

Особливості засвоєння лігатури Al-10Mo електронно-променевої виплавки в рідкому алюмінії та сплаві AlSi9Cu3

М. М. Ворон, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
mihaail.voron@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

М. А. Фон Прусс, аспірант, провідний інженер

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

Досліджено особливості розчинення та засвоєння модифікуючих фаз лігатури Al-10Mo електронно-променевої виплавки. Показано, що одержана лігатура характеризується рівномірним розподілом та високою дисперсністю частинок алюмініду молібдену. При дослідженні процесу розчинення лігатури в чистому алюмінії визначено, що час модифікування розплаву більше 20 хвилин при температурі 740 ± 10 °C призводить до найбільш повного руйнування вихідних інтерметалідів $Al_{22}Mo_5$ та $Al_{17}Mo_4$ та утворення більш дрібних та рівномірно розподілених частинок Al_5Mo та $Al_{12}Mo$ розмірами 0,5-2 мкм. Зі зменшенням вмісту молібдену збільшується дисперсність модифікуючих фаз та рівномірність їх розподілу. Збільшення температури і часу витримки не сприяють покращенню засвоєння модифікатора.

Одержана в умовах електронно-променевої ливарної технології лігатура Al-10Mo володіє рядом характеристик, які дозволяють розглядати її як більш ефективну та економічно вигідну, порівняно з відомими аналогами. Це зумовлено набагато вищою концентрацією молібдену в складі модифікатора (10 % мас.), а також дисперсністю та рівномірним розподілом модифікуючих фаз. Нерівноважний склад алюмінідів, притаманний для лігатур, одержаних в даних умовах, сприяє їх значному подрібненню після введення в алюмінієві розплави. При цьому відбувається розчинення та зміна стехіометрії фаз від $Al_{22}Mo_5$ та $Al_{17}Mo_4$ до $Al_{12}Mo$, які слугують центрами кристалізації та мають розміри близько 1 мкм. На прикладі промислового ливарного силуміну AlSi9Cu3 показано повне та ефективне засвоєння лігатури протягом короткого часу 5 хв. при температурі 740 ± 10 °C. Такі показники є більш економічними, порівняно зі стандартними промисловими лігатурами.

Ключові слова: лігатури, Al-Mo, модифікування, алюмінієві сплави, AlSi9Cu3, ресурсозбереження.

Алюміній та сплави на його основі відносяться до ряду найбільш авживаних матеріалів сучасності, які широко застосовуються в авіації, машинобудуванні, судно- та приладобудуванні, космічній, енергетичній та харчовій промисловості, а також в багатьох побутових сферах. Поєднання фізико-механічних і технологічних властивостей алюмінію та його сплавів,

а також можливості ефективної багаторазової вторинної переробки, зумовлюють значний економічний інтерес до цього класу матеріалів [1, 2].

Тим не менш, ливарні алюмінієві сплави зазвичай мають невисокий рівень механічних властивостей. Модифікування та мікролегування алюмінієвих сплавів, особливо ливарних, є добре відомим способом підвищення їх якості та механічних властивостей за рахунок впливу на їх структурно-фазовий стан [3-5].

Одним з потенційно ефективних та водночас маловивчених модифікаторів для алюмінієвих сплавів є молібден. Відомо, що він здатен знижувати пористість виливків, зменшувати шкідливий вплив заліза та підвищувати механічні властивості деяких сплавів при високих температурах. Існують дані, що 0,1-0,3 % мас. молібдену можна вважати оптимальною кількістю для модифікування силумінів типу АК7 та АК8М2. [5-7].

Одержання якісних молібденовмісних модифікаторів для алюмінієвих сплавів є досить складною задачею, враховуючи високу реакційну здатність і температуру плавлення молібдену. Однією з найбільш ефективних технологій для виробництва подібних лігатур є електронно-променева гарнісажна плавка з електромагнітним перемішуванням розплаву. Цей метод дозволяє одержувати сплави алюмінію, які можуть містити до 10-15 % мас. тугоплавких і високо реакційних компонентів, таких як титан, цирконій, ванадій, гафній, молібден і навіть вольфрам. Ефективність таких лігатур може бути набагато вищою за промислові аналоги завдяки більш високому вмісту легуючих добавок, їх високій дисперсності та рівномірному розподілу в об'ємі модифікатора [8].

