється наявністю утворення крихкої та важкорозчинної фази  $\beta$  ( $Mg_5Al_8$ ), що виділяється у формі великих за розміром угруповань, які утворюють суцільну сітку на межах зерен.

Наявність в структурі сплавів такої крихкої складової слугує причиною утворення тріщин при литті зливків і відливок, а також при обробці металу тиском. Крім того при утворенні крупних виділень фази  $\beta$  ( $Mg_5Al_8$ ) значно ускладнюються дифузійні процеси її розчинення при термообробці відливок. Також в умовах досить значного нагріву (60...70 годин) внаслідок утворення перенасичених магнієм кордонних зон і наявності залишкової  $\beta$  - фази ( $Mg_5Al_8$ ), крихка дія її повністю не знімається. Наявність крупних крихких включень  $Mg_5Al_8$  знижує також механічні властивості сплавів.

Для того щоб подолати вказані вище технологічні труднощі і підвищити механічні властивості сплавів, необхідно модифікувати виділення фази  $\beta$  ( $Mg_5Al_8$ ) подрібнити і більш рівномірно розподілити її по обсягу зливка або відливка.

Відомо, що якщо фази, які надають завдяки їх крупнокристалічній або сіткоподібній формі крихкість всьому сплаву, вдається перевести у форму окремих подрібнених включень, то їх негативний вплив на механічні та технологічні властивості нівелюється і спостерігається покращення властивостей алюмінієво-магнієвих сплавів.

Враховуючи, що фаза  $\beta$  ( $Mg_5Al_8$ ) кристалізується при термообробці і в основному в міжосьовому просторі дендритів алюмінію, то для отримання вказаного подрібнення необхідно перш за все модифікувати внутрішню будову самого дендрита, отримав таким чином більш тонку структуру.

Е. А. Зарумом і М. В. Мальцевим [4] було проведено дослідження, сутність якого містилася у введенні Zr із лігатури Al-Zr в алюмінієво-магнієві сплави (до 10 % Mg). Було встановлено, що при введенні Zr вже біля 0,1 % виявляється більш тонка дендритна структура та покращуються механічні властивості.

В присутності цирконію дендрити алюмінію мають більш тонку будову з подрібненою фазою  $\beta$  ( $Mg_5Al_8$ ).

Так як Zr є модифікатором зародкоутворюючої дії, то цей елемент не впливає на поверхневий натяг алюмінієво-магнієвих сплавів. Його модифікуючи дія пов'язана з іншими явищами. Тугоплавкі метали при введенні їх в алюміній утворюють у розплаві високодисперсні частки різних

хімічних сполук ( $Al_3Zr$ ,  $Al_3Ta$ ,  $B_2Al$  та інші), які спричиняють блокуючи дію, концентруючись поблизу поверхні дендрита і утворюючи перешкоду для підведення атомів рідини, що живить процес утворення фази  $\beta$  ( $Mg_5Al_8$ ).

Є можливим також утворення «бар'єрних» плівок за рахунок виділення високодисперсних інтерметалідних часток при розпаді  $\alpha$  - твердого розчину і їх концентрації на поверхні дендритів.

Деяким підтвердженням такого механізму є отримані дані по кристалізації сплавів в умовах вібрації [4].

Автори проводили досліди зі сплавами алюмінію при концентраціях компонентів Al – основа, до 10 % Mg і 0,1 % Zr.

Дослідження мікроструктури показали, що якщо сплав кристалізувався у спокійних умовах, то він мав тонку модифіковану структуру. Той же сплав, але закристалізований в умовах вібрації, мав грубу немодифіковану структуру з крупними виділеннями фази  $\beta$  ( $Mg_5Al_8$ ). Очевидно, що при накладанні вібрації має місце руйнування «бар'єрних» плівок і відновлюється нормальне живлення дендритів.

### **Постановка задачі досліджень**

Незважаючи на те, що механізм зерноподрібнення алюмінію та сплавів на його основі цирконієм є відомим, досліджень, що до використання оксиду та фториду цирконію у якості модифікаторів алюмінієво-магнієвих ливарних сплавів майже не проводилося. Це пов'язано з тим, що при введенні оксиду або фториду цирконію в якості модифікаторів у розплав дуже важко контролювати ступінь цирконію, що засвоюється розплавом. Одночасно з цим не звертали увагу на те, що витрата солей на досягнення необхідного ефекту зерноподрібнення як правило менша за витрату лігатури.

