

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

Политехнический институт
Кафедра: «Материаловедения и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ В. И. Темных
подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Исследование продолжительности эффекта модифицирования
сплава АК7М2 быстрозакристаллизованными лигатурами»

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

22.04.01.04 Синтез и литьё новых металлических материалов

Научный руководитель	_____	<u>доцент, к.т.н</u>	<u>А.И. Черепанов</u>
	подпись, дата	должность, ученая степень	инициалы, фамилия
Выпускник	_____		<u>В.В. Борисова</u>
	подпись, дата		инициалы, фамилия
Рецензент	_____	<u>гл. спец. ООО «Сплав»</u>	<u>Ю.М. Мусохранов</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

«___» _____ 2016 г.

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации**

Студенту Борисовой Валерии Викторовне

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 «Исследование продолжительности эффекта модифицирования сплава АК7М2 быстрозакристаллизованными лигатурами»

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

Руководитель ВКР: А. И. Черепанов, доцент, к. т. н., кафедра М и ТОМ

Перечень разделов ВКР: введение, анализ литературных данных, методика эксперимента, исследование влияния быстрозакристаллизованных лигатур на свойства сплава АК7М2, основные результаты и выводы работы.

Руководитель ВКР _____ А. И. Черепанов

Задание принял к исполнению _____ В. В. Борисова

« ____ » _____ 2016 г.

АННОТАЦИЯ

Модифицирование расплава имеет наибольший потенциал для повышения функциональных свойств Al-Si сплавов. В настоящее время большое внимание уделяется подбору качественных шихтовых материалов с положительной структурной наследственностью. Наиболее простым и надежным методом улучшения качества модифицирующих лигатур является повышение скорости охлаждения лигатур при их кристаллизации.

Имеются работы, в которых модифицирование доэвтектических силуминов АК7М2 и АК6М2 проводилось быстрозакристаллизованными лигатурами AlSr, AlTiB, полученными закалкой из жидкого состояния, а также модифицирование сплава АК7М2 быстроохлаждённым сплавом того же химического состава. Но в данных работах упущен факт продолжительности эффекта модифицирования, что является важной характеристикой любого модификатора. Таким образом, получение быстрозакристаллизованных модифицирующих лигатур и исследование эффективности их воздействия на структуру и свойства сплава в течение времени является *актуальной* научно-технической задачей.

В данной магистерской диссертации представлены исследования. Анализ полученных результатов показывает, что при вводе в расплав АК7М2 быстрозакристаллизованной лигатуры Al-Cu₃₃ и быстрозакристаллизованной лигатуры того же химического состава, что и испытуемый сплав, они выполняют функцию модификаторов, так как измельчают структуру сплава АК7М2.

Применение быстрозакристаллизованных лигатур обеспечило повышение предела прочности на разрыв на 4-5 %, относительного удлинения на 9-10 %, твёрдости на 3-4 %, по сравнению с базовым сплавом, полученным без применения быстрозакристаллизованных лигатур.

Исследование микроструктуры опытных плавок подтверждает модифицированное состояние сплава АК7М2.

Эффект модифицирования сплава АК7М2 быстрозакристаллизованными лигатурами сохраняется в течение трёх часов, что позволяет производить разливку металла в течение этого времени, без потери свойств отливок.

Ключевые слова:

МОДИФИЦИРОВАНИЕ, БЫСТРОЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННАЯ ЛИГАТУРА, СИЛУМИНЫ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 Литературный обзор	4
1.1 Модифицирование доэвтектических силуминов.....	4
1.2 Модифицирование заэвтектических силуминов	32
1.3 Наследственное влияние шихтовых материалов на свойства	40
алюминиевых сплавов	40
1.4 Теоретические основы модифицирования алюминиевых сплавов быстрозакристаллизованными лигатурами	41
1.5 Рафинирование алюминиевых сплавов	43
1.5.1 Факторы, влияющие на качество алюминиевых сплавов.....	43
1.5.2 Основные методы рафинирования алюминиевых сплавов	44
Выводы по литературному обзору и постановка цели и задач исследования....	49
2 Методика эксперимента	51
3 Исследование влияния быстрозакристаллизованных лигатур на свойства сплава АК7М2	57
3.1. Исследование химического состава	57
3.2. Исследование механических свойств	57
3.3 Исследование микроструктуры образцов.....	62
Основные результаты и выводы	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	68

ВВЕДЕНИЕ

В нашей стране широкое и быстрое развитие получает алюминиевая промышленность. Высокие конструкционные свойства алюминиевых сплавов определяют их широкое применение во всех отраслях машиностроения.

Алюминий имеет относительно малую плотность, низкую температуру плавления (658 °С) и очень высокую скрытую теплоту плавления. Он хорошо поддается механической обработке: прокатке, ковке, волочению, резанию и т. п., а также обладает высокой теплопроводностью и электропроводностью. Обладая большим сродством к кислороду, алюминий имеет одновременно и высокую коррозионную стойкость на воздухе и в ряде других сред.

Литейные алюминиевые сплавы имеют ряд особенностей: повышенную жидкотекучесть, обеспечивающую получение тонкостенных и сложных по конфигурации отливок; сравнительно невысокую линейную усадку; пониженную склонность к образованию горячих трещин. Кроме того, алюминиевые сплавы обладают высокой склонностью к окислению, насыщению водородом, что приводит к таким видам брака отливок, как газовая пористость, шлаковые включения и оксидные включения. Поэтому при разработке технологии плавки и изготовлении фасонных отливок любым из способов литья необходимо учитывать особенности отдельных групп алюминиевых сплавов.

Большое распространение в промышленности имеют сплавы системы Al-Si, которые отличаются хорошими технологическими свойствами. Достоинством этих сплавов является повышенная коррозионная стойкость во влажной и морской атмосферах. Недостатки этих сплавов – повышенная газовая пористость и пониженная жаропрочность. Технология литья этих сплавов более сложная и требует применения операций модифицирования.

1 Литературный обзор

1.1 Модифицирование доэвтектических силуминов

Сплавы системы Al–Si, в которых кремний является основным легирующим элементом, составляют самую важную группу промышленных литейных сплавов (силумины) благодаря прекрасным литейным свойствам по сравнению с другими сплавами [1].

Силумины служат основой большинства литейных алюминиевых композиций, широко применяемых как конструкционные материалы для фасонного литья в автотракторном и авиастроении, строительстве, транспорте и других отраслях промышленности [2].

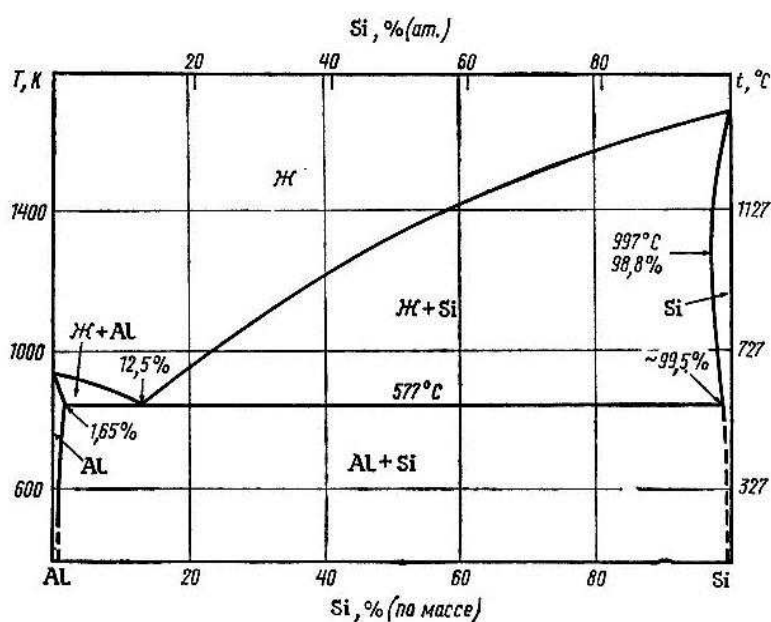


Рисунок 1 – Диаграмма состояния Al – Si

Диаграмма состояния Al–Si относится к эвтектическому типу – в равновесии находятся твёрдый раствор кремния в алюминии и твёрдый раствор алюминия в кремнии (рис.1).

Сплавы Al–Si очень быстро разупрочняются с увеличением температуры.

Силумины применяют в основном для фасонного литья, хотя для сварки и пайки изготавливают листы в проволоку. Изготавливают также прессованные заготовки под штамповку из поршневых сплавов. Сплавы без меди используют для производства низко- и среднепрочных отливок, обладающих хорошим сопротивлением коррозии, а медьсодержащие сплавы – для получения средне- и высокопрочных отливок, для которых коррозионная стойкость не имеет решающего значения. Благодаря высоким литейным характеристикам можно получать прочные отливки сложной конфигурации.

Кремний – основной легирующий компонент, придающий сплавам высокую жидкотекучесть, и обеспечивающий небольшую линейную усадку, и соответственно хорошие литейные характеристики и свариваемость.

Иногда различают эвтектический и “графитообразный кремний” с помощью травления. Продолжительный или повторяющиеся нагревы вызывают сфероидизацию кремния. Сфероидизация происходит быстрее в модифицированных сплавах и приводит к укрупнению частиц кремния до размеров, очень близких к его размерам в немодифицированном материале.

Натрий и стронций оказывают модифицирующее действие. Железо – основная примесь в большинстве сплавов её поддерживают на самом низком уровне ввиду вредного влияния на пластичность и коррозионную стойкость.

Кобальт, хром, марганец, молибден и никель иногда вводят для нейтрализации отрицательного действия железа; эти добавки повышают также жаропрочность.

Магний существенно увеличивает прочность (при снижении пластичности), особенно в результате термической обработки. Цинк – допустимая примесь во многих сплавах, так как он незаметно влияет на свойства при комнатной температуре.

Жидкотекучесть сплавов Al–Si очень высокая и максимальна у сплавов эвтектического состава, хотя большинство элементов уменьшает её. Даже у модифицированных сплавов жидкотекучесть ещё достаточно хорошая, несмотря на существенное её ухудшение в результате присадок натрия.

Горячеломкость снижается с увеличением степени легирования сплава, но цинк и магний ведут к её повышению.

Тепловое расширение существенно понижается от введения кремния и в значительно меньшей степени от введения всех других добавок, за исключением магния, который несколько увеличивает его.

Усадка при кристаллизации уменьшается от добавок кремния и практически не изменяется от добавок других элементов. Она составляет порядка 3–4 % при 6–12 % Si.

Теплопроводность равна примерно $1,2–1,6 \% \cdot 10^{-2} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, более низкие значения характерны для сплавов, отлитых в металлические формы или термообработанных таким образом, чтобы кремний, медь или магний остались в твёрдом растворе.

Абсорбция газа сплавами Al–Si существенно не отличается от абсорбции чистым алюминием, однако кальций и натрий слегка увеличивают пористость. Газовая пористость может снижаться от добавок редкоземельных металлов.

Термообработка в основном сводится к закалке и искусственному старению. Некоторые виды деталей неотчетственного назначения, отлитые в кокиль или под давлением, не подвергаются закалке; предполагается, что быстрое охлаждение придаёт некоторое упрочнение [3].

В двойных Al–Si сплавах высокая коррозионная стойкость сочетается с хорошей свариваемостью и малой плотностью. Хотя отливки из этих сплавов несколько труднее обрабатывать резанием, чем сплавы систем Al–Cu или Al–Mg, все операции резания вполне отработаны, причем обычно используют твердосплавный режущий инструмент и соответствующие охлаждающие жидкости и

смазки. Установлено, что алмазные резцы имеют гораздо более высокую стойкость при обработке сплавов системы Al–Si [1].

Наличие в структуре промышленных силуминов крупных дендритов α -Al, грубых пластинчатых кристаллов эвтектического кремния и хрупких интерметаллидных фаз обуславливает низкие прочностные и пластические свойства, не позволяет расширить их применение [4].

Учитывая широкий диапазон силуминов по содержанию кремния (доэвтектические – содержание кремния менее 12,5 %, заэвтектические – более 12,5 % Si и эвтектические – 12,5 % Si), для повышения механических и эксплуатационных свойств требуется применение таких различных технологических приёмов, как модифицирование, легирование, дегазация, термическая обработка, старение и т.д [5].

Алюминиевокремниевые сплавы подвергаются модифицированию для измельчения структуры и повышения механических свойств. Известно, что чем мельче структура, тем выше механические свойства металлоизделий. Модифицирование изменяет процесс эвтектической и первичной кристаллизации.

Модификаторы литейных алюминиевых сплавов разделяют на две группы. К первой группе относятся вещества, которые создают в расплаве высокодисперсную взвесь; отдельные частицы этой взвеси являются зародышами, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Модификаторы этой группы увеличивают число центров кристаллизации. Они не должны химически взаимодействовать с расплавом, чтобы обеспечить твёрдую фазу в модифицируемом расплаве, и быть изоморфными с кристаллами расплава. Вторую группу составляют модификаторы, действие которых на расплав сводится к тому, что поверхностно активные молекулы этих модификаторов адсорбируются на границах зародившегося кристалла и понижают скорость его роста. Вследствие того, что процесс адсорбции протекает неравномерно, на одних гранях адсорбируется большее количество молекул, чем на других, а на некоторых гранях, возможно, адсорбция вообще не происходит, некоторые грани растущих кристаллов оказываются отделёнными от расплава адсорбированным слоем постороннего вещества. Результатом этого является замедление в росте определенных граней кристалла и изменение его формы. Уменьшение скорости роста приводит к увеличению промежутка времени от начала появления зародышей до окончательного затвердевания расплава; увеличивается число центров кристаллизации, в результате чего получается более мелкозернистая структура.

Поверхностно активными являются обычно вещества с низкой температурой плавления, сравнительно мягкие, обладающие малым значением поверхностной энергии в расплавленном состоянии на границе с воздухом. К таким веществам относятся щелочные и щелочноземельные металлы. Действие их проявляется обычно при концентрациях от 0,001 до 0,1 %.

Так, в доэвтектические и эвтектические сплавы системы алюминий – кремний для превращения грубой эвтектической структуры, содержащей игольчатые кристаллы кремния, в мелкодисперсную структуру вводят до 0,08 % Na [6].

Натрий, как правило, вводится в сплавы из различных солевых смесей-флюсов, содержащих такие соли натрия, как NaCl, NaF, Na₃AlF₆.

Процесс обработки силуминов Na, несмотря на его высокую эффективность, имеет ряд крупных недостатков:

- эффект модифицирования сохраняется только 10...15 мин, поэтому при длительной разливке сплава требуется повторное модифицирование;

- при введении Na > 0,1–0,15 наблюдается эффект перемодифицирования, сопровождаемый уменьшением механических свойств;

- процесс обработки сплавов солевыми флюсами трудно управляем и во многом зависит от субъективных качеств рабочего, так как состоит из таких операций, как рубка солевой корочки, тщательное замешивание, кроме того, необходимо точное соблюдение температурно-временного режима обработки;

- при использовании солевых флюсов требуется оборудовать специальный производственный участок подготовки флюсов – их помола, смешивания, сушки, хранения.

В статье А.А. Абрамова приведены результаты исследования процесса модифицирования силуминов стронцием. Процесс модифицирования от модифицирования солевыми флюсами, исключительно прост – введение лигатуры и непродолжительное перемешивание расплава. Требования к хранению лигатуры не предъявляется. Из приведённых данных о влиянии остаточной концентрации Sr на механические свойства эвтектического силумина марки АК12 следует, что оптимально 0,02...0,04 % Sr.

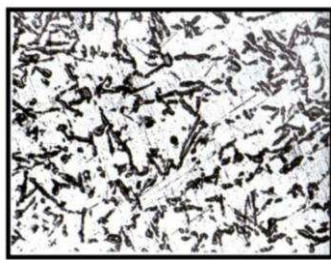
В процессе выстаивания расплава содержащийся в нём Sr удаляется гораздо медленнее, чем Na, так что даже через 4 ч выстаивания остаточной концентрации Sr достаточно для сохранения модифицированной структуры силумина.

Жидкотекучесть после модифицирования Sr увеличивается на 10 %.

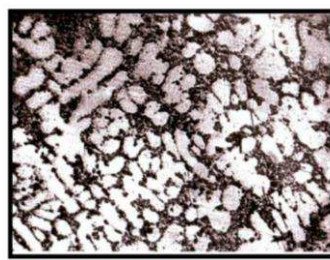
Модифицирование силумина Sr изменяет характер усадочных процессов – рассеянная пористость уменьшается в 2 раза (с 0,6 до 0,3 %), но увеличивается концентрированная раковина – с 2,5 до 3,5 %, что объясняется переходом от объёмного затвердевания немодифицированного силумина к последовательному – модифицированного [7, 8].

Рассмотрено влияние стронция, вводимого в расплав силумина, на структуру отливки из сплава АК9. Модификатор в расплав ввели как лигатуру Al-10 % Sr.

Для проведения металлографического анализа после затвердевания отливок были изготовлены шлифы образцов сплава АК9 с модификатором и без модификатора. Фотографии микроструктур образцов, полученные в результате анализа, представлены на рисунке 2.



а)



б)

Рисунок 2 – Микроструктура АК9 в литом состоянии (увеличение 400):
а) без модификатора; б) с модификатором стронцием

Микроструктура образцов, как видно из рисунка 2, состоит из дендритов алюминия (светлые области) и эвтектики алюминий-кремний (темные области).

Для анализа влияния модификатора на форму сечения частиц алюминия была принята следующая упрощенная модель: каждое сечение представили в виде эллипсов, соединенных между собой одной или несколькими перемычками. Модельная форма сечения частиц алюминия представлена на рисунке 3.

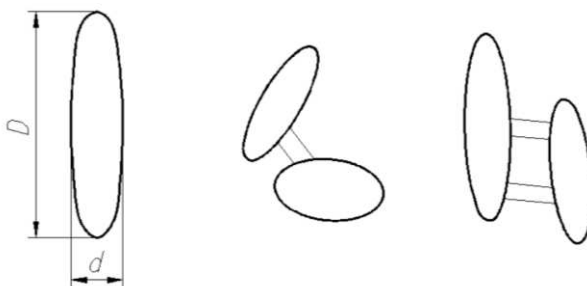


Рисунок 3 – Модели формы сечений алюминия

Для анализа был выбран участок изображения, размер которого примерно в десять раз больше малой оси в модельном эллипсе, а всего таких участков четыре. На каждом участке каждое сечение алюминия было представлено в виде эллипсов. Затем было определено среднее для каждого участка отношение большой оси эллипса D к малой оси d (или фактор формы частицы). Результаты расчетов приведены в таблице 1.

По данным таблицы был построен схематический график распределения среднего фактора формы для сплава АК9, показанный на рисунке 4.

Таблица 1 – Среднее значение фактора формы частиц алюминия

Номер участка	Отношение D/d (фактор формы)	
	Без модификатора	С модификатором
1	2,3	2,5
2	3,1	2,5
3	2,9	2,6
4	3,5	2,5

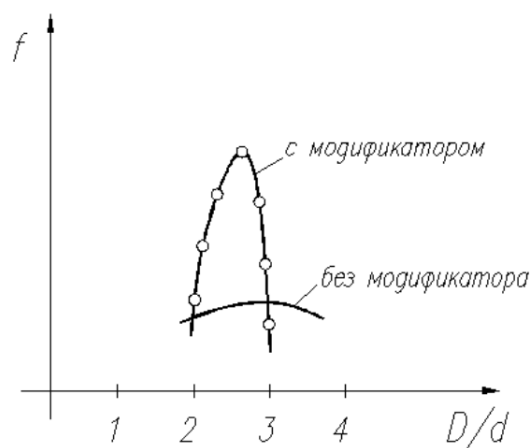


Рисунок 4 – Частота появления фактора формы

Полученные данные позволили сделать вывод, что за счет введения модификатора стронция частицы закристаллизованного сплава АК9 становятся более округлыми и уменьшается разброс значений фактора формы, т.е. структура становится более однородной.

Следовательно, механические характеристики модифицированного сплава АК9 должны быть выше, чем у не модифицированного [9].

Термодинамически установлена возможность проведения модифицирующей обработки расплава силумина карбонатом стронция в результате протекания результирующей реакции $2\text{SrCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что независимо от способа ввода карбоната стронция в расплав, с уменьшением размеров частиц порошка SrCO_3 , кинетика процесса модифицирования эвтектического кремния повышается, что, вероятно, связано с увеличением границы раздела $\text{SrCO}_3\text{-Al}$. Получение полностью модифицированной структуры эвтектического кремния наблюдается после замешивания в расплав порошка карбоната стронция с размером частиц 60 мкм в количестве 0,5 % от массы обрабатываемого металла импеллером и вручную шумовкой в течение 3 и 5,4 мин. При вводе карбоната стронция в расплав с помощью погружного колокольчика наблюдается очень слабый барботаж, что говорит о низкой кинетике реакции $2\text{Sr} + 2\text{Al} = 2\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$. Данное явление, вероятно, связано с накоплением в полости колокольчика в объеме порошка SrCO_3 продуктов реакции SrCO_3 с Al.

Одним из возможных путей повышения эффективности обработки расплава карбонатом стронция при использовании колокольчика является смешивание SrCO_3 с соединениями, обеспечивающими непрерывную экстракцию продуктов реакции карбоната с алюминием из колокольчика в ходе модифицирования. Таким соединением может являться карбонат кальция.

Полностью модифицированная структура эвтектики, соответствующая $125 \cdot 10^3$ включений эвтектического кремния на 1 мм^2 площади шлифа и переохладению при кристаллизации 7,5 К наблюдается при добавке порошкообразного SrCO_3 с размером частиц от 20 до 60 мкм в количестве 0,5 % [10].

Учитывая положительное влияние Sr на структуру и свойства силуминов, а также близость физико-химических свойств Sr и Ba, исследовали влияние Ba

на различные свойства литейного алюминиевого сплава АК7 и медистого силумина состава, %: 8 Si; 3 Cu; 0,25 Mg; 0,3 Mn; 0,18 Ti; 3,6 Fe. В исследовании использовали лигатуру, содержащую, %: 12 Si; 50 Cu; 10 Mn; 4 Ti; 8 Ba; Al марки А7, металлический Mg.

По полученным результатам сделали вывод, что модифицирование 0,005...0,1 % Ba сплава АК7 и медистого силумина сложного состава повышает относительное удлинение при комнатной и повышенных температурах на 200...300 %, ударную вязкость на 15... 60 %, коррозионную стойкость на 10...15 % по сравнению с немодифицированными сплавами [11].

Также было исследовано влияние добавок бария на механические свойства сплава АК7ч. Барий вводили в расплав в виде лигатуры “силикобарий”, содержащей, %: 50 Si, 35 Ba, 15 Fe.

Установлено, что модифицирование сплава АК7ч повышает механические свойства сплавов, которые сохраняют высокие свойства и после коррозионно-стойких испытаний. Эффект положительного влияния бария усиливает термовременная обработка расплава. Такая технология комплексной обработки позволяет использовать повышенное количество вторичных материалов в шихте – до 80...85 %. [12].

С целью предотвращения негативных последствий обработки алюминий-кремниевых сплавов солевыми флюсами также был разработан способ модифицирования путём введения в расплав лигатуры алюминий-никель эвтектического состава (Al-6,4 % Ni), температура плавления которой составляет 640 °С. Исследование проводилось на сплаве АК12.

