

УДК 669.046.516.4

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛИТЕЙНЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ДИСПЕРСНОМ
МОДИФИЦИРОВАНИИ**

Н. Е. Калинина, Е. А. Мусина, В. Т. Калинин, З. В. Вилищук, Е. С. Бекеш
Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

Введение. В современном машиностроении требуется сочетание высоких показателей механических свойств, коррозионной стойкости, малой плотности. Данным требованиям удовлетворяют алюминиевые сплавы системы, которые упрочняются до 700–800 МПа при деформировании и термической обработке, что обуславливает их перспективность для современного машиностроения.

В отечественном машиностроении применяют литейные алюминиевые сплавы системы алюминий-кремний, в частности, марок АЛ4(АК9ч), АЛ4С, АК8 и АК7. Такие сплавы имеют высокие показатели механических свойств в термически обработанном состоянии, высокую коррозионную стойкость, что обуславливает их перспективность для производства.

Однако недостаточная технологичность при литье и механической обработке сдерживает широкое применение алюминиевых сплавов как конструкционных материалов. Низкая технологичность объясняется наличием в сплавах хрупких и трудно растворимых фаз $FeAl_3$, Mg_2Si , $MgZn_2$, выделяющихся в виде крупных скоплений и образующих сплошную сетку [1]. Эти хрупкие составляющие служат причиной трещинообразования при литье слитков и фасонных отливок. Кроме того, замедляются диффузионные процессы растворения фазы Mg_2Si при гомогенизации отливок [2]. Другой важной причиной низкой технологичности является повышенное содержание газосодержащих соединений в сплавах.

Теоретическое обоснование проблемы. Развитие современной техники требует создания новых материалов и усовершенствования уже существующих сплавов. Одним из эффективных путей повышения качества отливок, устранения столбчатой и веерной структуры, измельчения зерна и достижения однородной структуры является модифицирование [3]. Промышленные предприятия Украины применяют модифицирование литейных алюминиевых сплавов солями натрия, что способствует дифференциации эвтектики Al-Si. Однако легкоплавкие соли натрия нетехнологичны для обработки больших масс расплавов, поскольку сокращается время действия модификатора и возникают экологические проблемы применения модификаторов.

Для повышения уровня технологических и механических свойств отливок из алюминий-кремниевых сплавов проводят модифицирование. В настоящее время перспективным направлением является применение дисперсных тугоплавких модификаторов: карбидов, нитридов, боридов, чистых металлов размерами 0,1...1 мкм [3]. При модифицировании литейных алюминиевых сплавов марок АК12 и АК9ч дисперсными частицами карбида

кремния размерами до 1 мкм отмечено повышение технологических и механических свойств сплавов, а также коррозионной стойкости.

Теоретические основы модифицирования изложены в фундаментальных работах В. И. Данилова, В. Е. Неймарка, М. В. Мальцева. В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих те или иные стороны процесса модифицирования алюминиевых сплавов, но, ни одна из них не описывает его полностью. Это обусловлено, во-первых, сложностью процесса и его зависимостью от условий плавки и литья, и, во-вторых, влиянием неконтролируемых примесей и взаимодействием вводимых компонентов, которое может, как усиливать, так и ослаблять измельчение зерна.

Все вещества, имеющие меньшую величину электроотрицательности или эффективного ионизированного потенциала $U_{эф}$, чем металлическая основа данного сплава, будут оказывать модифицирующее воздействие при кристаллизации, т. е. будут уменьшать размеры кристаллов.

Все вещества, имеющие большую величину $U_{эф}$, чем металлическая основа сплава, при кристаллизации будут оказывать демодифицирующее воздействие, т. е. будут способствовать укрупнению первичной кристаллической структуры. Это связано с тем, что чем ниже величина ионизирующего потенциала, тем легче вещество отдает свои валентные электроны, и наоборот.

Степень модифицирующего влияние того или иного элемента оценивать по знаку разности эффективных ионизированных потенциалов матрицы и модификатора $U_{Me} - U_{Mod}$. Если эта разность больше нуля, то данный элемент может быть модификатором. Если эта разница меньше нуля, то данный элемент будет демодификатором первого рода.