Для дослідження особливостей засвоєння подібних лігатур методом електронно-променевої виплавки було одержано лігатуру Al-10Mo (10 % мас. молібдену).

Структура лігатури (рис. 1) досить однорідна, з рівномірним розподілом дрібних інтерметалідів розміром 1-20 мкм. Локальний хімічний аналіз фаз показав, що більш темна алюмінієва матриця містить у своєму складі близько 0,4-0,5 % мас. молібдену, а інтерметалідні часточки містять близько 45 % мас. молібдену, що за стехіометрією відповідають сполукам $Al_{22}Mo_3$ та $Al_{17}Mo_4$ [9]. Утворення таких нерівноважних, для даного складу лігатури, інтерметалідів вказує на їх потенційну можливість інтенсивно розпадатися після введення в розплав, що забезпечуватиме більш швидке і ефективне засвоєння модифікатора.

Для перевірки такої гіпотези здійснено введення різної кількості одержаної лігатури у розплав алюмінію при температурі 740 ± 10 °C, яка є стандартною температурою плавлення багатьох ливарних алюмінієвих сплавів. Сплави з вмістом молібдену 5 та 1 % мас. плавили в алунових тиглях в печі опору. Зразки витримувалися 10, 20 і 30 хв від моменту введення лігатури, після чого метал заливали в мідний кокіль. Структури одержаних зразків показано на рисунках 2 і 3.

Металографія зразків та локальний хімічний аналіз структурно-фазових ділянок показують, що для сплаву з 5 % мас. Мо тривалість

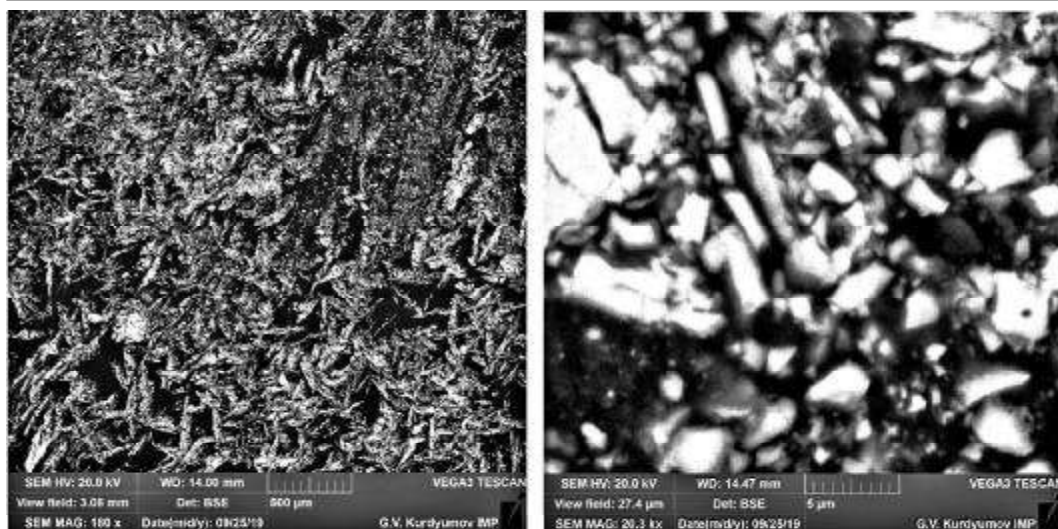


Рис. 1. Мікроструктура лігатури Al-10Mo електронно-променевої виплавки.

витримки в рідкому стані впливає на руйнування інтерметалідів $Al_{22}Mo_5$ та $Al_{17}Mo_4$ безпосереднім чином. Витримка протягом 10 хв є недостатньою, про що свідчить збереження вихідних модифікуючих часток розміром понад 20 мкм. В той же час, завдяки руйнуванню та частковому розчиненні вихідних фаз починається утворення частинок Al_5Mo розміром 2-4 мкм та $Al_{12}Mo$ розміром близько 1 мкм. З підвищенням часу витримки розплаву до 20 хв і більше фази $Al_{22}Mo_5$ та $Al_{17}Mo_4$ зникають, а кількість інтерметалідів $Al_{12}Mo$, які можуть слугувати зародками кристалізації при модифікуванні сплавів, постійно зростає.

