

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт цветных металлов и материаловедения  
Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Н.В. Белоусова  
подпись, инициалы, фамилия

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Разработка мероприятий по совершенствованию технологии получения  
литейных сплавов AlSiMgSr

Направление 22.04.02 «Металлургия»

Программа 22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»

Научный руководитель

_____	канд. техн. наук, доцент должность, ученая степень	Г.С. Саначева инициалы, фамилия
подпись, дата		

Выпускник

_____		А.И. Шамбер инициалы, фамилия
подпись, дата		

Рецензент

_____	Начальник ЛО №2 ЛП АО «РУСАЛ Саяногорск» должность, ученая степень	В.В. Кунгуров инициалы, фамилия
подпись, дата		

Консультанты

_____	канд. эконом. наук, доцент должность, ученая степень	Т.В. Твердохлебова инициалы, фамилия
подпись, дата		

Нормоконтролер

_____	профессор, д-р хим. наук. должность, ученая степень	Н.В. Белоусова инициалы, фамилия
подпись, дата		

Красноярск 2020

## АНОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа по теме «Разработка мероприятий по совершенствованию технологии получения литейных сплавов AlSiMgSr» содержит 79 страниц текстового документа, 50 использованных источников литературы.

Объектом исследования являются первичные литейные сплавы, производимые на АО «РУСАЛ Саяногорск».

Целью работы является разработка мероприятий по совершенствованию технологии получения литейных сплавов AlSiMgSr литейных сплавов, производимых в литейном отделении №2 АО «РУСАЛ Саяногорск».

В рамках магистерской диссертации были проведены следующие мероприятия:

1. Внедрены внутренние границы как инструмент контроля содержания легируемых элементов в готовой продукции;

2. Разработаны оптимальные параметры подачи прутковой лигатуры AlSr10 на линии литья «Проперци»;

3. Определены практические температуры ликвидус и солидус в сплавах AlSi11MgSr, определена оптимальная температура в миксере в процессе литья;

4. Разработаны мероприятия по стабилизации содержания Mg;

5. Разработаны мероприятия по переходу с одной марки сплава на другую; разработаны мероприятия по расхлывности Ti в расплаве в процессе приготовления;

6. Произведен анализ коэффициентов  $C_p$  и  $C_{pk}$  элементов Ti и Sr после проведенных мероприятий, рассчитан экономический эффект от реализации мероприятий.

Все работы проведены согласно календарного плана магистерской диссертации.

Ключевые слова: АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ, ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ, МОДИФИЦИРОВАНИЕ РАСПЛАВА, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, «PROPERZI», «BROCHOT» № 2 («BEFESA»).

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1. Алюминиевые литейные сплавы и силумины, их свойства и применение в автомобильной промышленности .....	6
1.1 Алюминиевые литейные сплавы.....	6
1.2 Алюминиевые литейные сплавы на основе кремния.....	7
1.3 Химический состав алюминиевых литейных сплавов.....	11
1.4 Литейные свойства сплавов.....	14
2. Модифицирование литейных сплавов.....	15
2.1 Виды модификаторов.....	15
2.2 Проблемы модифицирования.....	18
3. Кристаллизационные процессы.....	20
3.1 Основные закономерности самопроизвольного образования центров кристаллизации .....	21
3.2 Несамопроизвольное зарождение центров кристаллизации.....	23
4. Статистические методы в управлении качеством.....	24
5. Анализ действующей технологии производства литейных сплавов в литейном отделении №2 АО «РУСАЛ Саяногорск» .....	29
5.1 Оборудование для производства литейных сплавов.....	29
5.1.1 Описание и характеристики миксера «Mechatherm».....	29
5.1.2 Описание и характеристики линии литья «BROCHOT» № 2 («BEFESA») .....	31
5.1.3 Описание и характеристики линии литья «Properzi» .....	34
5.2 Приготовление расплава в миксере .....	36
5.3 Поддержание содержания Sr в процессе литья.....	41
5.4 Анализ коэффициентов $C_p$ и $C_{pk}$ элементов Ti и Sr при существующей технологии.....	43

6.	Мероприятия, направленные на совершенствование технологии получения литейных сплавов.....	45
6.1	Внутренние границы как инструмент контроля содержания легируемых элементов в готовой продукции.....	45
6.2	Разработка оптимальных параметров подачи прутковой лигатуры AlSr10 на линии литья «Проперци».....	46
6.3	Инструменты контроля подачи прутковой лигатуры.....	56
6.4	Определение практических температур солидус и ликвидус в сплавах AlSi11MgSr.....	57
6.5	Мероприятия по стабилизации содержания Mg в процессе литья	58
6.6	Разработка мероприятий по переходу с одной марки сплава на другую в процессе литья.....	59
6.7	Разработка мероприятий по усвоениюTi в расплаве в процессе приготовления.....	61
	...	
6.8	Анализ коэффициентов $C_p$ и $C_{pk}$ элементов Ti и Sr после проведенных мероприятий.....	67
7.	Экономический эффект от реализации мероприятий, направленных на совершенствование технологии получения литейных сплавов AlSiMgSr	70
	Выводы.....	73
	Список использованных источников.....	74

## ВВЕДЕНИЕ

АО «РУСАЛ Саяногорск» - это алюминиевый завод полного производственного цикла, состоящий из подразделения производства обожжённых анодов, подразделения электролиза и литейного подразделения. Основными видами продукции являются плоские слитки, цилиндрические слитки, литейные сплавы.

Завод ориентируется на работу с автомобильной промышленностью с целью сохранения и расширения своих лидирующих позиций в производстве продукции с добавленной стоимостью. Это связано с прогнозами, что вес автомобилей будет снижаться, а спрос на алюминиевую продукцию увеличиваться.

АО «РУСАЛ Саяногорск» поставил перед собой стратегическую цель: «Стать поставщиком № 1 в автомобильной промышленности».

Доля сплавов как продукции для автомобильной промышленности снижалась до 2015 года. По этой причине завод поставил перед собой задачу своевременно разрабатывать и поставлять новые сплавы, ориентируясь на желания клиентов. В результате доля сплавов увеличилась с 11% в 2015 году до 31% в 2019 году. К 2025 году планируется увеличить этот показатель до 59%.

С увеличением производства продукции с добавленной стоимостью завод столкнулся с такими проблемами, как рост требований клиентов, увеличение количества жалоб, нестабильное качество продукции и повторение проблем с качеством. Получены претензии по несоответствию содержания Sr в продукции линии литья «Properzi».

Существующая технология модифицирования литейных сплавов прутковой лигатурой AlSr10 не обеспечивает стабильное содержание Sr в продукции на линии «Properzi». Так же существует проблема в неудовлетворительной расходимости Ti в расплаве.

Эти проблемы приводят к внеплановым простоям оборудования и увеличению количества технологических отходов.

Целью данной работы является разработка мероприятий по совершенствованию технологии получения литейных сплавов AlSiMgSr.

## **1. Алюминиевые литейные сплавы и силумины, их свойства и применение в автомобильной промышленности**

### **1.1 Алюминиевые литейные сплавы**

Алюминиевые литейные сплавы нашли широкое применение в промышленности. В современном мире все больше деталей автомобилей изготавливают из литейных сплавов. Также их широко используют в кораблестроении, космической промышленности, электротехнике, в химической и пищевой промышленности.

Для этого используются как первичные сплавы, так и переработанные отходы литейных сплавов.