Фактором, характеризующим способность вещества оказывать влияние на рост кристаллов, следует считать фактор растворимости примеси в данной матрице. Модификатор должен располагаться по границам кристаллов и кластеров, но не входить в их состав, т. е. модификатор должен образовывать плакированные кластеры, где атомы модификатора располагаются между кластерами.

Модификатор не должен образовывать собственные кластеры. Элемент, обладающий свойствами модификатора, должен иметь низкую растворимость в твердом металле и ограниченную – в жидком. Исходя из коэффициентов модифицирующей активности различных элементов, наиболее сильными модификаторами алюминия и его сплавов служат Ce, La, Sr, Ti, Sc.

В работе изучено влияние переходных элементов Hf, Ta, Ti, V, Nb, Zr, Mo на свойства алюминиевых сплавов. Установлено, что элемент является эффективным модификатором, если он на диаграмме состояния с алюминием имеет наибольшую величину интервала затвердевания.

Одним из направлений воздействий на расплавы является модифицирование дисперсными частицами переходных металлов. В дисперсных системах проявляются особенности поверхностного состояния, т. е. доля поверхностных атомов в таких частицах является преобладающей.

Как показано в работе [5], наиболее эффективным модификатором алюминиевых сплавов являются порошки тугоплавких соединений титана и кремния размером менее 1 мкм.

С целью улучшения качества и технологичности многокомпонентных сплавов системы Al-Si, повышения механических свойств проведено модифицирование их расплавов тонкодисперсными порошками на основе кремния размером до 100 нм.

В промышленных условиях были опробованы дисперсные модификаторы: титан, нитрид титана, SiC на сплавах АЛ4 и АЛ4С, предназначенные для изготовления отливок деталей, работающих при повышенном гидростатическом давлении.

Исследуемые сплавы относятся к многокомпонентным, что приводит к возможности упрочнения твердого раствора алюминия растворенными легирующими элементами, а также к выделению из пересыщенного твердого раствора интерметаллидных фаз, создающих эффект упрочнения при старении.

Поскольку вводимые композиции модификаторов состоят из тугоплавких соединений, они не растворяются в расплаве алюминия, а служат дополнительными центрами кристаллизации. Оптимальное количество вводимого модификатора, определенное экспериментально на лабораторных плавках, составляло от 0,07 до 0,1 % от веса расплава. Исследование микроструктуры отливок сплавов АЛ4С показало значительное измельчение зерновой структуры в модифицированном состоянии. В целом размер зерна уменьшился ~ в 1,5 раза от 140...150 мкм до 78...90 мкм в модифицированном состоянии. Данное влияние приведено в таблице 1.

Таблица 1

Влияние дисперсных добавок SiC на макро- и микроструктуру сплава АЛ4С

Количество добавки в % мас.	Размер зерна, мкм		Пористость по шкале ДСТУ 2839-94, балл	
	до модифицирования	после модифицирования		
0,03	140	98	3	0
0,07	140	78	2	0
0,1	150	90	2	1

Микроструктура сплавов АЛ4С представлена зернами α - твердого раствора, небольшим количеством эвтектики и различными интерметаллидными фазами. Установлено дробление этих фаз в модифицированных сплавах и однородное их распределение. Дисперсные фазы SbAl, MgZn₂, AlFeSi, CuAl₂ выделяются из пересыщенного твердого раствора при последующем старении и упрочняют сплав.

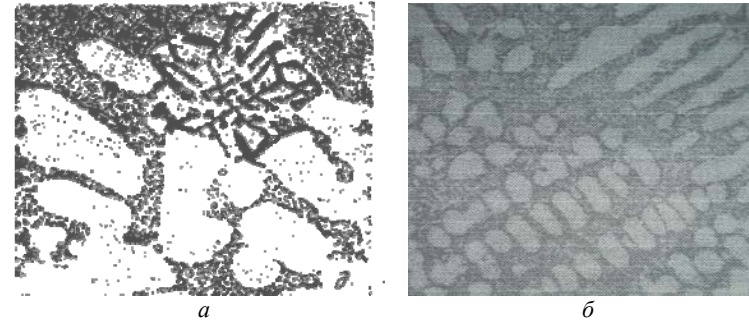


Рис. Микроструктура сплава АЛ4с до и после модифицирования:
a – до модифицирования × 400; *б* – после модифицирования × 400

