

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

НГУЕН КУАНГ ХАНЬ

**ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ
ЛИГАТУР НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ
СИЛУМИНОВ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЛАВКИ И
ЛИТЬЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОРШНЕЙ**

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
профессор, д.т.н.
Белов Владимир Дмитриевич

Москва – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.....	11
1.1. Заэвтектические поршневые силумины.....	11
1.2 Легирование и микролегирование силуминов.....	17
1.3. Способы повышения механических и эксплуатационных свойств поршневых алюминиево-кремниевых сплавов.....	28
1.3.1. Модифицирование поршневых силуминов.....	28
1.3.2. Микролегирование силуминов.....	33
1.3.3. Влияние структуры сплава на его механические свойства	35
1.3.4. Влияние состава силуминов на их коэффициент линейного расширения	36
1.3.5. Влияние структуры на коэффициент линейного расширения заэвтектических силуминов	38
1.3.6. Флюсовая обработка расплавов силуминов.....	40
1.4. Цель и задачи исследования	43
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.1. Общая методика исследования.....	44
2.2. Характеристика используемых материалов	45
2.3. Плавка заэвтектических силуминов.....	47
2.4. Методика определения химического состава заэвтектических силуминов	48
2.5. Методика исследования структуры заэвтектических силуминов	50
2.6. Методика исследования механических свойств заэвтектических силуминов	52

2.7. Методика исследования влияния модифицирующих добавок на параметры процесса кристаллизации заэвтектических силуминов..... 53

2.8. Методика определения коэффициента линейного расширения заэвтектических силуминов 56

ГЛАВА 3: ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ЛИГАТУР..... 59

3.1 Требования к лигатурам и способы улучшения их качества..... 59

3.2 Технология получения лигатуры медь-фосфор 61

3.3 Изготовление лигатуры МФ7 при разных скоростях охлаждения 62

3.3.1 Оборудование и технологии, использованные для получения лигатуры МФ7 при разных скоростях её охлаждения в интервале кристаллизации..... 64

3.4 Исследование структуры лигатур медь – фосфор, полученных с высокими скоростями охлаждения 69

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАТУР НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА 82

4.1. Механизм модифицирования кристаллов первичного кремния в структуре заэвтектических силуминов. 82

4.1.1. О теориях модифицирования первичного кремния в силуминах. 82

4.1.2. О механизме образования фосфида алюминия в процессе кристаллизации силумина 85

4.2. Разработка технологии модифицирования поршневого заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5..... 91

4.2.1. Определение оптимальной длительности выдержки расплава заэвтектического силумина при модифицировании лигатурой МФ7 97

4.2.2. Влияние температуры ввода в расплав заэвтектического силумина меднофосфорной лигатуры МФ7 на его микроструктуру 104

4.2.3. Совместное влияние фосфора и церия на структуру и механические свойства заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 106

4.2.4. Влияние обработки расплава на коэффициент линейного расширения поршневого заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 112

ГЛАВА 5. ОПЫТНО – ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИЦИРУЮЩЕ – МИКРОЛЕГИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ ФОСФОРОМ И ЦЕРЕМ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА АК21М2,5Н2,5 ПРИ ЛИТЬЕ ПОРШНЕЙ 115

5.1. Технологии литья поршней из сплава АК21М2.5Н2.5 115

5.2. Опытное – промышленное опробование технологии литья поршней из сплава АК21М2.5Н2.5 на Вьетнамском технологическом институте 117

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ 122

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 124

ПРИЛОЖЕНИЯ 134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Решение многих актуальных для современного машиностроения задач связано, прежде всего, с созданием новых и усовершенствованием уже существующих материалов, а также с развитием на их базе инновационных технологий их производства. На первый план выходят такие требования к металлопродукции как уменьшение металлоемкости изделий при сохранении уровня эксплуатационных свойств, снижение затрат на её производство и обработку, повышение надежности и долговечности изделий. Во многих случаях решению этих задач способствует широкое использование в промышленности алюминиевых сплавов, разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий их производства, создание новых конструкционных и прецизионных материалов с заранее заданными свойствами.

