

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ В. И. Темных

подпись                      инициалы, фамилия

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

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Возможности улучшения структуры слитков автоматных алюминиевых  
сплавов за счет гомогенизации расплава

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

22.04.01.04 Синтез и литье новых металлических материалов

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель	_____	<u>профессор, д. т. н.</u>	<u>В. Г. Бабкин</u>
	подпись, дата	должность, ученая степень	инициалы, фамилия
Выпускник	_____		<u>А. Н. Гузев</u>
	подпись, дата		инициалы, фамилия
Рецензент	_____	<u>н. с. РПЦ МГД, к. т. н.</u>	<u>И. А. Пихутин</u>
	подпись, дата	должность, ученая степень	инициалы, фамилия

Красноярск 2018

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

Кафедра «Материаловедения и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

В.И. Темных

« 4 » 09 20 16 г

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**

**в форме магистерской диссертации**

Студенту Гузеву Андрею Николаевичу

Группа МТ 16-01М Направление (специальность): 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» (22.04.01.04 «Синтез и литье новых металлических материалов»)

Тема выпускной квалификационной работы: «Возможности улучшения структуры слитков автоматных алюминиевых сплавов за счет гомогенизации расплава»

Утверждена приказом по университету № 16290/с от 22.11.2016 г.

Руководитель ВКР: В.Г. Бабкин, профессор, доктор технических наук, кафедра МиТОМ.

Исходные данные для ВКР: Сплав Д1, свинец марки СЗ, олово, алюминий технической чистоты марки А6, оборудование. Температуры приготовления сплавов:  $T = 660^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 850^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 1100^{\circ}\text{C}$ .

Перечень разделов ВКР: Глава 1. Технологические особенности приготовления автоматных алюминиевых сплавов и возможности улучшения структуры слитка за счет гомогенизации монотектических расплавов; Глава 2. Исходные материалы, оборудование и методика проведения исследований; Глава 3. Результаты исследований и их обсуждение

Руководитель ВКР

  
подпись

В.Г. Бабкин

Задание принял к исполнению

  
подпись

А.Н. Гузев

« 4 » сентября 2016 г.

Продолжение титульного листа магистерская диссертация по теме: Возможности улучшения структуры слитков автоматных алюминиевых сплавов за счет гомогенизации расплава

Консультанты по  
разделам:

ГЛАВА 1. Технологические особенности приготовления автоматных алюминиевых сплавов и возможности улучшения структуры слитка за счет гомогенизации монотектических расплавов

ГЛАВА 3. Результаты исследований и их обсуждение



подпись, дата

Чеглаков В.В.  
инициалы, фамилия

Нормоконтролер



подпись, дата

Свечникова Л.А.  
инициалы, фамилия

## АЛЮМИНИЙ

Алюминий и его сплавы по объемам производства и потребления занимают второе место после стали, причем сфера их потребления постоянно расширяется и в ряде областей промышленности они успешно вытесняют традиционно применяемые материалы. Бурное развитие потребления алюминия и его сплавов обусловлено их замечательными свойствами, среди которых в первую очередь следует назвать высокую прочность в сочетании с малой плотностью, удовлетворительную коррозионную стойкость, хорошую способность к формообразованию литьём, давлением и др. Все это в сочетании с большими запасами и вземной коры в виде бокситов делает перспективы развития производства и потребления алюминия и его сплавов весьма широкими.

В данной магистерской диссертации представлены исследования влияния поверхностных свойств расплава на формирование структуры металла, а так же влияние поверхностных свойств расплавов на снижение межфазного натяжения, получены автоматные алюминиевые сплавы за счет гомогенизирующей обработки и использования поверхностно-активных веществ.

В ходе исследований установлено, что гомогенизирующая обработка с поверхностно-активными веществами снижает межфазное натяжение, чем способствуют формированию мелкозернистой структуры с меньшими размерами включений свинца и их более равномерным распределением.

Ключевые слова:

АВТОМАТНЫЙ АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ, ЛИГАТУРА AL-PB, МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ, ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА, ГОМОГЕНИЗАЦИЯ РАСПЛАВА, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СТРУКТУРА СЛИТКА.

## Содержание

Консультанты по разделам .....	2
Содержание.....	3
Реферат.....	4
Введение.....	6
1 Глава 1. Технологические особенности приготовления автоматных алюминиевых сплавов и возможности улучшения структуры слитка за счет гомогенизации монотектических расплавов.....	9
1.1 Автоматные алюминиевые сплавы и промышленный опыт их получения.....	11
1.2 Строение, охлаждение и затвердевание монотектических расплавов.....	24
1.3 Роль поверхностных явлений в формировании эвтектических и монотектических структур.....	29
1.4 Возможности уменьшения ликвации системы Al–Pb за счет легирования сплава магнием.....	31
1.5 Влияние поверхностных свойств расплавов системы Al-Cu-Mg-Pb на формирование структуры слитков.....	33
1.6 Вывод по исследованию и анализу литературного обзора....	35
1.7 Цель и задачи исследования.....	37
2 Глава 2. Исходные материалы, оборудование и методика проведения исследований.....	38
3 Глава 3. Результаты исследований и их обсуждение.....	42
Заключение.....	51
Список использованных источников.....	52

## Реферат

Ключевые слова: Автоматный алюминиевый сплав, диспергирование свинца, лигатура Al-Pb, микрогетерогенность, поверхностно-активные вещества, поверхностные свойства, гомогенизация расплава, кристаллизация, структура слитка.

Объекты исследования или разработки: автоматные алюминиевые сплавы, улучшения структуры слитков автоматных алюминиевых сплавов за счет гомогенизации расплава.

Цель работы: Исследовать возможность снижения температуры гомогенизации монотектических расплавов системы Al-Pb и Al-Cu-Mg-Pb за счет применения поверхностно-активных веществ и оценить их влияние на структуру металла после кристаллизации.

Характер работы: исследовательская, прикладная

Метод или методология проведения работы: физико-химический метод исследования поверхностных свойств и структуры расплава.

Результат работы: поверхностные свойства автоматных сплавов системы Al-Cu-Mg-Pb и их влияние на структуру и свойства слитков.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: разработана технология низкотемпературной обработки свинецсодержащего алюминиевого сплава с применением поверхностно-активных веществ, позволяющая получать дисперсные равномерно распределенные включения свинца в структуре слитка.

Степень внедрения: рекомендации и технические решения по низкотемпературной обработке автоматных алюминиевых сплавов с применением поверхностно-активных веществ переданы к внедрению на ООО «Красноярский металлургический завод»; рекомендации и технические решения по новой технологии и устройствам для их реализации используется при приготовлении лигатуры «алюминий-свинец» в ООО «Красноярский металлургический завод».

Область применения: цветная и черная металлургия, машиностроение.

Значимость работы: Полученные результаты новой низкотемпературной технологии диспергирования свинца с дополнительным введением в алюминиевый расплав поверхностно-активных веществ и последующем перемешиванием позволяет оптимизировать и повысить эффективность технологического процесса приготовления автоматных сплавов, минимизировать затраты, а также увеличить срок службы плавно-литейного оборудования для производства алюминиевых полуфабрикатов.

Прогнозные предположения о развитии объекта исследования: развитие физико-химических представлений о гомогенизации монотектических расплавов системы Al-Pb и фундаментальных основ технологии энергоэффективного диспергирования свинца в алюминиевый расплав последующем перемешиванием позволяет перейти на качественно новые технологии, позволяющие получать алюминиевые изделия и полуфабрикаты с заданными свойствами, при этом исключив или уменьшив энергозатратные переделы для получения полуфабрикатов.



## Введение

Алюминий и его сплавы по объемам производства и потребления занимают второе место после стали, причем сфера их потребления постоянно расширяется и в ряде областей промышленности они успешно вытесняют традиционно применяемые материалы. Бурное развитие потребления алюминия и его сплавов обусловлено их замечательными свойствами, среди которых в первую очередь следует назвать высокую прочность в сочетании с малой плотностью, удовлетворительную коррозионную стойкость, хорошую способность к формообразованию литьём, давлением и др. Все это в сочетании с большими запасами в земной коре в виде бокситов делает перспективы развития производства и потребления алюминия и его сплавов весьма широкими.

Согласно диаграммам фазового равновесия, монотектические композиции из разнородных компонентов должны обладать исключительно интересными физическими свойствами – магнитными, гальваномагнитными, термоэлектрическими, оптическими, эмиссионными и др., потребность в которых растет в связи с бурным развитием соответствующих областей техники.

В качестве примера можно привести систему Al–Pb (до 30 % Pb), на основе которой созданы баббиты с превосходящими все известные по своим антифрикционными характеристикам в тяжелейших условиях работы и более дешевые, чем широко применяемые материалы системы Al–Sn для автомобилей легкой и средней весовой категорий. Но весьма ограниченная растворимость свинца в алюминии в твердом и жидком состояниях создает проблему получения таких сплавов. Поэтому исследование механизма структурообразования, термодинамики и кинетики процессов получения сплавов из несмешивающихся компонентов имеет научный и практический интерес.

Непрерывный рост объема производства деформируемых алюминиевых сплавов и их применение в различных отраслях промышленности, особенно за рубежом, потребовал разработки мероприятий по повышению скорости обрабатываемости резанием алюминиевых сплавов на станках – автоматах. С этой це-

лью сплавы традиционных составов дополнительно легируют легкоплавкими элементами – свинцом или свинцом совместно с висмутом, оловом. Как известно, системы: Al–Pb, Al–Pb–Bi, Al–Sn относятся к системам с областью несмешиваемости в жидком состоянии.

Производство сплавов с несмешивающимися компонентами обусловлено рядом технологических трудностей: механизм затвердевания сплава зависит от соотношений плотностей смешиваемых компонентов; невозможно получить однородное распределение компонентов как при нормальной, так и при искусственной гравитации из-за нестабильности структуры с прослойками двухфазной жидкости: на фронте кристаллизации растущим кристаллом захватываются частицы менее 0,1–0,25 мкм, а более крупные оттесняются в междендритные пространства [1]. В двухфазной зоне происходит укрупнение частиц свинца вдоль фронта растущих кристаллов [2].

Сплавы монотектических систем недостаточно изучены, так как получение многих из них в сравнительно большом объеме традиционными методами литья невозможно из-за расслаивания сплава в процессе его охлаждения и кристаллизации. Между тем двойных монотектических систем алюминия с другими компонентами достаточно много. Это системы алюминия с натрием, калием, рубидием, цезием, кадмием, индием, галлием, свинцом, висмутом [3].

В западных странах для приготовления свинецсодержащих алюминиевых сплавов применяют присадки свинца в виде порошка или гранулированном виде. Однако, и в этом случае существуют проблемы недостаточного усвоения свинца расплавами (не более 80 %) и нестабильности получения заданной структуры из-за укрупнения частиц свинца.

Как показали многочисленные исследования, при получении лигатур с большим содержанием свинца и их последующим применением для выплавки автоматных алюминиевых сплавов не достигается гомогенизация раствора. Эти системы рассматриваются как микрогетерогенные системы, состоящие из дисперсной и дисперсионной фаз. При значительных перегревах монотектических систем (выше купола несмешиваемости) система переходит из макроскопиче-

ски гетерогенного состояния в метастабильное микрогетерогенное состояние, которое в свою очередь разрушается при нагреве до 1100 - 1300°C. Эту температуру можно снизить, используя при выплавке автоматных сплавов поверхностно-активные вещества. Разрушение метастабильной микро-неоднородности и перевод расплава в состояние истинного раствора существенно меняет условия кристаллизации, структуру и свойства формирующегося слитка.

## **Глава 1. Технологические особенности приготовления автоматных алюминиевых сплавов и возможности улучшения структуры слитка за счет гомогенизации монотектических расплавов**

В соответствии с диаграммами равновесия типичные бинарные сплавы на основе системы несмешиваемых компонентов (НК) должны состоять из двух фаз, определенным образом распределенных в объеме слитка. Поскольку взаимная растворимость НК в твердом состоянии пренебрежимо мала, то каждая из фаз сплава фактически представляет собой один из компонентов, либо в отдельных случаях интерметаллидное соединение на их основе.

Определяющим с точки зрения физико-механических свойств подобного материала является взаимное расположение фаз друг относительно друга и их дисперсность. Расчеты и эксперименты показывают, что в идеальном случае следует стремиться к максимально возможной дисперсности фаз и максимально однородному их распределению в объеме материала. Однако применяя традиционные методы сплавления и кристаллизации получить подобную микроструктуру в сплавах НК, как правило, не удастся. В большинстве случаев получаемый слиток разделяется на две части – донную, обогащенную тяжелым компонентом, и верхнюю, обогащенную легким. В системах же, подобных Al–Pb две части слитка фактически состоят из чистых компонентов.

В системах Al–Pb, когда тяжелый легкоплавкий компонент не полностью ликвидирует по массе, структура сплавов, получаемых традиционными методами, как правило, не соответствует предъявляемым требованиям и плохо воспроизводится от плавки к плавке.

Обсуждавшиеся выше особенности систем несмешиваемых компонентов и обусловленные ими серьезные технологические трудности привели к попыткам создания самых разнообразных специальных способов производства материалов на их основе [4].

Способы производства материалов из несмешиваемых компонентов основанные на подавлении ликвации по плотности, предполагают то или иное

внешнее воздействие на систему НК, тормозящее процесс расслоения и ликвации. Поскольку полностью подавить ликвацию по плотности не представляется возможным, то обязательным для реализации рассматриваемой группы способов производства материалов из НК является ускоренное охлаждение расплава одновременно с воздействием внешних факторов, тормозящих ликвацию.

Следует различать два типа систем НК те, в которых в производственных условиях достижимо состояние однофазного однородного жидкого раствора, и те, в которых до испарения одного из компонентов существуют два жидких раствора сильно отличающиеся по плотности или системы с открытым куполом расслоения. Применимость конкретного способа подавления ликвации к данной системе и ожидаемый результат в первую очередь зависят именно от типа системы.

К основанным способам подавления ликвации по плотности относят:

1 Способ нагрева расплава до области однофазного однородного жидкого раствора и ускоренное охлаждение расплава.