Экспериментальная часть. В модифицированном сплаве практически отсутствует пористость. Так как растворимость водорода в жидком алюминиевом расплаве выше, чем в твердом состоянии. Это является основной причиной газовой пористости при затвердевании отливок. Для уменьшения первичной пористости расплавы подвергали рафинированию гексахлорэтаном и дополнительно титановой стружкой. Для устранения вторичной пористости при термической обработке отливки обрабатывали с защитой титановой стружкой. В результате пористость уменьшилась с 3-го балла до минимально допустимого 1 балла.

В данной работе разработан технологический процесс модифицирования алюминиевых сплавов АЛ4(АК9ч) и АК12 дисперсным порошком карбида кремния. Дисперсный порошок SiC был выбран исходя из соответствия кристаллических решеток алюминия и SiC (г. ц. к. решетки) и различия атомных радиусов алюминия и SiC. Порошок новой SiC модификации β получен способом плазменно-химического синтеза. Средний гранулометрированный состав модификатора составлял 100 нм. Для удобства введения модификатора в расплав использован способ таблетирования порошковкарбида кремния [6]. Химический состав литейных сплавов приведен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав литейных алюминиевых сплавов

Сплав	Содержание элементов, % мас.						
	Al	Si	Zn	Mg	Mn	Cu	Fe
АЛ4(АК9ч)	основа	9–10,2	0,01	0,3	–	0,1	0,4
АЛ4С		9,2	0,5	0,25	0,35	1,0	0,8
АК8		7,5	0,3	0,45	–	0,3	1,0
АК7		7,0	0,4	0,35	–	1,5	3,2

В работе определяли технологические свойства литейных алюминиевых сплавов: жидкотекучесть и газосодержание. Жидкотекучесть является важным свойством сплава, характеризующим степень его подвижности в процессе

заполнения формы. Чем выше жидкотекучесть, тем легче получить сложную фасонную отливку с тонким сечением. Жидкотекучесть алюминиевых сплавов до и после модифицирования определяется методом отливки образцов в виде прутков. Модифицирование карбидом кремния повышает жидкотекучесть сплавов АК8 и АЛ4(АК9ч) на 5 %...11 % [8].

Содержание газов в сплавах определяли с помощью технологических проб. При понижении температуры жидкого металла в форме понижается растворимость газов и, следовательно, увеличивается количество газовых пузырей. Сплавы АК8 и АЛ4(АК9ч) доэвтектического и эвтектического составов обладают высокой жидкотекучестью и менее склонны к образованию в отливках газовых раковин. В данной работе газосодержание в сплавах до и после модифицирования определяли с помощью вакуумных проб. Сплавы АЛ4, АЛ4С выплавляли в электрической печи сопротивления САТ-0,15А емкостью 150 кг. После расплавления и подшихтовки лигатурами Al-Mg, Al-Sb, Al-Mn сплавы перегревали до температуры 720–760 °С и подвергали модифицированию. Тонкодисперсные модификаторы вводили на дно тигля механическим перемешиванием. Разливку производили в стальной кокиль, при этом создавая невысокий вакуум, чтобы кристаллизация сплавов проходила при пониженном давлении.

Результаты оценки проб (табл. 3) показывают, что модифицирование карбидом кремния сплавов АК8 и АЛ4(АК9ч) обеспечивает низкое газосодержание, соответствующее 1 баллу пористости отливок из алюминиевых сплавов по ДСТУ 2839-94.

Таблица 3

Результаты определения газосодержания

Сплав	Количество газовых пузырей до момента кристаллизации	Количество пор на 100 мм ²	Жидкотекучесть, мм
АК8	10	4	358
АК8М	9	3	377
АК9	6	4	225
АК9чМ	4	3	250

*М – модифицированный

Работы, проведенные в промышленных условиях, показали повышение технологических и механических свойств модифицированных литейных алюминиевых сплавов марок АК8М и АК9чМ, а также измельчение макро- и микроструктуры алюминиевых сплавов.