На данный момент в Российской Федерации перед машиностроением стоит вопрос о повышении конкурентоспособности российской выпускаемой продукции, и о снижении её себестоимости. Это касается и производства поршней для двигателей внутреннего сгорания. При производстве данных поршней было проблемой оптимизировать технологию плавки и литья заэвтектического силумина, из которого они изготавливаются.

На поршень в процессе работы действуют постоянные тепловые и динамические нагрузки, которые возрастают с увеличением мощности двигателя внутреннего сгорания. На срок службы поршня влияют многие факторы, основным из которых является материал, применяемый для его изготовления. Также необходимо учитывать и такие факторы как, например, режим работы двигателя, качество используемого моторного масла и топлива, использование принудительного циркуляционного охлаждения поршней и многие другие.

Поршни для автомобилей изготавливают чаще всего из эвтектических и заэвтектических силуминов с содержанием кремния 12-25 % масс. Как известно, модифицирование и микролегирование оказывают большое влияние на улучшение механических свойств и повышение эксплуатационных характеристик

этих сплавов. В настоящее время для производства поршней широко применяются заэвтектические силумины, потому что они имеют повышенные жаропрочность и твердость, и пониженный коэффициент линейного расширения. Но в отличие от эвтектических силуминов заэвтектические имеют меньшую прочность, пластичность, теплопроводность и технологичность.

Традиционно используемым модификатором для заэвтектических силуминов является фосфор, который вводят в расплавы в виде красного фосфора, лигатур и комбинированного флюса.

Влияние микроструктурных фосфорсодержащих лигатур на структуру и свойства силуминов недостаточно глубоко изучено и представляет особый научный и практический интерес.

В данной работе исследовали влияние на структуру и свойства заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 четырёх видов лигатур Cu-P, изготовленных на базе лигатуры МФ7 (ТУ 733-025-17228138-2004), а также трёх видов – на базе лигатур МФ7 и Al-15 % Се:

- Лигатура в виде слитка диаметром – (45-50) мм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – 20 К/с;
- Лигатура в виде прутка¹ диаметром – (2-10) мм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – (50-200) К/с;
- Лигатура в виде ленты толщиной – (0,2-0,5) мм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – (10^3 - 10^4) К/с;
- Лигатура в виде фольги толщиной – (10-30) мкм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – 10^6 К/с;
- Лигатура в виде прутка, ленты или фольги из сплава Cu-P (МФ7) + лигатура Al-15 % Се.

Разработка технологии плавки и литья заэвтектических силуминов с применением микроструктурных фосфорсодержащих лигатур для изготовления поршней двигателей внутреннего сгорания позволит улучшить их механические и

¹ Пруток – слиток полученный методом литья, без последующей механической обработки

эксплуатационные свойства, что увеличит их конкурентную способность на потребительском рынке и даст возможность проводить в России импортозамещение данной продукции. Кроме этого, данная технология даст импульс для её применения на предприятиях Вьетнама.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является анализ структур и фазового состава наноструктурных фосфорсодержащих лигатур (Cu-P) и их влияние на структуру и свойства заэвтектических силуминов, а также разработка технологии плавки и литья для изготовления поршней из этих сплавов с высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

Для достижения заявленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Исследовать структуру и фазовый состав наноструктурных фосфорсодержащих лигатур (Cu-P) в зависимости от способа их получения. Установить скорость охлаждения в процессе кристаллизации медно-фосфористого сплава, позволяющую получать высокое содержание растворённого фосфора в их структуре.

2) Исследовать процесс модифицирования заэвтектических силуминов, основываясь на теории кристаллизации первичного кремния на образующихся в расплаве центрах в виде фосфида алюминия (AlP). Установить оптимальное количество фосфора, вводимого лигатурами Cu-P, необходимого для наилучшего измельчения кристаллов первичного кремния.

3) Разработать технологические основы получения мелкокристаллических лигатур медь-фосфор. Установить оптимальный вид лигатуры для эффективного модифицирования кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах.