2 Способ кристаллизации под давлением.

3 Повышение эффективной вязкости расплава с помощью поверхностно активных добавок.

4 Механическое перемешивание двухфазного расплава в процессе кристаллизации и ускоренное охлаждение.

5 Ультразвуковое перемешивание и ускоренное охлаждение.

6 Кристаллизация в условиях микрогравитации.

7 Кристаллизация в условиях квазиневесомости под действием скрещивающихся электрического и магнитного полей и ускоренное охлаждение.

8 Способ направленной кристаллизации.

Наиболее эффективным способом подавления ликвации расплава по плотности можно считать диспергирование Pb по способу нагрева расплава до области однофазного однородного жидкого раствора и ускоренное охлаждение расплава, т. е. гранулирование.

Одной из проблем металлургии свинца и его сплавов является высокая жидкотекучесть свинца в процессе восстановительной плавки, что требует учёта при конструировании свинцовых печей. Также свинец в процессе плавки может окисляться и образовывать соединения и сложные комплексы с веществами в плавильном агрегате и футеровкой. Например, при плавке в котлах при повышении температуры выше 600 °С, свинец начинает активно окисляться кислородом воздуха, и образующийся оксид восстанавливается до металла железом котла, при восстановительной плавке в печах возможно образования легкоплавких эвтектик типа оксид свинца – оксид кремния, оксид железа и сложных соединений, разъедающих огнеупорную футеровку печи.

Среди многочисленных вариантов бинарных сочетаний НК обращают на себя внимание такие как Fe–Pb, Fe–Bi, Fe–Sn, Fe–S, Al–Pb, Al–Cd, Al–Bi, Al–Sn, Al–In а также Cu–Pb, Cu–Bi, Cu–S. Легкоплавкие, пластичные элементы наряду с прочной основой, отличающейся к тому же высокой теплопроводностью, создают основу для эффективной реализации принципа Шарли для антифрикционных сплавов, работающих в режиме трения скольжения. Не менее важно также то, что прочная тугоплавкая основа в этих сплавах с помощью рационального легирования и соответствующей термообработки может быть значительно упрочнена, а необходимые свойства легкоплавких элементов при этом могут быть сохранены на исходном уровне. Известные успешные примеры применения систем Al–Pb, Al–Sn, Cu–Pb, Fe–Cu–Pb подтверждают подобный прогноз, а трудности, которые сопровождают получение подобных материалов и множество еще не реализованных возможностей, связанных с этими трудностями, обуславливают актуальность детального изучения закономерностей формирования структуры в них [4].

### **1.1 Автоматные алюминиевые сплавы и промышленный опыт их получения**

Для того чтобы понять структуру быстроохлаждаемых монотектических

сплавов, рассмотрим равновесную структуру монотектических сплавов системы Al–Pb [3]. На рисунке 1.1 приведена диаграмма состояния сплавов алюминий – свинец [5] с нанесенными на нее точками для сплава алюминия с 15 % Pb. Этот сплав взят в качестве примера потому, что он оказался достаточно хорошей основой выбора гранулируемых подшипниковых сплавов с высокими антифрикционными свойствами.

При понижении температуры до точки *a* сплав охлаждается в гомогенном жидком состоянии. При температурах между точками *a* и *b* происходит расслаивание сплава на две жидкие фазы  $J_1$  и  $J_2$ , причем состав каждой из фаз меняется вследствие диффузионного взаимодействия между ними и к началу монотектической реакции (точка *b*) фаза  $J_1$  содержит 1,5 % Pb, а фаза  $J_2$  – 0,18 % Al. Соотношение фаз по массе примерно 86,6 : 13,4. При температуре 658,5 °C происходит монотектическое превращение  $J_1 \rightarrow \alpha + J_2$ , после которого сплав состоит из двух фаз – твердого раствора свинца в алюминии (менее 0,2 % Pb) и фазы  $J_2$  (около 0,18 % Al). Фаза  $J_2$  находится в двух структурных состояниях – в виде частиц, образовавшихся при расслаивании жидкости и в виде тонких прослоек жидкости, образовавшихся в при монотектической реакции.

Соотношение  $\alpha(\text{Al}) : J_2$  примерно 85,1 : 14,9. При дальнейшем охлаждении сплава от точки *b* до точки *c* из жидкой фазы  $J_2$  выделяется небольшое количество  $\alpha$ -фазы в соответствии с изменением растворимости по линии ликвидуса, а из  $\alpha$ -фазы – небольшое количество жидкой фазы в соответствии с изменением растворимости по ретроградному солидусу.

При температуре 326,8 °C происходит эвтектическая реакция, в результате которой образуется твердая фаза  $\beta$ , содержащая около 0,02 % Al. К частицам фазы  $\alpha$ , содержащим очень небольшое количество свинца, добавляются более мелкие частицы такого же состава, образовавшиеся в результате эвтектической кристаллизации фазы  $J_2$ .

При охлаждении сплава от точки *c* до комнатной температуры должно происходить дальнейшее обеднение  $\beta$ -твердого раствора алюминием и  $\alpha$ -

твёрдого раствора свинцом и образование третичных частиц соответствующих фаз.

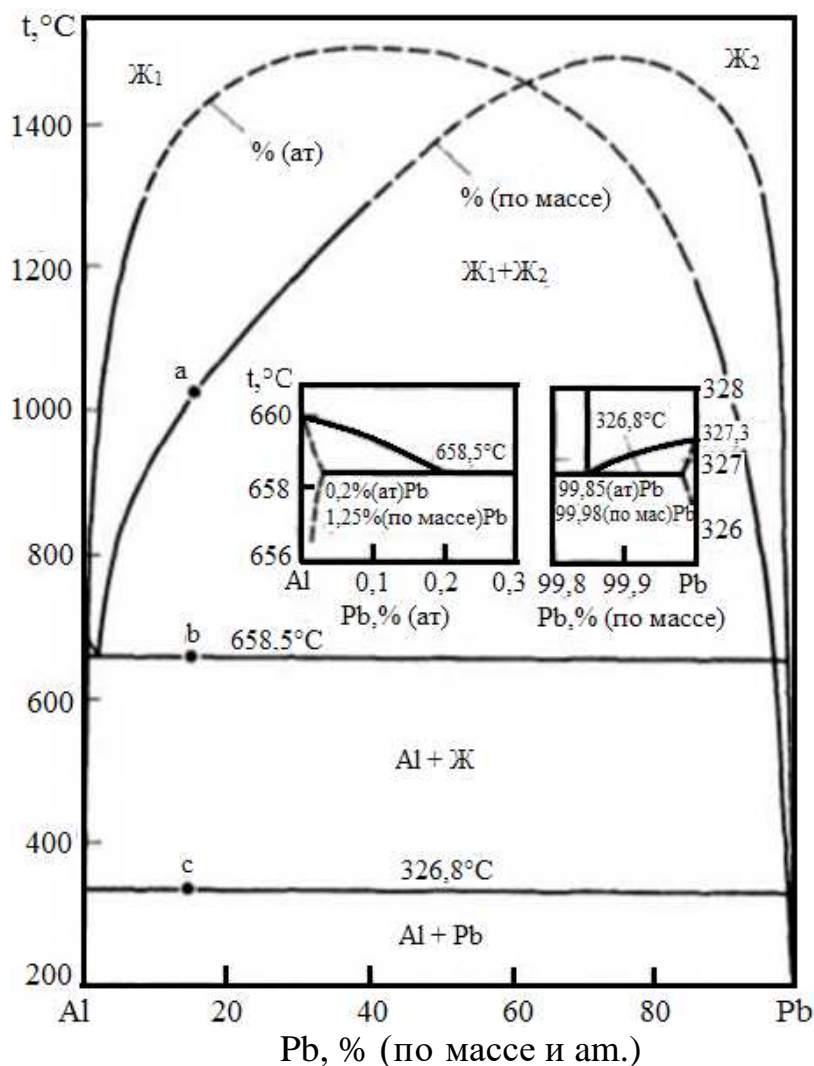


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Al – Pb

Таким образом, после завершения процесса охлаждения в равновесных условиях фазовый состав сплава алюминия с 15 % Pb будет довольно простым: это практически чистые алюминий и свинец ( $\alpha$  и  $\beta$ ) в соотношении соответственно 85 : 15. Структура же сплава окажется довольно сложной. Для фазы, богатой свинцом, это первичные частицы и монотектические составляющие; вторичные выделения и продукты эвтектической кристаллизации; третичные выделения, образовавшиеся при охлаждении твёрдого раствора  $\alpha$  ниже темпе-



ратуры эвтектики. Для фазы, богатой алюминием, это эвтектическая составляющая (основа сплава), вторичные выделения при охлаждении от монотектической до эвтектической температуры, продукты эвтектической кристаллизации и третичные выделения вследствие распада  $\alpha$ -фазы при охлаждении ниже температуры 326,8 °С.

Если выбрать сплав, содержащий менее 1,5 % Pb, то в нем в отличие от сплава с 15 % Al не будет первичных частиц, богатых свинцом, но будут присутствовать первичные кристаллы фазы  $\alpha$ , богатой алюминием.

Наряду с твердыми растворами  $\alpha$  и  $\beta$  имеются включения свинца разного происхождения: первичные выделения жидкого свинца в интервале от температур от  $a$  до  $b$ , которые склонны к слиянию и укрупнению и более мелкие включения свинца в интервале от  $b$  до  $c$ , которые в результате выделения в жидком состоянии (в твердом каркасе  $\alpha$ -твердого раствора) могут выдавливаясь в междендритное пространство укрупняясь или располагаться по границам зерен. Данные особенности кристаллизации оказывает влияние на структуру слитков, о чем свидетельствуют результаты промышленного производства.

Известно, что прессованные полуфабрикаты из алюминиевых деформируемых сплавов подвергаются механической обработке на автоматических линиях, где каждая операция является окончательной. Для такой обработки нужны сплавы (их называют “автоматными”), обеспечивающие высокие технологические свойства при обработке резанием и одновременно гарантирующие требуемое качество обрабатываемой поверхности. С целью улучшения обрабатываемости резанием традиционные алюминиевые сплавы системы Al-Si-Cu, Al-Si-Cu-Mg и др. дополнительно легируют легкоплавкими элементами – свинцом или свинцом совместно с висмутом. Выбор добавок основывается на особенностях затвердевания сплавов с компонентами, взаимодействующими по монотектической реакции с выделением одного из компонентов в отдельные глобулярные фазы равномерно распределенные в основе сплава [6,7]. На продольных темплетах отливок, изготовленных в условиях атмосферного давления, вблизи нижнего торца появляются компактные включения свинца, форма и

объем которых зависит от количества введенного в расплав Pb [8]. Конфигурация этих зон на продольных темплетах приведена на рисунке 1.2. Видно, что увеличение добавки Pb до 6% мало отражается на конфигурации ликвационных зон, расположенного вблизи оси у нижнего торца отливки, имеющих конфигурацию, близкую к прямоугольнику. При добавке 8% Pb конфигурация ликвационных зон не изменяется (Рис. 1.2, б), а площадь и объем резко возрастают. При добавке 10% Pb конфигурация ликвационной зоны приближается к конусообразной (Рис 1.2, в), а площадь и объем еще более увеличиваются.

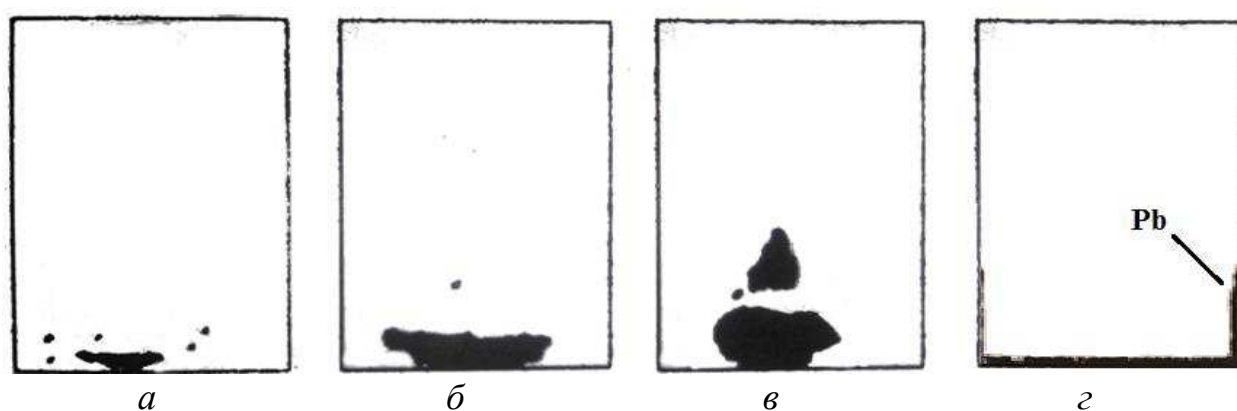


Рисунок 1.2 – Схема расположения зон ликвации в отливках при добавке Pb: а – 1 %, б – 8 %, в – 10 %, соответственно г – свинцовая “оболочка”

Ликвация свинца по плотности связана с относительно медленной скоростью охлаждения отливки ( $2-6^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ) Воздействие механического давления на затвердевающую отливку (160-240 МПа) приводит к увеличению скорости охлаждения до  $15-20^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , что практически устраняет прямую ликвацию, однако в результате силового воздействия появляется обратная ликвация, проявляющаяся в образовании наружной свинцовой “оболочки” в виде стакана, охватывающего нижний торец и прилегающего к нему вертикальную (боковую) поверхность (Рис 1.2, г). Толщина “оболочки” составляет  $\sim 0,1$  мм на вертикальных поверхностях отливки и  $0,1-0,3$  мм со стороны нижнего торца. Сопоставление количества введенного и выдавленного свинца позволило оценить коэффициент  $K_y - 0,4-0,45$ , а при добавке 8 и 10% –  $K_y - 0,15-0,20$ . Обработка расплава рафинирующе-модифицирующим флюсом в тигле  $750-800^{\circ}\text{C}$  с последующей

заливкой в матрицу пресс-формы при  $650^{\circ}\text{C}$  способствовало незначительному повышению  $K_y$ . Таким образом, весьма ограниченная растворимость свинца в алюминии в твердом и жидком состояниях создает проблему получения таких сплавов, о чем свидетельствует опыт промышленного получения сплавов на ряде заводов.

