

ПЕРСПЕКТИВИ ПОЛІПШЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВТОРИННИХ ЛИВАРНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ AL-SI З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ

Доценко Ю.В., к.т.н., доц., доцент кафедри ливарного виробництва
Селівьорстов В.Ю., д.т.н., проф., професор кафедри ливарного виробництва,
Насонов Д.М., студент групи МЛ01-17 кафедри ливарного виробництва,
Насонов М.М., студент групи МЛ02-17 кафедри ливарного виробництва

Національна металургійна академія України, м.Дніпро

Вторинні сплави системи алюміній - кремній (силуміни) служать основою багатьох алюмінієвих композицій, що широко вживаються як конструкційні матеріали для фасонного лиття в авіабудуванні, будівництві, транспорті та інших галузях промисловості. Це пов'язано, в тому числі, з можливістю і економічною доцільністю використання в шихті повернення власного виробництва, а також використання таких сплавів в якості заміни первинних. Однак, механічні властивості вторинних сплавів, зазвичай, поступаються за своїм рівнем первинним сплавам, що обумовлено, насамперед, «погіршенням» їхнього хімічного складу та газовмісту. Тому розробка технологічних мір щодо поліпшення якості вторинних алюмінієвих ливарних сплавів для отримання якісних литих заготовок представляється актуальною задачею.

У зв'язку зі структурними особливостями литих сплавів - грубими крихкими включеннями кремнію і інтерметалевих фаз – міцнісні характеристики силумінів невисокі, особливо низька пластичність. Для поліпшення структури і механічних властивостей ливарних промислових сплавів алюмінію регулюють режими плавки і лиття, умови кристалізації виливків (лиття в піщані і металеві форми, під тиском і т.д.). Але найбільш дієвим чинником, що визначає сприятливе структуроутворення силумінів, залишається модифікування, тобто подрібнення структури за рахунок введення в розплав перед його заливкою малих добавок модифікуючих елементів.

Для виробництва виливків з силумінів найбільший інтерес представляють модифікатори, що впливають на розміри первинного зерна і форму включень евтектичного кремнію. Для модифікування зерен α Al-твердого розчину

(основи сплаву), перш за все, слід використовувати елементи перехідних груп. Чим більше вони мають недобудованих оболонок d і f , тим сильніше ефект модифікування. При взаємодії з алюмінієм елементи-модифікатори утворюють тугоплавкі інтерметаліди ($TiAl_3$; $ZrAl_3$; TiB_2 і ін.), що мають однотипні кристалічні решітки і розмірну відповідність їх параметрів в деяких кристаллографічних площинах з ґратами αAl - твердих розчинів. У розплавах з'являється багато центрів кристалізації, що обумовлює подрібнення зерна у виливках. Значне зменшення розмірів зерна в сплавах алюмінію одержують сумісним введенням титану і бору у вигляді потрібної лігатури $Al-Ti-B$ ($Ti/B = 5/1$). Центри кристалізації - частинки сполуки TiB_2 по 2-6 мкм. Для введення титану і бору використовують лігатуру $Al-Ti-B$ (1%B; 5%Ti), препарат зерноліт (%: $55K_2TiF_6 + 3K_2SiF_6 + 15C_2Cl_6$) або флюс, що містить фторборат і фтортитанат калія (%: $35NaCl$; $35KCl$; $20K_2TiF_6$; $10KBF_4$). Найбільший ступінь засвоєння титана і бору - при використанні флюсу, який разом з тим, що модифікує надає і рафінує дію. Добрі результати дає сумісне модифікування цирконієм, титаном і бором [1-5].

Ніобій також може бути використаний як модифікатор у вигляді лігатури $Al-10\%Nb$ або солі K_2NbF_7 . Зародки кристалів $NbAl_3$, стабільні в алюмінієвому розплаві. Модифікування лігатурою $Al-10\%Nb$ ефективніше, а час витримки розплаву в печі після модифікування збільшується (в порівнянні з сіллю K_2NbF_7).