4) Исследовать влияние на структуру и механические свойства заэвтектических силуминов комплексной обработки расплава: модифицирования наноструктурной фосфорсодержащей лигатурой (Cu-P) и микролегирования церием. Установить оптимальные технологические параметры этого процесса.

Научная новизна заключается в следующем:

1) Установлено, что оптимальным количеством фосфора для модифицирования заэвтектических силуминов является 0,04-0,05 % от массы

плавки при вводе его лигатурой Cu-P, полученной со скоростью охлаждения в процессе кристаллизации 10^6 К/с (фольги) и 0,08%-0,10 % от массы плавки для других видов лигатур, изготовленных при меньших скоростях охлаждения

2) Доказано, что фосфор, растворённый в фазе α_{Cu} в структуре сплава Cu-P, для измельчения кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах более эффективен, чем фосфор в соединении Cu_3P .

3) Установлено, что модифицирование заэвтектических силуминов доэвтектической лигатурой Cu-P (МФ7) эффективнее, чем лигатурами эвтектического Cu-P (МФ8,5) и заэвтектического Cu-P (МФ10), или материалом Cu_3P . В лигатуре МФ7 в виде фольги или ленты содержание растворённого фосфора достигает максимального значения – 1,70 масс. %.

Практическая значимость:

1. Разработана технология изготовления отливки «Поршень» для двигателей внутреннего сгорания, предусматривающая использование наноструктурных фосфорсодержащих лигатур и позволяющая, без снижения эффекта модифицирования первичного кремния в структуре заэвтектических силуминов, снизить расход фосфора до 0,04-0,05 %, вводимого с помощью этих лигатур.

2. Определены оптимальные технологические параметры модифицирования заэвтектических силуминов при совместном вводе в расплав 0,08 масс. % фосфора лигатурой МФ7 в виде ленты или фольги и церия в виде лигатуры AlCe15 в количестве 0,6 масс. %: температура модифицирования расплава – 790 ± 10 °С, длительность выдержки после ввода модификатора 15-20 мин.

3. Разработана технология комплексной обработки заэвтектических силуминов: флюсовое рафинирование (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl), модифицирование лигатурой МФ7 в виде ленты и микролегирование церием в виде лигатуры (AlCe15), которая позволяет получать поршни с высоким уровнем механических и эксплуатационных свойств: предел прочности – (165-170) МПа, твердость – (140-145) НВ.

4. Результаты исследований использованы в технологическом процессе изготовления поршней из сплава АК21М2,5Н2,5 и внедрены в производство во Вьетнамском технологическом институте.

5. Результаты работы применяют в учебном процессе и исследовательской работе в НИТУ «МИСиС» на кафедре литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ), а также для сделаны курсовых и дипломных работ студентов в университете им Ле Куй Дона (Вьетнам).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Структура лигатуры медь-фосфор, которая зависит как от содержания, введённого в неё фосфора, так и от скорости охлаждения в процессе её кристаллизации. При этом, чем больше скорость охлаждения в процессе кристаллизации лигатуры, тем меньше размер дендритной фазы αCu и больше растворённого в ней фосфора, содержание которого достигает 1,64-1,70 % массы.

2. Взаимосвязь различных типов лигатуры Cu-P с измельчением кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах.

3. Количество фосфора, которое является оптимальным при модифицировании сплава АК21М2,5Н2,5, при вводе лигатурой МФ7 независимо от её структурного состояния, формирующегося в процессе кристаллизации при скоростях охлаждения от 50 до 10^4 К/с, составляет 0,08 % от массы плавки и 0,04 % от массы плавки при вводе его лигатурой Cu-P, полученной со скоростью охлаждения в процессе кристаллизации 10^6 К/с.

4. Технологические параметры модифицирования заэвтектических силуминов при использовании «смеси»Ce + P.

Реализация результатов работы. Материалы диссертации используются в технологическом процессе производства поршней из сплава АК21М2,5Н2,5 во Вьетнамском технологическом институте, а также в учебном процессе и исследовательской работе на кафедрах: ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС» (РФ) и ГТУ им. Ле Куй Дона (СРВ).