В работе [9] описана технология получения сплавов системы Al-Pb на заводе “СаМеКо” (г. Самара). Для приготовления сплавов применялись тигельные индукционные печи ИАТ-3 со следующей схемой загрузки: в жидкий остаток загружались мелкие отходы (стружка, концы прессованной продукции), затем более крупные литейные отходы свинца в виде первичной чушки или лома. Данная технология равномерность химсостава. Проведенные замеры на наличие аэрозолей Pb на рабочем месте удовлетворили требованиям охраны труда. Однако, в процессе эксплуатации печей наблюдался ускоренный выход из строя тиглей из-за реакции Pb с огнеупорной кладкой и механическое разрушение тигля при загрузке крупных кусков.

С ростом объемов производства автоматных сплавов возникла необходимость применять для их выплавки газовые отражательные печи, в которые загружали шихту и перемешивали расплав мультиметрическими кранами, оснащёнными специальной крановой мешалкой. Однако этим способом не всегда достигается быстрое выравнивание температуры и состава в объеме плавки. Кроме того, при перемешивании расплава свинец проникает в кирпичную кладку подины на глубину 5-6 рядов, что обуславливает значительные потери свинца и износ футеровки.

Приведенные примеры показывают важность тщательного перемешивания свинца в период его присадки в расплав, особенно при вводе больших количеств свинца, например, при получении алюминиевых антифрикционных сплавов или лигатур системы Al-Pb. За рубежом исследованиями возможности получения алюминиевых антифрикционных сплавов занимается целый ряд фирм [10-12]. В частности, фирма “General Motors” (США) разработала способ получения литых заготовок из сплава Al-Pb для последующего плакирования

их на сталь. Литьё заготовок осуществляют полунепрерывным способом в горизонтально расположенные формы [10-11]. При этом обеспечивается такая скорость охлаждения, которая дает возможность получить неравномерное распределение свинца по толщине слитка: максимальное (7%) у рабочей поверхности, минимальное (3%) у поверхности подлежащей сцеплению со сталью, что облегчает сцепление слоев при плакировании. Рудницким Н.М., Рассадиным Ю.А. и другими [13] разработан метод бесслитковой практики алюминиево-свинцовых сплавов, при котором постоянно перемешиваемый металл подается на валки кристаллизатора. Таким образом обеспечивается равномерное без ликвации распределение в сплаве 5-6% Pb. В дальнейшем теми же авторами было предложено отливать этот сплав в специально сконструированный медный водоохлаждаемый кокиль. При высоких скоростях кристаллизации в сильной степени меняется и структура гетерогенных сплавов. По мере увеличения скорости охлаждения грубые первичные включения интерметаллидов и свинца становятся более тонким и равномерно распределенными по сечению заготовки.

Известны способы получения равномерного распределения свинца в алюминиевых сплавах, когда перемешивание расплава производят вибрационными методами. Возможность исследования ультразвуковой обработки исследовалась В.Г. Горбуновым [14,15]. Этим способом, как отмечается в работе [15], достигается мелкодисперсное распределение свинца в виде включений размером 40-50 мкм.

Коренным образом отличается от перечисленных методов получения высококонцентрированных свинцово-содержащих сплавов способ, разработанный во Всероссийском институте легких сплавов с участием ЦНИИ МПС [16]. Этот способ заключается в изготовлении изделий прессованием гранул алюминиево-свинцового сплава, полученных литьём в воду. Отливка гранул производится на установке, снабженной цилиндрическим стаканом с круглыми отверстиями. При заливке сплава в стакан вращающийся со скоростью 1500 об/мин, струя разбивается на капли, которые через отверстия попадают в воду. Кристаллизация при этом происходит со скоростью охлаждения несколько тысяч градусов в

секунду. Данным способом были отлиты алюминиевые сплавы в виде гранул, содержащих до 20% Pb и 10-17% Pb, 2-5% Sn, 1-2% Cu. Свинец распределялся в гранулах равномерно в виде включений размером до 5 мкм. Приготовление алюминиево-свинцовых сплавов для литья гранул следует производить в индукционных печах, обеспечивающих предварительную циркуляцию. Свинец целесообразно вводить в печь малыми порциями или в виде лигатур с тщательным механическим или электромагнитным перемешиванием [17]. Следует отметить, что производство полуфабрикатов из гранул осуществляется в процессе их компактирования и последующей деформации. Данная технология неприемлема для получения слитков из автоматных алюминиевых сплавов, подвергаемых прессованию и дальнейшей механической обработки полученной заготовки.

Металлургия гранул представляет интерес для получения высококонцентрированных свинецсодержащих лигатур с целью их применения при выплавке автоматных алюминиевых сплавов. Однако опыт применения гранульной лигатуры для получения автоматных алюминиевых сплавов нам неизвестен, поэтому накопление экспериментальных данных по кристаллизации и структуре гранул и возможности их применения в процессе выплавки и литья автоматных алюминиевых сплавов является одной из задач данной работы. Гранулирование, как средство уменьшения расслаивания монотектических систем Al-Pb является весьма перспективным, поскольку макрорасслаивание происходит только в объеме гранул и поэтому ограничивается небольшими размерами. Однако, даже при сравнительно большой скорости охлаждения до температуры монотектики капли первичных выделений свинца вливаются и происходит расслаивание сплава в макрообъеме [18], что необходимо учитывать при выборе размера гранул, предотвращающих появление первичных выделений свинца. В процессе литья слитков из автоматных алюминиевых сплавов с применением свинцовосодержащих лигатур этой проблеме необходимо так же уделять особое внимание.

Ввод в расплав алюминия свинца в атомарном виде в процессе восстановления его из химических соединений принципиально меняет условия сплавообразования. Процесс в этом случае не лимитируется силами связи между атомами металлического свинца, которые внедряются в решетку алюминия при растворении, а определяется кинетической и термодинамической химической реакции восстановления свинца из соединения, характеризуемой в условиях постоянного внешнего давления изобарным потенциалом реакции. В реальных условиях необходимо так же оценивать и агрегатное состояние соединения свинца при температуре протекания процесса, и условия конвективной диффузии, и тепловой эффект реакции, а так же другие факторы, влияющие на кинетику восстановления свинца.

В системах Al-Pb при химическом диспергировании картина распределения свинца, полученная в характеристическом его излучении на рентгеновском микроскопе “Камебакс”, показывает, что свечение первоначально распределяется в виде мельчайших включений, которые в дальнейшем группируются в постепенно укрупняющиеся капли (Рис. 1.3). Тем самым подтверждается принятая схема процесса сплавообразования при химическом диспергировании [19].

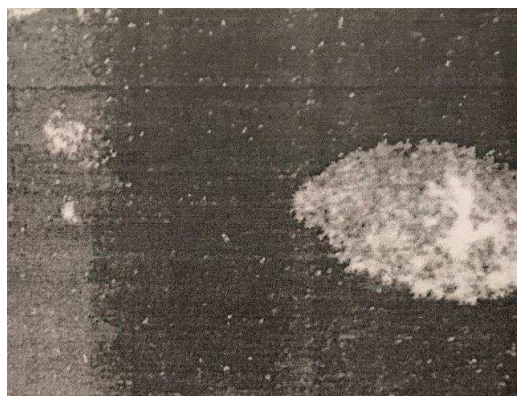


Рисунок 1.3 – Микроструктура сплава Al-10% Pb в характеристическом излучении свинца  $\times 300$

Укрупняющиеся свинцовые включения образуют зоны ликвации свинца в отливках. Однако, есть и положительный момент: химическое диспергирование все же позволяет получить мелкозернистый характер свинцовых включений.

Остается только рассмотреть способы фиксации данной структуры и выбрать наиболее подходящий для реализации целей настоящей работы.

Таким образом известные способы уменьшения Расслаивания монотектических систем, приведенные выше, способствуют мелкодисперсному распределению свинца в виде включений размером 40-50 мкм, однако они не решают проблемы в целом, поскольку не обеспечивают термодинамическую стабильность мелких частиц свинца в процессе разливки, охлаждения и кристаллизации сплава. Кроме того, структурно-фазовые превращения в быстрозакристаллизованных алюминистых сплавах имеют более сложный характер, который не описывается существующими диаграммами состояний, указывающих на присутствие в расплавах выше температур линий ликвидуса гомогенного раствора. В последние годы обнаружено и исследовано большое число растворов, которые называют микрогетерогенными (микронеоднородными). Поэтому представляется необходимым обсудить важнейшие положения механизмов и кинетики затвердевания монотектических систем с учетом базовой информации о диаграммах фазового равновесия для макроскопических однородных фаз и с учетом микронеоднородности расплавов монотектик и эвтектик по химическому составу.

### **Особенности производства алюминиевых сплавов системы Al–Cu–Mg и Al–Mg–Si с добавками Pb и Bi.**

Основной особенностью этих сплавов является то, что легкоплавкие свинец и висмут в результате монотектической реакции образуют монотектики. При плавлении и полном растворении свинца расплав имеет неравномерный состав по объему, поэтому требуется его интенсивное перемешивание. При этом противопоказаны ламинарные течения, поскольку микрообъемы свинца могут переноситься линейно и слабо разрушаться. Монотектики располагаются в основном по границам дендритных ячеек в виде отдельных темных глобуляр-

ных включений размером в среднем от 2 до 40 мкм и имеют внутреннее строение (рис. 1.4).

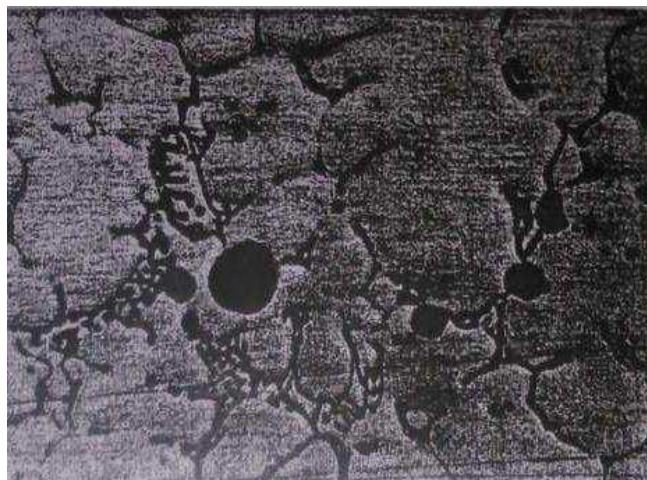


Рисунок 1.4 – Микроструктура слитка сплава 2007,  $\times 360$

Монотектики более крупных размеров в большем количестве присутствуют в донных частях слитков [20]. Сложность равномерного распределения свинца заключается в том, что выше температуры монотектики ( $658,5^{\circ}\text{C}$ ) Al и Pb не смешиваются, и диффузионного растворения Pb не происходит. В зависимости от интенсивности перемешивания он проходит через стадии эмульсии, до полного растворения. Если сплав не перемешивать, то Pb будет находиться на дне и накапливаться в местах разрушения кладки [21].

Из анализа отечественных публикаций следует, что приготовление сплавов производят преимущественно в тигельных индукционных или газовых отражательных печах. Свинец в виде первичной чушки или лома вводят в расплав после предварительного подогрева. Перемешивание расплава в крупнотоннажных печах осуществляется механически мультозавалочными машинами [13]. Однако, известные методы не обеспечивают равномерность химического состава сплава, а следовательно, и получение качественного слитка. Кроме того, наблюдается окисление и замешивание свинца со шлаком, а так же повышенный износ футеровки.

При этом следует исключить взаимодействие Pb с кислородом атмосферы.



ры, так как образование PbO резко увеличивает потери Pb, ухудшает экологию, и в шлаке появляются легковесные образования. Чем желтее цвет шлака, тем больше он содержит PbO. Потери Pb наиболее ощутимы при выплавке в печах с дефектной подиной. Перемещаясь по подине печи во время плавления и перемешивания, Pb накапливается в выемках кладки и проникает в глубь ее. При проведении плавки в печи с разрушенной подиной за 3 месяца свинец проник между кирпичами на глубину 5–6 рядов, и его количество составило несколько сотен килограмм.

Так же в работе [21] были опробованы два варианта ввода Pb: ввод Pb насыпью в виде гранул (диаметром 2–3 мм, длиной 10–25 мм) и применение лигатуры А1–4 % Pb. Оба варианта дали положительные результаты. Лигатуры готовили в индукционных печах из низкосортных свинцовосодержащих отходов. Данный вариант технологичен, так как приготовление переплава с повышенным содержанием Pb производили по мере накопления указанных отходов. Для производства же гранул необходимо дополнительное оборудование и устройство для их ввода.

Как показывают структурные исследования, при оптимально-допустимом размере частиц (в долевом направлении менее 10 мкм, в поперечном менее 5 мкм) оплавление свинцово-висмутовых фаз не оказывает отрицательного влияния на качество полуфабрикатов. Увеличение размера монотектик в сплаве до 75 мкм и больше приводит к получению неудовлетворительной поверхности полуфабрикатов. Установлено, что наиболее предпочтительным способом введения свинца в расплав, с точки зрения получения достаточно оптимальных размеров частиц, является присадка его в гранульном виде [20].

Снижение температуры расплава увеличивает количество и уменьшает размер свинцовых частиц при их одинаковой объемной доле. При снижении концентрации свинца в расплаве до 0,8 % размер и объемная доля свинцовых фаз уменьшается. Присутствие одновременно Pb и Bi в сплаве, в присутствии каждого из них по 0,5 %, способствует получению в структуре большего количества монотектик с большим размером и, с наибольшей их объемной долей в

сравнении с тем, если используется только свинец, но в количестве 1,2%.

С увеличением диаметра слитка от 145 мм до 510 мм размер монотектика растёт и составляет в среднем 7–9 мкм и 16–29 мкм соответственно.