Із всіх відомих способів введення дисперсних часток тугоплавких сполук в розплав найбільш придатним для використання є спосіб, який базується на змішуванні компонентів спеціального флюсу з частками фази, що зміцнює та наступним введенням цієї суміші під поверхню металу за допомогою дзвіночка [5].

При проведенні експерименту в якості флюсу будемо використовувати механічну суміш натрієвого кріоліту  $Na_3AlF_6$  з дисперсними частками діоксиду цирконію. Натрієвий кріоліт виконує роль каталізатора, а частки діоксиду цирконію зміцнювачів сплаву.

Перехід тугоплавких часток, що не змочуються, в рідкий метал здійснюється завдяки екзотермічній реакції 1:



при якій маємо локальний розігрів металу, зниження його поверхневого натягу з одночасним збагаченням контактної поверхні метал-тугоплавка частка поверхнево активними елементами та цирконієм, завдяки чому здійснюється її

захоплення розплавом. Склади флюсових композицій приведені в таблиці 1.

Флюсову композицію готували наступним чином: просушену сіль при температурі 473К на протязі 10 годин, змішували з навіскою порошку часток, що вміщують цирконій. Суміш вводили в розплав при температурах 973К, 1073К, 1173 К за допомогою «дзвіночка» під дзеркало металу.

Що стосується фториду цирконію, то його взаємодія з алюмінієвим розплавом термодинамічно найбільш імовірна тільки у присутності кисню [6]. Тому було вибрано спосіб ведення фториду цирконію, що базується на нанесенні  $ZrF_4$  на поверхню розплаву з витримкою на протязі 30...120 с., та наступним замішуванням цієї сполуки у розплав. Склади флюсових композицій приведені в таблиці 2.

**Таблиця 1.** Склад флюсових композицій при модифікуванні сплаву АМг11 оксидом цирконію

Індекс флюсових композицій	Вміст компонента, % по масі	
	ZrO <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>
1	1,4	2
2	2	1
3	0,8	1
4	0,8	1
5	2	1
6	2	3
7	0,8	3
8	0,8	3
9	2	3

**Таблиця 2.** Склад флюсових композицій при модифікуванні сплаву АМг11 фторидом цирконію

Індекс флюсових композицій	Вміст компонента, % по масі
	ZrF <sub>4</sub>
1	1,2
2	1,6
3	0,8
4	0,8
5	1,6
6	1,6
7	0,8
8	0,8
9	1,6

**Методика проведення досліджень та аналіз отриманих результатів**

Плавка і модифікування ливарного сплаву АМг11л проводилась в лабораторній печі опору СШОЛ-4,6/12-М3.

Сплав АМг11л термічно зміцнюється у зв'язку з утворенням при нагріві під гартування пересичених твердих розчинів магнію і кремнію з наступним розпадом та виділенням дисперсних часток фази  $Mg_2Si$ .

Розроблено повний факторний експеримент, що призначений для визначення впливу факторів на механічні властивості сплавів. Для цього прийняли позначення факторів:

Кількість фториду цирконію, що вводимо у розплав	$x_1=0,8\dots1,2 \%$ ;
Температура розплаву	$x_2=973\dots1173 \text{ K}$ ;
Час витримки	$x_3=60\dots120 \text{ с.}$ ;
У якості відгуків прийняті наступні позначення:	
Вміст цирконію у металі	$y_1, \%$
Тимчасовий опір розриву	$y_2, \text{ МПа}$
Відносне подовження	$y_3, \%$

План експерименту та отримані результати представлені у таблиці 3.

Аналіз результатів показує, що найкращі властивості сплаву АМг11 спостерігаються при вмісті фториду цирконію в кількості 0,8 %. При цьому тимчасовий опір розриву підвищується у порівнянні з вихідним термообробленим матеріалом в 1,6 рази. В той же час відносне подовження сплаву при литті в кокіль збільшується в 2,8 рази, після Т4.

Висока питома поверхня дисперсних порошків і ефект модифікування призводять до того, що в сплавах значно збільшується міжфазна поверхня розподілу, збільшується кількість дефектів. Це впливає на дифузійні процеси, що мають місце при гартуванні та старінні: вони прискорюються і для досягнення оптимальних властивостей витрачається менше часу та застосовується більш низька температура.