Для сплаву з 1 % мас. Mo спостерігається значно менше скупчень модифікуючих частинок. Більша кількість розчинника (алюмінію), очевидно впливає як прискорюючий фактор для швидкої перебудови інтерметалідів та їх рівномірного розподілу. При витримці протягом 10 хв. спостерігаються залишки фаз Al_5Mo розміром 2-4 мкм. Одночасно з цим спостерігається значна кількість інтерметалідів $Al_{12}Mo$ розміром 0,5-1,0 мкм. Їх кількість та рівномірність розподілу зростає зі збільшенням часу витримки розплаву. Ці частинки можна помітити як всередині зерен, що свідчить про їх роль в якості центрів кристалізації, так і в мікрообластях збагачених залізом.

Для додаткової оцінки впливу температури і часу витримки легованого алюмінію молібденом проведено експеримент з витримкою розплавів різного складу протягом години при вищій на 50 °C температурі (рис. 4).

Дослід показав, що збільшення часу і температури витримки не суттєво впливає на сплав Al-5Mo та не призводить до повного розпаду і рівномірного розподілу алюмінідних часток в ньому (рис. 4). Для сплаву Al-1Mo спостерігається рівномірний розподіл включень $Al_{12}Mo$ та одночасна присутність більших за розмірами (2-10 мкм) фаз Al_5Mo . Така картина є очікуваною та відповідає фазовій діаграмі стану даної системи [9]. Головним результатом в даному випадку є те, що використання лігатур, які містять алюмініди з вмістом молібдену вище, ніж у $Al_{12}Mo$, призводить до їх більш