Результаты показали, что по мере увеличения времени от окончательной обработки расплава лигатурой Al-6.4 % Ni до разливки, механические свойства сплава практически не изменяются.

При этом как при обработке расплава натрийсодержащим флюсом, так и в результате введения никеля во всех случаях механические свойства превышают требования ГОСТа 1583-93.

Изучение микроструктуры сплавов показало, что в результате введения никеля дендриты α-твёрдого раствора имеют меньшие размеры и их ветви сформированы более закономерно, а кремневая фаза эвтектики диспергирована в большей степени, чем при модифицировании натрийсодержащим флюсом [13].

Опубликованы доклады о модифицировании доэвтектических силуминов малыми добавками серы.

Подтверждено эффективное влияние серы на механические свойства сплавов АК5М и АК7 по сравнению с универсальным флюсом и показана возможность комплексной обработки алюминиевых сплавов присадкой серы совместно с универсальным флюсом и цирконием. Такая обработка позволила увеличить прочность сплава, содержащего 9 % Si, на 20 МПа по сравнению с модифицированием универсальным флюсом.

Подтверждено, что сера не ослабляет модифицирующего действия натрия, стронция и сурьмы в силуминах. Установлено, что более высокие свойства сплавов наблюдаются в случае ввода серы в составе смесей или в виде соединений,

так как использование серы в виде порошка не обеспечивает устойчивого модифицирующего эффекта ввиду её интенсивного испарения при температуре вода с образованием в расплаве концентрированных газовых пузырей [14].

Проводилось исследование модифицирующего воздействия карбонатов поверхностно-активных металлов на структуру и механические свойства эвтектического силумина АК12. Для исследований выбраны карбонаты металлов Cs, Na, Ba, Li, Sr, Ca, Y т.к. при их разложении образуется углекислый газ, который является относительно безвредным для окружающей среды. Результаты исследований проверялись термодинамическими расчетами.

Обработка углекислыми солями сплава АК12 вызывает повышение механических свойств, особенно относительного удлинения сплава.

В исходном состоянии основной структурной составляющей сплава АК12 является эвтектика (α +Si), так же присутствуют дендриты алюминия и отдельные кристаллы первичного кремния (рис. 5).



Рисунок 5 – Микроструктура немодифицированного сплава АК12 (увеличение 200)

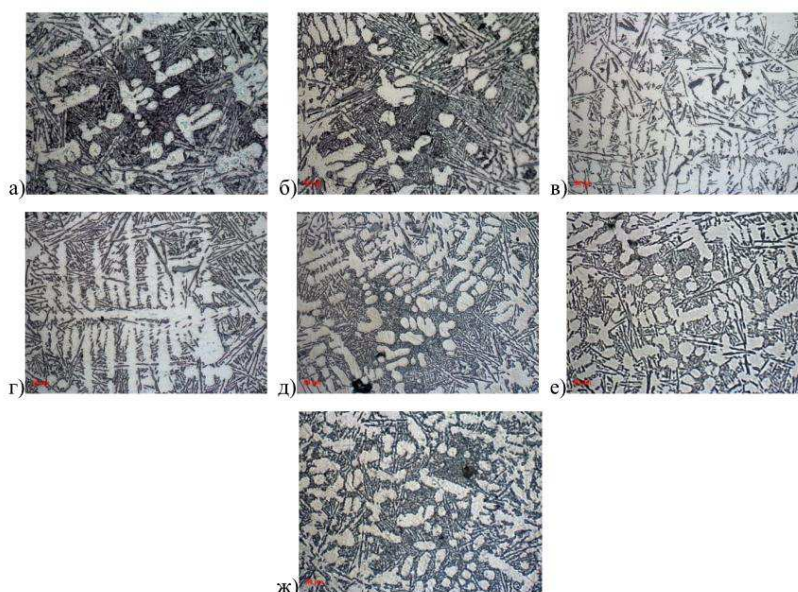


Рисунок 6 – Микроструктура сплава АК12, обработанного солями:
а) Li; б) Na; в) Ca; г) Sr; д) Y; е) Cs; ж) Ba (увеличение 200)

Микроструктурные исследования сплава АК12, обработанного углекислыми солями показали, что при введении карбонатов Li, Na и Sr в микроструктуре наблюдается равномерное распределение первичных дендритов алюминия по объему сплава. Добавки Li, Na и Sr оказывают модифицирующее воздействие

на структуру сплава, измельчая и облагораживая эвтектику (α +Si). В тоже время в сплаве наблюдаются участки немодифицированной структуры (рис. 6, а, б, г).

При введении солей Ba, Cs и Y в микроструктуре сплава (рис. 6, д, е, ж) наблюдается измельчение и облагораживание эвтектики (α +Si), а также более равномерное распределение первичных дендритов алюминия. По сравнению со структурой сплава АК12, обработанного солями Li, Na и Sr, наблюдается уменьшение количества длинных игольчатых кристаллов эвтектического кремния, а колонии эвтектики (α +Si) становятся более компактными.

Исследования микроструктуры сплава АК12, обработанного карбонатом кальция (рис. 6, в) показали, что исследуемая добавка не влияет на структуру сплава. Эвтектика (α +Si) имеет грубую игольчатую форму, как у немодифицированного сплава АК12. Карбонат кальция оказывает рафинирующее воздействие на сплав [15].

В последние годы отмечается прорыв, связанный с возможностью применения в качестве модификаторов нанопорошков (НП) тугоплавких химических соединений, которые представляют собой сверхмелкозернистые кристаллические или аморфные образования с размерами, не превышающими 100 нм (1 нм = 10⁻⁹ м). Они обладают уникальными физико-химическими свойствами и механическими характеристиками, существенно отличающимися от таковых для материалов того же химического состава в массивном состоянии, и эти свойства могут в определенной степени передаваться получаемым из них или с их участием изделиям.

В исследовании были использованы следующие НП – AlN; Al₂O₃; B₄C; BN; Cr₃C_{1,6}N_{0,4}; HfB₂; HfN; LaB₆; SiC; Si₃N₄; TaN; TiCN; TiCNO; TiN; TiO₂; VCN; ZrB₂. НП вводили в расплав в объеме прутка.

В результате введения НП в алюминиевые литейные сплавы АК7, АК7ч, АК9ч, АК12, АМ5 повышаются механические свойства фасонных отливок: σ_B – на 2,5–19,3 %, твердость – на 15,20 %, δ – в 1,5–7,3 раз.

В результате измельчения структуры при модифицировании сплавов нанопорошками происходит повышение прочности поверхности, причем даже в большей степени, чем по объему [16].

Для сплава AlSi7Mg применяли обработку нанопорошковыми инокуляторами (НПИ) двух видов:

1. TiN+Al – нанопорошок TiN, плакированный Al при концентрации TiN 0,03; 0,15; 0,3 и 0,35 % по массе расплава;

2. AlN+Al+Cu – нанопорошок AlN, плакированный Al и Cu при концентрации AlN 0,05; и 0,1 % по массе расплава.

Модифицированные нанопорошками отливки характеризуются значительным присутствием клеточной структуры; в немодифицированной отливке структура – дендритно-ячеистая. Объёмная часть сферических α -зёрен в модифицированных отливках почти в 2 раза больше, чем в немодифицированной, средний диаметр зерна уменьшается на 26...28 %, величина DAS (расстояние между дендритными ветвями) – на 15 %. Наблюдается тенденция повышения микротвёрдости, преимущественно при вводе TiN+Al. В исследованном диапазоне

концентрации для TiN+Al оптимальны 0,3 %, а для AlN+Al+Cu – 0,05 %. При визуальном исследовании микроструктуры наблюдается измельчение кремниевых и интерметаллических кристаллов, в том числе Fe-содержащих.

Изменение формы и измельчение α -зёрен, как и кремниевой фазы и интерметаллидов вследствие наномодифицирования, приводит к повышению предела прочности и относительного удлинения. Предел текучести практически не изменяется. Наибольший модифицирующий эффект наблюдается в отливке (0,3 % TiN+Al) – предел прочности вырастает на 10,6 %, а удлинение в 2,2 раза. Для модификатора AlN+Al+Cu оптимальна концентрация 0,05 % – предел прочности возрастает на 6,1 %, а удлинение в 2 раза [17].

Эффективным модификатором для сплавов на основе алюминия является интерметаллическое соединение TiAl (алюминид титана). Для проведения экспериментов использовался порошок TiAl, фракционный состав которого отвечал параметрам $\mu=0,90$ и $\sigma=0,47$.

На рисунке 7 представлены характерные фотографии макроструктур отливок из силумина АК7.

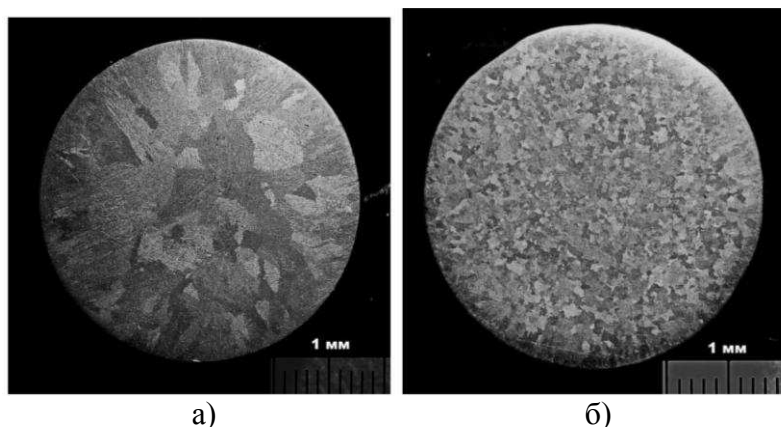


Рисунок 7 – Макроструктуры отливок из силумина АК7
а) немодифицированная; б) модифицированная

Из приведенных фотографий видно, что структура в немодифицированных отливках крупная, хотя выраженной столбчатости не наблюдается, за исключением отдельных, примыкающих к краю участков (рис.7 а)). Структура отливок, расплав для которых обрабатывался порошком TiAl, значительно мельче (рис.7 б)). Средняя площадь сечения макрозерна на плоскости шлифа уменьшается примерно в 4,8–5,2 раза. Это соответствует измельчению средних линейных размеров зерна, при условном предположении их формы кубической, в 2,2–2,3 раза.

Измельчение структуры силумина при модифицировании порошком TiAl сопровождается заметным повышением средних значений его твёрдости: от 66,74 HV до 80,45 HV (на 20,5 %) [4].

Исследовался сплав марки АК7ч, полученный при модифицировании смесью на основе ультрадисперсных порошков (УДП) оксидов тугоплавких металлов и криолита (состав, масс. %: 46,5 F; 14,3 O; 11,6 Na; 9,6 Al; 6,7 Zr; 5,8 Ti; 3,3 K; 2,2 Ca).

По данным рентгенофазового анализа исходные образцы представляют собой твердый раствор α -Al, в котором содержатся фазы β -Si, α -(Al₂FeSi) и β -(Al₅FeSi). Более подробные исследования микроструктуры образца ПЭМ показали, что внутри зерна алюминия кремниевые включения присутствуют в виде цепочек частиц мелкой правильной формы с размером до 72 нм (рис.8).

Цепочки располагаются внутри зерна хаотически с расстоянием между частиц до 80 нм. Объемная доля кремниевых включений составляет ~19 об. %. В то же время частицы α -Al₂FeSi выделяются в виде пластинчатых выделений внутри зерна алюминиевой матрицы (рис.9)

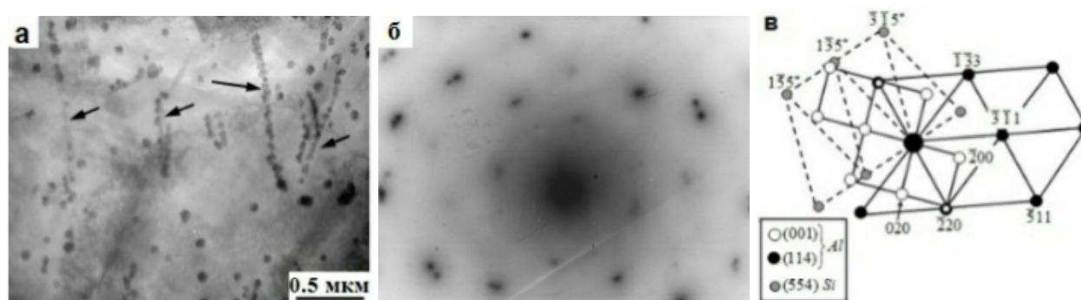


Рисунок 8 – Исходное состояние сплава АК7ч.

Зерно Al: а) светлпольное изображение;
б) микродифракционная картина участка (а); в) её индцированная схема

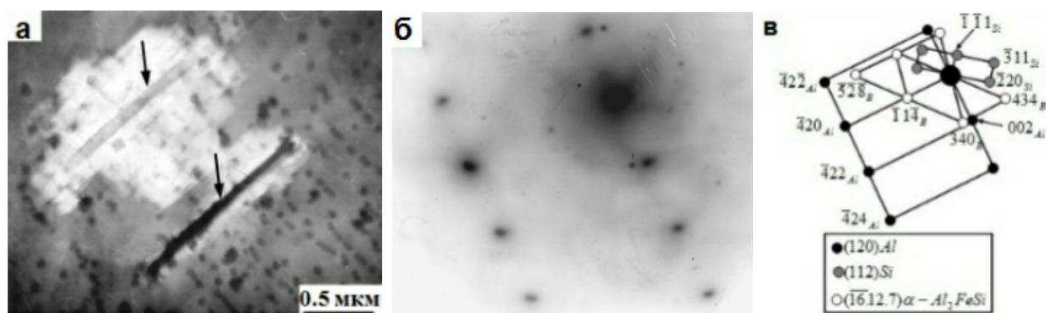


Рисунок 9 – Исходное состояние сплава АК7ч.

Зерно Al: а) светлпольное изображение;
б) микродифракционная картина участка (а); в) её индцированная схема

Размер пластинчатых выделений составляет – 1.3×0.08 мкм в объеме алюминиевого зерна доля составляет около 0.5 об. %.

По данным растровой электронной микроскопии в модифицированном образце Fe-содержащие фазы присутствуют, но размер и форма значительно изменились. На рентгенограмме эти фазы не обнаруживаются, что указывает на то, что их содержание очень мало и однозначно интерпретировать их не представляется возможным. Анализ методом ПЭМ наличие данных фаз в объеме матричных зерен не показал. Можно предположить, что железо частично присутствует в примесном количестве и недостаточном для формирования отдельных зерен

Fe-содержащих фаз в матричном зерне. Экспериментальные данные, приведенные в работе показывают, что после модифицирования в образцах изменилась форма Fe-содержащих фаз и уменьшились их содержание и размер [18].

Сплава АК7ч также исследовали в 3 состояниях (табл. 2).

Таблица 2 – Содержание и химический состав модифицирующих смесей

Модификатор, масс %	Состав модификатора
0,2 масс. %	Промышленный модификатор K_2ZrF_6 : К 28%, Zr 31,9%, F40%
0,2 масс. %	Зарубежный флюс “Arsal”: О 20,9%, Cl 20,2%, F 19,8%, Na 18,8%, К 14,4%, S 2,9%, Si 2,3%, Mg 0,4%, Al 0,1%, Ca 0,1%, Cr 0,03%, Br 0,04%, Fe 0,02%, P 0,01%
1 масс. %	0,5% ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5% “Arsal”

Качество отливок оценивали по дендритной структуре α -Al, размеру Si пластин, Fe-содержащих фаз и механическим свойствам. Микроструктура всех исследуемых образцов состоит из дендритов α -Al и эвтектики (α -Al+ β -Si).

После введения 0,2 % промышленного модификатора K_2ZrF_6 наблюдается отсутствие скоплений эвтектики (α -Al+ β -Si). По сравнению с исходным образцом средний размер α -Al и Si пластин уменьшился, и составил ~ 30 мкм и ~ 3,6 мкм соответственно. После введения K_2ZrF_6 повышаются механические свойства: σ_b увеличилось на 1, 4 МПа, δ увеличилось на 2,4% по сравнению с исходным образцом. Несмотря на увеличение механических свойств сплава плотность отливок практически не изменилась, что, по-видимому, связано с наличием пор в образцах.

После введения 0,2 % импортного флюса “Arsal” в образце наблюдается значительное уменьшение Si пластин и Fe-содержащих фаз. По сравнению с исходным образцом средний размер дендритов α -Al увеличился и составил ~ 35 мкм. Введение 0,2 % импортного флюса “Arsal” привело к уменьшению σ_b на 2,1 МПа, и увеличению δ на 12 % по сравнению с исходным образцом.

Введение модифицирующих составов на основе 0,5% УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5 % “Arsal” сопровождается значительным увеличением размеров дендритов α -Al и составляет ~ 56 мкм, что в 2...2,5 раза выше по сравнению с исходным образцом. Введенный состав модификатора приводит к уменьшению Si пластин до ~ 5,5 мкм, σ_b до 14,4 МПа и твердости до 39 НВ. Однако пластичность увеличивается в 6 раз и составляет 8,4 %. Возможно это связано с увеличением размеров дендритов α -Al и плотностью отливок, которая после модифицирования составляет 3,3 г/м³ [19].

С целью улучшения качества и технологичности сплава АЛ4С, повышения механических свойств проведено модифицирование расплава тонкодисперсными порошками на основе титана размером до 100 нм.

Тонкодисперсные модификаторы: титан и нитрид титана вводили на дно тигля механическим перемешиванием. Оптимальное количество вводимого модификатора TiN, определенное экспериментально на лабораторных плавках, со-

ставляло от 0,07 до 0,1 % от веса расплава. Исследование макроструктуры отливок сплавов АЛ4С показало значительное измельчение зеренной структуры в модифицированном состоянии. В целом размер зерна уменьшился ~ в 1,5 раза от 140...150 мкм до 78...90 мкм в модифицированном состоянии.

Микроструктура сплава АЛ4С представлена зернами α -твердого раствора, небольшим количеством эвтектики и различными интерметаллидными фазами. Установлено дробление этих фаз в модифицированном сплаве и однородное их распределение. Дисперсные фазы $SbAl$, $MgZn_2$, $AlFeSi$, $CuAl_2$ выделяются из пересыщенного твердого раствора при последующем старении и упрочняют сплав.

В модифицированном сплаве практически отсутствует пористость [20].

Также исследовано влияние модифицирования дисперсными частицами карбида кремния размером до 0,1 мкм на свойства алюминиевых сплавов АК9ч и АЛ4С.

Для удобства введения модификатора в расплав в работе использовался способ таблетирования порошков карбида кремния.

Средний размер зерна определяли количественным металлографическим анализом согласно статистическому методу Джеффриса по числу зёрен, приходящихся на единицу площади шлифа. В результате отмечены одинаковые значения физико-механических свойств изготовленных образцов. При этом величина зерна по высоте отливки стала более равномерной, размер зерна уменьшился в 2,5–3 раза: со средней площади 15,6 мм² до 5,7 мм².

Микроструктура алюминиевого сплава АК9ч до модифицирования состоит из дендритов α -твёрдого раствора, эвтектики $\alpha+Si$, железосодержащих фаз и соединений Mg_2Si . Расстояние между дендритными осями второго порядка составляет 15–20 мкм. Межосные участки между дендритами заполнены эвтектикой $\alpha+Si$, в которой кристаллы кремния имеют форму стержней длиной до 30 мкм с расстоянием между пластинами кремния в эвтектике около 2 мкм.

Исследование микроструктуры сплава АК9ч, модифицированного карбидом кремния, показало измельчение α -твёрдого раствора. Расстояние между осями второго порядка после модифицирования уменьшилось в 1,5-2 раза и составило 10 мкм. Измельчение эвтектики и железосодержащих фаз не обнаружено, что позволяет отнести карбид кремния к модификаторам 1-го рода для литейных силуминов.

В результате испытаний отмечено, что модифицирование частицами карбида кремния повышает физико-механические свойства сплавов:

– АК9ч: предел прочности на 8 %, предел текучести на 7 %, относительное удлинение на 25 %;

– АЛ4С: предел прочности на 3 %, предел текучести на 2 %, относительное удлинение на 18 %.

Модифицирование карбидом кремния в количестве повышает жидкотекучесть сплавов АК9ч и АЛ4С на 8 % и 3,5 % соответственно. В результате определения склонности к трещинообразованию отмечено, что исходные и модифицированные сплавы АК9ч и АЛ4С имеют высокую стойкость к образованию горячих трещин. Модифицирование карбидом кремния этих сплавов обеспечивает

низкое газосодержание, соответствующее 1 баллу пористости. Результаты определения герметичности отлитых в кокиль образцов показали, что давление, при котором появляется течь в образце, повышается на 15 % и на 5 % для модифицированных сплавов АК9ч и АЛ4С [21].

В качестве модификаторов для большого количества Al-сплавов применяют Ti и Zr. Обычно эти элементы вводят в расплав с помощью лигатур, в котором в результате их взаимодействия с образуются частицы интерметаллидов алюминидов – титана $TiAl_3$ и циркония $ZrAl_3$, которые и служат центрами кристаллизации.

Известно, что приготовление Al-Ti и Al-Zr лигатур связано с высокими температурами.

При приготовлении лигатуры Al-5%Zr расплав нагревается до 1200° . Изучение микроструктур этих лигатур показало, что частицы интерметаллидов $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ имеют достаточно крупные размеры и игольчатую форму, что объясняется разливкой лигатур в слитки достаточно большой массы, что замедляет их затвердевание в связи с чем интерметаллиды и формируются в крупноигольчатом виде. Положительные результаты применения нанопорошков в качестве модификаторов различных сплавов позволили их применить для повышения качества лигатур Al-4,34 % Ti и Al-3,40 % Zr.

Исходные лигатуры расплавляли (по отдельности) в индукционной печи, с доведением температуры металла до $1100...1200^\circ C$, и вводили в расплав прутки, содержащие НП карбонитрида титана TiCN.

Исследованием установлено, что при введении НП TiCN в лигатуры длина присутствующих в них частиц, соответственно, $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ уменьшается, а в результате обработки структура измельчается.

Причём эффект измельчения алюминия при модифицировании лигатурой Al-4,34 % Ti существенно выше, по сравнению с лигатурой Al-3,40 % Zr [22].

В качестве комплексного модификатора, позволяющего не только модифицировать, но и упрочнять структуру силумина разработаны алюминиевые лигатуры-модификаторы, содержащие карбамид $(NH_2)_2CO$. Введение таких лигатур в расплав благодаря взаимодействию более активного так называемого атомарного азота (продукта разложения карбамида) с алюминием способствует синтезу в расплаве наноразмерных глобулярных частиц нитридной фазы AlN (до 30 нм) (рис.10).