Нежелательным является присутствие в слитках крупных (размером более 50 мкм), а также слившихся свинцово-висмутовых фаз или их скоплений, так как при наличии в металле пористости и окисных плен происходит соединение с ними ввиду их большой жидкотекучести и образование мелких пузырей на поверхности прутков при обратном методе прессования.

В системе, включающую две несмешивающиеся жидкости, помимо гидравлических параметров на процесс диспергирования свинца в алюминиевом расплаве влияют динамическое межфазное натяжение и условия смачивания жидким свинцом расплава алюминия при небольших перегревах над точкой плавления. Если расплав алюминия смачивается жидким свинцом, то частицы свинца полностью погружаются в расплав алюминия, если же не смачивается, то они с большой вероятностью могут не войти в него из-за больших краевых углов смачивания. В процессе отделения от расплава алюминия жидкие частицы свинца укрупняются (коалесценция). Движущей силой укрупнения частиц является межфазная энергия, сосредоточенная на поверхности раздела расплав алюминия – жидкий свинец. Процесс укрупнения сопровождается уменьшением поверхности раздела, чему способствует высокие значения межфазного натяжения. Известно, что скорость слияния двух капель пропорциональна вязкости. Если в систему, включающую две несмешивающиеся жидкости ввести капиллярно активное вещество, то его адсорбция на поверхности раздела должна вызвать снижение межфазного натяжения и соответствующее увеличение межфазной поверхности, при этом создаются благоприятные условия для повышения эффективности диспергирования свинца.

## 1.2 Строение, охлаждение и затвердевание монотектических расплавов

Для оценки структуры быстроохлажденных монотектических сплавов рассматривают равновесную упорядоченную структуру монотектических сплавов, которая может быть аналогична структуре эвтектического типа, так как монотектическая реакция во многом сходна с эвтектической. Существенное различие связано с тем, что в случае эвтектики из расплава одновременно выделяется две твердые фазы, а в случае монотектического превращения образуется одна твердая и одна жидкая фаза. В общих чертах процесс затвердевания представляется следующим образом.

При незначительных переохлаждениях ниже  $T_m$  (рис. 1.5) из жидкого раствора образуются кристаллы состава  $S_T$ . Для формирования зародышей должна произойти разделительная диффузия, благодаря которой исходный жидкий раствор состава  $L_m$  изменяет свой состав в соответствующих точках до значений  $S_T$ , а количество выделяющихся кристаллов определяется по правилу рычага отрезка  $ML$ . При этом количество оставшегося исходного раствора определяется отрезком  $M - S_T$ , а его состав при дальнейшем понижении температуры будет изменяться по линии  $L' - L''$  и кристаллизуется при более низкой температуре  $T_s$ . Очевидно, что в большинстве монотектических систем первичная твердая фаза имеет большую объемную долю и оставшаяся жидкая фаза затвердевает уже в кристаллической матрице. Концентрационная область образования композиционной структуры зависит от условий кристаллизации и это обстоятельство определяет широкие возможности вариации таких структур.

В реальных двойных системах с ближним расслаиванием можно ожидать влияние на процесс зародышеобразования неизбежно присутствующих группировок одноименных атомов. Существование в жидкости в надликвидусной области гетерофазных комплексов атомов (ГРКА) с ближним порядком существенно изменяет степень подготовки расплава к кристаллизации. В частности, если концентрация ГРКА соответствует перколяционному пределу, рост кри-

сталла может происходить путём безактивационного движения его границ путём простого включения в кристалл соседствующих ГФКА. Формы первичных кристаллов в монотектике делят на компактные и разветвлённые, к первым относят полиэдры, глобулы, пластины, иглы, ко вторым разветвленные и расщепленные формы. Кроме того, компактные и разветвленные кристаллы могут быть округлыми или остроконечными.

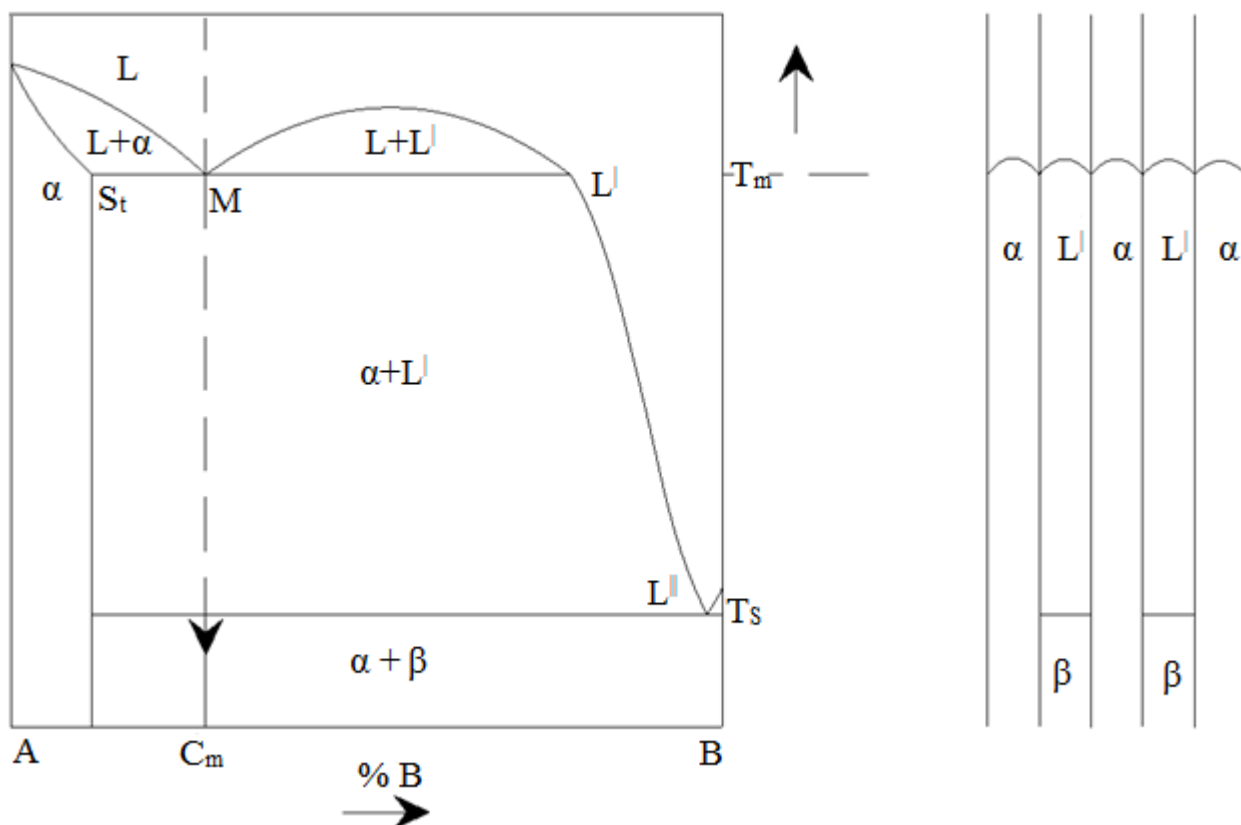


Рисунок 1.5 – Монотектическая диаграмма состояния (слева) и схема затвердевания монотектического сплава (справа)

Вышеописанные диаграммы состояний монотектических систем указывают на присутствие в расплавах выше температур линий ликвидуса гомогенного раствора, однако многими исследователями с применением дифракционных и физико-химических методов анализа установлено сложное строение расплавов. На основании анализа экспериментальных зависимостей «состав - свойство» был сделан вывод о том, что металлические расплавы в широкой температурно-концентрационной области являются химически неоднородными

системами. Разрушение микронеоднородностей происходит в условиях высоких температур или при длительных изотермических выдержках. Перевод металлического расплава в состояние однородного на атомарном уровне раствора при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к изменениям структуры и свойств твердого металла. [22-28].

В работе Б.А. Баума [22] впервые систематизированы представления о наличии необратимых изменений структурного состояния металлических расплавов при высокотемпературной обработке. Нагрев расплава выше температуры гомогенизации, определяемой по началу высокотемпературного совпадения политерма какого-либо структурно чувствительного свойства при нагреве и последующем охлаждении, существенно изменяя структуру и свойства твердого металла. Представления о природе химической микронеоднородности в системах с эвтектикой и монотектикой были изложены Попелем П.С. в работе [24]. Микронеоднородность, наблюдаемая после плавления эвтектического образца или нагрева микроскопически расслоенного расплава выше купола расслаивания, обусловлена длительным существованием в них микрообластей, обогащенных различными компонентами. Эти области, судя по их размерам, автор рассматривал как дисперсные частицы, а сам расплав как микрогетерогенную систему, состоящую из дисперсной и дисперсионной фаз. Система с дисперсными частицами всегда стремится к термодинамически устойчивому состоянию однородного раствора, однако этот процесс может протекать в очень медленном кинетическом режиме и завершаться установлением Al-Si, Al-Ge, Al-Sn, Al-Fe, Al-Ni, Al-Pb, Al-In, Ga-Pb в интервале температур от точки ликвидус до 1100-1350°C. Обнаружено ветвление кривых  $V(T)$  и  $\rho(T)$  свидетельствует о необратимых изменениях строения расплавов при их нагреве до температур, превышающих точки ветвления этих кривых. В качестве примера на рисунке 1.6 приведена зависимость кинематической вязкости монотектических расплавов Ga-Pb.

Необратимые перестройки структуры расплавов при нагреве после плавления или перехода через купол макроскопического расслоения интерпретиру-

ются Чиковой О.А. как переход из микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора. Гомогенизация металлической жидкости приводит к уменьшению характерного размера дисперсных частиц от величин  $\sim 1-7$  нм на порядок, что отвечает образованию однородного на атомарном уровне раствора.

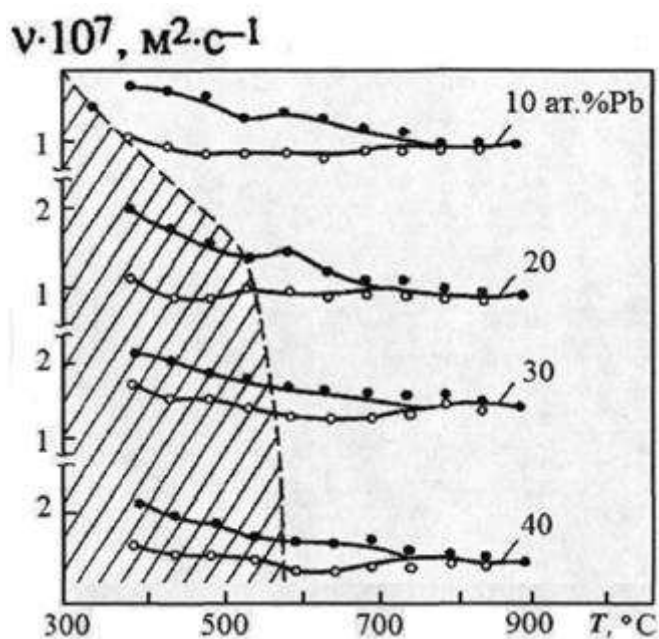


Рисунок 1.6 – Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Ga-Pb (● - нагрев, о - охлаждение). Заштрихованная область расположена ниже макроскопического расслоения системы

Гомогенизация металлической жидкости способствует существенному замедлению процесса макрорасслоения монотектических расплавов системы Al-Pb, Al-In при понижении температуры и формированию после кристаллизации массивных образцов с высокодисперсными включениями свинца и индия (рис.1.7) [26,27].

Сравнительный металлографический анализ образцов, выплавленных при 700°C и 1200°C, подтверждает возможность необратимого разрушения метастабильной микрогетерогенности расплава, что при последующем охлаждении и кристаллизации даже с небольшими скоростями приводит для монотектиче-

ских систем к уменьшению тенденции к макрорасслоению металла и получению массивных образцов с высокодисперсными включениями свинца и индия.

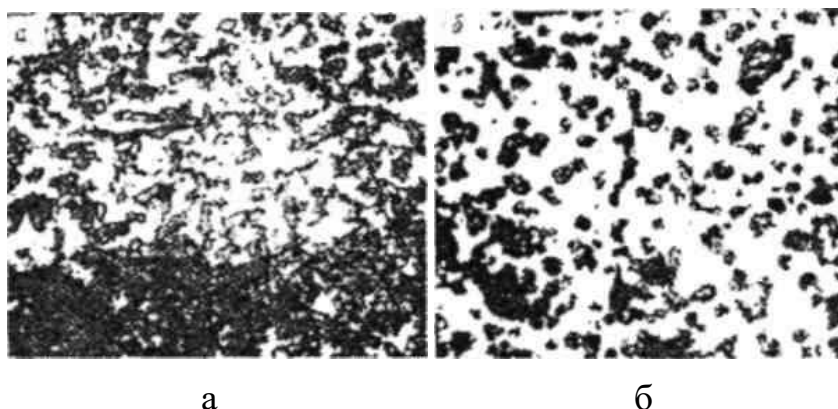


Рисунок 1.7 – Структура слитка сплава Al – 5,4 ат% In, выплавленного без гомогенизирующего нагрева  $T = 700^{\circ}\text{C}$  (а) и после такого нагрева  $T = 1200^{\circ}\text{C}$  (б) и закристаллизованного со скоростью охлаждения  $1^{\circ}\text{C}/\text{c} \times 80$ .

Таким образом, устойчивость микрогетерогенной структуры расплавов и возможность её изменения при термо-временной обработке расплава позволяет рассматривать режимы гомогенизирующей обработки как один из технологических процессов литья. Например, гомогенизирующая обработка расплава системы Al-Cr-Zr привела к увеличению концентрации хрома в  $\alpha$ -тв. растворе и повышению механических характеристик сплава ( $\sigma_B$  -380 МПа,  $\sigma_{0,2}$  -340 МПа,  $\delta$  – 12%) [34]. Однако, высокотемпературная обработка свинцовосодержащих алюминиевых сплава неприемлема из-за высокой скорости испарения свинца, повышенного окисления расплава и его взаимодействия с материалом футеровки. Температура перехода метастабильной микрогетерогенной структуры расплава может быть понижена при его микролегировании поверхностно-активными веществами [35].