ВЫВОДЫ

Применением порошков-модификаторов на основе титана для сплавов АЛ4С достигнуто измельчение зеренной структуры в литом состоянии в 1,5 раза, практически полное отсутствие пористости. В сочетании с термоупрочняющей обработкой модифицированный сплав АЛ4С имел следующий уровень прочностных свойств: $\sigma_b = 260$ МПа, что на 25 % выше показателей немодифицированного сплава.

Литература

1. Фирдьяндер И. Н. Аллюминиевые деформируемые конструкционные сплавы / И. Н. Фирдьяндер // М. : Металлургия, 1979. – 365 с.
2. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М. В. Мальцев // М. : Металлургия, 1964. – 236 с.
3. Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / М. В. Мальцев // М. : Металлургия, 1970. – 312 с.
4. Елагин В. И. Легирование деформируемых алюминевых сплавов переходными металлами / В. И. Елагин // М. : Металлургия, 1975. – 125 с.
5. Калинина Н. Е. Модифицирование высокопрочностных алюминевых сплавов / Н. Е. Калинина // Дн-вск : Вісник ДНУ, 2000. – № 4. – С.63– 67.
6. Патент України на корисну модель №71677. Таблетований комплексний модифікатор для обробки алюмінієвих сплавів. Бюл. № 14 від 25.07.2012. Заявка № U2011 15055 від 19.12.2011.
7. Патент № 2069702 Российской Федерации, МКИ⁶ С21 С1/00. Модификатор для обработки чугунок / Шатов В. В., Калинин В. Т., Комляков В. И. № 93030977; заяв. 01.03.93, опубл. 27.11.96. Бюл. № 33.
8. Вилищук З. В. Влияние модифицирования на фазовый состав высокопрочных алюминевых сплавов / З. В. Вилищук, Н. Е. Калинина // Строительство, материаловедение, машиностроение: матер. науч.-практич. конф. «Стародубовские чтения-2010» (Днепропетровск, 18–20 апреля 2010 г.). Мин-во образования и науки, молодежи и спорта. – Дн-вск : ПГАСА, 2010. – С. 39 – 44.

УДК 669.046.516.4

Изменение структуры и свойств литейных алюминиевых сплавов при дисперсном модифицировании / Н. Е. Калинина, Е. А. Мусина, В. Т. Калинин, З. В. Вилищук, Е. С. Бекеш //

Для повышения уровня технологических и механических свойств отливок из алюминий-кремниевых сплавов проводят модифицирование. В работе изучено влияние переходных элементов Hf, Ta, Ti, V, Nb, Zr, Mo на свойства алюминиевых сплавов. Установлено, что элемент является эффективным модификатором, если он на диаграмме состояния с алюминием имеет наибольшую величину интервала затвердевания. Применением порошков-модификаторов на основе титана для сплавов АЛ4С достигнуто измельчение зеренной структуры в литом состоянии в 1,5 раза, практически полное отсутствие пористости.

Для підвищення рівня технологічних і механічних властивостей виливків з алюмінієво - кремнієвих сплавів проводять модифікування. У роботі вивчено вплив перехідних елементів Hf, Ta, Ti, V, Nb, Zr, Mo на властивості алюмінієвих сплавів. Встановлено, що елемент є ефективним модифікатором, якщо він на діаграмі стану з алюмінієм має найбільшу величину інтервалу затвердіння. Застосуванням порошків - модифікаторів на основі титану для сплавів АЛ4С досягнуто подрібнення зеренної структури в литому стані в 1,5 рази, практично повна відсутність пористості.

To improve the processing and mechanical properties of cast aluminum-silicon alloys conduct modification. We have examined the influence of transition elements Hf, Ta, Ti, V, Nb, Zr, Mo on the properties of aluminum alloys. It has been established that the element is effective modifier if it is a state diagram for aluminum is greatest solidification interval. Powders using the modifier based on titanium alloys AL4S reached grinding grain structure in the as-cast condition is 1,5 times, the almost complete absence of porosity