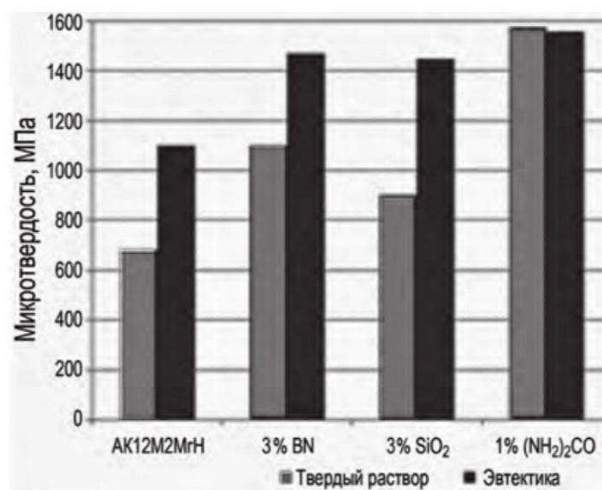


Рисунок 10 – Значения микротвердости α -твердого раствора и эвтектики исходного и модифицированных сплавов

Сравнительные исследования показали, что все эти синтезируемые тугоплавкие элементы способствуют повышению микротвёрдости как α -твёрдого раствора, так и эвтектики. При обработке эвтектического силумина AK12M2MgH (рис.10) алюминиевыми лигатурами, где в качестве наполнителя использовали SiO₂(BT) в количестве 5 мас. %, стабильно образуется структура, характерная для заэвтектических силуминов с первичными кристаллами кремния β -фазы. Очевидно, что содержание кремния в этом сплаве увеличивается до 15 мас. %, по реакции $SiO_2 + Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$. В этом случае включения оксидов Al₂O₃ соответствуют наноуровню и также являются дополнительными центрами кристаллизации.

Однако метод модифицирования с помощью тугоплавких частиц имеет ряд недостатков:

- 1) При получении отливок традиционными методами литья, при длительном выстаивании расплава очень трудно достичь равномерности распределения;
- 2) Синтез самих ультрадисперсных частиц, способов их подготовки, завышенное количество требуемых модификаторов для эффективного модифицирования требуют существенной корректировки температурно-временных параметров процесса литья при необоснованном уровне достигаемых свойств;
- 3) Технология ввода и стабилизации таких частиц, исключение коагуляции и седиментации требуют использования специальных устройств.

В отличие от специальных технологий литья (непрерывная кристаллизация, гранульные и порошковые процессы и др.), когда эвтектическая точка сдвигается в сторону кремния и весь кремний находится в эвтектике, а первичные кристаллы β -фазы появляются только при его содержании 14–20 мас. %, предложен способ модифицирования, основанный на смещении эвтектической точки в сторону алюминия. Это позволяет экономить кремний и добиться необходимых свойств материала, в первую очередь триботехнических. Достичь положительных результатов удалось благодаря возможности двойного модифицирования бездендритной структуры силумина при использовании экструдированных алю-

миниевых лигатур, содержащие натриевые соли фосфорных кислот (триполифосфат, метафосфат, трифосфат натрия) из расчёта содержания фосфора не более 0,05–0,12 мас. %.

Ощутимым результатом является тот факт, что в структуре доэвтектического АК9, эвтектического АК12М2МгН при кокильном литье стабильно формируются мелкодисперсные кристаллы β -фазы, что позволяет повысить механические (в том числе пластические) свойства сплава на 40–100 %. Кроме того, уменьшается интенсивность изнашивания на 50–60 % [23].

Рассмотрен один из вариантов модифицирования доэвтектических силуминов, основанный на предположении о возможности измельчения зерна α -твёрдого раствора за счёт введения в расплав полученных по специальной схеме прутков-модификаторов из сортной сыпучей стружки того же сплава, что и модифицируемый материал. Основными преимуществами такого способа являются сохранение химического состава сплава после введения модификатора, а также рациональное использование образующихся на базовом производстве в большом производстве стружковых отходов.

Схема изготовления прутков модифицирующего назначения приведена на рисунке 11.

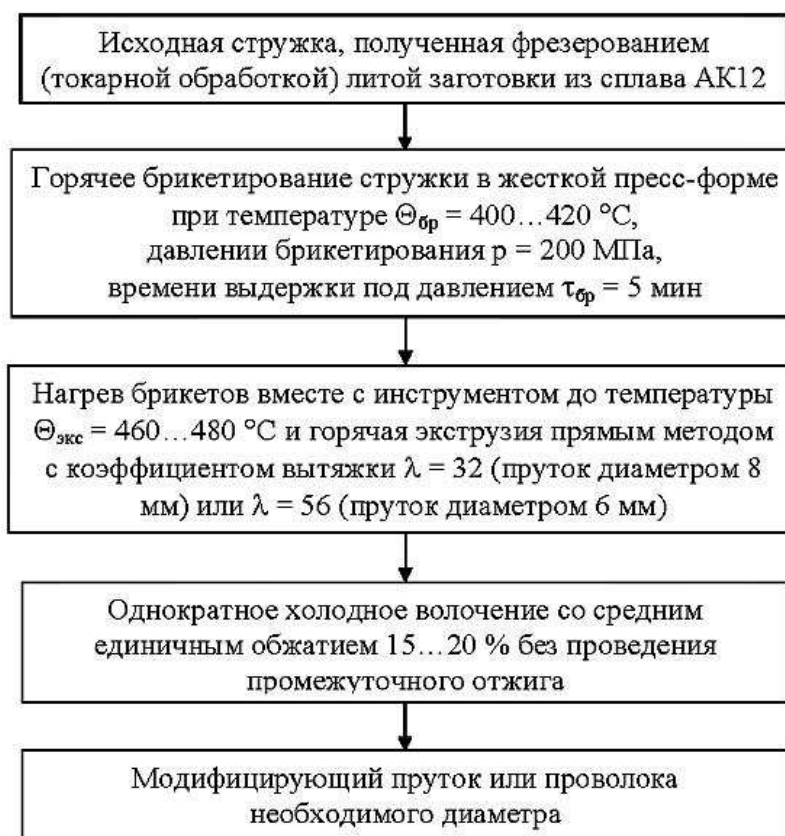


Рисунок 11 – Общая технологическая схема получения модифицирующего прутка из стружки сплава АК12

На рисунке 12 представлена структура вводимого в расплав прутка.

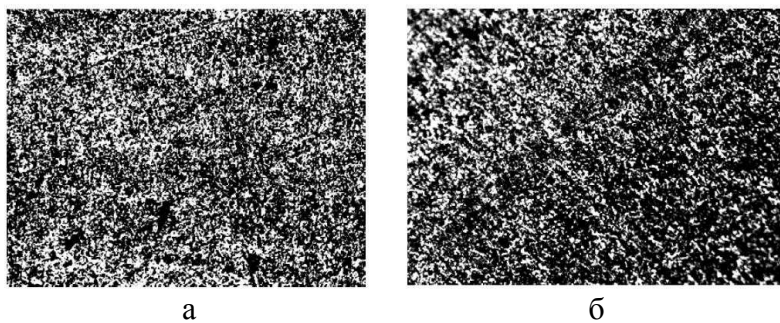


Рисунок 12 – Характерная микроструктура прутка диаметром 8 мм в продольном (а) и поперечном (б) сечениях, *320

Структура прутка имеет достаточно однородное и плотное строение с небольшой микронесплошностью и дисперсными включениями кремниевых частиц.

Анализ микроструктуры полученных отливок (рис. 13) показал, что с увеличением количества вводимого в расплав прутка происходит заметное изменение морфологии и измельчение частиц кремния в эвтектике. Наименьший эффект измельчения получен при 1.35 % содержания прутка в сплаве, а наибольший – при 4.35 %. Объяснить данное явление можно, по-видимому, тем, что в расплаве создаются микрообъёмы, в которых частицы обладают значительно меньшим, чем в основной массе, скоростями перемешивания, а следовательно, более низкими температурами.

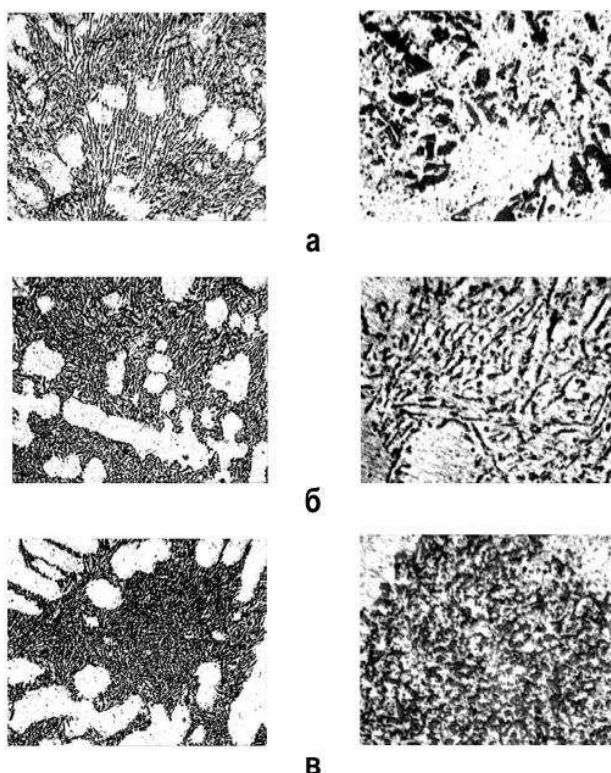


Рисунок 13 – Микроструктура сплава AlSi10: до введения прутка из стружковых отходов (а), после введения прутка в количестве 1.35% (б), после введения прутка в количестве 4.35% (в)

Кроме получения тонкодифференцированной эвтектики, в случае использования силуминового прутка из стружковых отходов в отливках также не наблюдается и образования, так называемой, “перемодифицированной” структуры.

Стремление к увеличению количества центров кристаллизации на основе введения более диспергированного кремния позволило предположить, что гораздо эффективнее было бы использовать в качестве лигатуры не прессованный прутки, а проволоку, полученную путём холодного волочения прутка, поскольку с увеличением степени деформации структура металла становится более равномерной и дисперсной, уменьшаются по размеру частицы кремния и, как следствие, большее их количество размещается в единице объёма.

С целью изучения данного вопроса из прутка Ø8 мм была получена проволока Ø4.2, 4.95 и 6.2 мм.

Из сопоставления механических свойств полученных опытных образцов следует, что заметный прирост прочностных и пластических характеристик отливок наблюдается с введением в расплав в качестве модификатора проволоки Ø4.2 мм в количестве 3.0–4.5 % (рис.14).

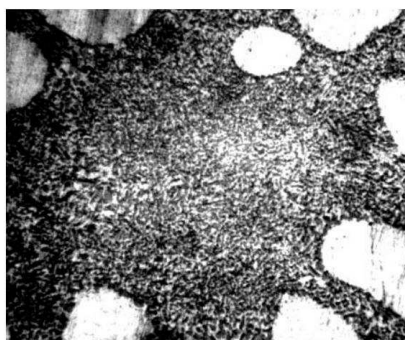


Рисунок 14 – Микроструктура сплава АК12 при введении 3.0-4.5 % проволоки из стружковых отходов этого же сплава, *1000

Введение в расплав проволоки, полученной из стружковых отходов сплава АК12, приводит к измельчению включений кремния в эвтектике отливок из того же сплава. При этом максимальный модифицирующий эффект достигается при введении её в расплав в количестве не менее 3 %. При меньшем её содержании (~1.5 %) не обеспечивается эффект модифицирования эвтектики. Все представленные материалы получены с использованием стружки, образующейся при механической обработке отливок из сплава АК12, модифицированных стронцием. Поскольку стронций способствует разветвлению бикристалльных эвтектических колоний [24].

В настоящее время большое внимание уделяется подбору качественных шихтовых материалов с положительной структурной наследственностью, а также разработке методов устранения отрицательной наследственности методами модифицирования или добавления в шихту мелкодисперсных алюминиевых отходов. Увеличение скорости охлаждения отливок в форме, добавление в шихту или в жидкий расплав мелкодисперсных материалов и лигатур положи-

тельно влияет на измельчение микроструктуры алюминиевых сплавов в отливках и, соответственно, повышение технологических, механических и эксплуатационных свойств.

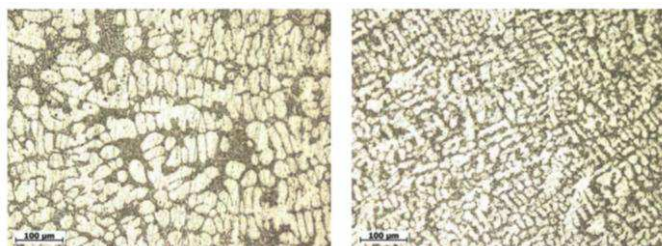
К задачам модифицирования сплавов на основе использования явления структурной наследственности можно отнести:

- 1) получение металлических модификаторов с максимальным содержанием дисперсных фаз, обладающих высокой зародышеобразующей способностью;
- 2) максимальное исключение флюсовых модификаторов, содержащих хлористые и фтористые соединения;
- 3) значительное повышение физических и механических свойств литейных сплавов;
- 4) разработку методов оценки качества и эффективности модифицирования;
- 5) снижения брака отливок [25].

Разработаны более эффективные универсальные мелкокристаллические модификаторы на основе алюминия, обладающие рядом важных качеств: низкая температура плавления, полное усвоение расплавом, дегазирующая способность, минимальное шлакообразование, экологическая безопасность, низкая стоимость.

Мелкокристаллический алюминиевый сплав с добавками титана и сурьмы с ультрадисперсной микроструктурой (МАС-1) получали в виде заготовок диаметром 50 мм и высотой 160 мм на опытно-экспериментальной установке методом литья закалочным затвердеванием. Микроструктура МАС-1 состояла из зёрен α -фазы размером $20 \div 40$ мкм, кристаллов эвтектического кремния дисперсностью менее 1 мкм и интерметаллидов, содержащих титан и сурьму. Данный модификатор был опробован при литье в стальной кокиль заготовок диаметром 30 мм и высотой 120 мм из сплавов АК9 и АК12.

Микроструктура немодифицированных отливок из сплава АК9 состояла из первичных зёрен α -фазы толщиной $40 \div 60$ мкм и кристаллов эвтектического кремния дисперсностью $10 \div 15$ мкм (рис. 15 а)). Модифицирование АК9 МАС-1 в количестве 0,5 % от веса расплава уменьшило толщину первичных зёрен α -фазы до $100 \div 15$ мкм, а дисперсность кристаллов эвтектического кремния увеличилось до $5 \div 7$ мкм (рис. 15 б)).



а)

б)

Рисунок 15 – Микроструктура отливок диаметром 30 мм из сплава АК9 при литье в стальной кокиль: а – без применения модификаторов; б – модифицированная МАС-1

Таким образом, обработка доэвтектического силумина АК9 МАС-1 в количестве 0,5 % от массы расплава при литье в стальной кокиль позволяет измельчить размер первичного зерна α -фазы в среднем в 4 раза, а размер эвтектического кремния – в среднем в 2 раза.

Микроструктура отливок из силумина АК12, полученных без применения модифицирующих добавок, была представлена в виде крупных зерен α -фазы толщиной $50 \div 60$ мкм и эвтектикой с дисперсностью кристаллов эвтектического кремния $15 \div 20$ мкм (рис.16 а)). Структура сплава после обработки МАС-1 состояла из мелких зерен α -фазы размером $20 \div 25$ мкм и алюминиево-кремниевой эвтектики с измельченным кремнием глобулярной формы дисперсностью $2 \div 3$ мкм (рис.16 б)).

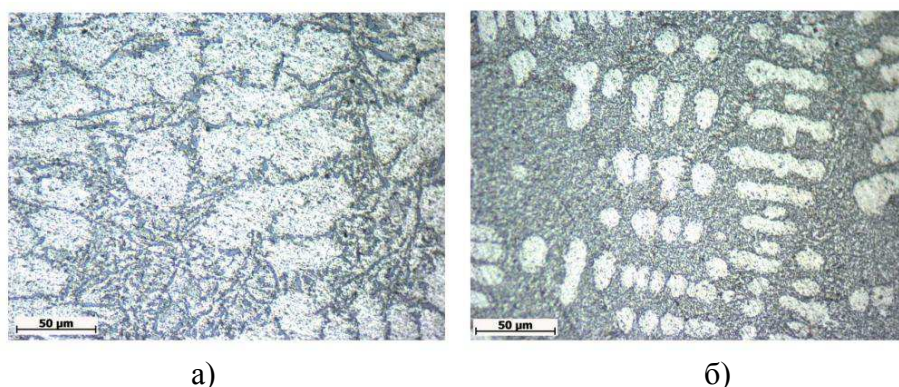


Рисунок 16 – Микроструктура отливок диаметром 30 мм из сплава АК12 при литье в стальной кокиль: а – без применения модификаторов; б – модифицированная МАС-1

Следовательно, обработка эвтектического силумина АК12 МАС-1 в количестве 0,5 % от массы расплава при литье в стальной кокиль позволяет измельчить размер первичного зерна α -фазы в среднем в 2,5 раза, а размер кристаллов эвтектического кремния – в среднем в 7 раз [26].

Эффективно и целесообразно применять в качестве модификаторов мелкодисперсные гранулированные или пластинчатые металлические лигатуры, полученные закалкой из жидкого состояния.

Был проведён комплекс исследований по влиянию модифицирования на механические свойства специального силумина, по химическому составу близкому к сплаву АК7М2. В качестве модификаторов применяли следующие лигатуры (табл. 3).

Таблица 3 – Лигатуры, применяемые в исследовании

№ п/п	Модификатор	Гранулометрический состав	Способ получения
1	Гранулы базового состава	Ø5-20 мм	закалкой в воде
2	Гранулы 87 % Al, 4 % Cu, 3 % Mg	Ø10-20 мм	- / / -
3	Пластинки Al+5 % Ti	толщина 2 мм	валковый кристаллизатор
4	Пластинки Al+20 % Si	толщина 3 мм	центробежный кристаллизатор

На первом этапе исследовали влияние модифицирования расплава гранулами ($\text{Ø}5\text{--}20\text{ мм}$), полученными закалкой в воду непосредственно из жидкого состояния. Гранулы получали из базового алюминиевого сплава по химическому составу, соответствующему сплаву АК7М2. На рисунках 17–19 приведены зависимости влияния гранулометрического состава и количества модификатора на предел прочности и разрыв, твёрдость и пластические свойства сплава, из которых видно, что введение в расплав в качестве модификатора гранул базового состава позволяет повысить прочность на 25 %, пластические свойства в 1,5–1,9 раза, усреднённая твердость находится на уровне 75 НВ.



Рисунок 17 – Изменение предела прочности при введении модификатора №1 различного гранулометрического состава:

1 – гранулы Ø до 5 мм; 2 – гранулы Ø до 10 мм;
3 – гранулы Ø до 20 мм; 4 – сплав без модификатора



Рисунок 18 – Изменение пластичности при введении модификатора №1 различного гранулометрического состава:

1 – гранулы Ø до 5 мм; 2- гранулы Ø до 10 мм;
3 – гранулы Ø до 20 мм; 4 – немодифицированный сплав

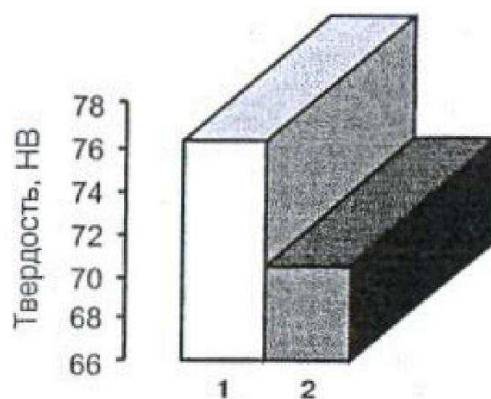


Рисунок 19 – Влияние модификатора №1 на значение твёрдости литых образцов:
 1 – усреднённое значение твёрдости модифицированных образцов;
 3 – усреднённое значение твёрдости немодифицированных образцов

Анализ микроструктуры немодифицированных и модифицированных образцов показан на рисунке 20.

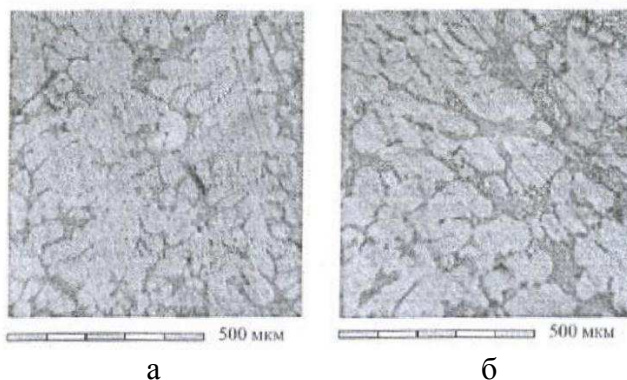


Рисунок 20 – Анализ микроструктуры немодифицированных (а) и модифицированных (б) образцов

В результате модифицирования происходит измельчение дендритов алюминия (α -Al), причём средний размер дендритов снижается за счёт уменьшения максимальных размеров, минимальные – практически остаются неизменными. При модифицировании количество дендритов увеличивается в 1,6 раза, а размеры их уменьшаются в среднем на 10 %. При сравнении микроструктур было отмечено, что в модифицированных сплавах дендриты располагаются компактнее и имеют более округлую форму.

На рис. 21–23 приведены результаты влияния модификаторов на механические и пластические свойства, твёрдость алюминиевого сплава. Из рисунка 21 видно, что тенденция повышения прочности с увеличением количества модификаторов сохраняется для всех 4-х модификаторов. По пластическим свойствам эту тенденцию нарушает модификатор №4 с содержанием 20 % кремния. При увеличении количества этого модификатора пластические свойства снижаются за счёт появления в структуре крупных включений кремния.



Рисунок 21 – Изменение предела прочности сплавов при введении модификаторов № 1, 2, 3, 4 – кривые 1–4



Рисунок 22 – Изменение пластичности сплавов при введении модификаторов № 1, 2, 3, 4 – кривые 1–4

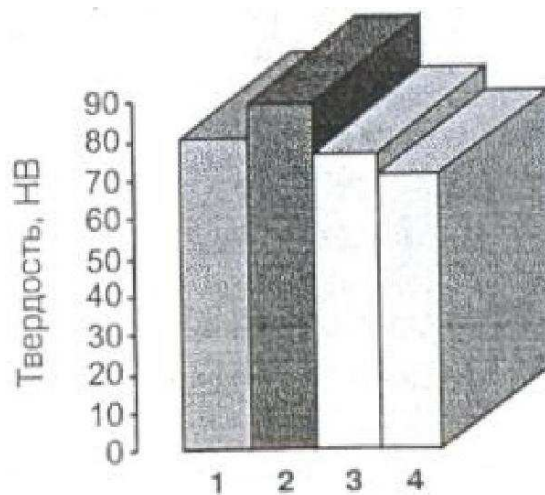


Рисунок 23 – Влияние модификаторов № 2(1), 3(2), 4(3) на величину твёрдости литых образцов и немодифицированный образец (4)

В табл.4 приведены сравнительные параметры дендритов α -Al на равных площадях шлифов [5].

Таблица 4 – Сравнительные параметры дендритов *a*-Al

№ модификатора	Средний размер дендритов <i>a</i> -Al, мкм	Количество дендритов <i>a</i> -Al
1	55	46
2	79	22
3	69	41
4	54	46

Наиболее эффективным модификатором для алюминиевых сплавов является лигатура, содержащая 5 % Ti и 1 % В. Эффективность такого модификатора связана не только с химическим соотношением элементов, но и с фазовым составом. В структуре лигатуры присутствуют фазы TiAl₃ и TiB₂. Резкое измельчение зерна наблюдается при введении в расплав 0,05Ti из лигатур, содержащих до 2,0–2,5Ti. Обычно лигатура Al-Ti-B содержит 5 % Ti и 0,3–1,1 % В.

Для проведения экспериментов были выбраны лигатуры Al5TiB (лигатуры №1 и №2) в виде прутка. Лигатуру в виде прутка расплавляли в индукционной печи, перегревали до 950 °С и разливали в катковый кристаллизатор. В результате получали лигатуру в виде пластин толщиной 0,5–0,6 мм. Пластины охлаждали со скоростью 10⁵–10⁶ °С/с.