### 1.3 Роль поверхностной энергии в формировании эвтектических и монотектических структур

В процессах зародышеобразования и затвердевания жидкостей первостепенную роль играет межфазная энергия  $\sigma_{тж}$  и смачиваемость на границе раздела кристалл – материнская фаза. В эвтектической точке системы кристалл – равновесный с ним жидкий бинарный сплав из расплава выделяются оба твердых компонента эвтектики. Если один из компонентов смачивается расплавом хуже, чем другой, то из эвтектического расплава в равновесных условиях вырастают хорошо ограненные, разветвленные и не смоченные расплавом кристаллы первого компонента, стабильность и плоскостность которых определяется высокой межфазной энергией и стремлением кристалла к приобретению формы с минимальной поверхностной энергией. В неравновесных системах разница химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазе вызывает снижение  $\sigma_{тж}$ . Смачиваемость материнской фазы поверхности зародыша выше (краевые углы ниже) и создаются условия для формирования компактных кристаллов. Особенность формирования эвтектической колонии заключается также в том, что обе фазы растут с одинаковой скоростью. Фронт кристаллизации обычно представляет собой чередование фаз, образующих волнистую поверхность с периодически повторяющейся кривизной, постоянной для данной фазы. Кривизна границы раздела каждой из фаз определяется переохлаждением [36].

Монотектические системы характеризуются монотектической реакцией  $L' \leftrightarrow St + L''$ , где  $L'$  – монотектический раствор,  $L''$  – жидкая несмешивающаяся фаза и  $St$  – твердый раствор. Затвердевание таких сплавов представляет интерес в плане получения однородных композиционных структур, в том числе высококонцентрированных свинецсодержащих алюминиевых лигатур.

Процесс затвердевания монотектических сплавов по некоторым признакам схож с процессом эвтектического затвердевания; основное различие состоит в том, что один из продуктов реакции находится в жидком состоянии и не



смешивается с основной фазой. Для монотектических сплавов способность взаимного смачивания трех фаз фактором, определяющим структуру твердого тела после окончания процесса затвердевания.

Следует предположить, что если жидкая фаза L'' смачивает твердое тело (St), то возможно получение компактной, глобульной или волокнистой композиционной структуры. При такой гипотезе имеет место рост фаз, аналогичный росту эвтектики.

Условия смачивания или несмачивания трех фаз для монотектических систем определяется соотношением (1.1):

$$\sigma_{L'L''} \times \cos \theta = \sigma_{StL'} - \sigma_{StL''} \quad (1.1)$$

Для несмешивающихся сплавов  $\sigma_{StL''} > \sigma_{StL'}$ , поэтому в равновесных условиях при кристаллизации фазы L'' вырастают крупные ограниченные кристаллы, которые испытывают отталкивающее воздействие со стороны межфазной поверхности и в равновесных условиях склонны к дендритному эвтектическому росту.

При неравновесных условиях кристаллизации монотектических сплавов, что обеспечивается, например, высокой степенью  $\sigma_{StL'}$  снижается и создаются более благоприятные условия для образования глобулей. За счет капиллярных сил дисперсные глобулы могут внедряться в твердое тело.

Другим условием образования глобулей фазы L'' является модифицирование монотектического сплава поверхностно-активными металлами, которые даже при небольших степенях переохлаждения снижая межфазную энергию  $\sigma_{StL'}$ , формируют однородную дисперсную систему. Возможное снижение температуры гомогенизации монотектических и эвтектических систем с применением ПАВ отмечено в ряде работ [35, 37,40].

Наиболее влияние ПАВ на термическую устойчивость микрогетерогенного состояния жидких эвтектик и монотектик исследовано в работе [40]. Уста-

новлено, что введение одинакового количества (0,14 ат. %) в матричный расплав на основе алюминия заметно изменяет вид температурной зависимости вязкости, однако не существенно влияет на температуру гомогенизации. Автор уточняется, что критерии поверхностной активности сами по себе не определяют влияния присадки на межфазное натяжение и, как следствие, на термическую устойчивость метастабильного микрогетерогенного состояния. Для снижения температуры гомогенизации важно не только правильно выбрать поверхностную активность присадки, но и определить её оптимальную концентрацию. Например, при введении всего 0,05 ат.% Sc в исходные расплавы Тгом. снижается до 730°C, т.е. до стандартной температуры плавления алюминиевых сплавов в производственных условиях, однако дальнейшее повышение содержания скандия повышает температуру гомогенизации до 980°C. Автор предлагает на первом этапе учитывать снижение  $\sigma_{\text{тж}}$ , а на втором – осуществлять оптимизацию концентрации присадки в расплаве.

#### **1.4 Возможности уменьшения ликвации системы Al–Pb за счет легирования сплава магнием**

В расслаивающихся системах Al–Pb, Al–Bi в области несмешиваемости межфазное натяжение велико, что определяет несмачивание жидким свинцом поверхности кристаллизующегося  $\alpha$ -твёрдого раствора алюминия. В результате свинец выдавливается в междендритное пространство и в центральные зоны слитка, что вызывает укрупнение частиц свинца и их неравномерное распределение по высоте и сечению слитка. В работе предпринята попытка снижения межфазного натяжения и улучшение смачивания за счет введения в расплав системы Al–Pb межфазно-активного магния (рис. 1.8).

Магний с алюминием образует  $\alpha$ -твёрдой раствор, концентрация которого при повышении температуры увеличивается от 1,4 до 17,4 %. Происходит это за счёт растворения фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ .

В соответствии с диаграммой состояния Al–Mg при температуре 300 °С в  $\alpha$ -твердом растворе растворяется 6,7 % Mg; при 100 °С – 1,9 % Mg. Нерастворившийся магний находится в структуре чаще всего в виде  $\beta$ -фазы ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ).

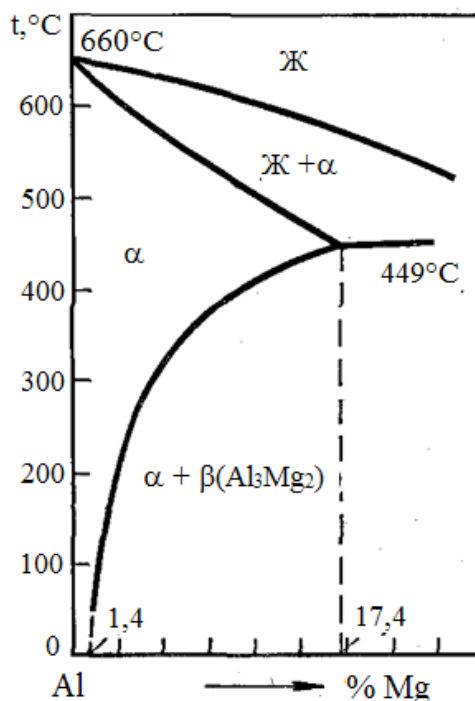


Рисунок 1.8 – Диаграмма состояния Al – Mg

Магний со свинцом так же образует  $\alpha$ -твёрдой раствор, концентрация которого при повышении температуры от  $175^\circ\text{C}$  до  $327^\circ\text{C}$  увеличивается от 0 до 3 % соответственно (рис. 14).

Из приведенных диаграмм следует предположить, что при добавлении в алюминий и свинец магния до одного процента можно предотвратить укрупнение жидких частиц свинца за счет снижения межфазного натяжения между твердым или жидким алюминием и жидким свинцом.

В работе [4] изучается сплав системы Al–Pb–Mg. Изначально готовили сплав системы Pb–Mg, а затем его переливали в расплав Al, перемешивали и изготавливали образец для исследования. Микроструктура сплава приведена на рисунке 1.9, из него следует, что образовавшиеся весьма крупные частицы  $\text{Mg}_3\text{Pb}_2$  так же, как чистый свинец располагаются по границам зерен и в меж-

дендритном пространстве из-за отсутствия смачивания в двухфазной системе Al–Mg<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub>.

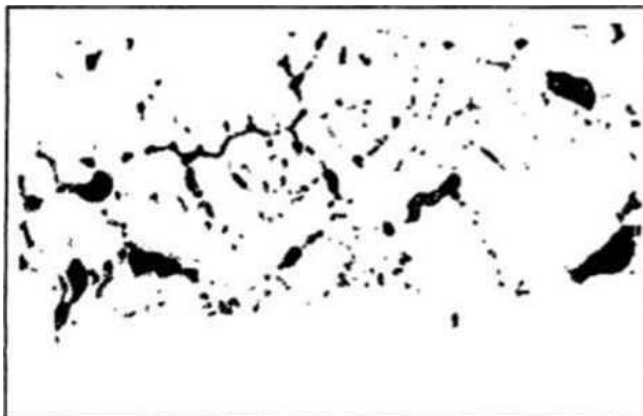


Рисунок 1.9 – Микроструктура сплава Al–Mg–Pb полученного по методу контактного легирования, × 100

Проведенные исследования показали, что применение межфазного магния несколько улучшает распределение свинецсодержащих частиц в объеме матрицы, однако необходимого диспергирования частиц не достигается. Поэтому применение быстрозакристаллизованной высококонцентрированной гранульной лигатуры для получения автоматных алюминиевых сплавов остается актуальным.

### **1.5 Влияние поверхностных свойств расплавов системы Al-Cu-Mg-Pb на формирование структуры слитков**

Как отмечено выше свинец добавляют в некоторые алюминиевые сплавы с целью улучшения обрабатываемости резанием или для получения антифрикционных материалов[41-43]. Лучшими технологическими свойствами при обработке резанием обладают термически упрочняемые сплавы системы Al-Cu-Mg с добавками свинца [44]. При производстве этих сплавов свинец вводят в расплав в виде чушки или лома непосредственно в плавильную печь, либо в раздаточный ковш в виде брикетов спрессованных из частиц алюминия со свинцом. Применение брикетированных лигатур позволяет уменьшить потери

свинца и повысить стойкость футеровки. Однако во всех случаях при полупрерывном литье слитков наблюдается склонность к укрупнению включений свинца до 8-30 мкм [45], которые располагаются преимущественно по границам дендритных ячеек, значительно реже по телу зерна. Ранее было показано [46], что при степени переохлаждения 2-5°C растущим кристаллом захватываются частицы менее 0,1-0,25 мкм, а более крупные выдавливаются в междендритное пространство, где они укрупняются за счет коалесценции. По мере приближения к центральной зоне слитка количество и размер свинцовых включений увеличивается, достигая 20-30 мкм. Более крупные включения свинца наблюдаются в донных частях слитка.

Отмеченные особенности формирования структуры слитка из свинецосодержащих алюминиевых сплавов определяются свойствами расплава, в частности его микрогетерогенностью. При небольшом перегреве сплавов системы Al-Pb, когда твердый раствор свинца в алюминии переходит в жидкое состояние (656-658°C), сосуществуют две жидкие фазы : фаза 1 ( содержит до 1,5%Pb) и фаза 2 (жидкие микрочастицы свинца, содержащие до 0,18% Al). Жидкий свинец при затвердевании сплава не смачивает твердый алюминий и его частицы укрупняются. Как отмечается в работах [47-49], разрушение микрогетерогенности, т.е. перевод металлического расплава в состояние однородного на атомарном уровне, происходит в условиях высокого перегрева над линией ликвидус. Перевод расплава в состояние истинного раствора существенно меняет условия кристаллизации, структуру и свойства формирующегося слитка. В работе [48] показана возможность регулирования температур гомогенизации микрогетерогенных расплавов за счет введения присадок, снижающих межфазное натяжение на границе дисперсных частиц.

Для оценки возможности перевода расплава системы Al-Cu-Mg-Pb в гомогенное состояние при общепринятых температурах плавки и литья необходимо выбрать вещества, существенно снижающие величину межфазного натяжения на границе включений жидкого свинца с раствором на основе алюминия. Из-за экспериментальных трудностей его определения, связанных с ликвиацией

и испарением свинца, величину межфазного натяжения с некоторым приближением можно оценивать по правилу Антонова [50], согласно которому межфазное натяжение на границе взаимно насыщенных расслаивающихся металлов равно разности их поверхностных натяжений. Однако, это правило выполняется для таких пар жидкостей, из которых одна хорошо смачивает другую. Таким образом, для оценки влияния разрушения микрогетерогенности исследуемого расплава на морфологические особенности структуры слитков необходимо комплексное исследование его поверхностных свойств.

Поверхностное натяжение расплава алюминия и некоторых деформируемых сплавов на его основе изучено одним из авторов работы ранее [51]. Цель настоящей работы - исследовать влияние поверхностных свойств расплавов системы Al-Cu-Mg-Pb на формирование структуры металла в процессе кристаллизации.