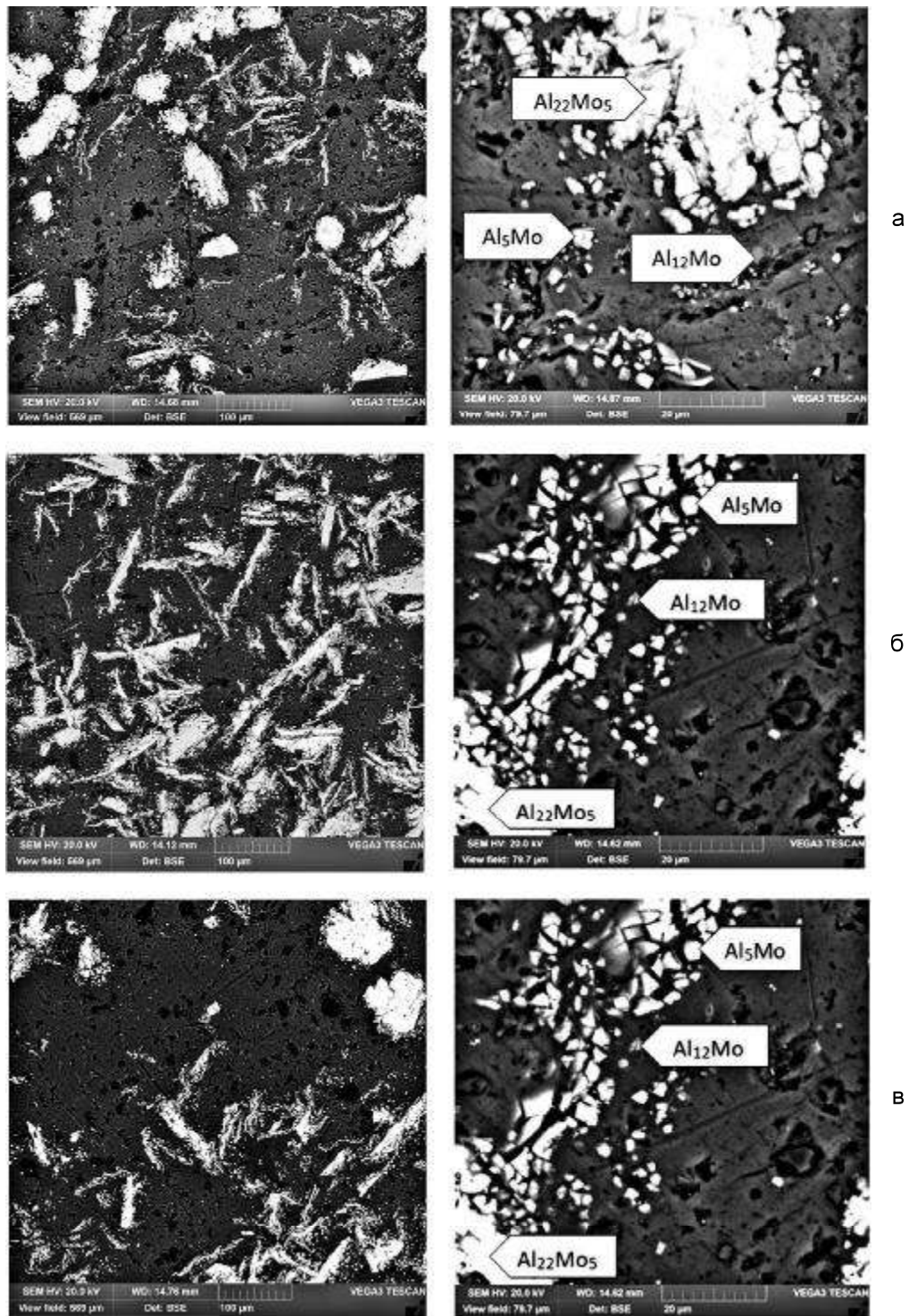


Рис. 2. Структура сплаву Al-5Mo одержані після плавлення 740 ± 10 °C та витримки: а – 10 хв, б – 20 хв, в – 30 хв.