Отримані наступні адекватні рівняння регресії, що описують залежність кордону міцності та відносного подовження:

$$y_2=402,535-254,035*x_1-0,0195029*x_3^2+2,7306*x_1*x_3$$

$$y_3=20,6-3,75*x_1-0,3375*x_3+0,00155556*x_3^2+0,03125*x_1*x_3$$

Аналіз рівняння регресії показує, що тимчасовий опір розриву збільшується із зменшенням часу витримки. Збільшенню відносного подовження буде сприяти також зменшення часу витримки. Це пов'язано із тим, що при невеликому часі витримки фторид цирконію не встигає відновитися у розплаві та не маючи когерентного зв'язку з матрицею розплаву, витісняється фронтом кристалізації на межі зерен, що ростуть. Накопичуючись в міжзеренному просторі він перешкоджає живленню інтерметалідної фази  $Al_8Mg_5$  алюмінієм та блокує її ріст.

Найбільш високі показники, ( $\sigma_T=260 \text{ МПа}$ ,  $\delta=4,5 \%$ ) отримані при температурах 973 К та 1173 К та часі витримки 60 с. Розроблена технологія

дає можливість значно покращити властивості алюмінієво-магнієвого ливарного сплаву АМг11 шляхом введення у його розплав фториду цирконію. Суттєвим недоліком модифікування ливарних сплавів системи Al-Mg-Si є те, що не існує кореляції між кількістю нанесеного на поверхню розплаву фториду цирконію та цирконію, що переходить у розплав.

Для покращення механічних властивостей сплаву модифікованого оксидом цирконію проводили термічну обробку за режимом Т4. Результати досліджень приведені в таблиці 4. Аналіз результатів показує, що найкращі властивості сплаву АМг11 спостерігаються при вмісті оксиду цирконію в кількості 0,8 %. При цьому тимчасовий опір розриву підвищується у порівнянні з вихідним термообробленим металом в 1,4 рази. В той же час відносне подовження сплаву при литті в кокіль збільшується в 2,1 рази, після Т4.

Розроблено повний факторний експеримент. Для цього прийняли позначення факторів:

Кількість оксиду цирконію, що вводимо у розплав:

$$x_1=0,8 \dots 2 \%;$$

Температура розплаву:

$$x_2=973 \dots 1173 \text{ K};$$

Кількість натрієвого

Таблиця 3. План експерименту та результати досліджень алюмінієво-магнієвого ливарного сплаву АМг11 модифікованого фторидом цирконію

Фактори			Відгуки			x <sub>1</sub> =0,8		x <sub>2</sub> =1,2		x <sub>3</sub> =1,6		x <sub>1</sub> =60		x <sub>2</sub> =90		x <sub>3</sub> =120	
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	σ <sub>B</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>B</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>B</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>B</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>B</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>B</sub> , МПа	δ, %
1,2	800	90	0,36	235,9	1,7	237,9	2,1	234,6	1,7	231,3	1,3	224,1	3,7	234,6	1,7	210,1	2,5
1,6	700	60	0,89	202,4	3,3	260,2	4,5	224,1	3,7	188,0	3,0	188,0	3,0	231,3	1,3	239,5	2,5
0,8	900	60	0,79	253,4	4,1	260,2	4,5	224,1	3,7	188,0	3,0	260,2	4,5	237,9	2,1	180,6	2,5
0,8	700	60	0,65	266,4	4,8	260,2	4,5	224,1	3,7	188,0	3,0	260,2	4,5	237,9	2,1	180,6	2,5
1,6	900	60	0,43	173,4	2,6	260,2	4,5	224,1	3,7	188,0	3,0	188,0	3,0	231,3	1,3	239,5	2,5
1,6	700	120	0,66	255	2,6	180,6	2,5	210,1	2,5	239,5	2,5	188,0	3,0	231,3	1,3	239,5	2,5
0,8	900	120	0,66	190,6	3	180,6	2,5	210,1	2,5	239,5	2,5	260,2	4,5	237,9	2,1	180,6	2,5
0,8	700	120	0,36	170,5	2	180,6	2,5	210,1	2,5	239,5	2,5	260,2	4,5	237,9	2,1	180,6	2,5
1,6	900	120	0,75	223,6	2,4	180,6	2,5	210,1	2,5	239,5	2,5	188,0	3,0	231,3	1,3	239,5	2,5

Таблиця 4. План експерименту та результати досліджень алюмінієво-магнієвого ливарного сплаву АМГ-11 модифікованого оксидом цирконію