## **1.6 Выводы по исследованию и анализу литературного обзора**

На основании литературного обзора по технологическим особенностям приготовления алюминиевых сплавов можно сделать следующие выводы:

1. Получение автоматных алюминиевых сплавов в индукционных тигельных печах промышленной частоты посредством введения в расплав легкоплавких металлов небольшими порциями не позволяет обеспечивать однородный химический состав сплава из-за неравномерности распределений свинцовых фаз оптимальных размеров в объеме расплава;

2. Известные способы внешнего воздействия на расплав (вибрация, ультразвуковая обработка, электромагнитное перемешивание) улучшают однородность химического состава сплава, однако полного устранения расслоения мнотектической системы Al-Pb не происходит, а размер включений свинца по сечению слитка составляет 40-50 мкм и более. Кроме того, не обеспечивается термодинамическая стабильность мелких частиц свинца в процессе разлива, охлаждения и кристаллизации сплава;

3. Известна технология гранулирования сплавов системы Al-Pb для производства антифрикционных изделий, которая представляет интерес для получения высококонцентрированных свинецсодержащих лигатур и их последующего применения при выплавке автоматных алюминиевых сплавов. Однако возможность применения гранулирования как средство уменьшения расслаивания автоматных сплавов требует дополнительных экспериментальных исследований по их эффективности;

4. Исследованиями Баума Б.А., Попеля П.С., Чиковой О.А. и др. установлено, что металлические расплавы в широкой температурно-концентрационной области являются химически неоднородными системами. Разрушение микро-неоднородности происходит в условиях высоких температур или при длительной изотермической выдержки. Необратимая перестройка структуры монотектических расплавов при нагреве выше купола не смешиваемости приводит к переходу расплава из микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора. Гомогенизация приводит к уменьшению дисперсных частиц до 1-7 нм, что способствует к существенному замедлению процесса макрорасслоения монотектических расплавов и формированию после кристаллизации массивных образцов с высокодисперсными включениями свинца;

5. Следует отметить, что высокотемпературная обработка свинецсодержащего алюминиевого сплава неприемлема из-за высокой скорости испарения свинца, повышенного окисления расплава и его интенсивности взаимодействием с материалом футеровки плавильной печи. Температура перехода метастабильной микрогетерогенной структуры может быть понижена при его микролегировании поверхностно-активными веществами, которые даже при небольшой степени переохлаждения снижают межфазную энергию, формируя однородную дисперсную структуру. Однако выбор таких модификаторов и выявления механизма диспергирования структуры требуют специальных исследований;

## 1.7 Цель и задачи исследования

Цель работы: на основе анализа технологических особенностей приготовления автоматных алюминиевых сплавов с применением гранульных и брикетированных свинецсодержащих лигатур и результатов экспериментальных исследований возможности гомогенизации расплавов за счет применения ПАВ разработать технологические решения, необходимые для совершенствования технологии выплавки сплавов и получения литых заготовок с заданной структурой и свойствами.

При этом были поставлены следующие задачи исследования:

1. На основе анализа существующих технологий выплавки автоматных алюминиевых сплавов определить влияние различных технологических факторов на склонность к укрупнению включений свинца и их равномерному распределению по сечению и высоте слитка.

2. Исследовать макроструктуру опытных образцов автоматных сплавов, изготовленных с различной скоростью охлаждения и установить условия, при которых уменьшается степень расслаивания несмешивающихся компонентов.

3. Исследовать микроструктуру опытных образцов автоматных сплавов, изготовленных с различной скоростью охлаждения с применением световой и электронной микроскопии.

4. Исследовать влияние поверхностных свойств на гомогенизацию расплавов системы Al-Cu-Mg-Pb с целью замедления процесса макрорасслоения монотектических расплавов при понижении температуры и формированию после кристаллизации массивных образцов с высокодисперсными включениями свинца.

5. Исследовать влияние ПАВ на межфазное натяжение алюминиевого сплава Д16-Pb.



## Глава 2. Исходные материалы, оборудование и методика проведения исследований

В качестве исходных материалов для приготовления свинецсодержащих сплавов во второй серии плавов использовали алюминий технической чистоты марки А6 (ГОСТ 11069-2001), свинец марки С1 (ГОСТ 3778-98), олово (ГОСТ 860-75) и промышленный деформируемый алюминиевый сплав Д1 состава: Si-0,29; Fe-0,63; Ti-0,057; Mg-0,60; Mn-0,52; Cu-4,15, ост. Al. Поверхностные свойства сплавов для расчета межфазного натяжения определяли на универсальной вакуумной установке «Капля» конструкции НИИ «ИЗОТЕРМ» г. Брянск (рис. 2.3). Рабочая среда- вакуум  $\sim 1,33$  мПа ( $10^{-5}$  мм рт.ст.).



Рисунок 2.3 – Установка электротехническая универсальная "КАПЛЯ"

Поверхностное натяжение и угол смачивания измеряли методом большой капли. Для определения поверхностного натяжения каплю расплава на основе

алюминия перегревали до  $1150^{\circ}\text{C}$  с целью очистки от оксидной пленки, фотосъемку капли проводили при понижении температуры до  $1100^{\circ}\text{C}$  после ее выдержки при этой температуре в течение 5 мин. Исследование смачивания расплавом свинца подложек из сплавов на основе алюминия осуществляли в интервале температур  $350\text{-}650^{\circ}\text{C}$ , фотографирование капли при низких температурах проводили с применением подсветки.

Плавки проводили в лабораторной индукционной печи Таммана (рис. 2.1 – б) с графитовым тиглем. В серии экспериментов было проведено пять плавов. Вес сплава – 500 г. В качестве литейной формы использовали цилиндрический кокиль.



*a*

*б*

Рисунок 2.1 – Материалы и оборудование: *a* – брикеты Al–Pb;

*б* – лабораторная печь Таммана

В процессе разогрева тигля загружали алюминиевую составляющую, после расплавления которой вводили свинцовую лигатуру. Температуру расплава контролировали термопарой погружения типа хромель-капель. Кокиль перед заливкой был охлажден до комнатной температуры. Разливку проводили в обычный и водоохлаждаемый кокиль.

Затем при достижении заданной температуры производили интенсивное

перемешивание расплава титановой мешалкой, выдерживали 5 минут и после снятия шлака производили последующую разливку в подготовленный кокиль (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Цилиндрический кокиль

Для получения сплава определенного состава были произведены расчеты шихты, расчеты производились под графитовый тигель диаметром 5 см и высотой 8 см. Зная диаметр и высоту тигля был рассчитан объем по формуле (2.1).

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h , \quad (2.1)$$

где  $V$  – объем тигля;

$\pi$  – математическая постоянная;

$r$  – радиус тигля;

$h$  – высота тигля.

Плотность алюминия  $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$ , зная плотность и объем вычисляем массу сплава по формуле (2.2).

$$G = V \cdot \rho , \quad (2.2)$$

где  $G$  – масса сплава;

$V$  – объем тигля;

$\rho$  – плотность металла.

Полученные образцы распиливали поперек оси конуса, из половинок ко-

торых готовили шлифы, для исследования на микроскопе «Neophot-2».

Подготавливали образцы для металлографических исследований. Шлифы образцов изготавливались на красноярском металлургическом заводе (КраМЗ) для изучения их структуры, с целью определения размеров включений и равномерности распределения свинца в алюминии.

Сплавы с применением брикетированной лигатуры, содержащей 50% Al и 50% Pb, олова, выплавляли в печи Таммана. Лигатуру вводили в расплав сплава Д1 при определенной температуре из расчёта получения в сплаве заданного количества свинца. Расплав перемешивали, выдерживали в графитовом тигле 5 минут и после снятия шлака разливали в обычный или водоохлаждаемый стальной кокиль. Из полученных слитков вырезали пробы для химического анализа, образцы для металлографических исследований а так же образцы для проведения испытаний на механические свойства. Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа Axio Observer.

### Глава 3. Результаты исследований и их обсуждение

Влияние легирования алюминия магнием на его смачивание свинцом проводили на кафедре МиТОМ ПИ СФУ теоретически обоснована технология производства деформируемых алюминиевых сплавов систем Al–Cu–Mg и Al–Mg–Si, основанная на легировании этих сплавов свинецсодержащими гранулированными лигатурами, а на одном из предприятий свинецсодержащими брикетированными лигатурами.

Оптимизировать технологию производства гранул, предотвращающую укрупнение жидких частиц свинца, можно за счет снижения межфазного натяжения между твердым или жидким алюминием и жидким свинцом, т. е. повысить адгезию ( $W$ ) между двумя разнородными фазами, которые определяют из соотношения (3.1):

$$W = \sigma_{Al} + \sigma_{Pb} - \sigma_{Al-Pb}, \quad (3.1)$$

где  $\sigma_{Al}$ ,  $\sigma_{Pb}$  – поверхностное натяжение Al и Pb;

$\sigma_{Al-Pb}$  – межфазное натяжение на границе Al–Pb;

$W$  – адгезия.

Величина межфазного натяжения снижается в том случае, если улучшается смачивание свинцом дендритов кристаллизующегося твердого раствора алюминия. В соответствии с уравнением Юнга (3.2) уменьшение значения угла

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{Al} - \sigma_{Al-Pb}}{\sigma_{Pb}}, \quad (3.2)$$

смачивания  $\theta$  достигается за счет снижения межфазной поверхностной энергии или уменьшения поверхностного натяжения свинца. Возможность снижения межфазного натяжения оценили введением в расплав на основе алюминия небольших добавок межфазно-активного Mg. Из сплавов системы Al–Mg изготовили подложки, смачивание которых расплавом свинца изучили на универсальной вакуумной установке “Капля”.

В соответствии с диаграммой состояния Al–Mg при температуре 300 °С в  $\alpha$ -твердом растворе растворяется 6,7 % Mg;

На рисунке 3.1 показано смачивание свинцом подложки из твердого алюминия, свинец не смачивает твердый алюминий, угол  $\theta = 140^\circ$

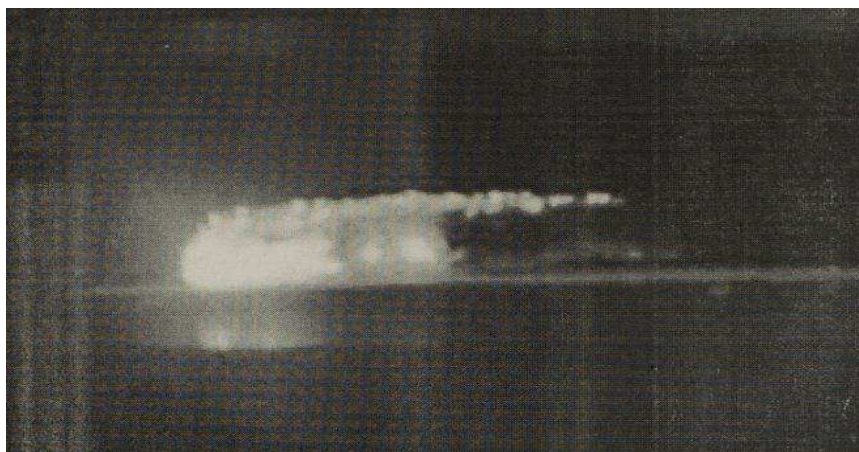
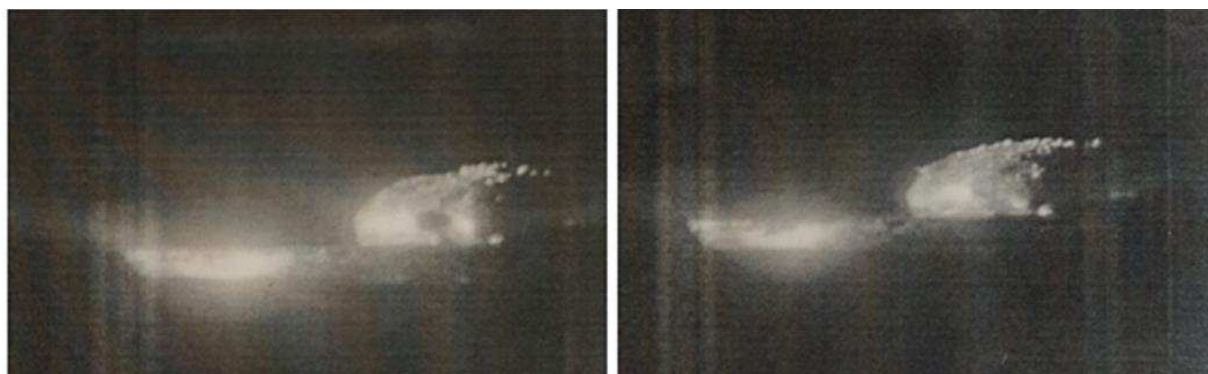


Рисунок 3.1 – Капля свинца на алюминиевой подложке,  $T = 450^\circ\text{C}$

На рисунке 3.2 показано влияние на смачивание свинцом алюминия предварительно легированного 1 % Mg, видно что Mg снижает краевой угол до  $120^\circ$  при  $T = 380^\circ\text{C}$  и до  $110^\circ$  при  $T = 480^\circ\text{C}$ .



*a*

*б*

Рисунок 3.2 – Капля свинца на подложке из сплава Al–1 % Mg:

*a* –  $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $\theta = 120^\circ$ ; *б* –  $T = 480^\circ\text{C}$ ,  $\theta = 110^\circ$

Из приведенных данных следует что введение Mg в небольших количествах не оказывает существенного влияния на снижение угла. Снижение угла  $\theta$

можно достичь введением Mg в расплав Pb, перед его введением в расплав алюминия.

Контактное взаимодействие расплава свинца с чистым алюминием и сплавами на его основе оценивали по величине углов смачивания (рис. 2.1). Результаты опытов показывают, что во всех рассматриваемых системах наблюдается порог смачивания, связанный с фазовым переходом и разрушением оксидных пленок на межфазных границах. Для системы Al-Pb порог смачивания отмечен в интервале 620-650°C, т.е. вблизи монотектической температуры, при которой растворимость свинца в твердом алюминии составляет 0,17%. В результате насыщения поверхностного слоя алюминиевой подложки свинцом и его подплавления ( $t = 658^\circ\text{C}$ ) контактные углы резко снижаются со  $130^\circ$  до  $20^\circ$  (Рисунок 2.1, кривая 1). Аналогичная зависимость для этой системы была отмечена ранее другими авторами [52].