Доля литейных сплавов в общем объеме в России составляет 20 % [1].

Важнейшие алюминиевые литейные сплавы содержат свыше 4,5 % Si (так называемые силумины). При изменении содержания кремния с 3 до 15 % уменьшается средний размер частиц эвтектического кремния с 0,5 – 2,4 до 0,2 – 1,9 мкм [2].

Силумины охватывают двойные сплавы системы Al – Si (АЛ2) и сплавы на основе более сложных систем: Al – Si – Mg (АЛ9); Al – Si – Cu (АЛ3, АЛ6); Al – Si – Mg – Cu (АЛ5, АЛ10). Сплавы этой группы характеризуются хорошими литейными свойствами, сравнительно высокой коррозионной стойкостью, высокой плотностью, средней прочностью и применяются для сложных отливок.

К сплавам с высоким содержанием магния (свыше 5 %) относятся двойные Al – Mg сплавы (АЛ8) системы Al – Mg – Si с добавкой марганца (АЛ13 и АЛ 28), бериллия и титана (АЛ22). Сплавы этой группы коррозионностойки, обладают высокой прочностью и пониженной плотностью.

Сплавы с высоким содержанием цинка (свыше 3 %) систем Al – Si – Zn (АЛ11) и Al – Zn – Mg – Cu (АЛ24) имеют повышенную плотность и

пониженную коррозионную стойкость, но обладают хорошими литейными свойствами и могут применяться без термической обработки. Сплавы этой группы широко не распространены [3].

Сплавы с высоким содержанием меди (свыше 4 %) – двойные сплавы Al – Cu (АЛ7) и сплавы тройной системы Al – Cu – Mn с добавкой титана (АЛ19) по жаропрочности превосходят все предыдущие сплавы, но имеют несколько повышенную коррозионную стойкость, литейные свойства и герметичность.

Сплавы систем Al – Cu – Mg – Ni и Al – Cu – Mg – Mn – Ni (АЛ1, АЛ21) отличаются высокой жаропрочностью, но плохо обрабатываются.

## 1.2 Алюминиевые сплавы на основе кремния

Лучшими литейными свойствами обладают алюминиевые сплавы на основе кремния, также они обладают высокой жидкотекучестью, малой усадкой, отсутствием или низкой склонностью к образованию горячих трещин и хорошей герметичностью.

В двойных сплавах алюминия с кремнием эвтектика состоит из кристаллов практически чистого кремния и твердого раствора согласно рисунку 1.1, в легированных силуминах помимо двойной присутствуют тройные и более сложные эвтектики.

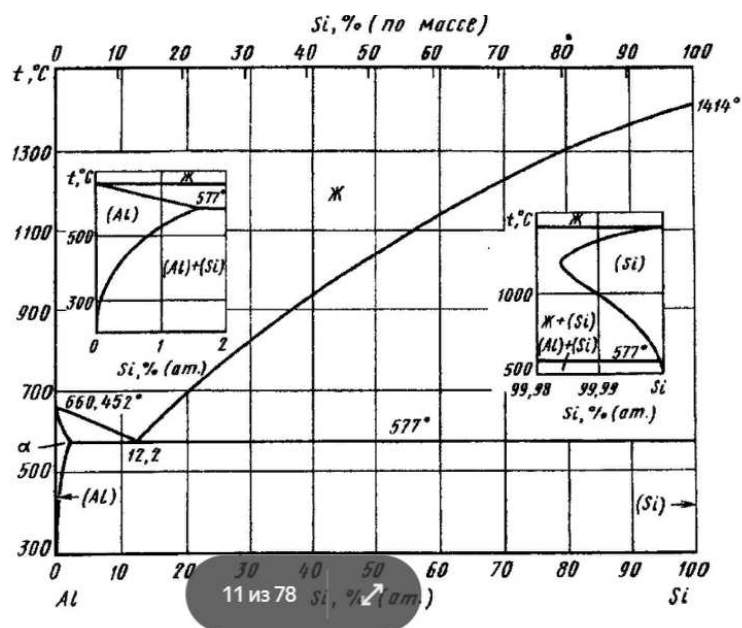


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Al- Si

Силумины обладают плотностью около 2650 кг/м<sup>3</sup> - меньше плотности чистого алюминия 2700 кг/м<sup>3</sup>. Хорошей обработке резанием поддаются только силумины, легированные медью. Силумины хорошо свариваются. В двойных силуминах с ростом содержания кремния до эвтектического состава повышается прочность и снижается пластичность. В литейных сплавах образуются крупные кристаллы первичного кремния в структуре, что вызывает снижение пластичности и прочности согласно рисунку 1.2. Несмотря на увеличение растворимости в алюминии кремния от 0,05 % до 1,65 % при 200°C, при эвтектической температуре, в двойных сплавах не происходит упрочнение термической обработкой.

Увеличение механических свойств силуминов достигается за счет измельчения структуры путем модифицирования.

По диаграмме состояния сплавы обычно классифицируют по содержанию кремния относительно эвтектической концентрации: доэвтектические (<12,4%), эвтектические (12,4%) и заэвтектические (>12,4%). Доэвтектические сплавы часто условно делят на малокремнистые (<6-7%) и высококремнистые (>7-8%).

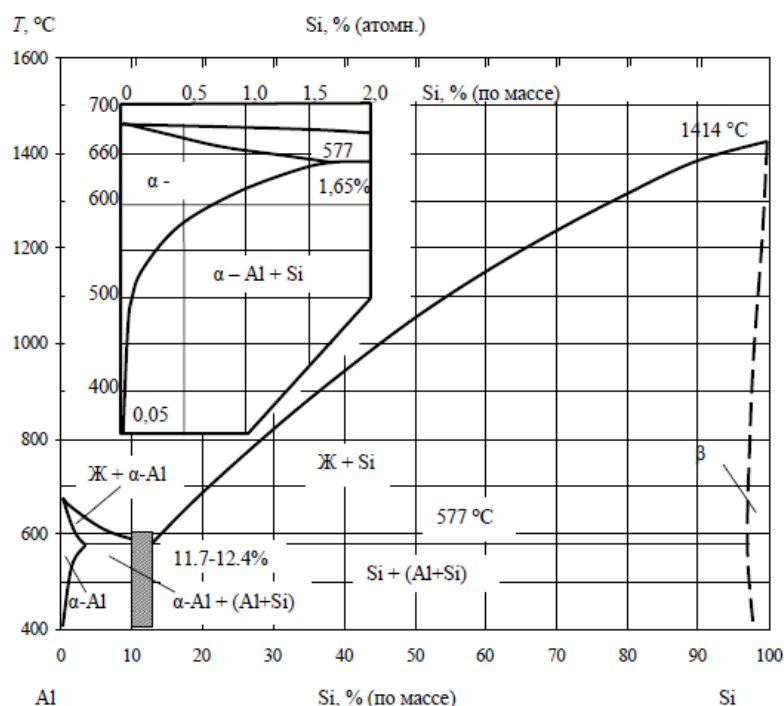


Рисунок 1.2. Равновесная диаграмма состояния системы Al-Si



Увеличение содержания кремния до эвтектической концентрации приводит к снижению температуры ликвидуса и соответственно к уменьшению интервала кристаллизации, что благоприятно сказывается на литейных свойствах. После эвтектической точки линия ликвидуса имеет более крутое восхождение с увеличением интервала кристаллизации. В доэвтектической области структура бинарных сплавов характеризуется дендритами твердого раствора на основе алюминия ( $\alpha$ -Al) и эвтектикой (Al+Si). С повышением содержания кремния увеличивается доля эвтектической составляющей, и в эвтектической точке структура бинарного силумина при равновесной кристаллизации будет состоять из 100% эвтектики.