Апробация работы. Основные результаты работы изложены и обсуждены на международных научно-технических конференциях:

- V Международная научная конференция «Исследования молодых ученых» (г. Казань, декабрь 2019 г.);
- II Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы теории машин» (г. Санкт-Петербург, декабрь 2019 г.).

Публикации. По результатам диссертационной работы выполненных исследований опубликовано 5 статей, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается большим количеством экспериментальных исследований, полученных с использованием современного оборудования и аттестованных методик.

Личный вклад автора. Диссертация является завершенной научной работой, в ней обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, их анализе и обобщении всех полученных результатов. Обсуждение полученных результатов исследования проводилось совместно с научным руководителем диссертационной работы и соавторами статей. Основные выводы диссертационной работы сформулированы лично её автором.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 51 рисунка, 16 таблиц, 2 приложения. Библиографический список состоит из 112 наименований.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1.1. Заэвтектические поршневые сплавы

Поршень в процессе эксплуатации испытывает значительные динамические и термические нагрузки, которые могут изменяться в широких пределах, в том числе при контакте с продуктами неполного сгорания масел и топлива. Так выяснилось, что при эксплуатации поршней тяжело нагруженных двигателей давление воздействующих на поршень газов превышает 8 МПа, а при контакте продуктов сгорания топлива с поршнем «дно» поршня разогревается до 350-400°C. Различные условия эксплуатации в разных зонах поршня обуславливают и различные требования к поршневым материалам [1,2].

В связи с этим, поршневые сплавы должны иметь [2, 3, 4]:

- высокую усталостную прочность и термоциклическую стойкость;
- высокую теплопроводность;
- высокую статическую и динамическую прочность, в том числе при рабочих температурах поршня;
- достаточную твердость при нормальной и повышенной температурах;
- низкий коэффициент линейного расширения;
- малый удельный вес;
- хорошие антифрикционные свойства и высокую износостойкость;
- удовлетворительные технологические свойства, которые обеспечивают возможность изготовления при минимальных экономических затратах качественных деталей.

Для того, чтобы избежать разогрева и прогара «дна» поршня в среде горячих газов, поршневой сплав должен иметь достаточную коррозионную стойкость.

Для изготовления поршней обычно применяются литейные и деформируемые алюминиевые сплавы. Основными преимуществами этих сплавов для изготовления поршней является низкая плотность и хорошая теплопроводность. Они достаточно технологичны и имеют высокую усталостную прочность.

Применяемые для изготовления поршней алюминиевые сплавы можно разделить на следующие группы: Al-Cu-Si и Al-Si-Cu-Ni; Al-Cu; Al-Cu-Ni. Однако такие группы сплавов как Al-Cu; Al-Cu-Ni и Al-Cu-Si имеют довольно существенные недостатки, которые не дают их применять в полной мере в настоящее время. Сплавы системы Al-Cu имеют высокий коэффициент линейного расширения (до $28 \cdot 10^{-6} 1/K$) и низкую пластичность а также дефицитность меди явилось причиной того, что сплавы были полностью вытеснены другими [2]. Сплавы системы Al-Cu-Si обладают низкими литейными свойствами (*склонностью к образованию газовой пористости и рыхлости, горячим трещинам,*), а также довольно высокое значение КЛР [2,3,5]. Сплавы системы Al-Cu-Si (AK5M7) широко используются в тракторной и автомобильной промышленности, хотя и имеют довольно высокий КЛР, который равен в интервале температур 0-300 °С $(23-24) \cdot 10^{-6} 1/K$, и сравнительно низкую износостойкость, ограничивающую срок службы поршней из этого сплав в современных двигателях.

На настоящий день сплавы системы Al-Si-Cu-Ni являются широко распространенным материалом для производства как литых поршней, так и поршней, изготовленных методами обработки давлением. Эти сплавы могут быть разделены на 2 группы: эвтектические и заэвтектические.

Эвтектические силумины помимо высоких прочностных характеристик обладают высокой теплопроводностью, относительно малой плотностью и сравнительно хорошими технологическими характеристиками. Несмотря на это они также обладают недостаточно высокой жаропрочностью, что не позволяет их использование для изготовления поршней тяжело-нагруженных и форсированных двигателей.