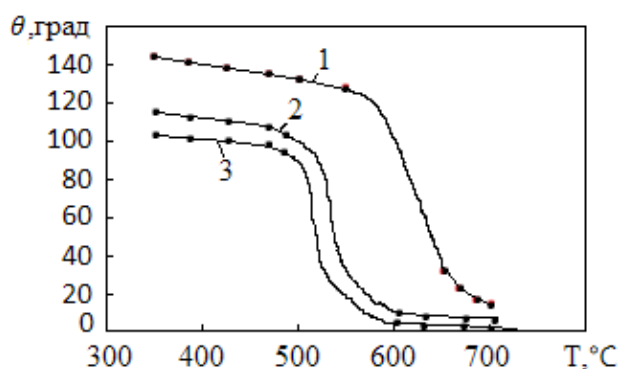


Рисунок 2.1 – Температурная зависимость углов смачивания свинцом чистого алюминия(1), алюминиевого сплава Д1(2), и сплава Д1+0,1% Sn(3)

Для перевода расплава Al-Pb перед кристаллизацией в микрооднородное состояние необходимо существенно улучшить смачивание свинцом алюминиевой матрицы. Представляет интерес легирование алюминиевой основы элементами, увеличивающими взаимную растворимость фаз. В промышленном сплаве Д1 системы Al-Cu-Mg таким компонентом является магний. Магний сокращает область расслоения в жидком состоянии сплавов системы Al-Pb и снижает углы смачивания свинцом подложки из сплава Д1 со  $140^\circ$  до  $110^\circ$  (Рис. 2.1, кривая

2). Порог смачивания свинцом промышленного сплава Д1 наблюдается в интервале 500-540°C. Понижение пороговой температуры связано с образованием в системе Al-Pb-Sn однофазной жидкости при 547°C и содержании свинца менее 1,0%. Ещё большей поверхностной активностью в расплавах на основе алюминия обладает олово. Введение 0,1% Sn в подложку из сплава Д1 приводит к снижению углов смачивания на 10° при температуре вблизи 500°C, а при температурах выше 600°C угол смачивания приближается к нулю (Рис. 2.1, кривая 3).

Для определения межфазного натяжения  $\sigma_{1,2}$  применяли методику, основанную на исследовании поверхностных натяжений соприкасающихся жидкостей и угла контакта между ними. Расчёт межфазного натяжения по этой методике (формула (3.3)) [50]

$$\sigma_{1,2} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1 \times \sigma_2 \times \cos\theta}, \quad (3.3)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  – поверхностные натяжения расплавов, находящихся в равновесии;  $\theta$  – равновесный угол контакта;  $\sigma_{1,2}$  – межфазное натяжение.

Поскольку в рассматриваемых системах углы смачивания при температурах выше 600-700°C малы, а их косинусы близки к 1, то для расчёта  $\sigma_{1,2}$  с достаточным приближением применимо правило Антонова (формула (3.4)):

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (3.4)$$

Значение поверхностного натяжения взаимно насыщенных расплавов на основе алюминия( $\sigma_1$ ), свинца( $\sigma_2$ ) и межфазного натяжения  $\sigma_{1,2}$  приведены в таблице 2.1.

Межфазное натяжение на границе взаимно насыщенных фаз алюминия со свинцом при 660°C составило 233 мДж/м<sup>2</sup>, а в системе Д1-1,0 Pb снижается при этой температуре до 60 мДж/м<sup>2</sup>. Значительное снижение межфазного натяжения обусловлено существенным возрастанием растворимости свинца в расплаве



промышленного сплава Д1. В системе Al-Cu-Mg-Pb жидкость (1) появляется при 327°C (как и для сплава Al-Pb), а жидкость (2) с 4,0% меди - при 547°C. При содержании свинца до 1,0% жидкость 1 и жидкость 2 растворяются друг в друге с образованием однофазной жидкости [53]. Если свинца больше 1,0%, то для получения однофазной жидкости требуется больший перегрев.

Таблица 2.1 – Поверхностные свойства равновесных расплавов в системах Al-Pb, Д1-Pb

Температура, °С	Расплав	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_{1,2}$	$W_a$
		мДж/м <sup>2</sup>			
660	Al-1,0 Pb	650	417	233	834
660	Д1-1,0 Pb	480	420	60	845
660	Д1- 1,0 Pb – 0,1Sn	450	426	24	852
710		430	430	0	860

Низкие значения углов смачивания и межфазного натяжения, отличные от нуля, свидетельствуют о том, что система находится в микрогетерогенном состоянии, для которого характерно наличие межфазной поверхности, отделяющей микрочастицы свинца от остального расплава. После выдержки и разливки при 660°C сплав охлаждается, из него выделяются мельчайшие включения свинца, которые укрупняются в капли за счет коалесценции ещё до начала мотектической кристаллизации. Разрушение микронеоднородности происходит в области высоких температур, когда металлический расплав на основе алюминия переходит в состояние однородного на атомарном уровне. Снизить температуру гомогенизации микрогетерогенных расплавов можно путем введения ПАВ, снижающих межфазное натяжение до нуля. В качестве ПАВ, для системы Al-Pb можно взять олово [54,55]. Олово обладает значительной поверхностной активностью в жидком алюминии, которая с ростом температуры уменьшается, что связано с тенденцией к расслоению в системе Al-Sn. Известно, что введение 0,01 молярной доли олова при 700°C в жидкий алюминий понижает поверх-

ностное натяжение алюминия на  $110 \text{ мДж/м}^2$  [56]. Ещё большую поверхностную активность при небольшом перегреве расплава олово проявляет при его введении в количестве 0,1% в сплав системы Al-Cu-Mg-Pb (Табл. 2.1), что обусловлено сравнительно слабым взаимодействием атомов алюминия и меди с атомами олова в объёме расплава и более сильным притяжением их пограничными атомами свинца. С повышением температуры до  $710^\circ\text{C}$  возрастает взаимная растворимость компонентов, в соответствии с этим снижается до нуля  $\sigma_{1,2}$ .

Адгезия фаз в рассматриваемых системах изменяется незначительно, поскольку вблизи температуры затвердевания углы смачивания свинцом сплавов на основе алюминия малы. Наибольшую адгезию к свинцу, равную  $860 \text{ мДж/м}^2$ , имеет сплав Д1 с добавкой олова, когда углы смачивания приобрели нулевое значение и величина адгезии сравнялась с когезией металла с более слабыми силовыми полями.

Приведенные результаты свидетельствуют, что низкие значения межфазного натяжения и хорошее смачивание можно достичь не только высоким перегревом расплава, но и при более низких (технологических) температурах., модифицируя расплав системы Al-Cu-Mg-Pb поверхностно-активным оловом. Предложенная обработка расплава способствует переходу метастабильной структуры в структуру истинного раствора и возможному измельчению структуры кристаллизующегося сплава.

Влияние температуры обработки и модифицирования расплавов на структуру сплавов на основе алюминия изучили на цилиндрических образцах, изготовленных в металлическом кокиле со скоростью охлаждения  $1-2 \text{ }^\circ\text{C/с}$ . Дисперсность дендритной структуры оценивали по величине дендритного параметра, среднее значение которого вычисляли по результатам 30 измерений в различных зонах слитка. Размеры дендритной ячейки приведены в таблице 2, а микроструктура исследованных образцов на рисунке 2 и 3. Анализ микроструктуры позволил оценить форму и размер включений свинца на границах и в теле зерна.

Как показали исследования (табл. 2.2), с ростом температуры уменьшается дендритный параметр, а следовательно, и размер зерна (рис. 2.2).

Таблица 2.2 – Влияние температуры и модифицирования расплава системы Al-Cu-Mg-Pb (Д1) оловом на величину дендритного параметра

Номер плавки	Содержание Pb и Sn в сплаве системы Al-Cu-Mg (сплав Д1)		Температура, °С	Дендритный параметр (среднее значение), мкм		
	Pb, мас.%	Sn, мас.%		Зона 1	Зона 2	Зона 3
1.2	0,7	0,004	660	27,2	29,1	26,9
2.2	0,7	0,003	800	21,6	24,7	20,9
3.2	1,0	0,003	1100	18,8	21,9	18,2
1.2.1	0,7	0,024	660	22,8	25,3	28,9
3.2.1	1,2	0,028	850	19,0	21,4	20,1
1.0	0,8	0,025	750	21,0	21,1	22,2
4.2	1,2	0,230	750	21,7	21,3	19,6

Небольшой перегрев расплава над ликвидусом с последующей заливкой при 660°С в кокиль способствует формированию достаточно крупных включений свинца (10-15 мкм), располагающихся по границам зерен и дендритных ячеек (рис. 2.2а).

Перегрев расплава до 800-1100°С приводит к значительному снижению размеров частиц свинца до 3-5 мкм. Включения свинца менее 1-2 мкм располагаются преимущественно в теле зерна. Отметим, что при температурах свинца выше 950°С наблюдается испарение свинца [41], что приводит к образованию в литом образце газовых раковин (рис. 2.2,в). Выявленные закономерности подтверждают возможное разрушение микрогетерогенности расплава в области 800-1100°С, а его последующее охлаждение даже с небольшими скоростями

приводит к уменьшению макрорасслоению металла и получению литых образцов с высокодисперсными включениями свинца.

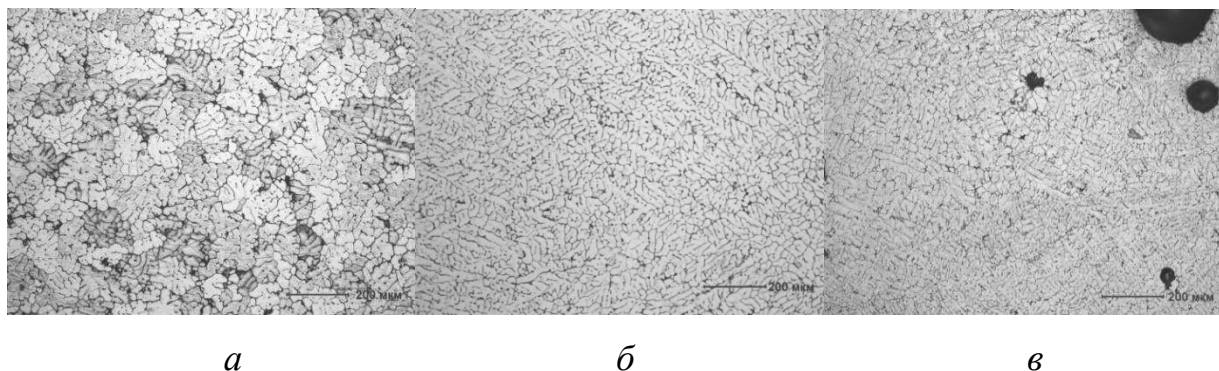


Рисунок 2.2 – Микроструктура сплавов системы Al-Cu-Mg: *a* – плавка № 1.2; *б* – плавка № 2.2; *в* – плавка № 3.2

Необходимые размеры частиц свинца можно получить при более низких температурах, модифицируя расплав дуралюмина Д1 оловом в количестве 0,03-0,2%. На рисунке 2.3 показана микроструктура образцов из не модифицированного сплава (рис. 2.3,а) и сплава, модифицированного оловом в количестве 0,03% (рис. 2.3,б).

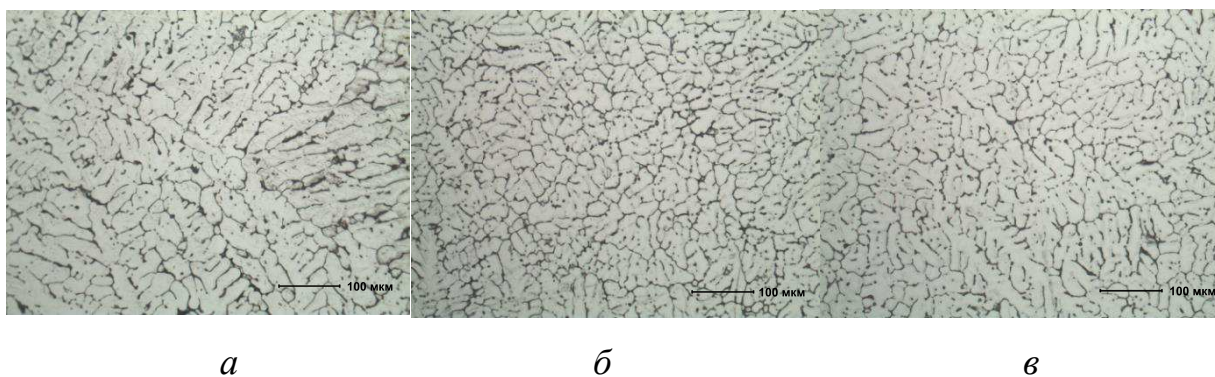


Рисунок 2.3 – Микроструктура сплавов системы Al-Cu-Mg: *a* – плавка № 2.2; *б* – плавка № 3.2.1; *в* – плавка № 4.2

Видно, что включения свинца размером до 1-2 мкм в структуре модифицированного сплава располагаются в основном в теле зерна, а в не модифицированном сплаве имеются и по границам зерен. Повышение содержания олова

до 0,2% способствует даже при низких температурах заливки (750°C, рис. 2.3,в) значительному измельчению частиц свинца и их полному внедрению в тело зерна за счет капиллярной пропитки пористого каркаса дендритной ячейки. Олово так же оказывает существенное влияние на получение мелкозернистой структуры. Величина дендритного параметра модифицированного образца оказалась наименьшей (табл. 2, плавка 3.2.1), что объясняется адсорбционной способностью олова на поверхности зародившихся кристаллов алюминиевого твердого раствора.

**Выводы.** 1. Укрупнение частиц свинец содержащей фазы в процессе плавки и литья алюминиевых сплавов монотектической системы Al-Cu-Mg-Pb и их преимущественное расположение по границам дендритных зерен связано с микрогетерогенностью расплава, которая не устраняется при общепринятых температурах выплавки сплавов.

2. О возможности разрушения микрогетерогенности дендритной системы судили по изменению контактных углов на границе двух взаимно насыщенных жидкостей на основе Al и Pb и межфазного натяжения между ними. Установлено, что перегрев расплава до 1100°C снижает эти характеристики практически до нуля, что свидетельствует о возможном образовании истинного раствора. Однако, с технологической точки зрения такой перегрев неприемлем из-за испарения свинца, окисления расплава и насыщения его водородом. Модифицирование расплава оловом в количестве 0,23% снижает температуру перехода метастабильной структуры в структуру истинного раствора до 710-750°C.

3. Разрушение микрогетерогенности монотектических расплавов на основе алюминия при их высокотемпературной обработке и модифицирования оловом подтверждается структурообразованием сплава при затвердевании. Перегрев расплава системы Al-Cu-Mg-Pb с 660 до 800°C измельчает включения свинца в 3 раза, а до 1100°C – в 5 раз. Наиболее предпочтительно модифицирование расплава оловом при обычных температурах выплавки. Введение в расплав сплава Д1 при 750°C 0,23%Sn измельчает включения свинца до размеров менее 1-2 мкм и их расположение наблюдается в теле зерна.