В заэвтектической области диаграммы в структуре бинарного силумина появляются кристаллы первичного кремния ( $Si_{\text{п}}$ ) и эвтектика (Al+Si).

Для легирования силуминов часто используют Mg, Cu, Mn, Ti

Для уменьшения зерна в алюминиевых сплавах чаще всего используется Ti. Лигатура вводится в расплав в форме слитка (при легировании) или прутка (при модифицировании) для непрерывной подачи в разливочный желоб печи.

Магний является основным легирующим элементом в силуминах. Магний способствует повышению прочности и твердости, но снижает в той или иной степени показатели пластичности силуминов.

В работе [4] проведена оценка возможности повышения прочностных характеристик сплава АК12 за счет легирования его магнием. Увеличение концентрации магния от 0,06 до 0,42 % в исследуемых опытных кокильных отливках из сплава АК12 привело к росту прочностных свойств и снижению пластичности за счет упрочнения твердого раствора магнием. С ростом концентрации магния в алюминиевом твердом растворе увеличивается предел текучести и твердость сплава АК12.

Сплав АК12 обладает высокими литейными свойствами, что определяется минимальным интервалом кристаллизации. Однако сплав не упрочняется термической обработкой и имеет невысокие прочностные свойства. Более высокие прочностные свойства имеют автомобильные диски

колес, изготовленные из сплавов типа АК7, которые легированы магнием и упрочняются термической обработкой [5].

Медь, как и магний, образует упрочняющие фазы с алюминием, поэтому является одним из главных легирующих элементов, определяющим природу сплавов. Медь оказывает положительное влияние на жаропрочность алюминиевых сплавов за счет образования  $\Theta$ -фазы ( $Al_2Cu$ ) и  $S$ -фазы ( $Al_2CuMg$ ) в сплавах системы Al-Cu-Mg, достаточно устойчивых и не склонных к коагуляции при повышенных температурах [6]. Медь, помимо растворного упрочнения, обеспечивает возможность существенного дисперсионного твердения в результате старения после закалки, так как ее растворимость в (Al) с понижением температуры существенно снижается. Отрицательным влиянием меди является снижение коррозионной стойкости.

Марганец обычно добавляется в количестве 0,2-1,5 %. Он способствует повышению прочности сплавов и особенно заметно – повышению ударной вязкости. Выделяясь при технологических нагревах из пересыщенного твердого раствора в алюминии, полученного при кристаллизации, марганец образует дисперсную интерметаллидную фазу  $MnAl_6$ , повышающую температуру рекристаллизации и способствующую сохранению нерекристаллизованной структуры в прессованных изделиях, т.е. обуславливает при определенных условиях прессования и термообработки появление пресс-эффекта. Уменьшая локальный распад твердого раствора по границам зерен, марганец заметно снижает чувствительность к межкристаллитной коррозии и улучшает общую коррозионную стойкость сплавов, несмотря на высокую концентрацию в них фазы  $Mg_2Si$  и избыток кремния, а также нейтрализует вредное влияние примеси железа, повышая степень измельчения нерастворимых железосодержащих фаз при гомогенизации. Марганец стабилизирует фазу  $Mg_2Si$ , увеличивая температуру солидуса сплавов. Добавка марганца восполняет потерю прочностных свойств, имеющую место при вылеживании сплава в закаленном состоянии при комнатной температуре перед операцией искусственного старения.

Использование литых пластин более предпочтительно, так как при нагреве их в расплаве происходит изменение пространственной упаковки атомов с увеличением объема вновь получаемой кристаллической структуры. Поскольку изменения в кристаллической структуре происходят с увеличением объема, то это приводит к возникновению сильных внутренних напряжений, за счет чего происходит разрушение лигатуры на очень мелкие частички размером от 10 до 100 мкм.

Лигатуру в виде вафельных пластин можно вводить в расплав алюминия при температуре 730-750 °С либо на подину печи совместно с другими шихтовыми материалами.

### **1.3 Химический состав алюминиевых литейных сплавов**

Для определения свойств литейных сплавов основным критерием является их химический состав, содержание легирующих элементов в продукции.

Химический состав алюминиевых литейных сплавов регламентируется различными стандартами.

ГОСТ 1583-93 распространяется на литейные алюминиевые сплавы в чушках и готовых отливках, произведенных различными способами. Химический состав сплавов в отливках несколько отличается от химического состава в чушках по содержанию железа, сумме примесей и интервалу содержания магния [7].

Примеси, находящиеся в расплаве, оказывают негативное влияние на свойства сплавов, причем увеличение их содержания наблюдается при использовании лома и отходов. Поэтому в мировой практике предпочтение отдается использованию первичных металлов. В Японии при производстве сплавов используют слитки и чушки с содержанием алюминия не ниже 99,5% [8].

В таблице 1.1 приведен перечень алюминиевых литейных сплавов в чушках (слитках) по ГОСТу и их зарубежных аналогов.

При производстве литейных сплавов на основе Al иностранные компании выдвигают особые требования к стабильности процесса производства и ограничивают интервалы содержания легирующих элементов.

Таблица 1.1 – Перечень алюминиевых литейных сплавов в слитках

Марка сплава по ГОСТ 1583*	Европейский стандарт EN 1676	Марки сплавов-аналогов по зарубежным стандартам					
		США, ASTM B179, B26, B85, AA, SAE	Япония, JIS H2211, H2118, H5202	Франция, NFA57-702	Италия, UNI4514	Великобритания, BS 1490	Германия, DIN1725-T5-86, 1725-T2-86
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Система сплава: Al – Si (Al – Si - Mg)</b>							
AK12 (АЛ2)**	ENAB-44100 (ENAB-AlSi12(b))	A413.1 (A14131)	AC3A.1	A-S12G A-S13	G-Al-Si13	LM6	G-AlSi12 (GK-AlSi12g)
AK12ч (СИЛ-1)***	ENAB-44200 (ENAB-AlSi12(a))	A413.2 (A14132)	AC3A.2	-	-	-	-
AK9	ENAB-43200 (ENAB-AlSi10MgCu)	A360.1 (A13601)	AC4A.1	A-S12U A-S9G	-	-	GD-AlSi12(Cu) G-AlSi10Mg
AK9ч (АЛ4)	ENAB-43100 (ENAB-AlSi10Mg(b))	A360.1 (A13601)	AC4A.2	-	AlSi9MnMg (UNI 3051)	-	G-AlSi10Mgwa G-AlSi9Mg
AK7	ENAB-42000 (ENAB-AlSi7Mg)	357.0 356.1 (A03561)	AC4C.1	-	AlSi7Mg	-	-
AK7ч (АЛ9)	ENAB-42000 (ENAB-AlSi7Mg)	356.0; 356.1 (A03561) SG70A	AC4C.1	A-S7GU3	AlSi7MgTi	LM25	G-AlSi7Mg