Сплав АК7М2 плавил в газовой печи вместимостью 300 кг. Расплав перегревали до 800 °С разливали в ковши, модифицировали при 720–730 °С, затем заливали образцы в кокиль, подогретый до 300°С, для исследования прочностных и пластических свойств. Количество модификатора изменяли в пределах от 0,2 до 1,0 % от объема расплава, заливаемого в ковш.

Сравнение микроструктур лигатуры Al5TiB в виде прутка и в виде пластины приведено на рисунках 24–25.

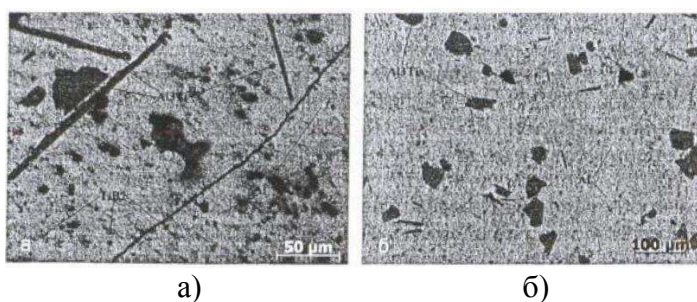


Рисунок 24 – Микроструктура лигатуры №1 в виде пластины а) и в виде прутка б)

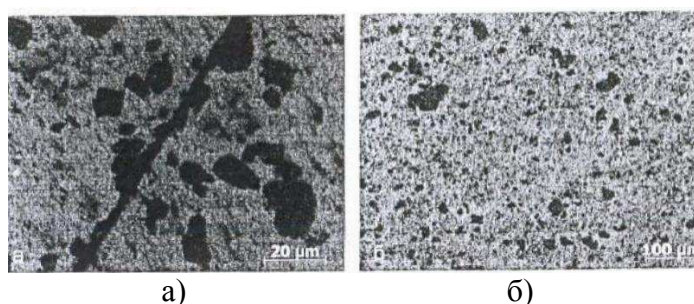


Рисунок 25 – Микроструктура лигатуры №2 в виде пластины а) и в виде прутка б)

Анализ микроструктуры этих лигатур Al5TiB показал следующее:

- 1) Во всех лигатурах обнаружена фаза Al, Al₃Ti и TiB₂;
- 2) С уменьшением толщины лигатуры, т.е с увеличением скорости охлаждения лигатуры в процессе её приготовления, существенно измельчаются интерметаллиды типа Al₃Ti и TiB₂;
- 3) В лигатурах в виде пластин толщиной 0,5 мм обнаружена фаза TiB₂. В лигатурах в виде прутков данная фаза не обнаружена.
- 4) В лигатуре Al5TiB №1 при уменьшении толщины лигатуры компактная форма фазы Al₃Ti превращается в игольчатую.
- 5) С увеличением скорости охлаждения лигатуры иголки Al₃Ti становятся тоньше и размеры их меньше.
- 6) В лигатуре Al5TiB №2 фаза Al₃Ti в виде иголок не обнаружена, она находится в компактной форме.

В модифицированном лигатурой Al5TiB в виде пластинки толщиной 0,5 мм сплаве средний размер зерна уменьшается на 51 %, а количество зёрен на фиксированной площади увеличивается на 50 %.

Значения прочности на разрыв сплава АК7М2, модифицированного лигатурой Al5TiB в виде пластины и в виде прутка, представлено на рисунке 26.

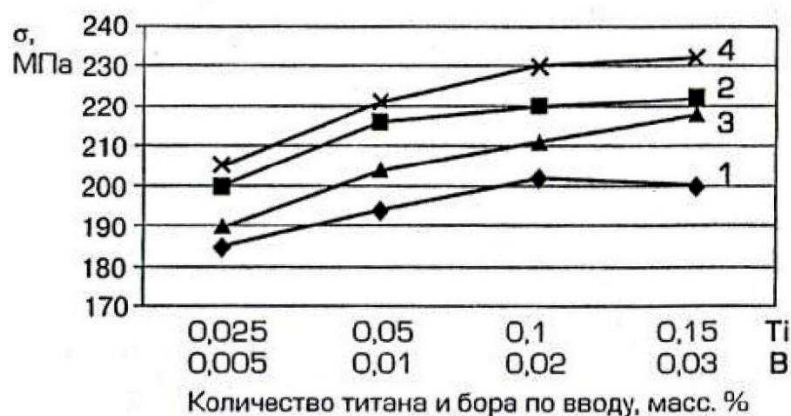


Рисунок 26 – Прочность на разрыв сплава АК7М2, модифицированного лигатурой Al5TiB в виде:

- 1 – прутка Ø9,5мм (лигатуры №2);
- 2 – пластины толщиной 0,5мм (№2);
- 3 – прутка Ø9,5мм (лигатуры №1);
- 4 – пластины толщиной 0,5мм (№1)

Из рисунка видно, что более высокими прочностными свойствами обладают сплавы, модифицированные лигатурами в виде пластины по сравнению с модифицированием прутковыми лигатурами. Повышение свойств на 10–12 % объясняется измельчением зерна и увеличением их количества на одинаковых площадях, а также за счёт изменения интерметаллидов типа Al₂Ti и TiB₂, увеличения их количества в модифицирующих лигатурах.

Значение пластических свойств модифицированных сплавов представлено на рисунке 27.

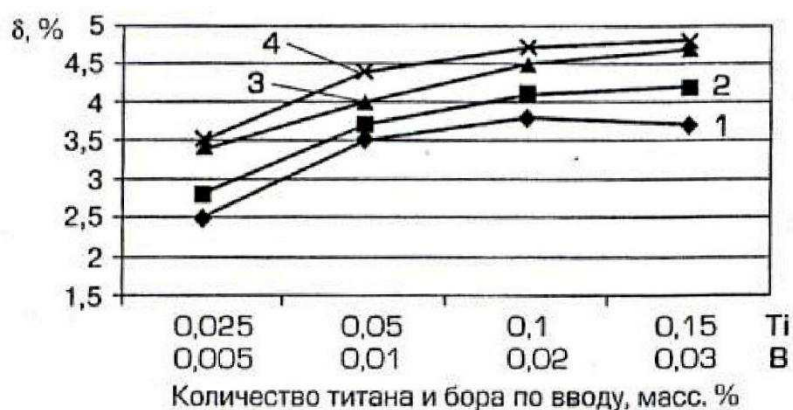


Рисунок 27 – Относительное удлинение сплава АК7М2, модифицированного лигатурой Al5TiB в виде:
 1 – прутка Ø9,5мм (лигатуры №2); 2 – прутка Ø9,5мм (лигатуры №1);
 3 – пластины толщиной 0,5мм (№2); 4 – пластины толщиной 0,5мм (№1)

Из рисунка 27 видно, что более высокие пластические свойства сплава АК7М2 получены при модифицировании лигатурами в виде пластин по сравнению с лигатурами в виде прутков. При модифицировании лигатурами №1 получены более высокие механические и пластические свойства, по сравнению с лигатурами №2 при одинаковых условиях плавки и модифицирования сплава АК7М2.

Средняя твёрдость образцов сплава АК7М2, модифицированного лигатурой Al5TiB, полученной с различными скоростями охлаждения, представлена на рисунке 28.

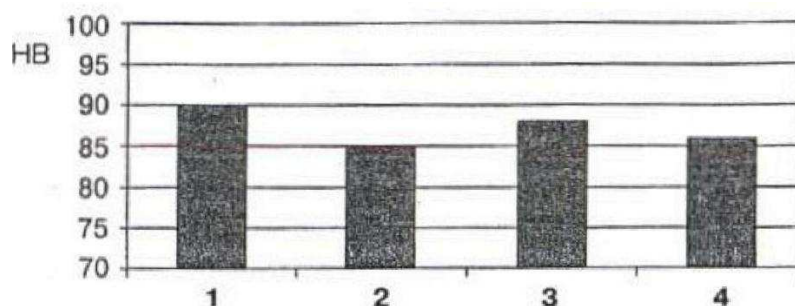


Рисунок 28 – Средняя твёрдость сплава АК7М2, модифицированного лигатурой Al5TiB в виде:
 1 – прутка Ø9,5мм (лигатуры №2); 2 – пластины толщиной 0,5мм (№2);
 3 – прутка Ø9,5мм (лигатуры №1); 4 – пластины толщиной 0,5мм (№1)

Жидкотекучесть модифицированных сплавов незначительно понижается за счёт повышения вязкости, вызванного введением в сплав небольших количеств титана и бора [27].

Цирконий для алюминиевых сплавов является модификатором 1-го рода. Цирконий в лигатурах находится в виде интерметаллических соединений типа $ZrAl_3$ в форме иголок. На практике выпускаются лигатуры AlZr5, AlZr6, AlZr10 в виде вафельных чушек и пластин различных размеров.

Для всех интерметаллических включений температурные параметры расплава алюминия влияют на их количество и размеры одинаково. С повышением

температуры расплава происходит дезактивация частиц примесей, служащих подложками для роста первичных кристаллов интерметаллидов, заключающаяся в растворении твёрдой интерметаллической фазы, находящейся в углублении частиц оксида алюминия. В результате количество кристаллов интерметаллидов в лигатурных сплавах в единице объёма сплава после затвердевания заметно уменьшается.

Скорость растворения концентрата Al-Zr с увеличением температуры повышается.

Цирконий является не таким активным модификатором как титан и бор. Часто в слитках цирконий образует веерные кристаллы и крупные интерметаллиды. Однако показано, что совместное содержание $Ti/Zr=1,1-1,3$ при их сумме равной $0,16-0,18$ оказывает положительное влияние на повышение прочностных и пластических свойств алюминиевых сплавов.

При скорости охлаждения циркониевой лигатуры равной $3 \cdot 10^3$ °C/с формируются метастабильные фазы, имеющие другую стехиометрию и кристаллическую решётку (кубического типа).

Лигатура с такой структурой является более эффективным модификатором.

Исследовали влияние модифицирования сплава АК7М2 циркониевой лигатурой (Cu50 % Zr50 %) на механические свойства сплава. Лигатуру системы Cu-Zr применяли в следующих видах:

- 1) вафельной пластинки толщиной 6 мм;
- 2) аморфной ленты толщиной 0,08 мм, шириной 10 мм, полученной на специальной установке, закалённой из жидкого состояния, прочность ленты составляет 500 Мпа;
- 3) нанокристаллические отожжённые ленты этих же размеров

Анализ результатов показывает, что модифицирование доэвтектического алюминиевого сплава АК7М2 лигатурой Cu50 % Zr50 % закалённой из жидкого состояния при скорости охлаждения 10^6-10^7 °C/с, позволяет повысить его прочность на 34 %, пластичность в 2,3 раза по сравнению с немодифицированным сплавом и на 22 % и в 1,4 раза соответственно, по сравнению с модифицированной лигатурой в виде пластинки толщиной 6 мм. Твёрдость сплава при модифицировании лигатурами в виде ленты и пластинки практически остаётся на одинаковом уровне – 80–85 НВ. По сравнению с немодифицированным сплавом твёрдость повышается на 23 %.

В модифицированных сплавах средний размер зерна уменьшается на 60 %, а количество зёрен на фиксированной площади увеличивается на 67 % по сравнению с немодифицированным сплавом.

При модифицировании алюминиевых сплавов лигатурами типа Al-Zr уменьшение размеров зерна и измельчение интерметаллидов объясняется присутствием в лигатуре фазы $ZrAl_3$. При модифицировании лигатурой Cu-Zr данная фаза отсутствует и изменение макро- и микроструктуры сплава осуществляется за счёт других интерметаллидных соединений.

Сравнительные исследования микроструктур и фазового состава лигатуры в виде пластинки толщиной 6 мм и ленты толщиной 0,08 мм показали, что в лигатурах в виде ленты количество интерметаллидов значительно больше и их размеры значительно меньше. Более высокий модифицирующий эффект аморфной ленты можно объяснить уменьшением размера зерна, более высоким количеством интерметаллидов и меньшими их размерами, а также появлением значительного количества активных подложек для образования центров кристаллизации сплава при расплавлении ленты [28].

Проводилось модифицирование сплава АК6М2. Применяли модификаторы: AlSr10 (деформированная, валковая, валковая+деформация); AlTi5 (валковая); AlTi5B1 (прутковая, переплав прутковой). Содержание Sr и Ti – 0,01...0,02 %.

Наибольшие эффекты модифицирования были достигнуты в вариантах 2,3 (AlSr10) и 4 (AlTi5) – рисунок 29.

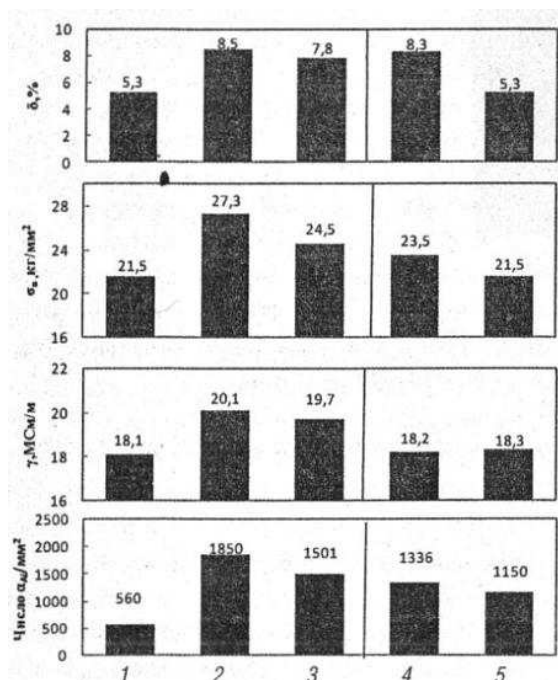


Рисунок 29 – Свойства литого сплава АК6М2: 1- немодифицированный; модифицирование: 2 – валковой лигатурой AlSr10, 3 – валковой + деформированной лигатурой AlSr10, 4 – валковой лигатурой AlTi5; 5 – прутковой лигатурой AlTi5B1

Промышленная прутковая лигатура AlTi5B1 (КВМ) не показала высокого эффекта. Модифицирование быстрозакристаллизованной лигатурой AlSr10 в малых количествах обеспечивает формирование отлично модифицированной структуры сплава АК6М2. Электропроводность и механические свойства сплава достаточно чётко коррелируют с их структурным состоянием.

По результатам выборочного рентгеноконтроля установлено, что в отливках (добавки 0,01 ... 0,015 % Sr) газовая пористость в отдельных местах была на уровне 1 балла.

Прутковые лигатуры по-разному влияют на физико-механические свойства и параметры структуры сплава АК6М2. Модифицирование лигатурой

AlTi5B1 наиболее существенно снижает содержание водорода (в 1,5 раза), повышает плотность сплава (на 1 %) и измельчает Al-дендриты (в 1,6 раза).

Механические свойства сопоставимы со сплавом, обработанным по действующей технологии. На рост электропроводности сплава (на 10 %), в данном случае, в большей степени сказываются снижение газосодержания и измельчение Al-дендритов.

Модифицирование лигатурой AlSr10 в большей степени вызывает измельчение кристаллов эвтектического Si (в 2,5 раза) и увеличение предела прочности сплава в термообработанном состоянии [25].

1.2 Модифицирование заэвтектических силуминов

К заэвтектическим силуминам относятся сплавы с содержанием кремния свыше 12,5 %. Эти сплавы имеют прекрасную износостойкость, пониженный коэффициент линейного расширения и очень хорошие литейные свойства.

Заэвтектические Al–Si сплавы обладают прекрасной жидкотекучестью и отличной обрабатываемостью резанием с точки зрения качества поверхности и характера образующейся стружки. Разработка режущего инструмента с поликристаллическими алмазными насадками разрешила проблему низкой износостойкости резцов при обработке этих сплавов [1].

Весьма сложно осуществить модифицирование заэвтектических силуминов, где необходимо создать условия для измельчения и равномерного распределения первичного кремния. С этой целью используют преимущественно модификаторы первой группы: красный фосфор, титан, бор.

Модификаторы первой группы не способствуют измельчению эвтектического кремния. Предложены смеси, модифицирующие первичный кремний и эвтектику. К числу таких смесей можно отнести:

а) 20 % красного фосфора; 70 % хлористого калия; 10 % фтортитаната калия;

б) 9,5–10,5 % красного фосфора; 83,5–85,5 % хлористого калия; 5–6 % гексахлорэтана;

в) 14% красного фосфора; 41 % гексахлорэтана; 7 % фтортитаната калия; 38 % хлористого калия;

В этих смесях фосфор измельчает первичный кремний, фтортитанат калия и гексахлорэтан способствуют модифицированию эвтектики, а хлористый калий обеспечивает необходимые поверхностные свойства смеси, повышает её поверхностную активность и способствует более равномерному распределению частиц кремния в расплаве.

Наибольшее применение нашёл красный фосфор, который вводится в расплав в виде фосфористой меди [6].

Измельчение зерна кремния в силуминах достигается с помощью кристаллизаторов. Это фосфиды Al для первичного кремния в случае заэвтектических сплавов. Добавление красного фосфора в Al-расплав для формирования фосфида

алюминия оказалось не очень эффективным, так как фосфор сложно смешивается с Al и немедленно окисляется с выделением дыма. Общепринятая практика – применение Cu-P лигатуры. В этом случае сплав Cu и P должен применяться как медь, фосфор может быть замешан достаточно хорошо и получается эвтектика с 8 % P. Следовательно, медь работает в качестве “переносчика” фосфора. Однако этот метод имеет недостатки, так как Cu-P-лигатуры растворяются только при очень высоких температурах и только в этих случаях фосфор может вступать в реакцию с алюминием с образованием AlP. Тем не менее, большой продолжительности реакции можно избежать, если фосфор в алюминий добавлять в виде лигатуры.

Для добавления в расплав фосфору нужен “переносчик”. В этом плане оказалось эффективным соединение фосфора и железа, которые образуют фазу фосфор-железо (Fe_2P) с 24 % P. На практике состав с $\leq 1/3$ фосфида железа и соответствующей долей алюминия оказался экономичным и эффективным. В результате, достигается лигатура с 6...8 % P. В ходе процесса фосфор диффундирует в алюминий и образует включения фосфида алюминия, являющимися центрами кристаллизации.

Согласно опытам, введение небольшого количества фосфора приводит к необходимому качеству обработки первичного кремния (при введении 1 кг лигатуры (Probat Fluss VLP-200 на 1000 кг расплава).

Эту лигатуру можно использовать не только для заэвтектических сплавов, но и при обработке доэвтектических для достижения зернистой структуры эвтектики [29].

После введения фосфора в расплав Al-23 %Si из лигатуры Al-8 %Fe-0,9 %P, было обнаружено повышение температуры ликвидуса T_1 при кристаллизации отливки. Концентрация фосфора, при котором достигается оптимальное измельчение первичного кремния составляет 0,01...0,05.

Результаты модифицирования сплава Al-23 %Si показаны на рисунках 30–32 [30].

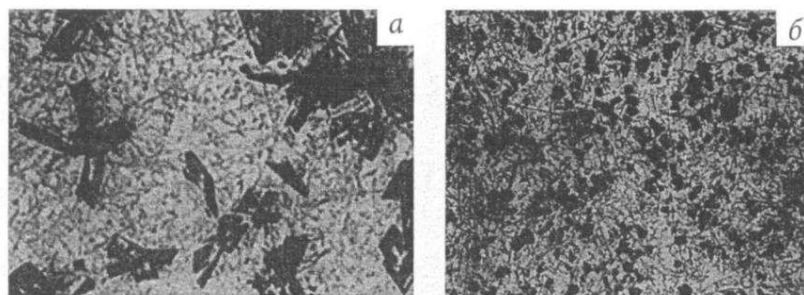
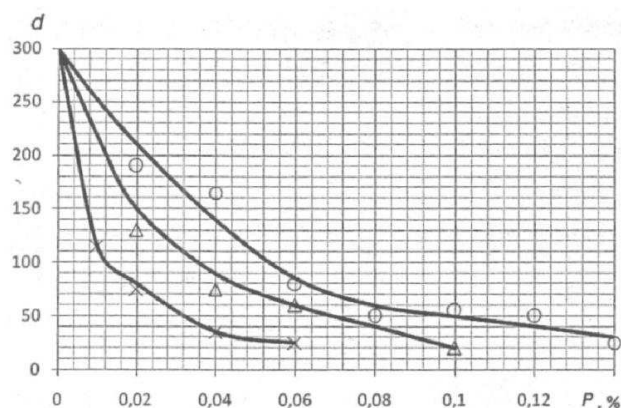
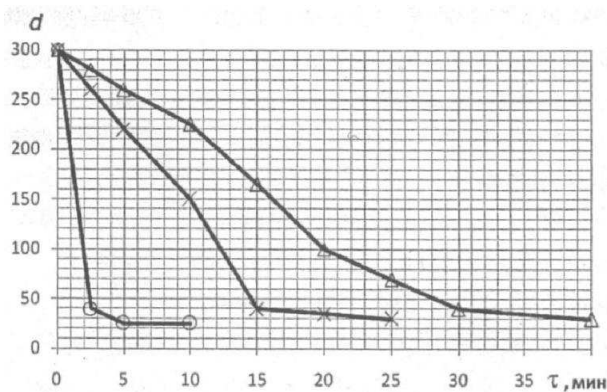


Рисунок 30 – Микроструктура заэвтектического силумина (23% Si, 0,06% P):
а – без модифицирования, б – с модифицированием



- – лигатура МФ-1
- △ – лигатура ФФ-25
- × – лигатура Al-6 %Fe-1,9% P

Рисунок 31 – Модифицирующее действие P – содержащих лигатур на сплав Al-23 %Si (d – размер кристалла кремния)



- – пруток Al-8 %Cu-0,75 %P (0,04 % P)
- △ – ФФ-25 (0,08 % P)
- × – Al-6 %Fe-1,9 % P (0,05 % P)

Рисунок 32 – Влияние выдержки модифицированного расплава Al-23 %Si на измельчение кристаллов первичного Si

Измельчение первичного Si усиливается при совместной добавке P и В в виде, соответственно, феррофосфора и фторбората калия. Есть все основания вводить в расплав P и В в виде тройной лигатуры Al1В1P. Применение многокомпонентных модифицирующих лигатур удобнее, чем отдельных двойных: меньше вводится оксидов и угар легирующих элементов и т. д. Основное преимущество в том, что в этих лигатурах содержатся активированные твердые частицы – потенциальные центры кристаллизации, что позволяет вводить лигатуру в расплав на любой стадии техпроцесса.

Известно, что феррофосфор или медь-фосфор нужно вводить в расплав заэвтектических силуминов при температуре > 850 °С, чтобы в расплаве образовался фосфорид алюминия AlP, который является центром кристаллизации для первичного Si, что лучше делать в индукционной печи при постоянном перемешивании.

Лигатурой Al-21Si-0,91P модифицировали сплав АК18. Результаты эксперимента показаны на рисунке 33.