## Заключение

Анализ отечественных и зарубежных источников по проблеме получения свинецсодержащих алюминиевых сплавов выявил недостатки существующих технологий: не обеспечивается однородный химический состав сплава из-за неравномерности распределения свинцовых фаз оптимальных размеров в объеме расплава, низкая стойкость футеровки, высокий расход электроэнергии при выплавке сплавов в индукционных тигельных печах. Приготовление автоматных алюминиевых сплавов в транспортных ковшах с использованием электромагнитного перемешивания позволяет получить более равномерное распределение свинца по объему ковша (коэффициент распределения – 91%), снижает затраты на электроэнергию, замену футеровки и введению ковша в эксплуатацию.

Для обеспечения термодинамической стабильности расплава необходимо не только диспергировать свинец, но и перевести металлический расплав из микрогетерогенного состояния в гомогенное. Гомогенизация способствует заполнению процесса макрорасслоения монотектического расплава и формированию в структуре слитка после кристаллизации высокодисперсных включений свинца. Однако процесс гомогенизации протекает при высокотемпературной обработке расплава, что недопустимо в условиях промышленного производства. Снижение температуры гомогенизации достигнуто введением в расплав системы Al-Cu-Mg-Pb поверхностно-активного олова в количестве до 0,1%. Положительный эффект обусловлен сравнительно слабым взаимодействием атомов алюминия и меди с атомами олова в объеме расплава и более сильным притяжением их пограничными атомами свинца. С достижением температуры расплава данной системы 710°C возрастает взаимная растворимость компонентов, снижается межфазное натяжение, краевые углы смачивания расплава свинцом микрогетерогенным оловом приобретает нулевое значение.

## Список использованных источников

1. Применение гранул из лигатуры системы Al–Pb для введения свинца в автоматные алюминиевые сплавы / В.Г.Бабкин, А.И.Черепанов, Е.В.Низовцев, В.В.Чеглаков // Технология легких сплавов – 2009. – №2.– С.62–69.
2. Бабкин В.Г. Повышение качества слитков из автоматных алюминиевых сплавов при непрерывном литье / В.Г. Бабкин, В.Ш. Резяпов, А.И. Черепанов, В.В. Чеглаков // Журнал Сибирского федерального университета – 2013. №6(3).– С.307–313.
3. Добаткин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. Добаткин В.И., Елагин В.И. – (Достижения отечественного металловедения). – М.: «Металлургия», 1981, –176 с.
4. Авраамов Ю.С. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (теория, технология, структура и свойства): монография / Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин.: Интерконтакт наука, 2002. – 372с.
5. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1. Физико-химические свойства элементов. Системы азота, актиния, алюминия...бора / А. Е. Вол. – М. : Физматгиз, 1959. – 755 с. с ил.
6. Усынина Г.П., Кокоулин В.Г., Низовцев Е.В., Окладников Н.В. Особенности структуры и производства алюминиевых сплавов систем Al-Cu-Mg и Al-Mg-Si с добавками Pb и Bi / Алюминий Сибири, под ред. П.В. Полякова, НТЦ «Легкие металлы», Красноярск. 2004. с. 203-206.
7. Черенок Г.И., Варга Н. И и др. Технологические особенности производства изделий из деформируемых сплавов, легированные свинцом и висмутом// Металловедение и технология легких сплавов. – М.: ВИЛС, 200/ с. -256-264.
8. Батышев А.И., Батышев К.А., Головцова С.В., Георгиевский М.Г. Ликвация свинца в отливках из алюминиевых сплавов// Литейное производство. 2007 №12, с.-2-4.
9. Варга Н.И. // Литейное производство. 1997. №8-9. С. 53-54.

10. Ejipich R.E., Webber F.J., Dawson R.N. A new bearing « materials cast from Immiscible metals.» «Metals Etlgineering Quarterly», 1974. February, p. 33-37.

11. Miller M., Webbere F. Aluminium-lead based alloys and method of preparation (G.M. Corp.) Patent USA, №3. 545.943, 8.12.70.

12. Pratt G.G. New development in bearing materials, «SAE Preprints», Internal. Autom. Engng. Gongress, Jan. 13-17, 1969, №690112

13. Рудницкий Н.М., Рассадин Ю.А., Николаенко Е.Г. и др. Бесслитковая прокатка алюминиевых антифрикционных сплавов. Труды НАМИ, 1966, вып. 82, с. 70-81.

14. Горбунов В.Г. Исследование возможности получения сплавов систем Al-Pb с помощью ультразвука. Сб. «Ультразвук в машиностроении», 1969, вып. 2. с. 197-201.

15. Горбунов В.Г. Разработка новых антифрикционных алюминиевых сплавов. Сб. «Повышение качества и надежности биметаллических подшипников». ЦНИИТЭИ Тракторсельхозмаш. Серия «Технология и автоматизация производственных процессов». М., 1972. с. 46-47.

16. Нудренко Г.А., Елагин В.И., Буше Н.А. Опыт получения алюминиевых сплавов с высоким содержанием свинца и полуфабрикатов из них. Реф. сб., «Повышение качества и надежности биметаллических подшипников». ЦНИИТЭН Тракторсельхозмаш. Серия «Технология и автоматизация производственных процессов». М., 1972. с. 36-41.

17. Иосифов В.М. Получение гранул из алюминия и литейных алюминиевых сплавов. – В кн. «Вопросы прочности и пластичности металлов». Минск, изд-во «Наука и техника», 1970. с. 14.

18. Добаткин В.И., Елагин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. М.: «Металлургия», 1981. с. 176.

19. Шахназаров Т. А., Шахнамиров С. С. Химическое диспергирование при получении сплавов Al-Pb. 1996. с



20. Г.П. Усынина. Особенности структуры и производства алюминиевых сплавов систем Al–Cu–Mg и Al–Mg–Si с добавками Pb и Bi / Г.П Усынин [и др.]. – Сб. док. международной конференции Алюминий Сибири – 2004, с 203–206
21. И.И. Варга, Приготовление алюминиевых сплавов со свинцом, Литейное производство, 1997, №8-9, с. 53–54
22. Баум Б.А. Металлические жидкости. М.: Наука. 1979. с. 135.
23. Ершов Г.С., Позняк Л.А. Микронеоднородность металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1985. с. 212.
24. Попель П.С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и её влияние на структуру сплава после затвердевания // Расплавы. 2005. №1. с. 22-49.
25. Herwig F., Hoyer W. Viscosity Investigations on Liquid Alloys of the Monotectic system Al-In // Z/ Metallrd. 85. №6. 1994. P. 388-390.
26. Homogenising heat treatment on hypermonotectic Al-In and Al-Pb melts/ Popel P.S., Chikova O.A. and other// Abstracts of the Ninth International Conference on Liquid and amorphous metals. Chicago. USA. 1995. P. 128
27. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова Н.Г. Особенности структурообразования при кристаллизации сплавов Al-In// Физика металлов и металловедения. – 1992. №9. с. 111-115.
28. Взаимосвязь структурного состояния жидких и твердых сплавов Al-Pb / Суханова (Колобова) Т. Д., Чикова О.А., Попель П.С. и др.// Расплавы. 2000. №6. с. 11-15.
29. Попель П.С., Баум Б.А., Косилов Н.С. Межфазные явления при смешении металлических расплавов // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова думка. 1982. Вып. 9 с. 8-10.
30. Свойства металлических расплавов: Сборник/ В.С. Цепелев, Екатеринбург: УГТУ- УПИ. 2008. ч.1 с. 358., 4.2. с. 383.

31. Чикова О.А. Самопроизвольное диспергирование в процессах сплавообразования как причина микрорасслоения металлических расплавов// Расплавы. 2008. №9. С. 54-64.

32. Чикова О.А. О структурных переходах в жидких металлах и сплавах// Расплавы. 2009. №1. С. 18-30.

33. Бродова И. Г., Астафьева В.В. Влияние температурно-временной обработки расплава на структуру и коэффициент линейного расширения силуминов// Литейщик России. 2010. №7. С. 33-36.

34. Кузей А. М. Структурно-фазовые превращения в быстрозакаленных алюминиевых сплавах/ А.М. Кузей- Минск: Беларус. наука, 2011. – с. 399.

35. Матвеев В.М., Чикова О.А., Попель П.С. Влияние присадок Mg, Cd, Zn, Zr, Sc, В, Ti, и Mn на термическую устойчивость микрогетерогенного состояния расплавов Al – 5,4 ат.% Sn// Расплавы. 1995 №2. С.82-86.

36. Сахно Г. А., Салли И. В., Ромичев. Роль поверхностной энергии в формировании эвтектических структур./ Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова думка. 1971. с.109.

37. Горбунов В.Г., Паршина В.Д., Пупынин В.П. и др. Структура и свойства сплавов Al-Pb, полученных с помощью ультразвука и модифицированных натрием// МИТОМ. 1974. №2. С. 38-41.

38. Сумм Б.Д. Фазовые переходы в поверхностном слое и поверхностное натяжение жидкостей// ЖФХ. 2005. т.79 №2, с. 199-212.

39. / Жукова А.А., Жуков А.А., Головушкина Л.П и др. Анализ термодинамической устойчивости дисперсного состояния жидкой эвтектики// Металлы. 2001 №3 с. 14-19.

40. Чикова О.А. Микрогетерогенность и особенности кристаллизации расплавов на основе алюминия: диссертация доктора физико-математических наук: 02.00.04. Место защиты: Ур. гос. техн. ун-т. Екатеринбург. 2009. с.327.

41. Бабкин В.Г. Применение гранул из лигатуры системы Al-Pb для введения свинца в автоматные алюминиевые сплавы / В.Г. Бабкин, А.И. Черепанов

нов, Е.В. Низовцев, В.В. Чеглаков // Технология легких сплавов. 2009. №2. с. 62-69.

42. Zhao Jiu Zhou, Li Haili, Wang Qingliang. – Acta Metallurgical Sinica, 2009, 45, №11, P.1344-1348.

43. Vieira.E.A. Microstructural evolution and rheological behavior of aluminum alloys A356 and A356 + 0,5% Sn designed for thixocasting/ E.A.Vieira, A.M.Klauga, M.Ferrante//J.Mater Processing Technology. – 2004 – Vol. 155/156. – P.1623-1628.

44. Черепок Г.В. Технологические особенности производства изделий из деформируемых сплавов ,легированных Pb и Bi / Г.В. Черепок и др. В Сб.» Металловедение и технология легких сплавов», Москва: ВИЛС.-2001.-с.256-264.

45. Усынина Г.Н. Особенности структуры и производства алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mg и Al-Mg-Si с добавками Pb и Bi / Г.Н. Усынина, А.Ч. Черепанов, Е.В. Низовцев [и др.] // Сб. докл. Междунар. конф „Алюминий Сибири – 2004.” – Красноярск: Версо, 2004. с. 203-206.

46. Бабкин В.Г. Формирование включений свинца в структуру слитков автоматных алюминиевых сплавов при непрерывном литье / В.Г. Бабкин, А.И. Черепанов, В.Ш. Резяпов, // Технология легких сплавов. 2012. №1ж. с. 63-71.

47. Попель П.С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и её влияние на структуру сплава после застывания // Расплавы. 2005. №1.22.49.

48. Чикова О.А. Самопроизвольное диспергирование в процессах сплавов-образовании как причина микрорасслоения металлических расплавов // Расплавы. 2008. №9. с. 54-56.

49. Чикова О.А. Исследование влияния структурного состояния расплава на кристаллическое строение и механические свойства фаз сплава Al-50% Sn методом нанoidентификации / О.А. Чикова, А.Н. Константинов, Е.В. Шишкина, Д.С. Чезганов // Металлы. 2013. №4. С.70-81.

50. Поверхностные явления в расплавах. Попель С.И. – М.:Металлургия. 1994. 440 с.

51. Золотухин В.А. Исследование поверхностных свойств и кинетики растекания алюминиевых расплавов по огнеупорным материалам / В.А. Золотухин, В.Г. Бабкин, Г.И. Кадышева и др. // Технология легких сплавов. 1984. №1. с.14-19.

52. Комбалов Д.А. Смачивание расплавами олова – свинец поверхности алюминия и меди /Д.А. Комбалов, А.З. Кашежева, Р.А. Кутуев и др. // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. №6. с. 95-99.

53. Белов Н.А. Алюминиевые сплавы антифрикционного назначения / Н.А. Белов, Е.И. Гершман, И.С. Гершман и др./ под ред. А.Е. Миронова, Н.А. Белова, О.О. Столяровой // М.: МИСиС. 2016. -222 с.

54. Chen Shu. Влияние олова на кристаллизацию монотектического сплава Al-Pb/ Shu Chen, Jinzhou Zhao// Jinshu Xuebao. Acta met siu. – 2014. – Vol. 50. - №5 – P561-566.

55. An, J.The influence of Pb on the friction and wear behavior of Al-Si-Pb alloys/ J.An, Y.B.Lin, Y.Lu // Mater. Sci. and Engineering. – 2004. A373. – P.294-302.

56. Физическая химия неорганических материалов: в 3т. / Под общ. ред. Еременко В.Н. // Киев: Наук. думка. 1988. т. 2: Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов / В.Н Еремнко, М.И. Иванов, Г.М. Лукашенко, и др. 1988. -192 с.

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

Материаловедение и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
Темных В.И.  
подпись  
« 26 » 06 20 18 г.

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Возможности улучшения структуры слитков автоматных алюминиевых сплавов  
за счет гомогенизации расплава

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

22.04.01.04 Синтез и литье новых металлических материалов

Научный руководитель Бабкин профессор, д.т.н. Бабкин В.Г.  
подпись, дата должность, ученая степень

Выпускник Гузев 25.06.18 Гузев А.Н.  
подпись, дата

Рецензент Пихутин 26.06.18 н.с.ООО НПЦ МГД, к.т.н. Пихутин И.А.  
подпись, дата должность, ученая степень

Красноярск 2018г.