Заэвтектические легированные силумины используются преимущественно для изготовления поршней, рабочая температура которых составляет 300-320 °С. Поэтому поршни из них предпочтительно используются для тяжело-нагруженных двигателей. Стремление снизить коэффициент линейного расширения поршневого сплава и необходимость повысить его износостойкость привели к

созданию и широкому внедрению в производство легированных силуминов, содержащих 18-22 % Si. В состав заэвтектических легированных силуминов вводят до 0,2 % Ti, 0,8 % Co или 0,4-0,6 % Cr, а также повышают содержание меди в сплаве до 3,5-4,5 % и содержание никеля до 2,5-3,5 % [2, 4].

В последнее время из-за того, что газовые двигатели работают при более высоких температурах и в более тяжелых условиях, к поршням для этих двигателей сильно изменились требования. Поэтому постепенно заменяют на заэвтектические общепринятые доэвтектические и эвтектические силумины.

Из источников [1,2,4, 6,7,8] видно, что заэвтектические силумины, которые используются для изготовления поршней – это сложнолегированные сплавы. В таблице 1 показаны основные сплавы, которые применяются при изготовлении поршней двигателей внутреннего сгорания в России и мире. Видно, что наряду с основным легирующим элементом – Si, используются Cu, Ni, Mg, Mn, Ti, Cr, Co, Zr и др.

Эвтектические поршневые силумины в настоящее время широко применяются в автомобилестроении, так же, как и заэвтектические сложнолегированные сплавы. Основными легирующими элементами в них являются медь, магний и никель.

Технология приготовления расплавов поршневых силуминов традиционно включает в себя проведение операций рафинирования и модифицирования, а иногда и микролегирования.

Оптимальной с точки зрения эффективности и экономичности следует считать схему приготовления расплавов, которая предполагает применение комплексных флюсов и использование комбинированных методов рафинирования. Поэтому для повышения свойств заэвтектических силуминов, используемых для изготовления поршней, рекомендуется применять внепечную обработку расплава, совмещающую при этом операции микролегирования, рафинирования и модифицирования.

Для данной технологии характерно:

- введение в состав шихты для приготовления расплава до 100 % ломов, отходов и брака производства и до 30 % стружки;
- отказ от применения флюса в плавильной печи;
- дегазация расплава в ковше продувкой инертным газом с высокой скоростью истечения из сопла, коррекция конструкции сопловой насадки и технологических параметров продувки в соответствии с имеющимися производственными условиями;
- одновременное проведение рафинирования, модифицирования и микролегирования жидкого металла в ковше лигатурой и специально разработанными препаратами.

Дегазация металла проводится в ковше без предварительного съема шлака, это позволяет повысить эффективность обработки. Применение экологически чистой технологии продувки высокоскоростной струёй инертного или нейтрального газа позволяет быстро и с минимальными затратами очистить расплав заэвтектического силумина от водорода до содержания $0,16 \text{ см}^3/100\text{г}$ металла.

Ковш, в котором проводится продувка, может вмещать от 400 до 1000 кг металла, длительность продувки составляет 3-5 мин, а давление рабочего газа в фурме 0,3-0,4 МПа. После окончания продувки окомковавшийся шлак на зеркале металла разбивают шумовкой и равномерным слоем распределяют по поверхности. Длительность выдержки расплава под слоем шлака зависит от емкости ковша, но должна быть не менее 10 мин.

Процесс рафинирования расплава объединяется с операцией модифицирования фосфором и микролегирования РЗМ. При этом в качестве модифицирующего препарата может быть использована, например, смесь на основе технического фосфора меди (Cu_3P), а РЗМ – в виде лигатур Al-Y или Al-Se, вводимых перед началом продувки [1,2, 3,9,10].

Основными требованиями, предъявляемыми к сплавам для поршней двигателей внутреннего сгорания, являются: малый удельный вес, достаточная

прочность и твердость при повышенных температурах, небольшой коэффициент термического расширения.