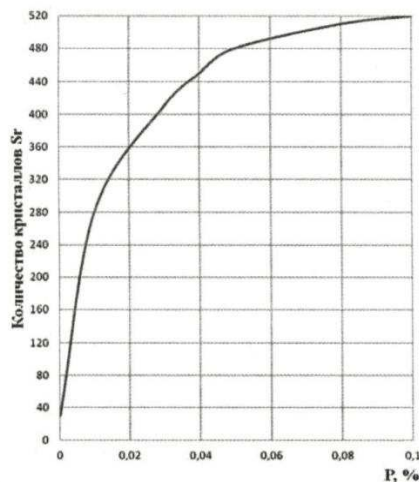


Рисунок 33 – Количество кристаллов Si, в зависимости от содержания P, вводимого лигатурой Al-21Si-0,91P

Измельчение первичного Si в расплаве АК18 происходит за счет взвешенных в расплаве интерметаллидных частиц фосфида алюминия AlP плотностью 2420 кг/м³, практически равной плотности сплава, что предотвращает ликвацию AlP при заливке.

На рисунке 34 показано модифицирующее действие лигатуры Al-4,5Cu-0,8P на структуру сплава АК18 – уже при 0,008...0,01 P достигается максимальное измельчение первичного Si до 25...30 мкм.

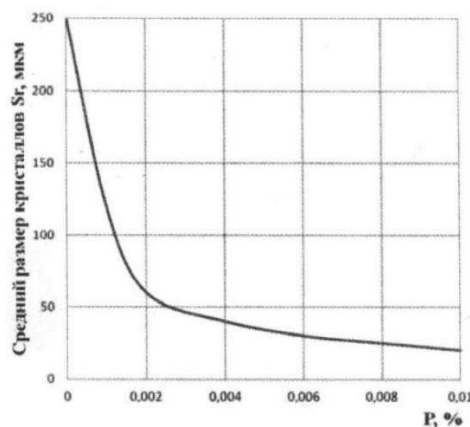
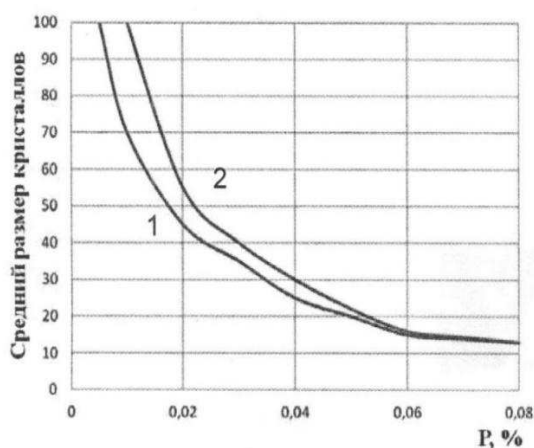


Рисунок 34 – Средний размер кристалла Si, в зависимости от содержания P, вводимого лигатурой Al-4,5Cu-0,8P

Лигатуры Al_{0,83}Ti_{0,78}P_{4,5}Cu_{0,7}; Al_{0,8}Ti_{0,8}B_{5,1}Fe_{0,8}P и Al₁B_{0,6}P готовили в индукционной, но Ti и B вводили лигатурой Al₁Ti₁B. В расплав АК21 последовательно вводили 0,01...0,08% P при 760...780°C с 10мин выдержкой.

Средний размер кристаллов первичного Si, в зависимости от содержания P, приведен рисунке 35. С увеличением количества вводимого P уменьшается разница в модифицирующем эффекте от использования компонентов шихты – феррофосфора или фосфористой меди.

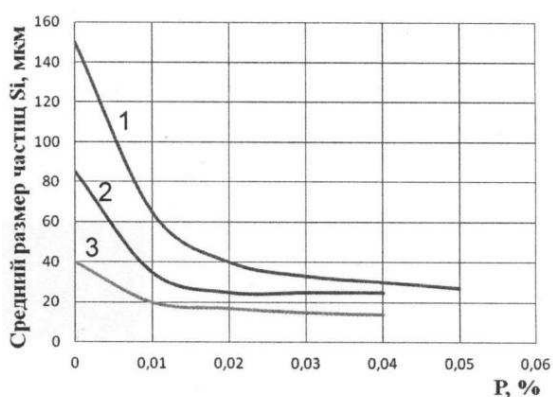


1 - $Al_{0,83}Ti_{0,78}B_{4,5}Cu_{0,7}P$

2 - $Al_{0,8}Ti_{0,8}B_{5,1}Fe_{0,8}P$

Рисунок 35 – Измельчение первичного Si в сплаве АК21, в зависимости от вида лигатур

На исследованных сплавах с 15...25 % Si комплексная лигатура $Al_{11}B_1P$ наиболее эффективно работает в интервале 0,008...0,2 % P на сплавах с 15,18 и 21 % Si, а на сплаве Al-25Si – в интервале 0,03...0,05 % P (рис.25). Размер кристаллов первичного Si – 25...35 мкм [31].



1 - 25 % Si

2 - 21 % Si

3 - 15 % Si

Рисунок 36 – Измельчение первичного Si лигатурой $Al_{11}B_0,6P$

Для изменения электрофизических свойств кремния также применяют фосфиды типа $A^{III}B^V$. Фосфиды типа $A^{III}B^V$ (фосфиды бора BP, алюминия AlP, галлия GaP и индия InP) имеют структурное и размерное соответствие с кремнием.

Был исследован заэвтектический силумин следующего состава: 18,24 % Si; 2,08 % Cu; 0,4 % Mg; 1,05 % Ni; 0,12 % Mn, до 0,3 % Zn; 0,24 % Fe; остальное алюминий.

Микротвёрдость зёрен первичного кремния в силумине с добавками BP и AlP выше микротвёрдости кремния в силумине без добавки фосфидов.

Увеличение микротвёрдости зерна первичного кремния при модифицировании пятихлористым фосфором PCl_5 до модифицирования составляла около HV 1100, а после модифицирования HV 1200–1300.

Фосфиды бора, меди и цинка оказывают значительное модифицирующее действие на структуру заэвтектических силуминов. Фосфид бора позволяет повысить относительное удлинение силумина с 18–20 % Si до 1,5–2 %. Меньшее

модифицирующее влияние на структуру этих сплавов оказывает фосфид галлия. Фосфид индия почти не влияет на неё. Это можно объяснить небольшим содержанием фосфора в фосфидах галлия и индия, а также их высокой дисперсностью, что вызывает интенсивное возгорание при введении этих фосфидов в жидкий сплав, в результате чего ухудшается усвоение фосфора сплавом. В фосфиде меди Cu_3P содержится ещё меньше фосфора, но он имеет большую плотность и меньшую дисперсность, что увеличивает его усвоение сплавом.

Легирование и модифицирование фосфидами не изменяет твёрдость сплавов. Было проведено исследование модифицирования заэвтектических силуминов фосфидами алюминия и меди. Химический состав опытных плавок был следующим: 18–19 % Si; 1,8–2 % Cu; 0,37–0,4 % Mg; 0,9–1,2 % Ni; 0,8–1,12 Mn, <1,0 % Fe; остальное алюминий.

Средняя величина зерна первичного кремния немодифицированного сплава составляла 100–120 мкм, после модифицирования 25–40 мкм. Механические свойства образцов без модифицирования были следующие: $\sigma_{\text{в}} = 15\text{--}16$ МПа; $\delta = 0,5\text{--}1,0$ %; НВ 90–115. После модифицирования сплава фосфидами алюминия и меди $\sigma_{\text{в}} = 18\text{--}20$ МПа; $\delta = 0,5\text{--}1,0$ %; НВ 95–120 [32].

Проводились исследования двойного модифицирования сплава АК21МЗН.

Микроструктура сплава АК21МЗН состоит из эвтектики в основном ($\alpha + \text{Si}$), кристаллов первичного кремния и интерметаллидов.

Во время первого испытания определили влияние времени выдержки на размер первичного кремния в заэвтектическом силумине, обработав его 1% модификатора Al–Ti «Алтик», содержащую 10–12 % Ti. Средний размер первичного кремния в контрольном образце составлял 90 микрон. Через 5 минут после модифицирования средний размер зерна составил 45 микрон. Через 30 минут после модифицирования средний размер зерен составил около 70 микрон. В последствии он достиг 83 мкм (через 45 мин.) и 85 мкм (через 60 мин.). Алтик измельчает кремний, но действует не долго.

По той же методики исследовали влияние на размер первичного кремния фосфора, который вводили в виде фосфористой меди.

Влияние фосфористой меди на структуру заэвтектического силумина незначительно. Через 15 минут после модифицирования средний размер зерна снизился от 90 до 56 микрон.

После определения эффекта модифицирования одиночных модификаторов провели опыты с использованием двойных модификаторов – «Алтик» и фосфористой меди. Для того чтобы определиться с концентрацией модификаторов, в контрольный сплав добавляли с шагом 0,5 % двойной модификатор. Средний размер зерна в контрольном образце составлял 67 микрометров.

При концентрации 0,5 % двойного модификатора средний размер зерна составил 41 микрон, при 1 % – 37 микрометров, при 1,5 % – 27 микрометров.

Исследование времени действия модификаторов показали, что через 5 минут после модифицирования 1,5 % двойного модификатора уменьшился размер

кристаллов кремния, средний размер зерна составил 22 микрона. А через 30 минут после модифицирования он достиг 11 микрон. И спустя 105 минут средний размер зерна постепенно стал увеличиваться ($\bar{A}=13$ мкм).

Проведенные испытания показали, что комплексное модифицирование достаточно эффективно для уменьшения первичного кремния.

Наиболее рационально применять комплексный модификатор. С увеличением его концентрации улучшаются свойства модификатора. Его эффект наступает сразу после модифицирования, и длится продолжительное количество времени. Через 1–1,5 часа наступает пик модифицирования. Средний размер зерна достигает 11 микрометров [33].

Известно, что на дисперсность фазовых составляющих заготовок алюминиево-кремниевых сплавов существенное модифицирующее влияние оказывают сурьма и титан. Повышение структурной дисперсности алюминиевых модификаторов с добавками Sb и Ti позволяет ещё больше измельчать основные фазовые составляющие заготовок из силуминов.

Для определения рационального состава структурно-высокодисперсного алюминиевого модификатора (САМ) были исследованы составы на основе алюминия с содержанием кремния 0,12 %, сурьмы 1,5, 10 и 15 % и титана 1,3 и 5 %. Модифицирующее действие сурьмы выражено слабее, чем у натрия или стронция, но она по сравнению с ними обладает длительным модифицирующим эффектом. В заэвтектических силуминах сурьма препятствует образованию кристаллов первичного кремния, а в количестве 0,05–0,2 % применяется для модифицирования эвтектики.

Структура обычных заготовок из заэвтектического силумина АК18 состояла из крупных включений первичного кремния и эвтектики, в которой кремний находится в виде пластин. Дисперсность кристаллов первичного и эвтектического кремния отливок из АК18 до введения САМ составляла 120–140 и 15–20 мкм. Микроструктура отливок АК18 после введения всех составов САМ была представлена в виде мелких кристаллов первичного кремния и округлых точечных включений эвтектического кремния. Наиболее эффективное модифицирующее действие оказали составы на основе алюминия с добавками 12 % Si, 15 % Sb и 5 % Ti (AlSi12Sb15Ti5) и с содержанием 5 % Sb и 3 % Ti (AlSb5Ti3). Максимальное измельчение микроструктуры сплава АК18 наблюдалось после введения модификатора AlSi12Sb15Ti5 в количестве 0,1 % от массы расплава, а также состава AlSb5Ti3 в количестве 0,5% от массы жидкого металла. Дисперсность кристаллов первичного и эвтектического кремния отливок из АК18 после введения AlSi12Sb15Ti5 составляла 30–40 и 6–10 мкм, а после обработки составом AlSb5Ti3 – 40–50 и 4–8 мкм (рис.37) [34, 35].

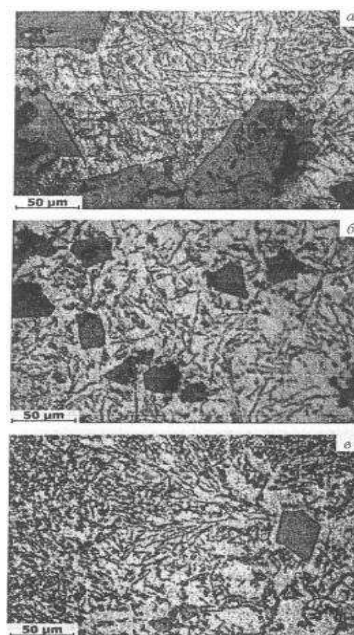


Рисунок 37 – Микроструктура отливок диаметром 35 мм из сплава АК18 при литье в стальной кокиль: а – без применения модифицирующих лигатур; б – после введения 0,1 % $\text{AlSi}_{12}\text{Sb}_{15}\text{Ti}_5$; в – после введения 0,5 % AlSb_5Ti_3

Общепризнанным является модифицирующее действие серы на включения первичного кремния в заэвтектических силуминах. Кроме модифицирующего действия сера увеличивает и жидкотекучесть сплавов системы Al–Si на 20–30 %. Оценина эффективность влияния модифицирования тройным флюсом и серой на механические свойства силуминов с содержанием кремния 12,5–25% при литье в песчаную и металлическую форму.

Установлено, что для всех исследованных концентраций кремния независимо от материала формы обработка расплава серой обеспечивает получение более высоких показателей прочности и твёрдости по сравнению с модифицированием тройным флюсом [14].

С позиции классической теории модифицирования не понятны принципы действия таких активных модификаторов заэвтектического силумина, как селен, мышьяк и бериллий, поскольку эти элементы не образуют с кремнием высокотемпературных соединений. Методом термодинамического анализа было установлено, что центрами гетерогенного зародышеобразования при затвердевании металлов являются их собственные нанокристаллы, состоящие из более мелких нанокристаллов, которые относительно длительное время стабильно могут существовать в расплаве выше температуры ликвидус. Поэтому эффективность модифицирования заэвтектических силуминов следует рассматривать с точки зрения взаимодействия модификаторов с элементом, который наиболее активно адсорбируется на нанокристаллах кремния.

Требования к эффективному модификатору заэвтектического силумина:

1) модификатор при температурах модифицирования и затвердевания расплава не должен образовывать соединений с кремнием;

- 2) оксид модификатора должен легко удаляться от межфазной границы нанокристаллов кремния;
- 3) модификатор должен иметь относительно высокое химическое сродство к кислороду;
- 4) оксид модификатора должен иметь максимальную термодинамическую активность в расплаве;
- 5) модификатор должен хорошо растворяться в жидком силумине;
- 6) модификатор должен препятствовать насыщению кислородом жидкого металла до его полного затвердевания [36].

1.3 Наследственное влияние шихтовых материалов на свойства алюминиевых сплавов

Исследования по модифицированию силуминов лигатурами с различными механизмами действия показали, что, при равных параметрах модифицирования, эффективней лигатуры, имеющие в структуре большое количество мелкодисперсных интерметаллидов заданного фазового состава. При использовании различных по природе и механизмам действия модифицирующих лигатур, содержащих Ti(B), Sr, Y, в обрабатываемый расплав вносятся фазы, которые оказывают наследственное влияние на структуру и свойства модифицируемого сплава. Следовательно, параметры этих фаз (состав, размер, морфология, количество) определяют эффективность лигатур.

Однако наибольшее развитие получили исследования и разработка Al-Ti- и Al-Ti-B-лигатур модификаторов. Модифицирование промышленных силуминов Al-Ti-лигатурами показало, что параметры интерметаллидов Al_3Ti определяют эффективность и направленность действия лигатур.

Модифицировали сплавы АК6М2, АК9М2, АК21М2,5Н2,5 мелкокристаллическими лигатурами близкого состава (Al-4...5 % Ti), в которых Al_3Ti имели сходные размерно-количественные параметры, но разную морфологию. Установили, что лигатуры с блочными ИМ (интерметаллидами), способствуют повышению, в основном, предела прочности и пластичности сплавов, а с мелкоигольчатыми – твёрдости. Кроме того, добавки МКЛ снижают балл пористости и содержание водорода в сплаве.

Отсутствие модифицирующего эффекта при использовании лигатуры с крупноигольчатыми ИМ свидетельствует о том, что ИМ такой морфологии при выдержке расплава 20...50 мин не успевают диспергировать до размеров, при которых они могут стать потенциальными центрами кристаллизации для α -Al. Микроструктура сплава АК6М2, модифицированного лигатурой с крупноигольчатыми ИМ, характеризовалась практически немодифицированными дендритами α -Al, грубыми эвтектическими составляющими и наличием унаследованных одиночных недорастворившихся ИМ. Модифицирование лигатурами с мелкодисперсными ИМ способствовало не только измельчению зёрен α -Al, но и вызвало благоприятное изменение эвтектической составляющей. Мелкоигольча-

тые ИМ растворяются интенсивней блочных, в результате чего происходит микролегирование твёрдого раствора титаном. Часть титана входит в состав соединений алюминия с кремнием, медью или железом. За счёт этого игольчатые ИМ вызывают большой рост твёрдости НВ сплава. Блочные ИМ, как более устойчивые, служат в основном центрами кристаллизации, измельчают α -Al, эвтектику и придают ветвям дендритов более округлую конфигурацию. За счёт этого происходит увеличение предела прочности и пластичности сплава.

Модифицирование МКЛ увеличивает скорость кристаллизации расплава, что сокращает время существования твёрдожидкой зоны и, как следствие, происходит измельчение структуры, а также уменьшение размеров и количества газовых пор.

Модифицирование алюминиевых сплавов добавками Al-Ti-лигатур доказывает целесообразность производства и их применения с большим количеством мелкодисперсных ИМ. При модифицировании часть алюминидов титана становится центрами кристаллизации. Однако большая часть их растворяется, а высвободившийся титан легирует α -Al или входит в состав сложных интерметаллидных соединений. Другая часть Al_3Ti адсорбирует растворённый в расплаве водород и, вероятно, не участвует в процессе зародышеобразования. Таким образом, чем больше зародышеобразующих частиц введено в расплав, тем больше станет потенциальных центров кристаллизации [37].

1.4 Теоретические основы модифицирования алюминиевых сплавов быстрозакристаллизованными лигатурами

Условия получения микрокристаллических структур в процессе охлаждения расплава в схематически обобщенном виде представлены на рисунке 38. Линия со стрелкой (указателем направления ведения процесса) показывают изменение температуры, С-образная кривая – начало кристаллизации.

На рисунке 38 показан переход расплава в микрокристаллическое состояние при прохождении во время быстрого охлаждения области с высокой скоростью образования зародышей кристаллической фазы при малой скорости их роста (внутри С-образной кривой).

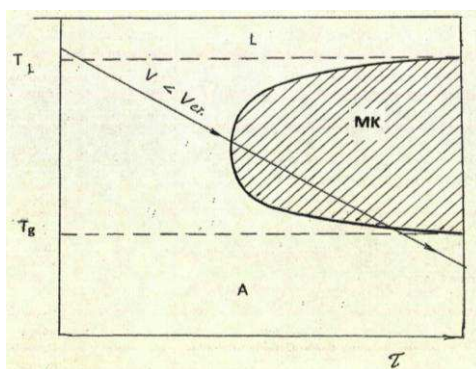


Рисунок 38 – Диаграмма затвердевания металлических расплавов в микрокристаллическом состоянии (L - расплав, А - аморфное состояние, МК - микрокристаллическое состояние, ΔT - температура стеклования)

Микрокристаллические сплавы с размером зерен или дендритных ветвей менее 1...10 мкм получают при скорости охлаждения $10-10^4$ К/с. То есть для получения мелкодисперсной структуры модифицирующей лигатуры необходимы определенные скорости охлаждения при её затвердевании.

Таким образом, для достижения высоких скоростей охлаждения расплава модифицирующей лигатуры необходимы следующие условия:

- 1) хороший контакт расплава с холодным материалом высокой теплопроводности (например, медь и ее сплавы);
- 2) минимальные потери тепла расплава при его транспортировке от нагревателя до охлаждающего устройства;
- 3) минимальная толщина или диаметр слоя расплава в направлении теплоотвода

Аморфные металлические сплавы (АМС) получают быстрой закалкой расплавов при скоростях охлаждения жидкого металла 10^4-10^6 К/с и при условии, что сплав содержит достаточное количество элементов-аморфизаторов. Аморфизаторами являются неметаллы: бор, фосфор, кремний, углерод и металлы.

Структура аморфных сплавов подобна структуре замороженной жидкости: Затвердевание происходит настолько быстро, что атомы вещества оказываются замороженными в тех положениях, которые они занимали, будучи в жидком состоянии. Аморфная структура характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, благодаря чему в ней нет кристаллической анизотропии, отсутствуют границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, типичные для поликристаллических сплавов.

Следствием такой аморфной – структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов; эти материалы проявляют исключительно высокие механическую твердость и прочность при растяжении, в ряде случаев имеют близкий к нулю коэффициент теплового расширения.

Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла для получения аморфной структуры можно реализовать различными способами. Общим в них является необходимость обеспечения скорости охлаждения не ниже 10 К/с. Таким образом, в настоящее время имеются устройства и способы получения металлических модифицирующих лигатур с мелкозернистой структурой вплоть до аморфной.

Сложность определения реальной скорости охлаждения расплава из жидкого состояния заключается в сложности определения конечной температуры в определенный промежуток времени.

Типичная кривая охлаждения при закалке из жидкого состояния приведена на рисунке 39.

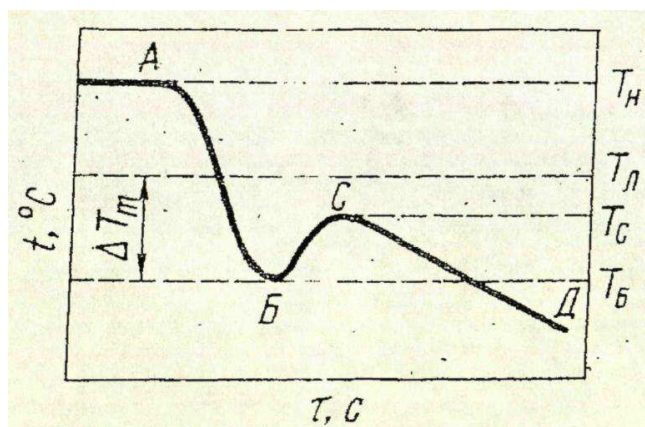


Рисунок 39 – Типичная кривая охлаждения сплава при закалке из жидкого состояния

Участок АБ соответствует охлаждению в жидком состоянии; СД – в твердом состоянии T_6 – температура достигнутого переохлаждения; T_L – температура равновесного ликвидуса; по разности $T_L - T_6$ определяется максимальное переохлаждение.

Установлено, что с повышением скорости охлаждения переохлаждение увеличивается, несмотря на различие способов охлаждения.

Это позволяет по скорости охлаждения оценить величину переохлаждения до начала кристаллизации.

1.5 Рафинирование алюминиевых сплавов

1.5.1 Факторы, влияющие на качество алюминиевых сплавов

Активные способы рафинирования расплава разделены в зависимости от характера взаимодействия рафинирующих средств на адсорбционные и неадсорбционные (физические).

К адсорбционным относятся рафинирование инертными газами (азотом или аргоном), хлором и хлористыми солями. Методы адсорбционного рафинирования построены по одной принципиальной схеме: введение или образование в расплаве газа, всплывание пузырьков этого газа на поверхность, адсорбция других газов и твердых неметаллических частиц и удаление их из расплава.