Продолжение таблицы 1.1

Марка сплава по ГОСТ 1583 <sup>2)</sup>	Европейский стандарт EN 1676	Марки сплавов-аналогов по зарубежным стандартам					
		США, ASTM B179, B26, B85, AA, SAE	Япония, JIS H2211, H2118, H5202	Франция, NFA57-702	Италия, UNI4514	Великобритания, BS 1490	Германия, DIN 1725-T5-86, 1725-T2-86
<b>Система сплава: Al – Si – Cu (Al – Si – Cu - Me)</b>							
AK5M2	ENAB-45100 (ENAB- AlSi5Cu3Mg)	A319.0  319.1 (A03191)	-	A-S5U3G	-	LM4	-
AK6M2	ENAB-46600 (ENAB- AlSi7Cu2)	319.0; SG64D 326	AC2B.1, AC2B.2	-	SG- AlSi6Cu2	-	-
AK9M2	ENAB-46000 (ENAB- AlSi9Cu3)	A383.1; (A13831) A360.0; SG100A; 309	AC8B.1	A-S10CG	SG- AlSi9Cu1 (UNI 7369)	LM2	GD- AlSi9Cu3
AK12M2 (AK11M2, AK12M2p)	ENAB-46100 (ENAB- AlSi11Cu2F)	A383.1 (A13831) A383.2 (A13832)	-	-	SG- AlSi12Cu2 (UNI 7369)	-	-
AK12M2Mg H (AL-30)	ENAB-48000 (ENAB- AlSi12CuNi Mg)	336.1 (A03361) 336.2 (A03362) 383.0; SG102A;383	AC8A.1	A- S11UNG A-S9GU  A- S12UNG	-	LM13	G- AlSi12(Cu ) GK- AlSi12(Cu )
AK21M2,5 H2,5 (BKJLC-2)	-	-	-	-	-	-	-
<p>* Аналоги литейных алюминиевых сплавов по ГОСТ 1583 подбирались методом сравнения массовой доли (%) основных компонентов сплавов с учетом содержания примесей. За аналоги принимались сплавы с перекрывающимися интервалами химических составов.</p> <p>** В скобках указаны прежние обозначения сплавов по устаревшим нормативно-техническим документам (ГОСТ 2685, ОСТ 48-178).</p> <p>*** Силумины.</p>							

## 1.4 Литейные свойства сплавов

Эвтектические силумины содержат кремний в интервале от 10 до 13 %, имеют умеренные прочностные свойства, довольно высокое для литейных сплавов удлинение. Основным преимущественным свойством силуминов является высокая жидкотекучесть. Эвтектические силумины очень хорошо подходят для литья тонкостенных, сложных по форме, герметичных, стойких к вибрации и ударным нагрузкам изделий[9].

Жидкотекучесть- это способность металлов и сплавов течь в расплавленном состоянии по каналам литейной формы, заполнять ее полости и четко воспроизводить контуры отливки. Мерой жидкотекучести является длина (мм) заполненной части спирали.

Жидкотекучесть уменьшается с увеличением вязкости, с увеличением поверхностного натяжения, при увеличении теплопроводности материала формы. Жидкотекучесть улучшается при повышении температуры заливки металла и температуры формы. Предел текучести, как известно, хорошо коррелирует с твердостью [10].

Наименьшая жидкотекучесть наблюдается у магниевых сплавов, наибольшая у серых чугунов.

Ликвацией называют неоднородность по химическому составу в отдельных частях отливки. Её можно наблюдать при значительной разнице в плотности составляющих сплава. Ликвация усиливается при повышенном содержании ликвирующих компонентов, а так же при увеличении размеров и объёма отливки, уменьшается при снижении температуры и скорости заливки.

Разделяют следующие виды ликвации: зональную ликвацию, проявляющуюся в макрообъемах слитка, и внутрикристаллическую или дендритную ликвацию, распространяющуюся в микрообъемах зерен.

Обычно зональную ликвацию разделяют на прямую и обратную, а также на ликвацию по удельным весам.

Литейные напряжения подразумевают такие напряжения, которые вызваны в отливке неравномерной усадкой, неодинаковым охлаждением её отдельных частей и изменением кристаллической структуры сплава. Практически всегда в разной степени возникает препятствие к усадке, что приводит к неравномерной усадке в разных частях отливки. Моделирование усадочных дефектов в готовой отливке приведено в работе [11]. Тонкие части отводят тепло от толстых частей и тем самым ускоряют их охлаждение. И как следствие, между отдельными частями отливки при их неравномерном охлаждении возникают напряжения.

Литейные напряжения могут привести к образованию в отливках горячих и холодных трещин, к короблению отливок.

## **2. Модифицирование литейных сплавов**

Для определения структуры слитка используют два параметра - размер зерна в целом по сечению и размер дендритного параметра или дендритной ячейки [12].

Модифицирование - процесс преднамеренного изменения структуры литого металла и сплава под воздействием специально вводимых очень малых добавок (модификаторов). При использовании модификаторов происходит кристаллизация структурных составляющих в округлой форме, равномерное распределение по всему объему отливки и значительному их измельчению.

### **2.1 Виды модификаторов**

Различают два рода модификаторов (по М.В. Мальцеву): I род - модифицирование тугоплавкими частицами (инокуляция); II род - модифицирование поверхностно-активными элементами (лимитация). В первом случае используют правило Данкова-Конобеевского (принцип размерно-структурного соответствия) и электронную теорию Ламихова-Самсонова (акцептирующий критерий  $1/Nn$ ). К модификаторам алюминия 1-го рода

относят Ti, Zr, V, TiC, TiB<sub>2</sub> и др.; к модификаторам алюминия 2-го рода - B, Sr, Sb, Ba и др.

Исследователи большое внимание уделяют разработке новых составов модификаторов с металлической матрицей [13-15]. Для этого в основном изучается влияние различных составов лигатур Al-Ti и Al-Ti-B.

Добавки Ti и B вызывают измельчение зерна, что позволяет избежать наличия трещин в литых сплавах AlSi, но делает расплав более вязким, в результате чего текучесть и литейность уменьшились. Также вызывая большое количество фаз игл Al-Si [16].

Отмечается [15], что перспективными модификаторами для алюминиевых сплавов являются лигатуры Al-6Ti-0,02C, Al-3Ti-0,15C, Al-1Sc, Al-2Sc, Al-Ti-C-Sr, которые одновременно воздействуют на дендриты алюминия и кристаллы кремния. Также рассматривается использование ультрадисперсных частиц различных химических составов [17,18]. При таком модифицировании частицы порошка хорошо усваиваются расплавом, равномерно распределяются по всему объему.[19].

Эффективность лигатур, применяемых при модифицировании, зависит не только от химического состава, но и от способа получения, и их последующей обработки [20,21]. Так, получение лигатур Al-B-Ti в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза уменьшает зародышеобразующую фазу [21].

Сложностью при выборе модификаторов для Al-Si-сплавов является необходимость измельчения одновременно дендритов Al и Si [22].

В литейных сплавах присутствуют примеси Fe и Si, которые образуют нерастворимые в  $\alpha$ -твердом растворе фазы, снижающие пластичность и другие свойства сплавов.

Отрицательный эффект от Fe-содержащих фаз может быть уменьшен при их содержании в интервале 0,1 - 0,3 об.%, а также при модифицировании сплава [23,24].