Класичний модифікатор евтектики в силумінах - натрій. Якщо його модифікуюча дія визнається всіма, то вплив інших елементів викликає розбіжності. За різними даними [4, 5] ефективними модифікаторами евтектики $Al-Si$ є %: 2,0 K; 3,5 Bi; 1,5 Pb; 7,0 Cd; 1,5 Sb; 1,0 Ca; 1,0 Li; 3,0 Mg; 0,7 Cr; 1,0 Mn; < 0,3 Ni; 0,728 P; 0,08-0,14 As; 0,765 Sc; 0,07 Zn; 0,07 S; 0,082 Bi; 0,082 In. Натрій як модифікатор має істотні недоліки: небезпека отримання не повністю модифікованої або перемодифікованої структури, підвищення газовмісту, зменшенням рідкотекучості, розвиток усадкової шпаристості, втрата модифікуючого ефекту після рафінування, фільтрації, вакуумування, швидке вигорання, що вимагає відновлення модифікування через кожні 30 хв. Остання обставина особливо несприятлива для серійного і масового виробництва литва

при розливанні з роздаточних печей, в яких оброблений натрієвими флюсами розплав забезпечує повністю модифіковану структуру лише в початковий період розливання. У зв'язку з цим, була досліджена можливість заміни натрію і його сполук іншими модифікаторами [5]. Були досліджені можливості застосування стронцію як модифікатора алюмінієво-кремнієвих сплавів в промисловості. Його переваги перед натрієм пов'язані, перш за все, з тривалішим збереженням модифікуючого ефекту, зокрема, після переплавів. Оптимальна концентрація стронцію $\sim 0,04\%$, температура модифікування $750-770^{\circ}\text{C}$ [5]. Проте, як показали дослідження, є ряд обмежень його широкому застосуванню. Введення стронцію в металевому вигляді утруднене із-за самозагорання, токсичності пари, необхідності підвищення температури розплаву, що збільшує його газопоглинання. Крім того, висока вартість чистого стронцію також обмежує застосування цього матеріалу.

Інший визнаний модифікатор тривалої дії - сурма ($\sim 0,2\%$) [5]. Модифікуючий ефект при її введенні зберігається до 4 годин, але повністю знімається у присутності натрію. Збільшувати вміст сурми в силумінах, що містять $\text{Mg} > 0,22 \%$ недоцільно, оскільки в них утворюється крихка фаза Mg_3Sb_2 . При модифікуванні силумінів сурмою підвищується щільність виливків, що істотно покращує їх пластичність і міцнісні властивості, особливо при підвищених температурах. Ці добавки не приводять до газової шпаристості навіть при литті з малими швидкостями твердіння (масивні виливки в піщані форми). Структура, а отже, і властивості виливків менш чутливі до умов охолодження, що вельми важливо для деталей складної конфігурації.

При модифікуванні сурмою і вісмутом не утворюються дендрити кремнію кораловидної форми, в чому принципова відмінність їх модифікуючої дії від натрію і стронцію. Але, в той же час, добавки сурми можуть викликати укрупнення зерна твердого розчину алюмінію при литті, що призводить до зниження пластичності і міцності сплавів, крім того, концентрація сурми, що забезпечує модифікуючий ефект, не відповідає концентрації, що забезпечує максимальну щільність сплаву.

За сучасними уявленнями будова металевого розплаву не є гомогенною. У деякому інтервалі температур повного змішування атомів не відбувається, а

виникають мікрообласті із структурою ближнього порядку, характерною для кристалічної фази. Ці утворення називають по-різному: атомними угрупованнями, скупченнями, згустками, островцями, комплексами атомів, кластерами і т.д. Їх щільність і розміри залежать від стану розплаву. Із збільшенням ступеня перегріву вони дисоціюють, наближаючись до однорідної суміші різнорідних атомів. Але в передкристалізаційний період і в процесі кристалізації існуючі в розплаві атомні угруповання служать ініціаторами зародження однойменних кристалів. У евтектичному розплаві Al-Si такими підготовчими до кристалізації атомними скупченнями передбачаються кластери кремнію, що «кристалізуються», із структурою, близькою до структури кристала або гетерофазні комплекси атомів кремнію (ГФКА Si), на базі яких і відбувається утворення кристалів кремнію.

У останнє десятиліття все більше застосування в якості модифікаторів ливарних сплавів одержують ультрадисперсні порошки хімічних сполук (нанопорошки), які виконують роль додаткових центрів кристалізації при первинній кристалізації.

У роботі [6] досліджували можливість застосування комплексного модифікатора системи Al-Sr-Ti-B у вигляді нанопорошків, одержаних з лігатури цієї системи методом електроерозійного диспергування у вуглецевих середовищах. Механічні властивості сплаву, модифікованого комплексним модифікатором Al-Sr-Ti-B, на основі нанопорошку виявилися вищими, ніж у сплаву, модифікованого звичайним модифікатором Al-Sr-Ti-B. Значення межі міцності і відносного подовження сплаву, обробленого модифікатором на основі нанопорошку склало для зразків відлитих в кокіль 380÷400 МПа і 3÷6%, а для вирізаних з виливків 280÷320 МПа і 3÷7%. Показники міцності і пластичності зберігалися при тривалому вистоюванні розплаву (до 2 г). Також перспективним представляється використання в якості модифікатора ультрадисперсного порошку карбіду кремнію, що може виступати в ролі зародку для формування додаткових центрів кристалізації в розплаві.