Помимо химического состава рафинирующего вещества, на эффект рафинирования оказывают влияние температура расплава, вязкость, размеры и скорость выделения рафинирующих газовых пузырьков. Чем выше вязкость расплавленного металла, тем труднее выделить из него неметаллические примеси, так как скорость их всплывания замедляется. Следует учитывать, что сплавы, близкие к эвтектическому составу (АК12, АК9ч), можно рафинировать при более низких температурах, чем сплавы с меньшим содержанием эвтектической составляющей или с повышенным содержанием магния.

К неадсорбционным относятся рафинирование ультразвуковыми колебаниями, вакууме и электрическим током. Отличие этих методов рафинирования

от адсорбционных заключается в разрушении равновесия системы «металл–газ–оксид» во всем объеме расплава, а не в отдельных участках [38].

1.5.2 Основные методы рафинирования алюминиевых сплавов

Рафинирование инертными газами. Обычно применяют азот или аргон. Установка состоит из баллона с инертным газом, устройства для поглощения воды, манометра и кварцевой трубки.

Все элементы установки соединены между собой кварцевыми трубками.

Процесс рафинирования ведут непосредственно в печах или в раздаточных тиглях. При этом газ с помощью кварцевой трубки вводят в расплав и перемещением трубки вдоль стенок печи стремятся обработать наибольший объём металла. Продолжительность рафинирования 7–10 минут, после чего с поверхности расплава снимают шлак и производят разливку.

Рафинирование хлором. Установка для хлорирования состоит из баллона с хлором, осушительных склянок Тищенко с серной кислотой, ртутного манометра и кварцевой трубки. Все эти элементы установки соединены между собой стационарной стальной трубкой, а в местах, требующих подвижного соединения, резиновой трубкой. Процесс рафинирования ведётся в тигле, имеющим крышку с отводом отходящих газов в боров. Над тиглем необходимо устанавливать вентиляционный кожух. Кварцевую трубку вводят в расплавленный металл таким образом, чтобы конец её находился на расстоянии 11–150 мм от дна тигля. По достижении требуемой температуры металла нужно повернуть вентиль баллона примерно на 1/4 оборота, наблюдая за пропуском хлора в склянках и изменением давления в манометре.

Обработку хлором проводят при давлении по манометру около 100 мм рт. ст. Продолжительность рафинирования устанавливают в зависимости от качества шихтовых материалов. При сильно загрязнённой шихте длительность рафинирования увеличивают, но не выше 10–12 мин, во избежание роста зёрен.

После хлорирования поверхность ванны очищают от шлака и производят разливку сплава.

Рафинирование хлористыми солями. Обычно применяют хлористый цинк, хлористый марганец, реже хлористый алюминий и др.

Обезвоженный хлористый цинк выливают в сухой железный противень или в специальные металлические формочки и хранят в термостате при температуре 110–120 °С. Во избежание поглощения водяных паров хлористый цинк необходимо вводить в расплав ещё горячим с помощью железного колокольчика, которым одновременно перемешивают сплав.

Операцию рафинирования считают законченной после прекращения выделения из металла пузырьков газа. После рафинирования с поверхности расплава снимают шлак, сплав выдерживают не менее 5–10 мин и разливают по формам.

Обычно в расплав вводят хлористого цинка не более 0,1–0,2 % от массы шихты, чтобы не загрязнять алюминиевые сплавы цинком. Взамен хлористого цинка можно применять хлористый марганец. Последний вводят в количестве

0,05–0,1 % к массе расплава. Работать с хлористым марганцем значительно удобнее вследствие его меньшей гигроскопичности. Хлористый марганец перед употреблением достаточно просушить в сушильном шкафу при температуре 110–115 °С, а затем хранить в герметически закрытой посуде. Дегазацию можно осуществлять также непосредственно хлористым алюминием, количество которого, в отличие от двух первых солей, не ограничивается.

Алюминиевые сплавы целесообразно рафинировать при 720–730 °С.

Рафинирование ультразвуковыми колебаниями. Для рафинирования алюминиевых сплавов ультразвуком применяется промышленный агрегат УЗД-200.

Агрегат разработан в двух вариантах: с передвижением по полу цеха и по монорельсу над печами.

Агрегат УЗД-200 работает в сочетании с генератором УЗГ-10У, его можно эксплуатировать на расстоянии 10–20 м от генератора.

Рабочая головка подвесного агрегата передвигается по монорельсу с помощью электротельфера.

Для передачи электропитания и водоснабжения на головку применяется троллейная система. Управление перемещением головки вдоль печей, опускание и подъём головки, а также включение и выключение колебаний осуществляется при помощи дистанционной кнопочной станции, сблокированной с кнопочной станцией генератора УЗГ-10. На рабочей головке агрегата укреплены четыре магнитострикционных преобразователя (волноводов), непрерывно охлаждаемых водой. Подача и отдача воды в головке осуществляются через герметичные штуцеры, а электропитание – через герморазъёмы.

Материалом для волноводов служит титановый сплав ВТ-1.

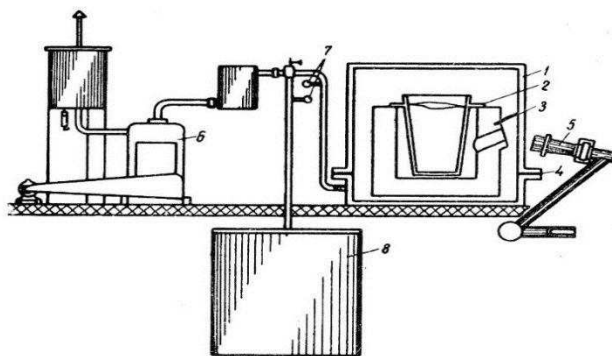
Рафинирование осуществляется следующим образом: с помощью дистанционной кнопочной станции подводят рабочую головку к печи. С поверхности расплава снимают окисную плёнку и рабочую головку опускают до касания торцами волноводов поверхности расплава. Волноводы предварительно прогревают. Включают напряжение и производят рафинирование. Температура расплава 740–760 °С.

После окончательного рафинирования отводят головку прибора, выдерживают расплав в течение 10–15 мин, снимают шлак и производят разливку.

Агрегат УЗГ-200 предназначен для рафинирования 150–200 кг расплава. При большей массе расплава необходимо увеличить число одновременно работающих преобразователей.

Рафинирование в вакууме. Рафинирование сплавов систем алюминий-кремний, алюминий-медь, алюминий-кремний-медь, алюминий–прочие компоненты с применением вакуума можно осуществлять в специальных камерах с подогревом КВД-1 (или в раздаточной печи, оборудованной для вакуумирования ВРП-1).

Установка ВДК-1 (рис. 40) состоит из вакуумной камеры, вакуум-трубопровода, манометров, фильтра, газовой горелки и ресивера.

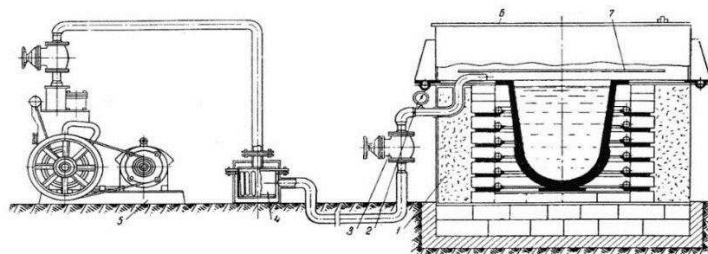


- 1 – вакуумная камера;
- 2 – тигель с расплавом;
- 3 – печь;
- 4 – резиновые прокладки;
- 5 – газовая горелка;
- 6 – вакуумный насос;
- 7 – вакуумметры;
- 8 – ресивер

Рисунок 40 – Схема установки для вакуумирования (ВДК-1)

Вакуумная камера состоит из двух частей: миксера, футерованного огнеупорным кирпичом, и герметической крышки с тепловым экраном. Перед вакуумированием расплав в миксере разогревается с помощью газовой горелки. Затем горелку выводят из миксера и миксер закрывают крышкой.

Раздаточная печь ВРП-1 (рис. 41) состоит из двух частей: стального цилиндрического кожуха с водоохлаждаемым фланцем и крышки с уплотняющей прокладкой. Подогрев осуществляется с помощью электрических спиральных нагревателей.



- 1 – вакуумная раздаточная печь;
- 2 – вакуумметр;
- 3 – вентиль;
- 4 – фильтр вакуумной системы;
- 5 – вакуумный насос;
- 6 – сварная крышка;
- 7 – экран

Рисунок 41 – Схема установки для вакуумирования (ВРП-1)

Рафинирование в вакууме осуществляется следующим образом: расплав из плавильной печи заливают в раздаточный тигель, который помещают в вакуумную камеру или в тигель печи. На поверхность расплава рекомендуется насыпать слой сухого рафинирующего флюса (0,1–0,3 % к массе расплава). Включают насос и выдерживают расплав при давлении 1,0–10 мм рт. ст. в течение 10–15 мин. Температура расплава 730–760 °С. Температуру и продолжительность вакуумирования устанавливают в зависимости от массы и загрязнённости расплава, размеров и конфигураций деталей.

Необходимый уровень давления при вакуумировании достигается в течение 1–2 мин. После вакуумирования расплаву нужно дать постоять в течение 5–7 мин, снять с поверхности шлак и произвести разливку. Вакуумировать можно после модифицирования [6].

Рафинирование электрическим током. Исходя из предположения, что растворённый водород в металлах может находиться в ионизированном состоянии, А.Г. Спасский и Д.П. Ловцов провели ряд исследований с целью разработки дегазации жидких металлов постоянным электрическим током. Исследования проводили на алюминии А00, силуминах ДАЗ, УАЗ, сплаве АЛ2 и др. Плавка велась в электропечи сопротивления в графитовых тиглях. Расплав подвергался действию постоянного электрического тока от выпрямителя ВАК-10 или селенового выпрямителя.

О поведении газов под влиянием постоянного тока судили по изменению газосодержания расплава и по пористости проб.

Расплав предварительно насыщался водородом. Авторы указывают, что в серии плавок силумина ДАЗ обработка электрическим током давала большой дегазирующий эффект. Газосодержание практически равнялось нулю, технологически пробы получились плотные. Однако обработка ряда плавок чистого алюминия и силумина УАЗ не дала положительных результатов.

Дегазация расплава постоянным электрическим током, несомненно, служит подтверждением ионизации водорода в расплаве.

Поэтому отсутствию дегазации в некоторых опытах следует считать результатом низкой степени ионизации водорода в данных случаях. После выключения тока газосодержание выравнивается по всему объёму расплава. Авторы считают, что такие результаты являются следствием нахождения водорода не только в виде ионов, но и в составе коллоидных частиц сложных ионов.

Исходя из положения, что в металлических растворах электролитический эффект повышается при наличии химического соединения ионного типа, в расплав вводили доли процента натрия или лития.

Оказалось, что сплавы, не поддавшиеся дегазации постоянным электрическим током, после введения натрия или лития быстро (в течение нескольких минут) дегазировались. Это объясняется взаимодействием обоих металлов с водородом, находящимся в неионизированном состоянии, с образованием гидридов (MeH); концентрация ионов водорода в расплаве увеличивается, возрастает и дегазирующий эффект.

Опыты, проведённые А.Г. Спасским и Д.П. Ловцовым представляют интерес с точки зрения создания нового метода дегазации алюминиевых сплавов — путём пропускания через расплав постоянного электрического тока.

На основании этих работ В.Г. Коротков исследовал влияние различных факторов на дегазирующий эффект при обработке алюминиевого сплава АЛ9 постоянным электрическим током.

Исследования проводили при нормальном и пониженном давлении. Опыты В.Г. Короткова подтвердили положительное в целом влияние постоян-

ного электрического тока на удаление водорода из расплава. Установлен характер влияния на степень дегазации температуры расплава и плотности тока. Малая плотность тока ($0,3-1 \text{ а/см}^2$) обуславливает преимущественно диффузионное удаление водорода, большая плотность (3 а/см^2) – через стадию образования пузырьков. Наименее благоприятной является промежуточная плотность тока на катоде ($1-3 \text{ а/см}^2$), поскольку она способствует ассоциации водорода в молекулы и возвращению их в расплав конвекционным потоком, что ухудшает дегазацию сплава [39].

Выводы по литературному обзору и постановка цели и задач исследования

На основании изученной литературы, можно сделать вывод, что модифицирование расплава имеет наибольший потенциал для повышения функциональных свойств Al–Si сплавов. Была проанализирована литература по модифицированию доэвтектических и эвтектических силуминов такими модификаторами как: натрий, стронций, барий, сера, карбонаты поверхностно-активных металлов, нанопорошки тугоплавких химических соединений. Также изучена литература по модифицированию заэвтектических силуминов и рафинированию алюминиевых сплавов.

В настоящее время большое внимание уделяется подбору качественных шихтовых материалов с положительной структурной наследственностью. Для модифицирования доэвтектических алюминиевых сплавов перспективными являются металлические мелкодисперсные лигатуры, содержащие модифицирующие элементы титан, бор, стронций.

Наиболее простым и надежным методом улучшения качества модифицирующих лигатур является повышение скорости охлаждения лигатур при их кристаллизации. Повышение скорости охлаждения способствует измельчению модифицирующих интерметаллидных соединений и увеличению их количества. Закалкой из жидкого состояния считается скорость охлаждения лигатуры или сплава в процессе их получения равная >10 К/с. Способы получения и введения модификаторов в расплав оказывает более сильное влияние на измельчение зерна, чем физико-химические свойства модификатора и модифицируемого сплава. Равномерность распределения тугоплавких модифицирующих частиц в модифицируемом сплаве зависит от равномерности их распределения в лигатуре.

Имеются работы, в которых модифицирование доэвтектических силуминов АК7М2 и АК6М2 проводилось быстрозакристаллизованными лигатурами AlSr, AlTiB, полученными закалкой из жидкого состояния, а также модифицирование сплава АК7М2 быстроохлаждёнными сплавами того же химического состава.

Но в вышеуказанных работах упущен факт продолжительности эффекта модифицирования, что является важной характеристикой любого модификатора.

Таким образом, получение быстрозакристаллизованных модифицирующих лигатур и исследование эффективности их воздействия на структуру и свойства сплава в течение времени является *актуальной* научно-технической задачей.

Цель работы: Исследование продолжительности эффекта модифицирования сплава АК7М2 быстрозакристаллизованными лигатурами.

Задачи:

1. Провести модифицирование сплава АК7М2 по стандартной технологии лигатурами AlSr10 и Al5TiB.

2. Получить быстрозакристаллизованные лигатуры AlCu33 и АК7М2.

3. Провести модифицирование сплава АК7М2 быстрозакристаллизованными лигатурами А1Сu33 и АК7М2, по принципу “самомодифицирования”.

4. Определить эффективность воздействия быстрозакристаллизованных лигатур в течение 3-х часов на структуру и свойства сплава АК7М2.

2 Методика эксперимента

Для приготовления сплава АК7М2 и модифицирующих лигатур, использовали следующие шихтовые материалы: алюминий марки А85 (ГОСТ 11069-2001), кремний марки Кр0 (ГОСТ 2169-69), магний марки Мг90 (ГОСТ 804-93), медь марки М00 (ГОСТ 859-78), модифицирующие лигатуры в виде прутков Al-Sr10 и Al5TiB (ГОСТ Р 53777-2010). Расчёт шихты проводился на содержание кремния в сплаве – 7 %; меди – 2,2 %; магния – 0,5 %; стронция – 0,035 %; титана – 0,03%. Объём рассчитывался на 1 кг сплава.

Химический состав сплава АК7М2 представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав сплава АК7М2 по ТУ 24.04.13.64-85

Fe	Si	Mn	Ni	Al	Cu	Mg	Zn	Сумма примесей
до 1,3	6-8	0,2-0,6	до 0,3	85,8-92,1	1,5-3	0,2-0,6	до 0,5	Не более 2

Также проводилось рафинирование гексохлорэтаном C_2Cl_6 в количестве 0,1 % от веса плавки.

Плавку вели в индукционной печи марки ИПП-60 (рис. 42).



Рисунок 42 – Внешний вид индукционной печи марки ИПП-60

Технические характеристики печи представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Технические характеристики печи ИПП-60

Модель	Мощность преобразователя, кВт	Расход воды, м ³ /мин	Вес установки, кг
ИПП-60	60	0,06	~286

Контроль температуры производился термопарой ВР 5/20.

Заливка образцов осуществлялась в металлические кокиля (рис.43). В качестве противопригарного покрытия использовали раствор гашёной извести, которая наносилась кисточкой на рабочую поверхность, предварительно нагретую до температуры 200–250 °С, с последующим нагревом под заливку до 300 °С.

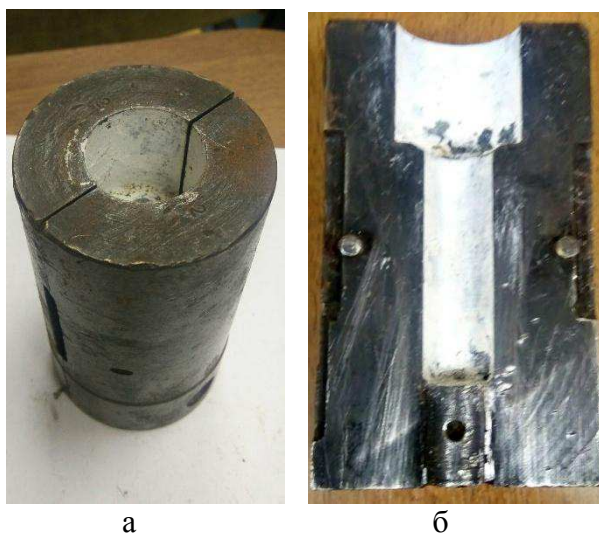


Рисунок 43 – Металлический кокиль для заливки образцов:
а – в сборе; б – в разобранном виде

Для решения поставленных задач проводились 4 плавки, описание и назначение плавков представлено в таблице 7.

Таблица 7 – Описание и назначение плавков

№ Плавки	Описание	Назначение
P1	Приготовление сплава АК7М2 по стандартной технологии	Образцы, остальное БОС
P2	Получение быстрозакристаллизованной лигатуры Al-Cu33	БОС
P3	Приготовление сплава АК7М2 по стандартной технологии	Образцы с выдержкой расплава 3 часа
P4	Приготовление сплава АК7М2, модифицированного быстрозакристаллизованными лигатурами	Образцы с выдержкой расплава 3 часа

Плавка P1: для приготовления сплава АК7М2 по стандартной технологии после расплавления алюминия и его нагрева до температуры 920–950 °С загружали кремний, далее добавляли медь, затем при температуре 720–730 °С вводили магний, после его расплавления загружали модификаторы AlSr10 и Al5TiB. Проводили рафинирование гексохлорэтаном в количестве 0,1 % от веса плавки. Сплав разливали в кокиля на “гагаринские” образцы и химический анализ. Быстрозакристаллизованные лигатуры получали литьём готового сплава на стальной уголок размером 50*50. Для модифицирования отбирались лепестки сплава толщиной до 0.5 мм, кристаллизующихся со скоростью 5–7*10² град/сек.

Плавка P2: для получения быстрозакристаллизованной лигатуры Al-Cu33 после расплавления алюминия и его нагрева до температуры 950 °С вводили медь. Разливку и отбор образцов проводили вышеприведенным методом.

Плавка P3: проводилась также, как и плавка P1. Но дополнительно производилась заливка образцов через 1 час в течение 3 часов.

Плавка P4: готовили также как плавку P1 и P3, но дополнительно вводили быстрозакристаллизованные лигатуры АК7М2 и Al-Cu33, полученные в плавках P1 и P2. Заливка образцов производилась также через 1 час в течение 3 часов.

Металлографический анализ проводился посредством приготовления шлифов, их травления и изучения на микроскопе Carl Zeiss AxioObserver A1m (рис.44), позволяющего проводить следующие методы исследования: светлое поле, тёмное поле, фазовый контраст, дифференциально-интерференционный контраст (ДИК), варел-контраст, поляризация, люминесценция.



Рисунок 44 – Микроскоп Carl Zeiss AxioObserver A1m

Использовались программы-анализатора Axio Vision. Carl Zeiss - программное обеспечение анализа изображений, которое используется для автоматизированной количественной оценки микроструктуры, для получения, обработки и анализа изображений, и управления моторизованными частями микроскопа AxioVision от Carl Zeiss.

Стандартная металлографическая пробоподготовка включает в себя комплекс мероприятий при подготовке образцов для оптических исследований. Этапы пробоподготовки для металлографического анализа в современной лаборатории (Оборудование показано на рисунке 45):

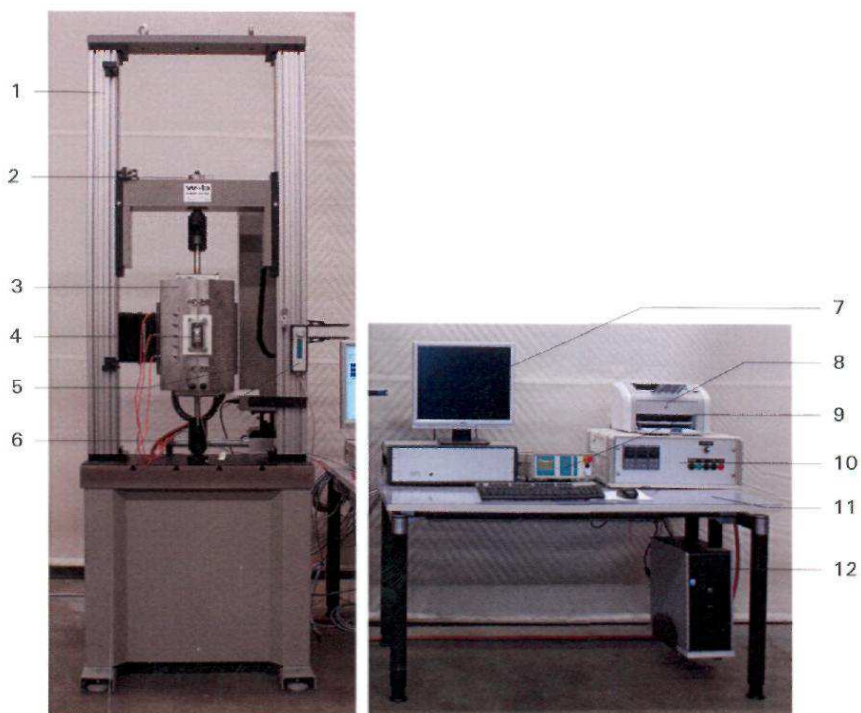
1) Шлифовка производилась на специальном шлифовальном станке Saphir 520, с закреплением шлифовальной бумаги на вращающемся диске установке. Заточенный образец шлифуется на шлифовальной бумаге, до полного удаления рисок, с постепенным переходом от бумаги с абразивом №12–3 с зернистостью 150–25 мк до бумаги микронной зернистостью №М40–М5 с зернистостью от 40 до 8,5 мк. При переходе с одного номера зернистости на другой необходимо очищать образец от абразива и менять направление шлифовки на 90°;

2) Полирование проводили на специальном станке Saphir 520. Окончательное полирование ведется на тонком мягком сукне (фетре), смачиваемом водой и специальными пастами, до полного уничтожения рисок и получения зеркальной поверхности, что занимает при хорошо отшлифованной поверхности 5–7 мин. После полирования шлиф промывают водой, затем сушат прикладывая его к фильтровальной бумаге.



Рисунок 45 – Комплекс оборудования для пробоподготовки

Испытания на растяжение проводили на универсальной разрывной машине LFM 20 kN при комнатной температуре.