Применяемые для модифицирования натрийсодержащие флюсы не всегда обеспечивают необходимые свойства сплавов. При их использовании необходимо производить модифицирование через каждые 30 мин. Происходит потеря эффекта модифицирования после рафинирования, фильтрации. Поэтому их стараются заменить модификаторами длительного действия, в частности стронцием [25]. Модифицирующий эффект натрия, стронция, калия, лития или фосфора рассмотрен в работах [26-28].

Модифицирующий эффект стронция сохраняется после переплавов. Оптимальная температура модифицирования 750...770 °С. Для введения стронция в расплав используется два основных способа:

- стронцийсодержащие лигатуры с различными металлами;
- различные модифицирующие и рафинирующие флюсы, включающие соли стронция.

Эффект от модифицирования стронцием доэвтектических и эвтектических силуминов представлен на рисунке 2.1.

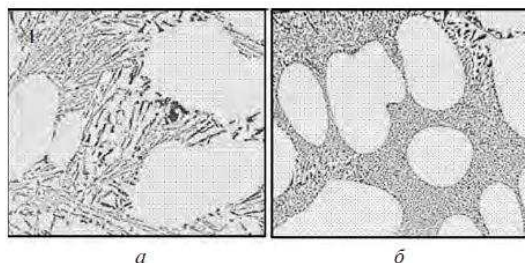


Рисунок 2.1 - Немодифицированная (а) и модифицированная (б) микроструктура сплава системы Al–Si,  $\times 400$

В результате сфероидизации игольчатых фаз повышается пластичность отливок. Стронций также улучшает качество поверхности отливок [29].

Стронций обычно добавляют в количестве 0,014–0,040 % (140–400 ppm) [9].

В работе [30] исследовано влияние лигатуры Al–Si–P, которая является экологически чистой, на сплавы Al–Si. Данная лигатура обладает хорошими модифицирующими и измельчающими свойствами. Например, в сплаве Al–30 % Si размер первичных кристаллов кремния был уменьшен со 150 до 37 мкм.

Повышенный интерес исследований по поиску модифицирования первичной и кремниевой фазы в эвтектике связан с так называемой концепцией сдвига псевдоэвтектической точки по направлению к компоненту с более высокой точкой плавления Si за счет примесных атомов [31,32].

В качестве модификатора рассматривается Ва.

Зависимость механических свойств для модифицированного и не модифицированного силумина от содержания кремния представлена на рисунке 2.2.

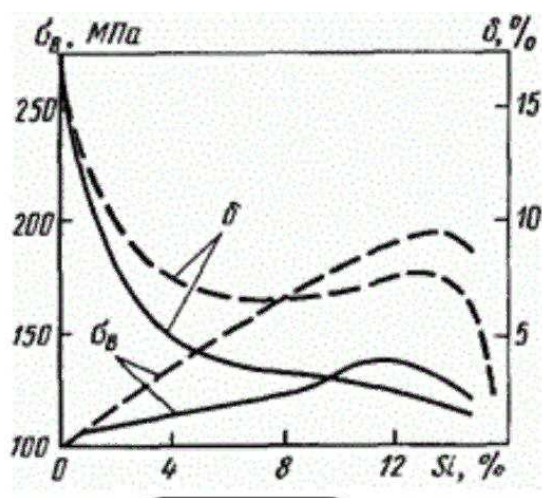
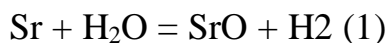


Рисунок 2.2- Зависимость механических свойств для модифицированного и не модифицированного силумина от содержания кремния

## 2.2 Проблемы модифицирования

При модифицировании эвтектики стронцийсодержащими лигатурами возникает проблема насыщения расплава водородом и оксидом алюминия. Насыщение сплава водородом происходит по следующей реакции:



Механизм насыщения расплава водородом и оксидом алюминия происходит также, как и при применении натрийсодержащего модификатора [33].

При использовании стронцийсодержащей лигатуры в качестве модификатора при литье образуется большое количество пор [34]. Пленки

оксида алюминия, захваченные в расплавленном состоянии металла, могут привести к образованию более грубых и глубоких слоев поры, чем те, которые образуются из-за оксида стронция [35].

Применение 0,01% Sr повышает средний радиус пор. При 0,015...0,03 % Sr размеры пор приблизительно такие же, как и при 0,01% Sr. Количество пор резко возрастает при 0,05% Sr.

Также ученые разрабатывают различные варианты подачи прутковой лигатуры в металлтракт. Согласно патенту [36], предложен способ модифицирования алюминия и его сплавов, включающий введение лигатурного прутка в поток расплава, обработку расплава ультразвуковыми или низкочастотными колебаниями, отличающийся тем, что лигатурный пруток вводят перед зоной обработки расплава через заглубленную в расплав фурму одновременно с инертным газом, при этом подачу инертного газа в фурму поддерживают на уровне, обеспечивающем заполнение фурмы газом без выхода газа в поток расплавленного металла (рисунок 2.3).

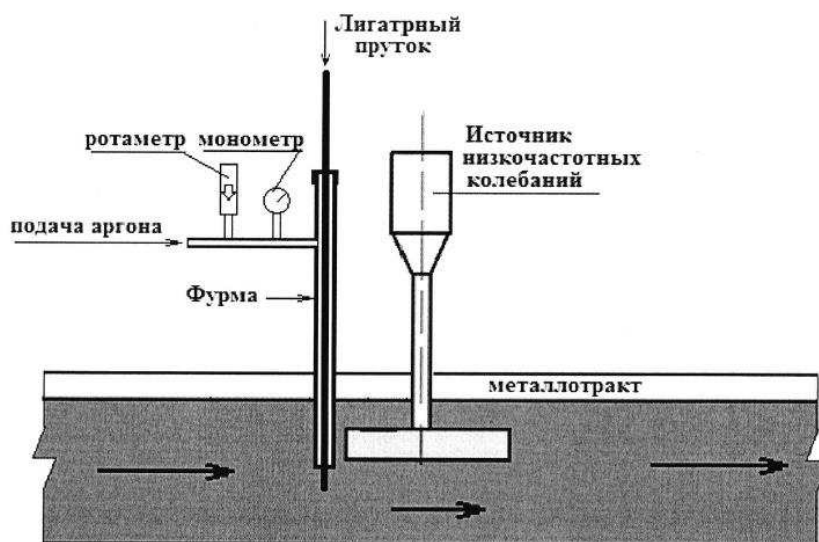


Рисунок 2.3 – Схема введения лигатурного прутка в поток расплава с обработкой расплава ультразвуковыми или низкочастотными колебаниями

На основании проведенных исследований [37] установлена зависимость расхода модификатора от суммы легирующих элементов в промышленных силуминах. С увеличением данного показателя от 7,35 % (АК7ч) до 14,3 %

(AK10M2H) оптимальный расход модифицирующего микрокристаллического переплава (ММКП) уменьшается с 0,6 до 0,3 мас.%. Снижается оптимальное количество вводимого титана с 0,05 до 0,01 % при использовании лигатуры AlTi5 и с 0,02 до 0,01 % - в случае лигатуры AlTi5B1. Такая же тенденция установлена и для лигатуры AlSr10. Таким образом расход модификатора зависит от способности модифицирования и суммы легирующих элементов в расплаве.

### **3. Кристаллизационные процессы**

Модифицирующее свойство Sr в литейных сплавах описывается процессом кристаллизации. Кристаллизация оказывает большое влияние на параметры и технологические свойства различных металлов и сплавов. Свойства литейных сплавов определяются его структурой. Чем в большей степени измельчена структура слитка, т.е. уменьшены размеры зерен и фаз, тем выше пластичность металла при литье и последующей деформации [38].