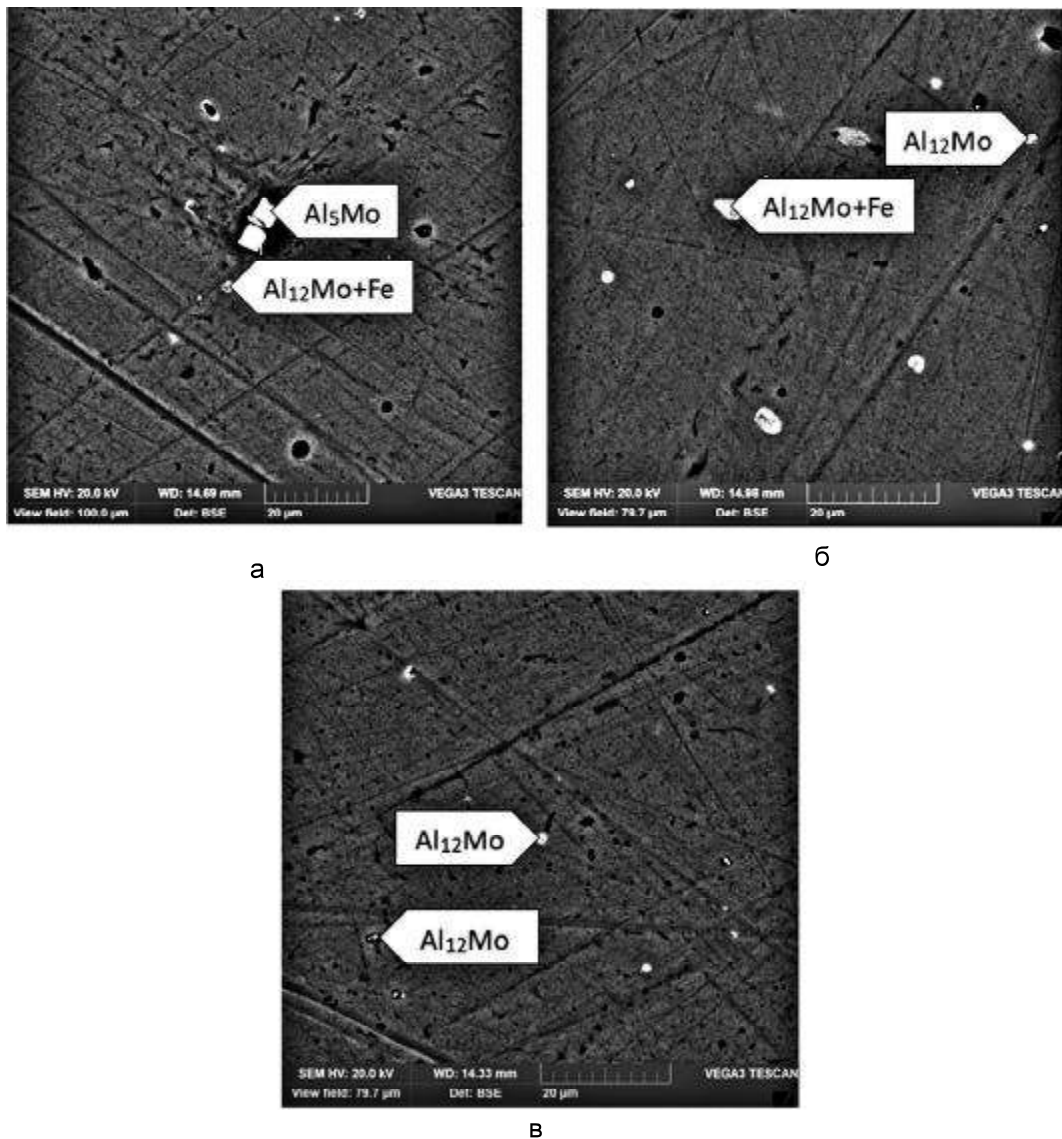


Рис. 3. Структури сплаву Al-1Mo одержані після плавлення 740 ± 10 °C та витримки: а – 10 хв, б – 20 хв, в – 30 хв.

повного та ефективного використання завдяки можливості розпадатися та перебудовуватися у більш термодинамічно відповідні різновиди, зокрема – Al_{12}Mo .

Для визначення промислової доцільності використання запропонованої лігатури, дослідили її засвоєння під час модифікування ливарного сплаву AlSi9Cu3 . Модифікатор додавали до розплаву з розрахунку вмісту в ньому молібдену близько 0,15 % мас. та проводили подальшу витримку за температури 740 ± 10 °C протягом 5 хв. Досліджували структуру сплаву та розподіл елементів за методом EDX-mapping.

Дослідження показали, що засвоєння лігатури відбувається швидко та повною мірою, а розподіл молібдену є рівномірним. Значна його частина

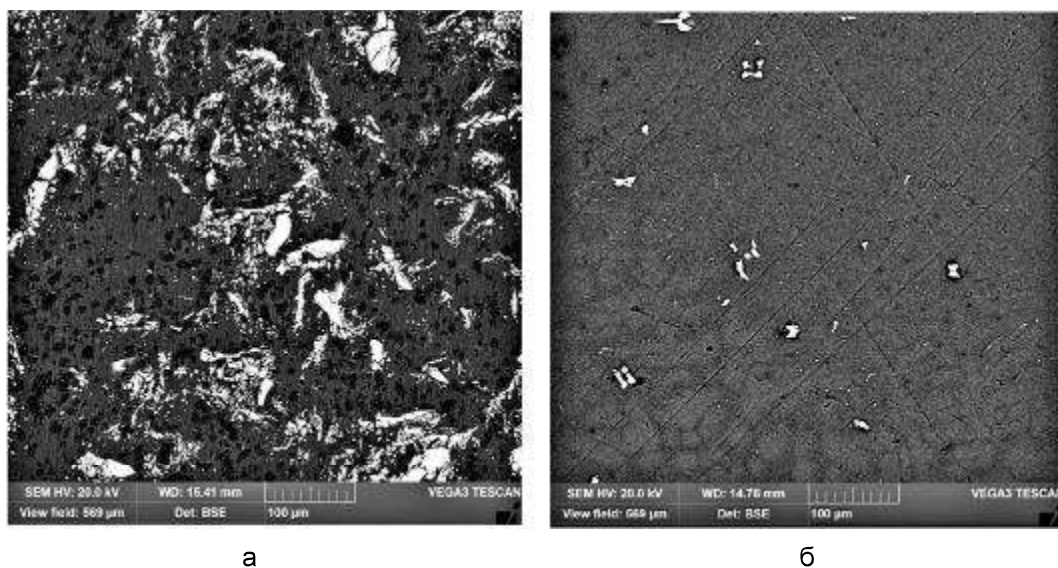


Рис. 4. Литі зразки сплавів Al-5Mo (а) та Al-1Mo (б) одержані після плавлення та витримки при $790 \pm 10^\circ\text{C}$ протягом 60 хв.