1 - разрывная машина; 2 – подъемный механизм; 3 – печь STE – 12Н/700 °С; 4 - экстензометр EXN 30.6; 5 – автоматический экстензометр MFL 300; 6 – нижнее зажимное устройство; 7 – монитор; 8 – принтер; 9 – регулирующая система EDS 120; 10 – контрольное устройство; 11 – компьютерный стол; 12 – процессор

Рисунок 46 - Универсальная разрывная машина LFM 20 kN

Разрывная машина LFM 20 kN (рис.46) оснащена устройством измерения изменения длины, которое имеет задание измерять удлинение образца во время испытания на растяжение.

Данная испытательная машина оснащена программным обеспечением, позволяющим получать зависимости ($P-\Delta l$; $\sigma-\delta$) на экране монитора и производить расчет интересующих свойств быстро и с высокой точностью, а также выводить полученные результаты на принтер.

При растяжении образца на диаграммной ленте разрывной машины автоматически записывается зависимость осевой растягивающей нагрузки P от абсолютного удлинения.

По определенным точкам на кривой растяжения рассчитывают стандартные характеристики сопротивления материала деформации и разрушению, причем выражают их через условные растягивающие напряжения $\sigma = P/F_0$.

Измерение твердости образцов по Бринеллю проводилось на универсальном твердомере М4U.

Твердомер состоит из колонны (раммы), регулируемого по вертикали предметного столика, опорной плиты и системы контроля, а также, в зависимости от комплектации прибора, из механизмов оптического измерения (рис.47).

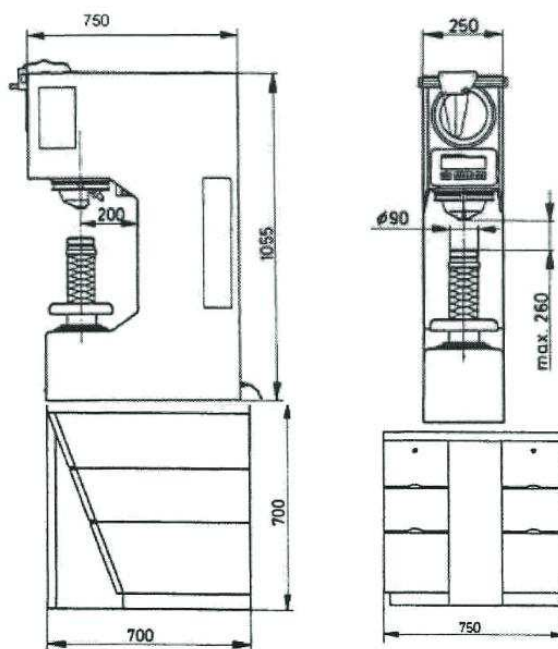


Рисунок 47 - Твердомер М4U G3

При испытании на твердость в образце под индентором возникает сложное напряженное состояние, которое характеризуется наибольшим коэффициентом мягкости по сравнению с другими видами механических испытаний ($\alpha = t_{\max}/S_{n_{\max}} > 2$).

При стандартном измерении твердости по Бринеллю (ГОСТ 9012-59) стальной шарик диаметром D вдавливают в испытуемый образец под приложенной определенной время τ нагрузкой P .

После измерения индентор автоматически заменяется на объектив, а автоматически настраиваемое изображение отпечатка появляется на экране.

Дальнейшее измерение происходит с помощью измерительной линейки с измерительными линиями, которая функционирует вместе с электронной системой измерений.

Полученные данные преобразовываются электронной системой твердомера и значение твердости выводится на экран.

3. Исследование влияния быстрозакристаллизованных лигатур на свойства сплава АК7М2

3.1. Исследование химического состава

Химический состав плавов Р1, Р2, Р3, Р4 приведён в таблице 8 и соответствует пределам (согласно химическому составу сплава АК7М2 по ТУ 24.04.13.64-85): Si 6–8 %, Cu 1,5–3 %, Mg 0,2–0,6 %, Fe до 1,3 %. Плавка Р2 проводилась для получения быстрозакристаллизованной лигатуры Al-Cu33, её химический состав соответствует расчётному.

Таблица 8 – Химический состав плавов

№ плавки	Состав, %						
	Si	Cu	Mg	B	Ti	Sr	Fe
Р1	6,83	2,686	0,641	0,0020	0,032	0,0254	0,118
Р2	0,48	33	0,018	0,021	0,009	0,0005	0,094
Р3	6,78	2,994	0,587	0,0021	0,028	0,0269	0,136
Р4	6,85	2,412	0,522	0,0016	0,014	0,0008	0,139

Содержание алюминия в плавках также соответствует пределам (85,8-92,1 %) и составляет: плавка Р1–89,613 %, плавка Р2–66,472 %, плавка Р3–89,391 %, плавка Р4–90,006 %.

3.2. Исследование механических свойств

Механические свойства плавов Р1, Р3, Р4 при нормальных условиях приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Механические свойства плавов при нормальных условиях

№ плавки	$\sigma_{пр}$, МПа	δ , %	НВ
Р0 (по ТУ 24.04.13.64-85)	160	1	70
Р1	203,28	1,135	85,07
Р3	208,79	1,76	87,54
Р4	218,39	2,015	90,25

График зависимости прочности от технологии приготовления сплава представлен на рисунке 48, а график зависимости пластичности на рисунке 49.

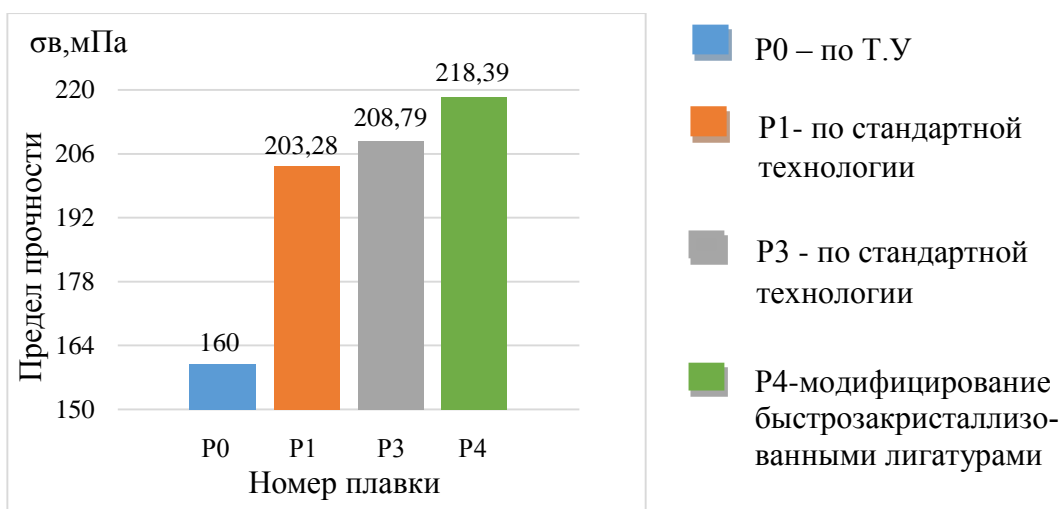


Рисунок 48 – Зависимость прочности от технологии приготовления сплава АК7М2

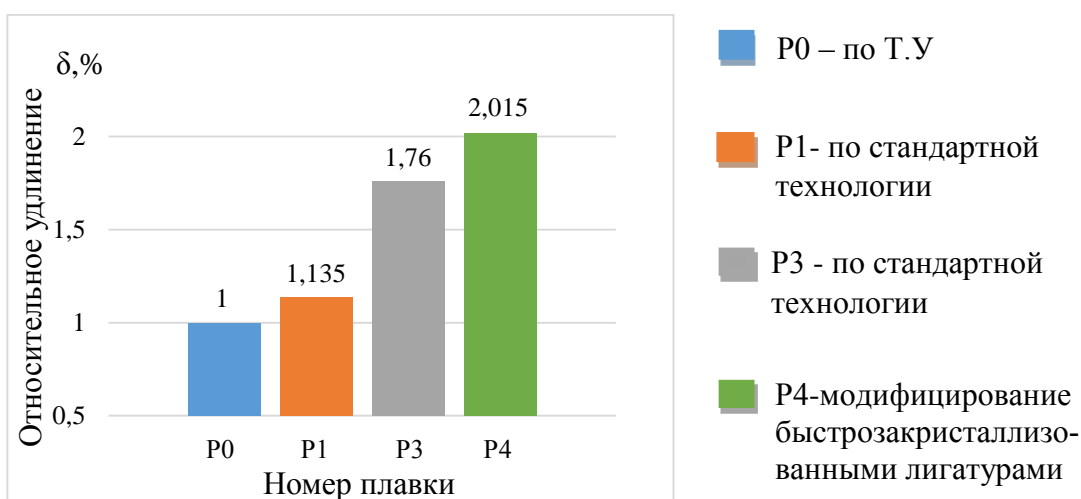


Рисунок 49 – Зависимость пластичности от технологии приготовления сплава АК7М2

Наименьшие показатели прочности и пластичности соответствуют плавке P1, полученной по стандартной технологии с применением прутковых модификаторов Al-Sr и Al-Ti-B. Наибольшие показатели прочности и пластичности соответствуют плавке P4, модифицированной быстрозакристаллизованной лигатурой Al-Cu33 и быстрозакристаллизованной лигатурой того же химического состава, что и испытуемый сплав. Промежуточное положение занимает плавка P3, полученная по той же технологии, что и плавка P1.

График зависимости твёрдости от технологии приготовления сплава представлен на рисунке 50.

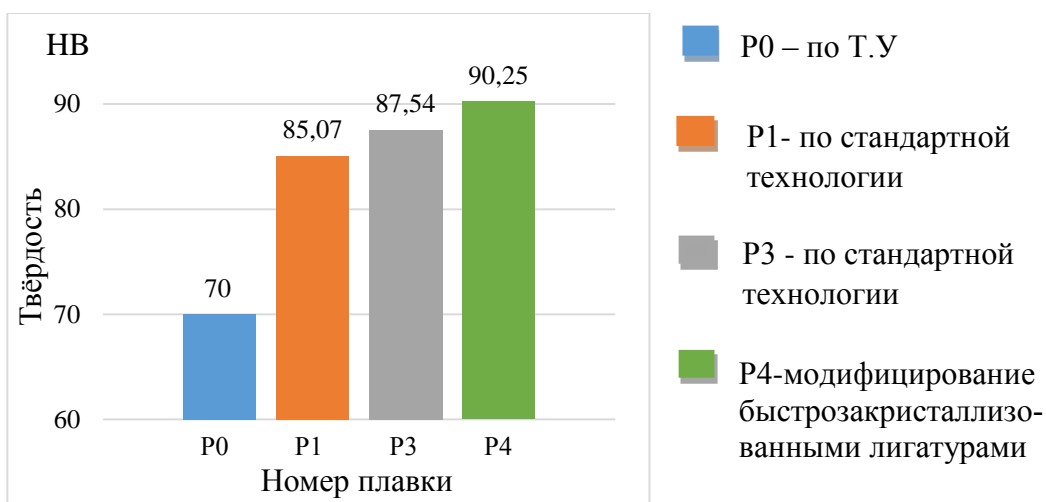


Рисунок 50 – Зависимость твёрдости от технологии приготовления сплава АК7М2

Сравнивая твёрдость полученных образцов можно сделать вывод, что наименьшие показатели соответствуют плавке P1. Наибольшее значение показала плавка P4, а плавка P3 заняла промежуточное положение по сравнению с плавкой P1 и P4.

Механические свойства силуминов зависят от характеристик микроструктуры. В доэвтектических силуминах основное влияние на прочность и пластичность оказывает морфология кремниевых кристаллов в эвтектике. Чем они дисперснее и компактнее, тем выше получаются свойства при растяжении. Помимо морфологии доэвтектического кремния важную роль в формировании механических свойств играют количество и морфология других фаз кристаллизационного происхождения, особенно железосодержащих. Как и в случае с эвтектическим кремнием, диспергирование и увеличение компактности частиц этих фаз за счёт ускорения кристаллизации и модифицирования обеспечивает повышение характеристик прочности и пластичности при растяжении. Наиболее сильное влияние на микроструктуру оказывает содержание кремния, магния, меди и железа.

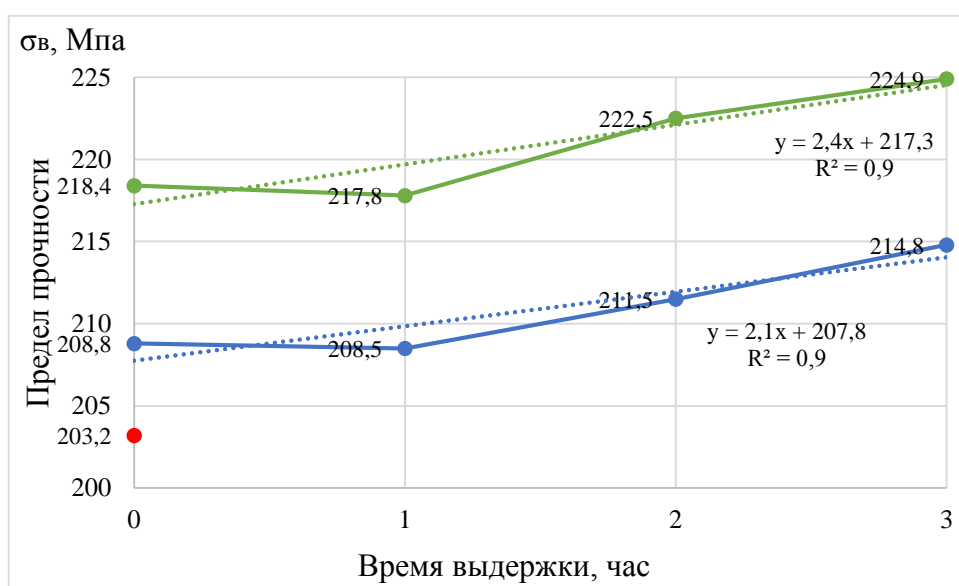
Влияние кремния общеизвестно: с увеличением его концентрации растёт объёмная доля эвтектики (Al) + (Si), что сопровождается повышением литейных свойств, прочности и снижением пластичности. Влияние меди и магния связано одновременно с изменением нескольких структурных факторов: чем их больше в силуминах, тем выше легированность алюминиевого раствора, больше количество дополнительных избыточных фаз (Al_2Cu , Mg_2Si и др.) кристаллизационного происхождения и вторичных их выделений, грубее структура кремниевой эвтектики. Эти легирующие элементы, являясь основными упрочнителями силуминов, оказывают отрицательное влияние на их показатели пластичности как в литом состоянии, так и после термической обработки. При этом степень легированности алюминиевого твердого раствора, особенно при малых концентрациях меди (до 1–2 %) и магния (до 0,2–0,3 %), по-видимому, является более существенными факторами по сравнению с избыточными фазами, образующимися при кристаллизации [40].

В таблице 10 приведён предел прочности плавок в зависимости от времени выдержки сплава АК7М2 в течение 3-х часов.

Таблица 10 – Прочность (σ_b , МПа) плавок в зависимости от времени выдержки сплава

№ плавки	Время выдержки, час			
	0	1	2	3
P1	203,2	-	-	-
P3	208,8	208,5	211,5	214,8
P4	218,4	217,8	222,5	224,9

На рисунке 51 представлен график зависимости прочности от времени выдержки сплава в течение 3-х часов.



● - плавка P1; ● - плавка P3; ● - плавка P4

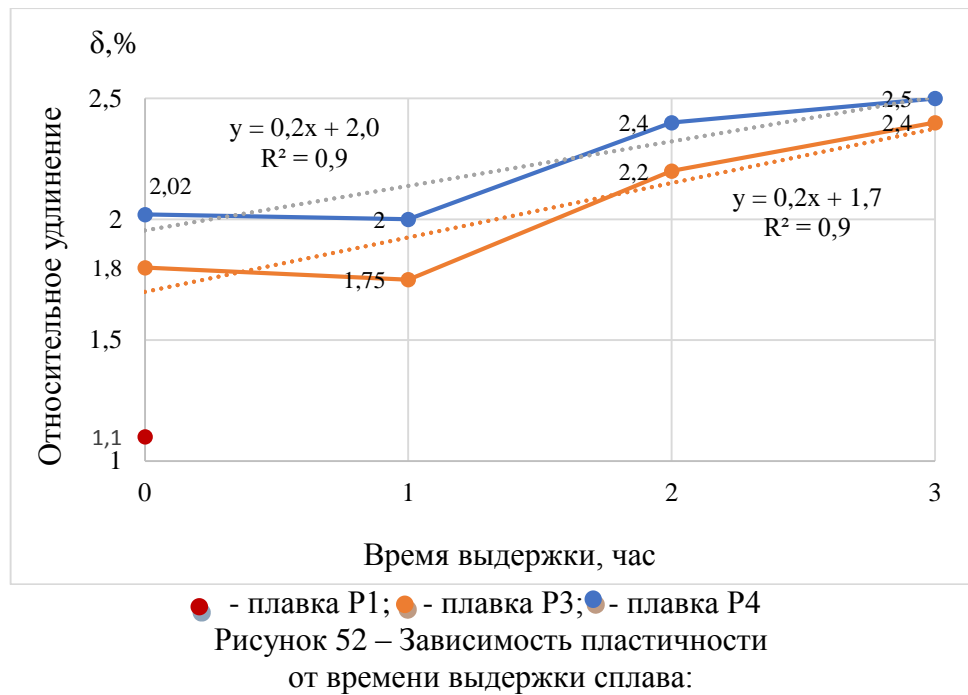
Рисунок 51 – Зависимость прочности от времени выдержки сплава

В таблице 11 приведена пластичность плавок в зависимости от времени выдержки сплава в течение 3-х часов.

Таблица 11 – Пластичность (%) плавок в зависимости от времени выдержки сплава

№ плавки	Время выдержки, час			
	0	1	2	3
P1	1,1	-	-	-
P3	1,8	1,75	2,2	2,4
P4	2,02	2	2,4	2,5

На рисунке 52 представлен график зависимости пластичности от времени выдержки сплава в течение 3-х часов.

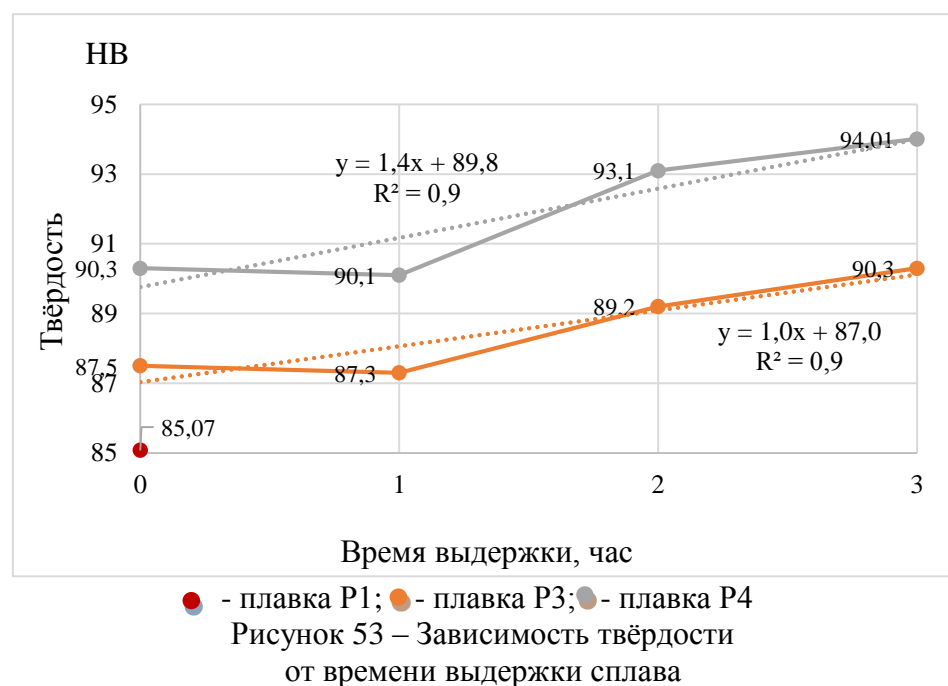


В таблице 12 приведена твёрдость плавков в зависимости от времени выдержки сплава в течение 3-х часов.

Таблица 12 – Твёрдость (НВ) плавков в зависимости от времени выдержки сплава

№ плавки	Время выдержки, час			
	0	1	2	3
P1	85,07	-	-	-
P3	87,5	85,5	88,7	90,06
P4	90,3	92,5	89,4	93,01

На рисунке 53 представлен график зависимости твёрдости от времени выдержки сплава в течение 3-х часов.



Результаты исследований показывают стабильность механических свойств в течение времени как сплава, полученного по стандартной технологии, так и сплава, полученного с применением быстрозакристаллизованных лигатур. То есть, быстрозакристаллизованные лигатуры AlCu33 и АК7М2 могут применяться для модифицирования сплава АК7М2 и обеспечивают эффект модифицирования в течение 3-х часов.

3.3 Исследование микроструктуры образцов

Исследование микроструктуры образцов проводилось на оптическом микроскопе Carl Zeiss AxioObserver A1m на увеличении x50, x200, x500 и x1000.

В литом состоянии основной структурной составляющей всех силуминов является эвтектика (Al) + (Si). Ее главным параметром является дисперсность (толщина ветвей кристаллов (Si)).

В доэвтектических силуминах кроме эвтектики основной структурной составляющей являются первично кристаллизующийся из жидкости твердый раствор кремния в алюминии – (a_{Al}). Его объемная доля обычно составляет 30-70 %. Дендритные ячейки (a_{Al}) в доэвтектических силуминах окружены колониями эвтектики (Al + Si) или слаборазветвленными кристаллами кремниевой фазы. Ведущей фазой при кристаллизации является Al.

В зависимости от химического состава и условий охлаждения в структуре силуминов могут присутствовать различные фазы, которые в зависимости от своей природы кристаллизуются либо в составе кооперативных эвтектик, либо как самостоятельные интерметаллидные соединения.

Содержание кремния в доэвтектических силуминах находится в пределах 4–9 %. Нижний предел по кремнию (4 %) обусловлен достижением необходимого уровня литейных свойств за счёт достаточно узкого эффективного интервала кристаллизации. По мере увеличения в доэвтектических сплавах содержания кремния в их структуре возрастает количество эвтектики и улучшаются литейные свойства.

Концентрация магния составляет 0,2–0,6 %. Нижний предел обусловлен достижением достаточного эффекта дисперсионного упрочнения за счёт образования вторичных выделений метастабильных фаз β' и β'' (Mg_2Si) и Q' ($Al_6Cu_2Mg_8Si_5$).

Медь позволяет добиться наибольшего упрочнения силуминов в литом состоянии, поэтому её концентрация может достигать 7-8 %. Однако вводить медь в количестве более 4–5 % нецелесообразно, так как её предельная растворимость в алюминии составляет чуть более 4 %.