Кристаллизацией называют переход вещества из жидкого некристаллического в твёрдое кристаллическое состояние. Переход из твёрдого аморфного состояния в твёрдое кристаллическое также является кристаллизацией. Иногда не различают процесс кристаллизации жидкого металла (сплава) и процесс затвердевания отливки, и часто термины «затвердевание» и «кристаллизация» применяют в равной мере как к процессу образования твёрдой отливки из расплава, залитого в литейную форму, так и к процессу перехода жидкого металла в твёрдое состояние. Такое словоупотребление нельзя признать правильным, так как оно приводит к смысловым ошибкам и неточностям.

Поскольку термин «кристаллизация» определяет чисто физико-химический процесс – переход системы из одного фазового состояния (некристаллического) в другое (кристаллическое), этим словом нецелесообразно пользоваться для описания процесса образования твёрдой

отливки. В последнем случае наряду с кристаллизацией, проходящей в микрообъёмах и не одновременно в разных участках объёма отливки, необходимо принимать во внимание теплоперенос, совершающийся в макромасштабе в жидком металле, в затвердевших участках отливки, в промежуточных, не полностью затвердевших участках. При затвердевании отливки в ней происходит перемещение жидкости и кристаллов под действием сил гравитации, атмосферного давления, капиллярных сил.

В ходе затвердевания в отливке появляются усадочные и газовые поры и раковины; отливка испытывает линейную усадку; в ней возникает сложная схема пластических и упругих деформаций; появляющиеся при этом напряжения могут вызвать разрушение и коробление отливки. Все эти явления в определённой мере влияют друг на друга и на весь процесс затвердевания. Как видно, процесс затвердевания также является сложным и многообразным, как и процесс кристаллизации. Поэтому представляется разумным употреблять термин «кристаллизация», когда речь идёт о металле или сплаве, а «затвердевание» - об отливке, слитке, вообще литой заготовке [39].

### **3.1 Основные закономерности самопроизвольного образования центров кристаллизации**

Жидкий металл переходит в твердое состояние в соответствии с общими законами термодинамики. Система (сплава) стремится к более термодинамически устойчивому состоянию, которое характеризуется пониженной свободной энергией (энергией Гиббса  $G$ ) (рисунок 3.1). Из него следует, что процесс кристаллизации возможен при температуре ниже  $T_s$ , т.е. при соответствующем переохлаждении  $\Delta T$ ;  $\Delta T = T_s - T_f$ . Здесь  $T_s$  – равновесная температура кристаллизации, при которой термодинамические потенциалы расплава и твердого металла равны;  $T_f$  – фактическая температура кристаллизации. Кристаллизация чистого металла происходит при постоянной температуре, причем чем выше скорость охлаждения ( $V_2 > V_1$ ), тем больше степень переохлаждения ( $\Delta T_2 > \Delta T_1$ ).

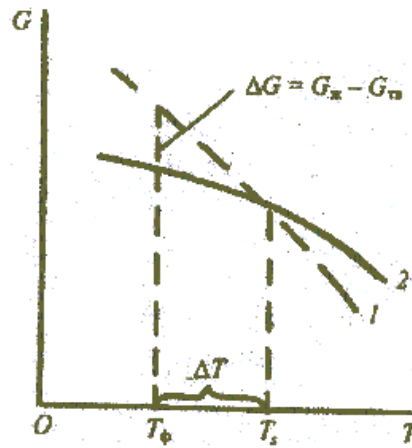


Рисунок 3.1 - Температурная зависимость свободной энергии ( $G$ ) металла в жидком (1) и твердом (2) состояниях

При кристаллизации происходит образование зародышей, которые вырастают в зерна. Возникновение зародышей твердой фазы (центров кристаллизации) сопровождается созданием межфазной поверхности раздела между жидким металлом и кристаллическим зародышем, что требует совершения работы, величина которой для каждого кристалла

$$W = \sum_{i=1}^n \gamma_i \cdot S_i, \quad (2)$$

где  $n$  – число граней у возникающего кристалла;  $\gamma_i$  – поверхностная энергия граней 1,2,3... $n$ ;  $S_i$  – площадь поверхности граней 1,2,3... $n$ .

В процессе образования зародыша твердой фазы происходят увеличение межфазной поверхностной энергии ( $\Delta G_s$ ) и уменьшение объемной свободной энергии ( $\Delta G_v$ ) расплава за счет появления поверхностей раздела.

Однородный металл при его охлаждении ниже температуры плавления некоторое время находится в жидком метастабильном состоянии. Интервалы метастабильности ( $\Delta T$ ) для процессов зарождения центров и их роста неодинаковы:  $\Delta T_{с.р.}$  меньше  $\Delta T_{ч.ц.}$

В зависимости от степени переохлаждения соотношение между скоростью роста и числом центров изменяется и с увеличением  $\Delta T$  измельчается зерно металла. В производственных условиях кристаллизация

слитков происходит при скоростях, значительно превышающих равновесные скорости кристаллизации [40].

### 3.2 Несамопроизвольное зарождение центров кристаллизации

Расплавленный металлический сплав практически никогда не является гомогенной жидкостью, в нем всегда содержится большое количество взвешенных дисперсных частиц посторонних тугоплавких веществ (примесей). Примесные частицы в известных условиях могут явиться центрами кристаллизации и при снижении температуры до  $T < T_{кр}$  на них развиваются твердые кристаллы затвердевающего сплава. При росте кристалла на примеси нет необходимости создавать новую поверхность раздела, она уже существует и для нарастания на ней кристаллов сплава должна быть преодолена лишь разница между поверхностными энергиями на границах примесь-кристалл и примесь-жидкость. Возникновение центра кристаллизации будет облегчено, если удастся снизить межфазную поверхностную энергию даже не по всей межфазной поверхности, а по крайней мере, на её части. В этом и заключается суть процесса несамопроизвольного или гетерогенного зарождения центров кристаллизации, когда они образуются не случайно, а под влиянием специально введенных примесей, оказавшихся в расплаве в виде твердых частиц: оксидах, нитридах и т.д.

Можно повлиять на скорость зарождения центров и при гомогенном зарождении, если ввести в расплав даже небольшое (0,001 – 0,1%) количество растворимой поверхностно-активной примеси.

Быстрое охлаждение расплава и высокие скорости охлаждения в процессе кристаллизации улучшают параметры структуры и улучшают свойства сплавов [41-43]. Влияние температуры литья на свойства сплава рассмотрены в работах [44,45].

С повышением температуры концентрация растворенного кислорода в расплавах увеличивается. Поэтому его адсорбированные атомы оказывают большое влияние на образование и развитие первичных кристаллов. Снижается

скорость образования центров кристаллизации кристаллов первичного кремния, уменьшается их концентрация. Из-за этого в отливках образуется крупнокристаллическая структура [46].

В работе [25] анализ термограмм затвердевания, полученных с помощью установки «Термозонд», показал, что независимо от способа ввода стронция температура ликвидус модифицированного сплава не отличается от немодифицированного, а температура солидус снижается на 9-12<sup>0</sup> по сравнению с температурой эвтектического превращения в системе Al-Si для равновесных условий.

Поэтому литейные сплавы модифицированные стронцием всегда имеет более широкий интервал кристаллизации.