Література

1. Ефимов, В.А. Перспективы развития работ по применению внешних воздействий на жидкий и кристаллизующийся расплав [Текст] / В.А. Ефимов. - Киев: Изд. ИПЛ АН УССР. - 1983. - С. 3-65.

2. Затвердевание металлического расплава при внешних воздействиях [Текст]/ А.Н. Смирнов, В.Л. Пилюшенко, С.В. Момот, В.Н. Амитан. - Д.: Издательство «ВИК» - 2002. - 169 с.
3. Калиниченко, А.С. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика [Текст] / А.С. Калиниченко, Г.В. Бергман - Мн.: Технопринт, 2001. - 367 с.
4. Закономерности формирования структуры слитков алюминиевых сплавов при непрерывном литье с ультразвуковой обработкой кристаллизующегося расплава [Текст] / В.И. Добаткин, Г.И. Эскин, С.И. Боровикова, Ю.Г. Гольдер. - М.: Наука - 1976. - С. 151-161.
5. Немененок, Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов [Текст] / Б.М. Немененок - Мн. Технопринт, 1999. – 272 с.
6. Возможность использования комплексного модификатора длительного действия на основе нанопорошков длительного действия для повышения качества отливок из алюминиевых сплавов [Текст]: Новые материалы и технологии в машиностроении- 2005. Сб. трудов IV Международной научно-технической конференции. / Брянск: БГИТА - 2005. – С. 17 –23.

PROSPECTS FOR IMPROVING THE PROPERTIES OF SECONDARY FOUNDRY ALLOYS OF THE AL-SI SYSTEM USING THE MODIFICATION PROCESS

Dotsenko Yuri, Seliverstov Vadim, Nasonov Denis, Nasonov Nikita

Abstract. The results of analytical studies of the use of modern modifiers for secondary aluminum alloys, which affect the structure of the metal of castings and allow to obtain the necessary physical and mechanical characteristics. It is shown that modifiers influencing the size of the primary grain and the shape of eutectic silicon inclusions are of the greatest interest for the production of castings from secondary silumins. It is shown that according to modern ideas the structure of the metal melt is not homogeneous. In some temperature range, complete mixing of atoms does not occur, and microregions with a short-range structure characteristic of the crystalline phase appear. These formations are called differently: atomic groups, clusters, clots, islands, complexes of atoms, clusters, etc. In the last decade, ultrafine powders of chemical compounds (nanopowders), which act as additional crystallization centers during primary crystallization, have become increasingly used as modifiers of cast alloys.

Keywords: castings, secondary aluminum alloys, modification, crystallization

References

1. Efimov, V.A. Prospects for the development of work on the use of external influences on liquid and crystallizing melt [Text] / V.A. Efimov. - Kiev: Publishing house. IPL AN UkrSSR. - 1983. - S. 3-65.
2. Solidification of a metal melt under external influences [Text] / A.N. Smirnov, V.L. Pilyushenko, S.V. Momot, V.N. Amitan. - D .: Publishing house "VIK" - 2002. - 169 p.
3. Kalinichenko, A.S. Controlled directional solidification and laser treatment: theory and practice [Text] / A.S. Kalinichenko, G.V. Bergman - Minsk: Technoprint, 2001 .-- 367 p.
4. Regularities of the formation of the structure of aluminum alloy ingots during continuous casting with ultrasonic treatment of crystallizing melt [Text] / V.I. Dobatkin, G.I. Eskin, S.I. Borovikova, Yu.G. Golder. - M .: Science - 1976 .-- S. 151-161.
5. Nemenenok, B.M. Theory and practice of complex modification of silumin [Text] / B.M. Nemenenok - Mn. Technoprint, 1999 .-- 272 p.
6. Possibility of using a complex long-acting modifier based on long-acting nanopowders to improve the quality of castings from aluminum alloys [Text]: New materials and technologies in mechanical engineering-2005. Sat. Proceedings of the IV International Scientific and Technical Conference. / Bryansk: BGITA - 2005. - pp. 17-23.