Фактори			Відгуки			x <sub>1</sub> =0,8		x <sub>2</sub> =1,4		x <sub>3</sub> =2		x <sub>1</sub> =700		x <sub>2</sub> =800		x <sub>3</sub> =900	
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %
1,4	2	800	0,78	218,4	3,1	229,3	3,3	224,3	3,15	219,31	3	219,31	3	216,66	2,9	214,01	2,8
2	1	700	0,86	219,3	3	229,3	3,3	224,3	3,15	219,31	3	219,31	3	216,66	2,9	214,01	2,8
0,8	1	900	0,43	181	2,3	181	2,3	197,5	2,55	214,01	2,8	229,3	3,3	205,15	2,8	181	2,3
0,8	1	700	0,46	229,3	3,3	229,3	3,3	224,3	3,15	219,31	3	229,3	3,3	205,15	2,8	181	2,3
2	1	900	0,87	214	2,8	181	2,3	197,5	2,55	214,01	2,8	219,31	3	216,66	2,9	214,01	2,8
2	3	700	0,85	217,1	3	221,5	3,7	219,3	3,35	217,11	3	217,11	3	211,61	3,05	206,11	3,1
0,8	3	900	0,41	203,7	2,8	203,7	2,8	204,9	2,95	206,11	3,1	221,5	3,7	212,6	3,25	203,7	2,8
0,8	3	700	0,47	221,5	3,7	221,5	3,7	219,3	3,35	217,11	3	221,5	3,7	212,6	3,25	203,7	2,8
2	3	900	0,84	206,1	3,1	203,7	2,8	204,9	2,95	206,11	3,1	217,11	3	211,61	3,05	206,11	3,1

кріоліту, що вводимо у розплав  $x_3=1...3\%$ ;

Час витримки у всіх випадках  $t = 300$  с.

У якості відгуків прийняті наступні позначення:

Вміст цирконію у металі  $y_1, \%$

Тимчасовий опір розриву  $y_2, \text{МПа}$

Відносне подовження  $y_3, \%$

План експерименту та отримані результати представлені у таблиці 4.

Отримані наступні адекватні рівняння регресії, що описують залежність кордону міцності та відносного подовження:

$$Y_1=0,8+0,1x_3$$

$$Y_2=211,5+2,63x_1+0,6x_2-10,3x_3-3,125x_1x_2+6,255x_1x_3+3,1x_2x_3-4,525x_1x_2x_3$$

$$Y_3=3-0,025x_1+0,15x_2-0,25x_3-0,075x_1x_2+0,225x_1x_3+0,05x_2x_3+0,025x_1x_2x_3$$

Аналіз рівняння регресії показує, що вміст цирконію у розплаві цілком залежить від температури, тимчасовий опір розриву збільшується із збільшенням оксиду цирконію. Збільшенню відносного подовження буде сприяти також збільшення кількості натрієвого кріоліту та температури розплаву одночасно. Найбільш високі

показники, ( $\sigma_T=229$  МПа,  $\delta=3,7$  %) отримані при температурі 973 К, вмісті натрієвого кріоліту 1% та вмісті оксиду цирконію 0,8 %. Розроблена технологія дає можливість покращити механічні властивості алюмінієво-магнієвого ливарного сплаву АМг11 шляхом введення у його розплав оксиду цирконію.

### **Висновки**

1. Використання для обробки сплаву АМг11 фториду цирконію дозволяє підвищити тимчасовий опір розриву після термічної обробки Т4 з 160 до 260 МПа і відносне подовження сплаву після Т4 із 1,7 до 4,8 % відповідно.
2. Використання для обробки сплаву АМг11 оксиду цирконію дозволяє підвищити тимчасовий опір розриву після термічної обробки Т4 з 160 до 229 МПа і відносне подовження сплаву після Т4 з 1,7 до 3,7 % відповідно.

### **Література**

1. Ребиндер П. А. Физический словарь. ОНТИ, 1937, т.3, - 976 с.
2. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: «Металлургия», 1964, 213 с., с ил.
3. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. – М.: Metallurgy, 1987. – 184 с.
4. Э. А. Зарум, М. В. Мальцев. Влияние малых добавок церия и циркония на структуру сплава Al-Mg (10 % Mg). Минцветметзолото, 1945.
5. Методы контроля и исследования легких сплавов. // Довідник: Вассерман А. М., Данилин В. А., Коробов О. С. и др. – М: Metallurgy, 1985. – 510 с.
6. Иванченко Д. В., Чернега Д. Ф. Модифікування та мікролегування алюмінієвих ливарних сплавів сполуками цирконію / в кн.: Збірник наукових праць X міжнародної науково – технічної конференції: „Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах”. Під ред. Лунева В. В. – Запоріжжя: ЗНТУ. 2003. - 234 с.