#### 4. Статистические методы в управлении качеством

Среди статистических методов, наибольшее распространение получили семь методов, применявшихся в Японии с 50-х годов XX века.

В своей совокупности эти методы образуют эффективную систему методов контроля и анализа качества. По свидетельству JUSE (Японский Союз ученых и инженеров) с помощью этих простых инструментов решается до 95 % всех проблем в производстве

Перед обработкой необходимого набора данных необходимо их упорядочить.

Контрольный листок - форма, для сбора данных и наглядного представления важной информации (рисунок 4.1).

Раз-мер	Откло-нение	Замеры				Частота
		5	10	15	20	
	-6					
	-5					1
	-4					2
	-3					4
	-2					6
	-1					9
8.300	0					11
	1					8
	2					7
	3					3
	4					2
	5					1
	6					1
	7					
Итого						55



Рисунок 4.1- Контрольный листок для регистрации распределения измеряемого параметра

Диаграмма Паретто. Принцип сформулировал Джозеф Джуран в своем справочнике по качеству в 1951 году, и назвал его в честь В. Паретто, который в 1897 году описал закономерность распределения денег между населением: 20% населения владеют 80% богатств, оставшиеся 80% населения - только 20-ю процентами. Принцип утверждает, что подавляющее число дефектов и связанных с этим потерь возникает из-за небольшого числа причин. Диаграмма Паретто представлена на рисунке 4.2.

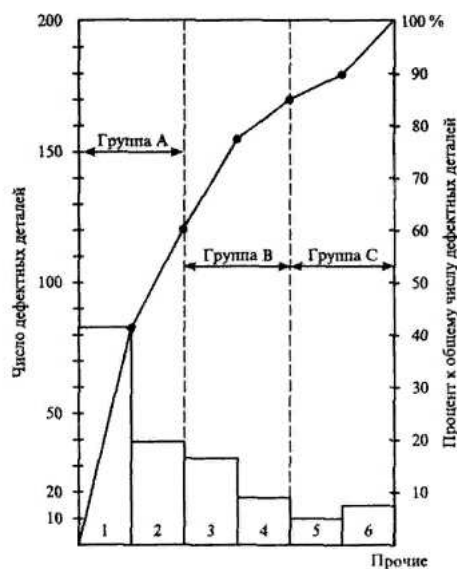


Рисунок 4.2- Диаграмма Паретто

Диаграмма Исикавы (рисунок 4.3). В 1953 г. профессор Каору Исикава, анализируя проблемы качества на заводе «Кавасаки», предложил причинно-следственную диаграмму, учитывая мнение специалистов завода. Для составления причинно-следственной диаграммы необходимо определить максимальное количество причин, воздействующих на показатель качества.

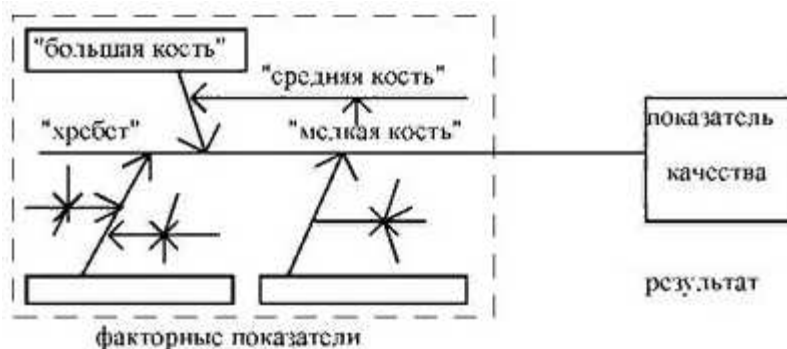


Рисунок 4.3- Диаграмма Исикавы

Гистограмма (рисунок 4.4). Вся совокупность рассматриваемых объектов называется генеральной совокупностью (популяцией). Один или несколько элементов, взятых из генеральной совокупности для получения информации о ней, называется выборкой. Анализируя выборку, принимаются решения о генеральной совокупности. Множество данных можно организовать в гистограмму, на основании которой мы получим объективное представление о совокупности.

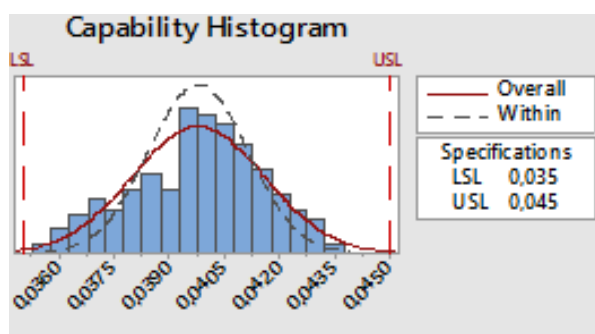


Рисунок 4.4- Гистограмма

Диаграмма рассеивания (рисунок 4.5). Точно так же, как по гистограмме



Рисунок 4.5- Диаграмма рассеивания

определяется форма распределения, дополнительно представив общее распределение пар. Степень корреляции количественно выражается коэффициентом корреляции

Контрольные карты (рисунок 4.6). Контрольные карты разработаны в 1924 г. Уолтером Шухартом, с намерением исключить необычную вариацию, отделяя вариации, которые обусловлены определенными причинами, от тех, что обусловлены случайными причинами. Всякая контрольная карта состоит из центральной линии, пары контрольных пределов, по одному над и под центральной линией, и значений характеристики (показателя качества), нанесенных на карту для представления состояния процесса. Если все эти значения оказываются внутри контрольных пределов, не проявляя каких бы то ни было тенденций, то процесс рассматривается как находящийся в контролируемом состоянии. Если значения находятся за контрольными пределами, то процесс считается вышедшим из-под контроля.



Рисунок 4.6- Контрольная карта

Стратификация (расслоение) данных (рисунок 4.7). В результате стратификации данные разделяются на группы или слои - страты. Выявление вклада каждой причины в общую вариацию.

Индексы пригодности и воспроизводимости. Результатом статистического контроля процесса приготовления расплава, является устранение особых причин в процессе, снижение вариабельности выпускаемой продукции от партии к партии, подтверждение стабильности хим. состава партии и оценка индексов воспроизводимости  $C_p$ ,  $C_{pk}$  и индексов пригодности  $P_p, P_{pk}$ . На рисунке 4.8 показан принцип расчета индексов  $C_p$ ,  $C_{pk}$ .