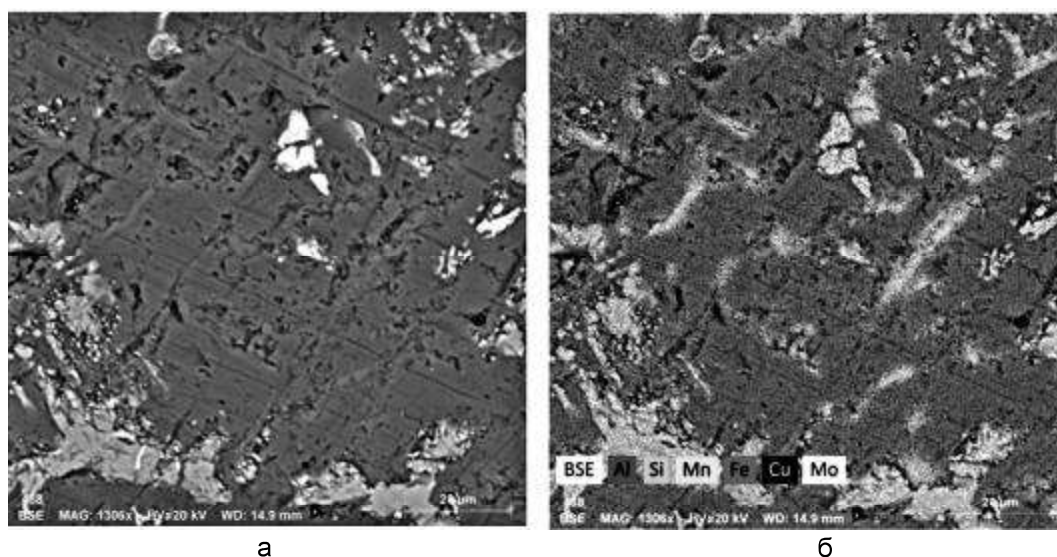


Рис. 5. Структура (а) та розподіл хімічних елементів (б) модифікованого лігатурою Al-10Mo сплаву AlSi9Cu3.

знаходиться у складі залізовмісних фаз системи Al-Si-Fe-Mn. В структурі сплаву на основі алюмінію молибден присутній у вигляді алюмінідів розміром менше 1 мкм.

Таким чином, встановлено, що одержана в умовах електронно-променевої ливарної технології лігатура Al-10Mo володіє рядом характеристик, які дозволяють розглядати її як більш ефективну та економічно вигідну, порівняно з відомими аналогами. Це зумовлено вищою концентрацією молибдену в складі модифікатора (10 % мас.), а також

дисперсністю та рівномірним розподілом модифікуючих фаз. Нерівноважний склад алюмінідів, притаманний для лігатур, одержаних в даних умовах, сприяє їх значному подрібненню після введення в розплав. При цьому відбувається розчинення та зміна стехіометрії фаз від $\text{Al}_{22}\text{Mo}_5$ та $\text{Al}_{17}\text{Mo}_4$ до Al_{12}Mo , які слугують центрами кристалізації та мають розміри близько 1 мкм. На прикладі промислового ливарного силуміну AlSi9Cu3 показано повне та ефективне засвоєння лігатури протягом короткого часу 5 хв при температурі $740 \pm 10^\circ\text{C}$. Такі показники є більш економічно доцільним.

Література

1. Rajan R., Kah P., Mvola B., Martikainen J. Trends in aluminium alloy development and their joining methods. *Reviews on Materials Science*. 2016. – № 4 (44). – P. 83-397.
2. Davis J.R. Aluminum and Aluminum Alloys. *Light metals and alloys*. 2001. – P. 351-416. <https://doi.org/10.1361/autb2001p351>
3. Birol Y. Grain refinement and modification of Al-Si foundry alloys with B and Sr additions. *Materials science and technology*. 2014. – Vol. 30. – № 10. – P. 1154-1161. <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000392>
4. Hanna M.D., Lu S.Z., Hellawell A. Modification in the aluminum silicon system. *Met. Transact.* 1984. – Vol. 15A. – № 3. – P. 459-469. <https://doi.org/10.1007/BF02644969>
5. Mori A., Ceschini L., Messieri S., Cerri E., Toschi S. Mo Addition to the A354 (Al-Si-Cu-Mg) Casting Alloy: Effects on Microstructure and Mechanical Properties at Room and High Temperature. *Metals*. 2018. – № 8. – P. 393-411. <https://doi.org/10.3390/met8060393>
6. Farkoosh, A.R.; Chen, X.G.; Pekguleryuz, M. Dispersoid strengthening of a high temperature Al-Si-Cu-Mg alloy via Mo addition. *Mater. Sci. Eng. A* 2015. – Vol. 620. – P. 181-189. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.004>
7. Zamani M., Toschi S., Morri A., Ceschini L., Seifeddine S. Effect of Mo Addition on Room and High Temperature Tensile Behavior of Al-Si-Cu-Mg Alloy in As-Cast and Heat-Treated Conditions. *Advanced Materials Research*. 2019. – Vol. 1155. – P. 71-79. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1155.71>
8. Ліхачький І.Ф., Ворон М.М., Михаленков К.В. Світовий досвід застосування алюмінієвих лігатур та передові українські розробки в цій галузі. *Метал та лиття України*. 2020. – № 4. – С. 63-68. <https://doi.org/10.15407/steelcast2020.02.085>
9. Euman M., Sauthoff G., Palm M. Re-evaluation of phase equilibria in the Al-Mo system. *International journal of materials research*. 2006. – Vol. 97. – P. 1502-1511. <https://doi.org/10.3139/146.101412>