Основная примесь в силуминах – железо, которое из-за низкой нерастворимости в алюминии (менее 0,05 %) практически полностью входит в состав фаз кристаллизационного происхождения (обычно эвтектического). Последние могут иметь различную морфологию, в частности иглообразную, скелетную и глобулярную. Наиболее часто в силуминах встречаются следующие фазы: Al_5FeSi , $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$, Al_9FeNi , $Al_8FeMg_2Si_6$, реже Al_8Fe_2Si . Образование фаз $Al_6(Fe,$

Mn) и Al_3Fe можно ожидать только при содержании кремния ближе к нижней границе ($\sim 4\%$), при высоком железе ($> 1,5\%$) и медленном затвердевании ($V_c < 0,1$ К/с). С точки зрения механических свойств наиболее вредными являются иглообразные частицы (в частности, Al_5FeSi). В случае глобулярной формы частиц отрицательное влияние железа может быть минимизировано, однако это требует введения специальных добавок, в частности бериллия, который при оптимальном количестве связывает железо в глобулярные включения. В промышленных силуминах в качестве нейтрализатора железа обычно используют марганец, который образует скелетообразные включения фазы $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$.

В системе Al–Si–Cu не образуются тройных соединений, в равновесии с алюминиевым твёрдым раствором находятся только фазы из двойных систем: Al_2Cu и Si. Растворимость меди в (Si) и кремния в Al_2Cu незначительна. Максимальная совместная растворимость меди и кремния в твёрдом алюминии при температуре эвтектики ($525\text{ }^\circ\text{C}$) составляет $4,5\%$ Cu и $1,1\%$ Si. При понижении температуры растворимость меди и кремния в алюминии уменьшается.

Модифицирование силуминов позволяет коренным образом изменить структуру сплавов системы Al–Si.

Лигатура Al-5Ti-B является эффективным модификатором для доэвтектических алюминиевых сплавов вследствие того, что в ней одновременно содержатся титан и бор и потому в модификаторе образуется больше центров кристаллизации фазы a_{Al} в виде интерметаллидов TiB_2 и $(Al, Ti)B_2$. Измельчение интерметаллидов TiB_2 , $TiAl_3$ и др., а также увеличение их количества на заданной единице площади способствуют повышению механических свойств и измельчению микроструктуры сплавов в отливках.

Модифицирование сплава АК7М2 лигатурой AlSr10 вызывает измельчение кристаллов эвтектического кремния в 2,5 раза.

При вводе в расплав АК7М2 быстроохлажденного сплава такого же химического состава, он выполняет функцию модификатора для сплава АК7М2, так как измельчает его структуру.

Модифицирующее воздействие закаленного из жидкого состояния сплава АК7М2 на матричный расплав идентичного состава может быть обусловлено несколькими факторами. Этому способствует внесение в расплав вместе с шихтой инородных частиц - потенциальных центров кристаллизации фазы a_{Al} .

Кроме того, нельзя исключать и фактор образования в алюминиевом расплаве новых дисперсных частиц, в том числе и оксида алюминия. Но в основном, оно является следствием формирования в расплаве локальных зон растворения модификатора, в которых содержатся мелкие кристаллы a_{Al} , являющиеся, по существу, идеальными готовыми центрами кристаллизации a_{Al} из базового расплава.

При вводе в алюминиевый расплав лигатуры Al-Cu33 в его объеме образуются локальные области содержащие интерметаллиды $CuAl_2$, что оказывает модифицирующее воздействие на структуру доэвтектических силуминов, в частности на микроструктуру сплава АК7М2.

При введении в расплав АК7М2 лигатуры Al-Cu33 происходит процесс модифицирования первичной фазы a_{Al} вследствие перехода в расплав из лигатуры соединений $CuAl_2$ – готовых центров кристаллизации этой фазы.

С повышением скорости охлаждения кристаллизации лигатуры Al-Cu33 модифицирующая ее эффективность возрастает, так как ее структура практически полностью формируется из интерметаллида $CuAl_2$. Структура быстрозакристаллизованной лигатуры Al-Cu33 представлена на рисунке 54.

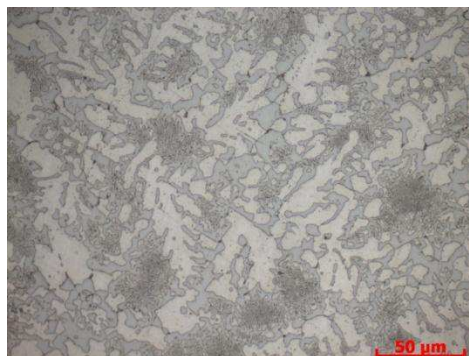


Рисунок 54 – Микроструктура быстрозакристаллизованной лигатуры Al-Cu33, x500

Исходя из этого структура модифицированного сплава АК7М2 имеет следующий фазовый состав: $a(Al)$ -твёрдый раствор, двойная эвтектика ($a(Al)+Si$), $\theta-CuAl_2$, $\pi-FeMg_3Si_6Al_8$, $W-Cu_2Mg_8Si_6Al_5$, железистые $\alpha-Fe_2SiAl_8$ и $\beta-FeSiAl_5$ фазы.

Основными структурными составляющими являются дендриты алюминиевого твердого раствора (Al) с достаточно тонкой дифференцировкой. Строгая регламентация содержания железа приводит к тому, что β -фаза наблюдается редко, кристаллы a -фазы встречаются в форме китайских иероглифов – скелетных остовов колоний эвтектики $a+Al$. Медьсодержащие фазы представлены в основном, θ -фазой, многочисленные светлые с розоватым оттенком включения которой располагаются в межветвиевых промежутках, фиксируя островки вырожденной эвтектики $\theta+Al$. На базе θ -фазы формируются также мелкие колонии двойной эвтектики $\theta+Mg_2Si$ с тонкодифференцированной структурой. Кристалл π - фазы встречается гораздо реже, чем эвтектические скелеты фазы Mg_2Si [40,41].

Внутри зёрен алюминия в световом микроскопе видны дендритные ячейки, являющиеся сечениями отдельных ветвей дендритов. При увеличении x200 с помощью измерительной линейки в программе Axio Vision осуществлялось по 50 замеров с каждого образца и вычислялся средний размер дендритной ячейки в середине (рис.55) и на периферии (рис.56) образцов.

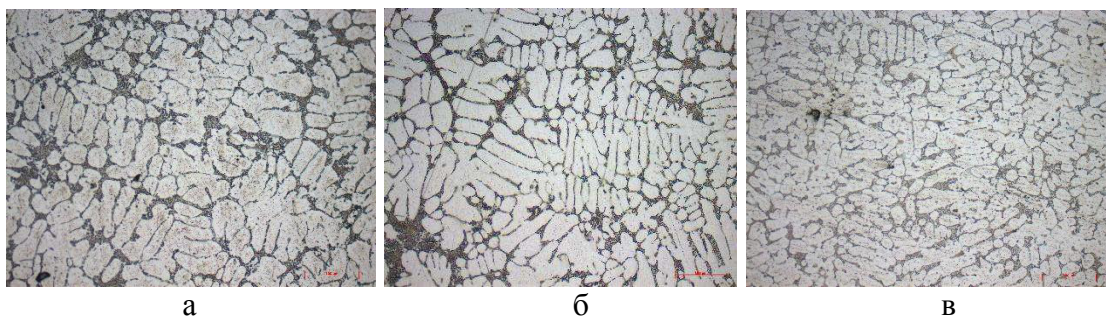


Рисунок 55 – Микроструктуры и размеры дендритных ячеек в середине образцов, х 200: а) образец Р1 – 18,1 мкм; б) образец Р3 – 14,8 мкм; в) образец Р4 – 12,2 мкм;

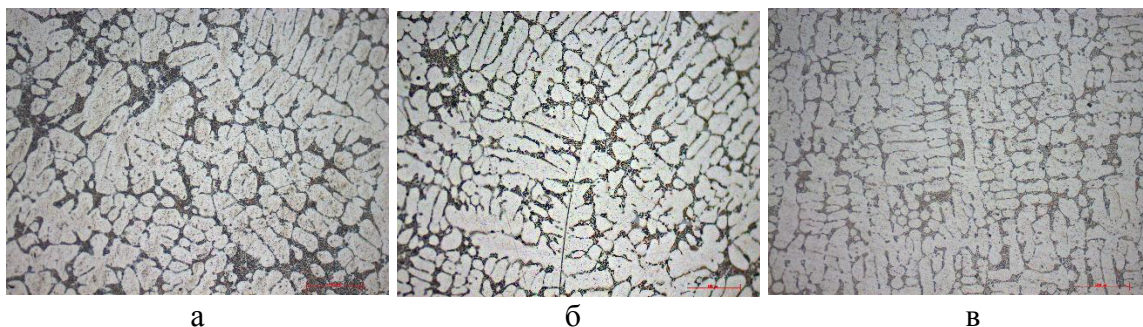


Рисунок 56 – Микроструктуры и размеры дендритных ячеек на периферии образцов, х 200: а) образец Р1 – 16,8 мкм; б) образец Р3 – 13,1 мкм; в) образец Р4 – 11,3 мкм;

Зависимость размеров дендритных ячеек в середине и на периферии образцов представлено на рисунке 57.

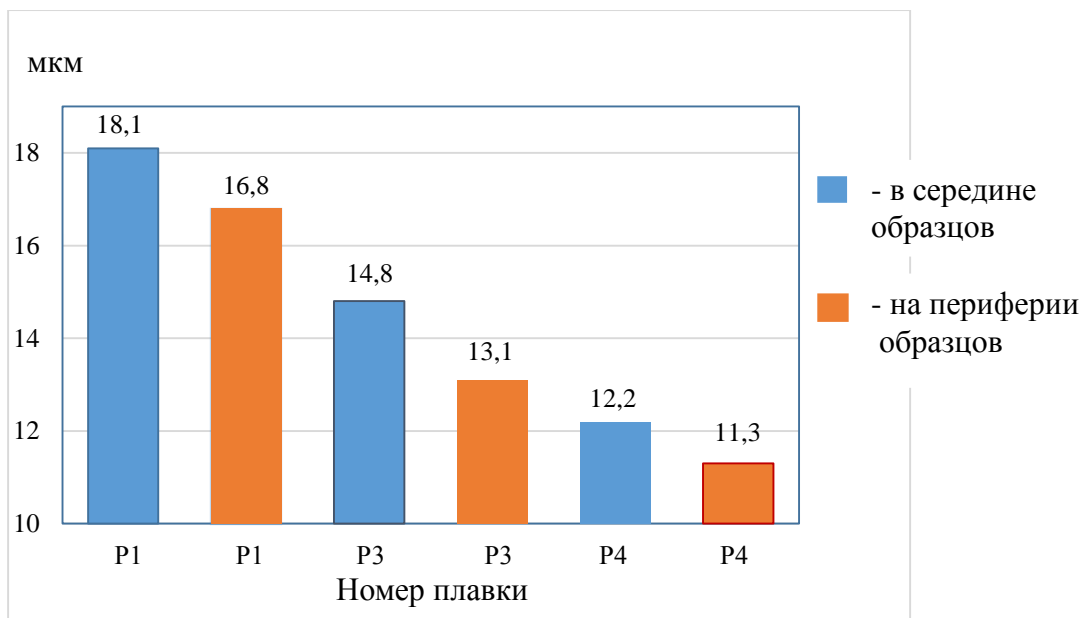


Рисунок 57 – Зависимость размеров дендритных ячеек в середине и на периферии образцов

В середине образцов размер дендритных ячеек больше, чем на периферии, что связано со скоростью кристаллизации.

Микроструктура дендритных ячеек в середине и на периферии образцов отличается незначительно.

Наибольший размер дендритных ячеек соответствует плавке Р1, полученной по стандартной технологии, наименьший размер соответствует плавке Р4, полученной с выдержкой, с применением быстрозакристаллизованных лигатур. Плавка Р3, полученная по той же технологии, что и плавка Р1, с выдержкой готового сплава в течение 3 часов, заняла промежуточное положение.

Размер дендритной ячейки существенно влияет на механические свойства сплава, поэтому для анализа причин поломок изделий и несоответствий механических свойств необходимо производить изучение микроструктуры сплава.

Основные результаты и выводы

1) Подтверждено, что сплав АК7М2, полученный закалкой из жидкого состояния, оказывает модифицирующее воздействие на базовый расплав того же состава.

2) Впервые установлена эффективность действия быстрозакристаллизованной лигатуры $AlCu33$, а также быстрозакристаллизованной лигатуры того же химического состава, что и испытуемый сплав, в течение 3-х часов, на структуру и свойства сплава АК7М2.

3) Применение быстрозакристаллизованных лигатур обеспечило повышение предела прочности на разрыв на 4–5 %, относительного удлинения на 9–10 %, твёрдости на 3–4 %, по сравнению с базовым сплавом, полученным без применения быстрозакристаллизованных лигатур.

4) Исследование микроструктур опытных плавок подтверждает модифицированное состояние сплава АК7М2.

5) Эффект модифицирования сплава АК7М2 быстрозакристаллизованными лигатурами сохраняется в течение трёх часов, что позволяет производить разливку металла в течение этого времени, без потери свойств отливок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Хэтч, Дж. Е. Алюминий свойства и физическое металловедение : справ. изд. / Дж.Е. Хэтч – М.: Издательство “Металлургия”, 1989. – 422с.
- 2 Семенихин, Б.А. Возможность использования комплексного модификатора длительного действия на основе нанопорошков для повышения качества отливок из алюминиевых сплавов / Б.А. Семенихин, А.В. Петридис, И.Ю. Куприянова // Новые материалы и технологии в машиностроении – 2005, № 4, с.110 – 113
Трухов, А. П. Литейные сплавы и плавка: Учебник для студ. высш. учеб. заведений/ А.П. Трухов, А.И. Маляров. – М.: Издательский центр “Академия”, 2004. – 336 с.
- 3 Мондольфо, Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов : науч. изд. / Л.Ф. Мондольфо – М.: Издательство “Металлургия”, 1979. – 640с.
- 4 Троцан, А.И. Модифицирование доэвтектических силуминов порошком алюминид титана / А.И. Иценко, В.В. Каверинский // Межвузовский сборник "Научные ЗАМЕТКИ" – 2015, № 49, с.150 – 154.
- 5 Филиппова, И.А. Повышение механических свойств алюминиевых сплавов модифицированием лигатурами, полученными закалкой из жидкого состояния / И.А. Филиппова, И.А. Дибров, В.Д. Белов // Литейщик России. – 2009, № 3, с.30 – 33.
- 6 Альтман, М. Б. Плавка и литьё лёгких сплавов : науч. изд. / М.Б. Альтман, А.А. Лебедев, М.В. Чухров. – М.: Издательство “Металлургия”, 1969. – 680с.
- 7 Абрамов, А.А. Особенности модифицирования силуминов стронцием / А. А. Абрамов // Литейное производство. – 2001, № 6, с.16 – 17.
- 8 Абрамов, А.А. О модифицировании силуминов / А. А. Абрамов // Литейное производство. – 2012, № 7, с.17 – 19.
- 9 Петрова, И.А. Влияние стронция на структуру силумина АК9 / И.А. Петрова. – 2012, с.136 – 139.
- 10 Экспериментальное исследование возможности модифицирования силуминов карбонатом стронция
- 11 Каргаполова, Т.Б. Барий – новый модификатор силуминов / Т. Б. Каргаполова, Х.А. Махмадуллоев, И.Н. Ганиев, М.М. Хакдодов // Литейное производство. – 2001, № 10, с.9 – 10.
- 12 Деев, В.Б. Модифицирование барием алюминиевых сплавов / В. Б. Деев, И.Ф. Селянин, А.П. Войтков, О.Г. Приходько // Литейное производство. – 2006, № 12, с.17 – 18.
- 13 Крушенко, Г.Г. Модифицирование доэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов никелем / Г.Г. Крушенко // Расплавы – 2008, № 2, с.77 – 80.
- 14 Немененок, Б.М. Влияние серы на структуру и свойства алюминиевых сплавов / Б.М. Немененок, А.М. Галушко, Г.В. Довнар, С.П. Задруцкий, И.И. Баяшко, БИТУ // Литьё и металлургия – 2005, № 4(36), с.106 – 108.
- 15 Петров, И.А. Совершенствование технологии модифицирования силуминов / И.А. Петров, А.Д. Шляпцева, А.П. Ряховский, В.С. Моисеев // Новости материаловедения. Наука и техника – 2013, № 6, с.1 – 8.

16 Резанова, М.В. Модифицирование сплавов нанопорошками химических соединений / М.В. Резанова, С.Н. Решетникова // Актуальные проблемы авиации и космонавтики – 2012, № 8, с.130 – 131.

17 Манолов, В. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства сплава AlSi7Mg / В. Манолов, А. Черепанов, Р. Лазарева, С. Константинова // Литейное производство. – 2011, № 11, с.11 – 14.

18 Казанцева, Л.А. Особенности структурно-фазового состояния сплава АК7Ч при введении ультрадисперсных порошков / Л. А. Казанцева, И.А. Курзина, А.П. Зыкова, Е.Л. Никоненко, Н.А. Попова // V Международная конференция-школа по химической технологии. – 2016, с.226 – 228.

19 Казанцева, Л.А. Исследование модифицирующей способности различных составов на микроструктуру и свойства сплава АК7Ч / Л. А. Казанцева, А.П. Зыкова // XI Международная конференция студентов и молодых учёных <<Перспективы развития фундаментальных наук>>. – 2014, с.941 – 944.

20 Калинина, Н.Е. Получение высокопрочных алюминиевых сплавов модифицированием ультрадисперсными композициями / Н.Е. Калинина, О.А. Кавац // Технология самолётостроения – 2005, № 8(24), с.18 – 20.

21 Калинина, Н.Е. Структурное модифицирование литейных алюминиевых сплавов / Б.М. Немененок, О.А. Кавац, В.Т. Калинин //– 2008

22 Крушенко, Г.Г. Повышение эффективности модифицирующих лигатур при литье Al-сплавов / Г. Г. Крушенко // Металлургия машиностроения. – 2015, № 4, с.10 – 13.

23. Волочко, А.Т. Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития / А.Т. Волочко // Литьё и металлургия – 2015, № 4(81), с.38 – 45.

24 Усынина, Г.П. Исследование модифицирующей способности прутковой лигатуры из стружковых отходов силумина / Г. П. Усынина, Н.Н. Загиров, В.И. Аникина // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2012, № 3, с.9 – 13.

25. Никитин, В.И. Испытания мелкокристаллических модификаторов для обработки алюминиевых сплавов / В. И. Никитин, К. В. Никитин, В.А. Чернов, Д.С. Кривопапов, И.Ю. Тимошкин // Литейное производство. – 2014, № 7, с.5 – 8.

26. Стеценко, В.Ю. Модифицирование силуминов мелкокристаллическими алюминиевыми сплавами / В.Ю. Стеценко, А.И. Ривкин, А.П. Гутев, Р.В. Коновалов // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. – 2009, № 1, с.21 – 24.

27. Филиппова, И.А. Модифицирование алюминиевых сплавов лигатурами Al5TiB, закалёнными из жидкого состояния / И.А. Филиппова, В.Д. Белов, И.А. Дибров // Литейщик России. – 2011, № 3, с.38 – 40.

28. Белов, В.Д. Модифицирование доэвтектических алюминиевых сплавов циркониевыми лигатурами, закалёнными из жидкого состояния / В.Д. Белов, И.А. Филиппова, И.А. Дибров // Литейщик России. – 2011, № 1, с.41 – 44.

29 Д-р Вольфганг Фогель. Обработка зерна первичного кремния в заэвтектических сплавах / Д-р Вольфганг Фогель // Литейное производство. – 2010, № 3, с. 6 – 8.

30 Махов, С.В. Модифицирование заэвтектических силуминов лигатурой Al-Cu-P и Al-Fe-P/ С. В. Махов // Литейное производство. – 2011, № 10, с. 6 – 10.

31 Махов, С.В. Комплексное модифицирование заэвтектических силуминов / С.В. Махов, Д.А. Попов // Metallurgia машиностроения – 2012, № 4, с.21 – 23.

32 Гарибян, Г.С. Влияние фосфидов на структуру и свойства заэвтектических силуминов / Г. С. Гарибян, В.П. Расщупкин, И.В. Зюзько // . – 2010, №, с.

33 Корогодов, Ю.Д. Двойное модифицирование заэвтектического силумина / Ю.Д Корогодов, М.А. Федякова, А.И. Чабан, Д.В. Кулагин, В.А. Сорокин, О.Ю. Вершинин // Высокие технологии в машиностроении. – 2015, с. 159 – 160.

34 Стеценко, В.Ю. О применении высокодисперсного алюминиевого модификатора / В. Ю. Стеценко // Литейное производство. – 2011, № 7, с. 13 – 14.

35 Стеценко, В.Ю. Определение рационального состава и концентрации высокодисперсного алюминиевого модификатора для модифицирования структуры сплава АК18 / В. Ю. Стеценко, А.П. Гутев // Литьё и металлургия. – 2010, № 35(57), с. 25 – 27.

36 Стеценко, В.Ю. О модифицировании заэвтектических силуминов / В.Ю. Стеценко // Литьё и металлургия – 2008, № 1(45), с.151 – 154.

37 Никитин, К.В. Наследственное влияние мелкокристаллических модификаторов на свойства алюминиевых сплавов / К. В. Никитин // Литейное производство. – 2002, № 10, с.16 – 18.

38 Гончаренко, Е. С. Литейные алюминиевые сплавы: / Е.С. Гончаренко, А.В. Трапезников, Д.В. Огородов.

39 В. Исследование влияния электрического тока на кристаллизацию и свойства алюминиевых сплавов с повышенным содержанием железа: дис. ... канд. тех. наук : 05.16.04 / Башмакова Надежда Владимировна. – Новокузнецк, 2007. – 123с.

40 Белов Н.А. Фазовый состав и структура силуминов: справ. изд. / Н.А. Белов, С.В. Савченко, А.В. Хван – М.: МИСИС, 2008. – 283с.

41 Пригунова А.Г. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов: справ. изд. / А.Г. Пригунова, Н.А. Белов, Ю.Н. Таран – М.: МИСИС, 1996. – 175 с.

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

Политехнический институт
Кафедра: «Материаловедения и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
В. И. Темных
подпись инициалы, фамилия
« 21 » июня 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Исследование продолжительности эффекта модифицирования сплава АК7М2
быстрозакристаллизованными лигатурами»

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
22.04.01.04 Синтез и литьё новых металлических материалов

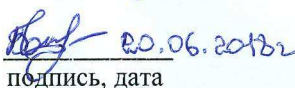
Научный руководитель


подпись, дата

доцент, к.т.н
должность, ученая степень

А.И. Черепанов
инициалы, фамилия

Выпускник

 20.06.2018г.
подпись, дата

В.В. Борисова
инициалы, фамилия

Рецензент


подпись, дата

гл. спец. ООО «Сплав»
должность, ученая степень

Ю.М. Мусохранов
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
«22» ноября 2016 г.

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации**

Студенту Борисовой Валерии Викторовне

Группа МТ 16-01М. Направление (специальность) 22.04.01

«Материаловедение и технологии материалов» (22.04.01.04 «Синтез и литье новых металлических материалов»)

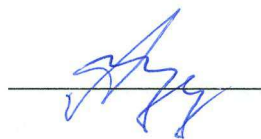
Тема выпускной квалификационной работы «Исследование продолжительности эффекта модифицирования сплава АК7М2 быстроакристаллизованными лигатурами»

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

Руководитель ВКР: А. И. Черепанов, доцент, к. т. н., кафедра МиТОМ

Перечень разделов ВКР: введение, анализ литературных данных, методика эксперимента, исследование влияния быстроакристаллизованных лигатур на свойства сплава АК7М2, основные результаты и выводы работы.

Руководитель ВКР



А.И. Черепанов

Задание принял к исполнению



В.В. Борисова

« 22 » ноября 2016 г.