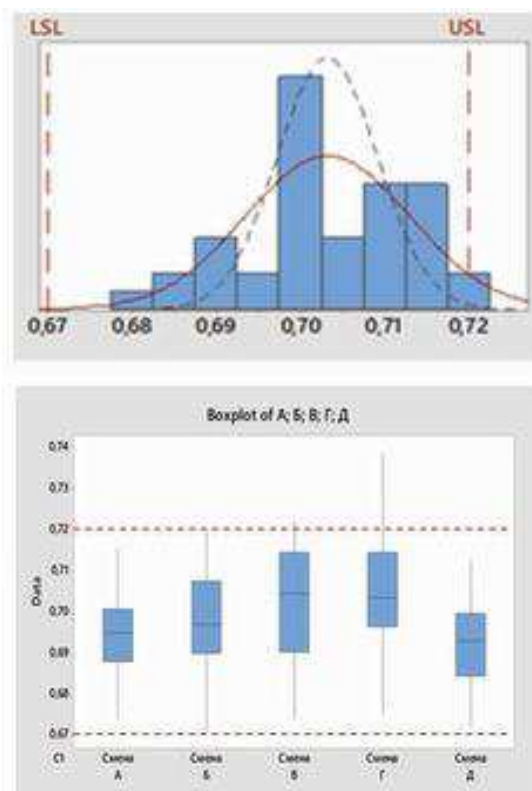


Рисунок 4.7- Стратификация данных

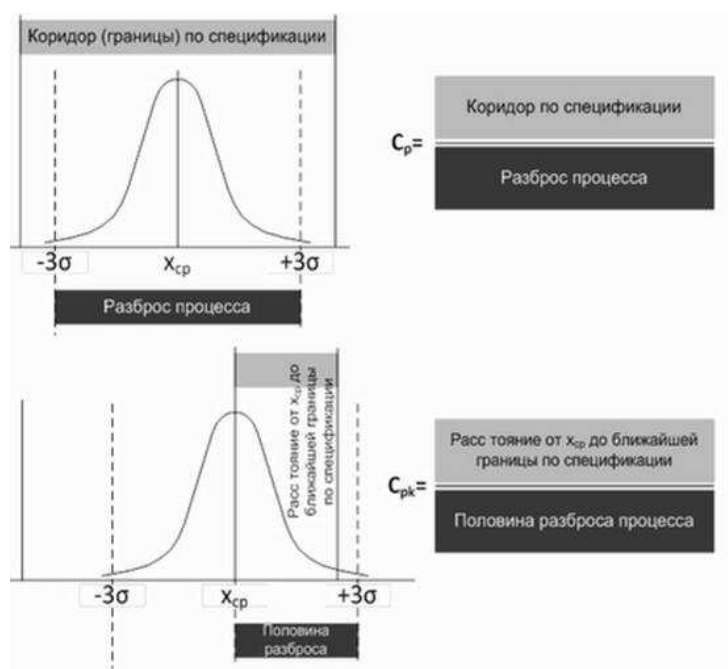


Рисунок 4.8- Принцип расчета индексов  $C_p, C_{pk}$

В литейном отделении №2 АО «РУСАЛ Саяногорск» для определения индексов воспроизводимости  $C_p, C_{pk}$  используется ПО «Minitab».

Анализ результатов, полученных при помощи ПО «Minitab» описывается, согласно рекомендациям (рисунок 4.9).

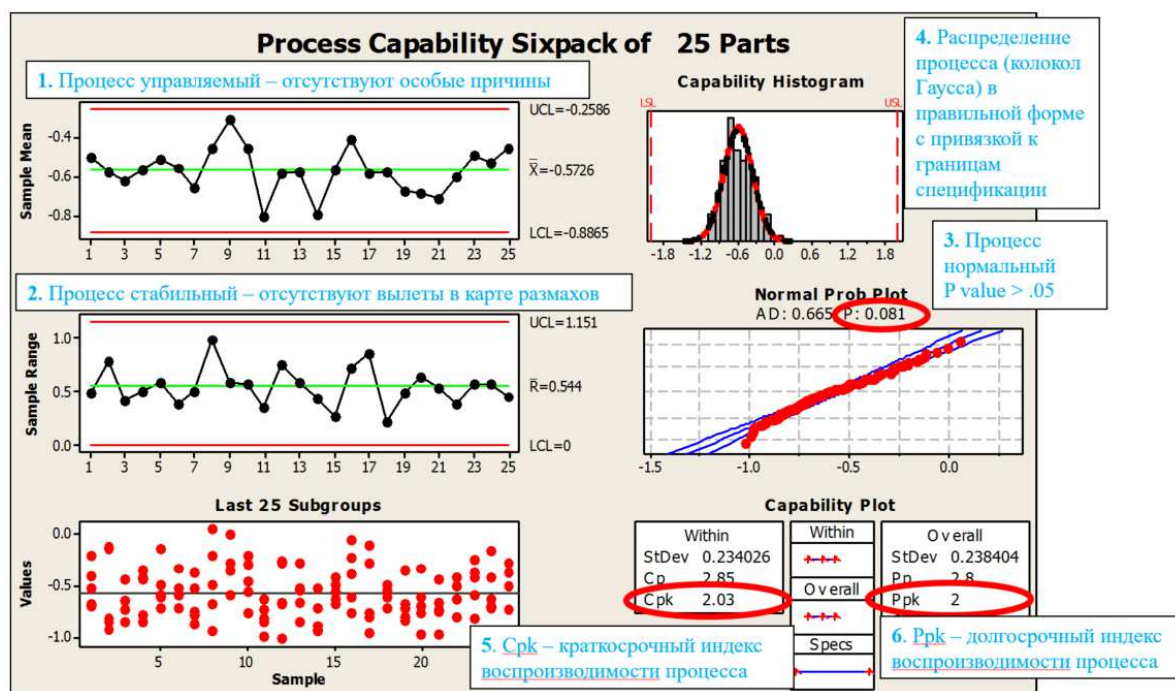


Рисунок 4.9- Анализ результатов ПО «Minitab»

Анализ результатов MinitabSixPack должен проводиться в следующей последовательности:

- 1) Процесс носит управляемый характер, то есть в процессе отсутствуют особые причины;
- 2) Процесс стабильный, то есть в процессе разница двух последовательных значений не превышает установленные границы;
- 3) P-value – вероятность, с которой рассматриваемый числовой ряд удовлетворяет нормальному закону распределения.  $P\text{-value} \geq 0.05$ ;

Примечание: Критерий Андерсона Дарлинга (AD). Чем меньше значение AD, тем ближе распределение наблюдаемой величины к нормальному значению.  $AD \rightarrow 0$ ;

4) Колокол Гаусса должен находиться в центре границ допуска, соответственно форма должна быть узкой с четко выраженным пиком (номинальным значением);

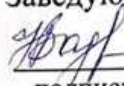
5) Значение индексов ( $C_p, C_{pk}, P_p, P_{pk}$ )  $\geq 1,33$ . Необходимо сопоставлять значение  $C_{pk}$  и  $P_{pk}$  [47-49].

[Изъято 50 страниц]

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт цветных металлов и материаловедения  
Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 Н.В. Белоусова  
подпись, инициалы, фамилия

« 04 » 07 20 20 г.

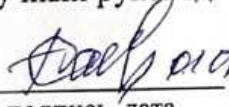
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Разработка мероприятий по совершенствованию технологии получения  
литейных сплавов AlSiMgSr

Направление 22.04.02 «Металлургия»

Программа 22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»

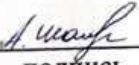
Научный руководитель

  
подпись, дата

канд. техн. наук, доцент  
должность, ученая степень


Г.С. Саначева  
инициалы, фамилия

Выпускник

  
подпись, дата

А.И. Шамбер  
инициалы, фамилия


Рецензент

  
подпись, дата

Начальник ЛО №2 ЛП  
АО «РУСАЛ Саяногорск»  
должность, ученая степень

В.В. Кунгуров  
инициалы, фамилия

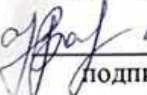
Консультанты

  
подпись, дата

канд. эконом. наук, доцент  
должность, ученая степень

Т.В. Твердохлебова  
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

  
подпись, дата

профессор, д-р хим. наук.  
должность, ученая степень

Н.В. Белоусова  
инициалы, фамилия

Красноярск 2020