References

1. Rajan R., Kah P., Mvola B., Martikainen J. *Reviews on Materials Science*, 2016, № 4 (44), pp. 383-397 [in English]
2. Davis J.R. *Light metals and alloys*. 2001, pp. 351-416 [in English]. <https://doi.org/10.1361/autb2001p351>
3. Birol Y. *Materials science and technology*. 2014, Vol. 30, № 10, pp. 1154-1161 [in English] <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000392>

4. Hanna M.D., Lu S.Z., Hellawell A. *Met. Transact.* 1984, Vol. 15A., № 3, pp. 459-469 [in English]. <https://doi.org/10.1007/BF02644969>
5. Mori A., Ceschini L., Messieri S., Cerri E., Toschi S. *Metals*. 2018, № 8., pp. 393-411 [in English]. <https://doi.org/10.3390/met8060393>
6. Farkoosh, A.R.; Chen, X.G.; Pekguleryuz, M. *Mater. Sci. Eng. A* 2015, Vol. 620, pp. 181-189 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.004>
7. Zamani M., Toschi S., Morri A., Ceschini L., Seifeddine S. *Advanced Materials Research*. 2019, Vol. 1155, pp. 71-79 [in English]. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1155.71>
8. Likhatskyi I.F., Voron M.M., Mykhaleukov K.V. *Metal and castings of Ukraine*. 2020, № 4, pp. 63-68[in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/steelcast2020.02.085>
9. Euman M., Sauthoff G., Palm M. *International journal of materials research*. 2006, Vol. 97, pp. 1502-1511 [in English] <https://doi.org/10.3139/146.101412>

Одержано 05.08.21

M. M. Voron, M. A. Fon Pruss

Features of Al-10Mo electron-beam produced master-alloy assimilation in liquid aluminum and AlSi9Cu3 alloy

Summary

The work is devoted to the Al-10Mo electron-beam prepared master-alloy modifying phases dissolution and assimilation features determination. It is shown that the obtained master-alloy is characterized by uniform distribution and high dispersion of molybdenum aluminide particles. When studying the process of dissolving the master-alloy in pure aluminum, it was determined that the time of modification of the melt more than 20 minutes at a temperature of $740 \pm 10^\circ \text{C}$ leads to the most complete destruction of the original intermetallics Al₂₂Mo₅ and Al₁₇Mo₄ and the formation of smaller and evenly distributed particles Al₅Mo and Al₁₂Mo with dimensions about 2 μm . As the molybdenum content decreases, the dispersion of the modifying phases and the uniformity of their distribution increase. Increasing the temperature and exposure time do not improve the assimilation of the modifier.

The Al-10Mo master-alloy, obtained in the conditions of electron-beam casting technology, has a number of characteristics that allow to consider it as more efficient and cost-effective, compared to known analogues. This is due to the much higher concentration of molybdenum in the modifier (10 % wt.), as well as fine dispersion and uniform distribution of the modifying phases. The nonequilibrium composition of aluminides inherent in the ligatures obtained under these conditions contributes to their significant grinding and refining after addition into aluminum melts. The stoichiometry of the phases from Al₂₂Mo₅ and Al₁₇Mo₄ changes to Al₁₂Mo, which serve as crystallization centers and have a size of about 1 μm , dissolves and changes. The example of industrial casting alloy AlSi9Cu3 shows complete and effective assimilation of the master-alloy in a short time of 5 minutes at a temperature of $740 \pm 10^\circ \text{C}$. Such indicators are more economic, in comparison with standard industrial ones, for which both higher temperature of melt preparing and longer lifetime in liquid state after modification are necessary.

Keywords: master-alloys, Al-Mo, modifications, aluminum alloys, AlSi9Cu3, resource saving.