Несмотря на большой интерес к заэвтектическим сплавам, сведения по технологии их изготовления, и в особенности по методике модифицирования, очень скудны и противоречивы: нет ясных указаний о температурном режиме плавки и заливки, указания по модифицированию сводятся в ряде случаев к перечислению патентованных средств неизвестного состава и т.д.

Таблица 1 – Химический состав эвтектических и заэвтектических поршневых силуминов

Марка сплава	Страна, стандарт	Массовая доля основных элементов, % (Al – основа)							Масс. доля добавочных элементов, %
		Si	Ni	Cu	Mg	Fe	Mn	Zn	
AK18	Россия, ГОСТ 30620-98	17-19	0,8-1,3	0,8-1,5	0,8-1,3	До 0,5	До 0,2	-	0,05 (B-Sn); 0,2 Ti До 0,05 Pb
AK12M2MgH (АЛ 25)	Россия, ГОСТ 1583-93	11-13	0,8-1,3	0,8—1,5	0,8-1,3	-	0,2	0,2	0,05 Pb; 0,01 Sn
AK21M2,5H2,5	Россия ГОСТ 1583-93	20-22	2,2-2,8	2,2-3,0	0,2-0,5	0,9	0,2-0,4	-	0,2-0,4 Cr; 0,04 Pb; 0,01 Sn; 0,1-0,3 Ti
KC740	Россия ТУ 48-26-35-75	16-20	0,9-2,0	1,5-2,5	0,5-1,3	0,8	0,5-1,0	-	
KS 1275	Германия	11-13	<1,3	0,8-1,5	0,8-1,3	0,7	0,3	0,3	0,2 Ti
A390	США	16-18	-	4,0-5,0	0,45-0,65	До 0,5	До 0,1	До 0,1	До 0,2 Ti
393	США	22,0	2,25	0,9	1,0	До 1,3	-	-	До 0,12 V
LM28	Великобритания	17-20	0,8-1,5	1,3-1,8	0,8-1,5	0,7	0,6	0,2	0,6 Cr; 0,1 Pb; 0,1 Sn; 0,2 Ti; 0,05 Co
A-S18UNG	Франция	16,5-19,5	0,8-1,3	0,8-1,5	0,8-1,5	0,75	0,2	0,2	0,1 Pb; 0,05 Sn; 0,2 Ti

1.2 Легирование и микролегирование силуминов

Характер взаимодействия алюминия с кремнием определяется диаграммой состояния Al-Si показан на рисунке 1. Последняя относится к системам из двух компонентов, образующих эвтектику и имеющих неограниченную растворимость в жидком и ограниченную – в твердом состоянии.

Кремний – основной легирующий элемент в силуминах. Структура силуминов, которая зависит от концентрации кремния в сплаве, определяет свойства этого сплава. Так, при увеличении содержания кремния в силуминах в пределах 4-13 % существенно увеличивается предел прочности при растяжении, а при содержании кремния 16-25 % снижается. Наличие в структуре заэвтектических силуминов кристаллов первичного кремния полиэдрической формы, которые являются концентраторами напряжений. Приводит к тому, что их пластичность близка к нулю [2, 7, 11].

С увеличением содержания кремния линейная усадка в этих сплавах уменьшается [2,3]. В некоторых работах сообщается о ликвации кремния в заэвтектических силуминах. При литье в кокиль первичные кристаллы кремния образуют лишь местные скопления, которые более или менее равномерно распределены по сечению отливки. Число таких скоплений уменьшается при эффективном модифицировании и возрастает в немодифицированных или недостаточно модифицированных силуминах.

Как видно, при введении в силумины никеля, меди, хрома, кобальта повышаются свойства этих сплавов. Но дальнейшее увеличение содержания в поршневых силуминах основных легирующих элементов для повышения свойств этих сплавов нецелесообразно. При превышении оптимальной концентрации легирующего элемента возможно образование интерметаллидных фаз. Это приводит к неблагоприятной форме образующихся фаз, обеднению алюминиевого твердого раствора легирующими элементами, кристаллизации легкоплавких эвтектик, что не всегда полезно [2, 3, 7,8, 12].

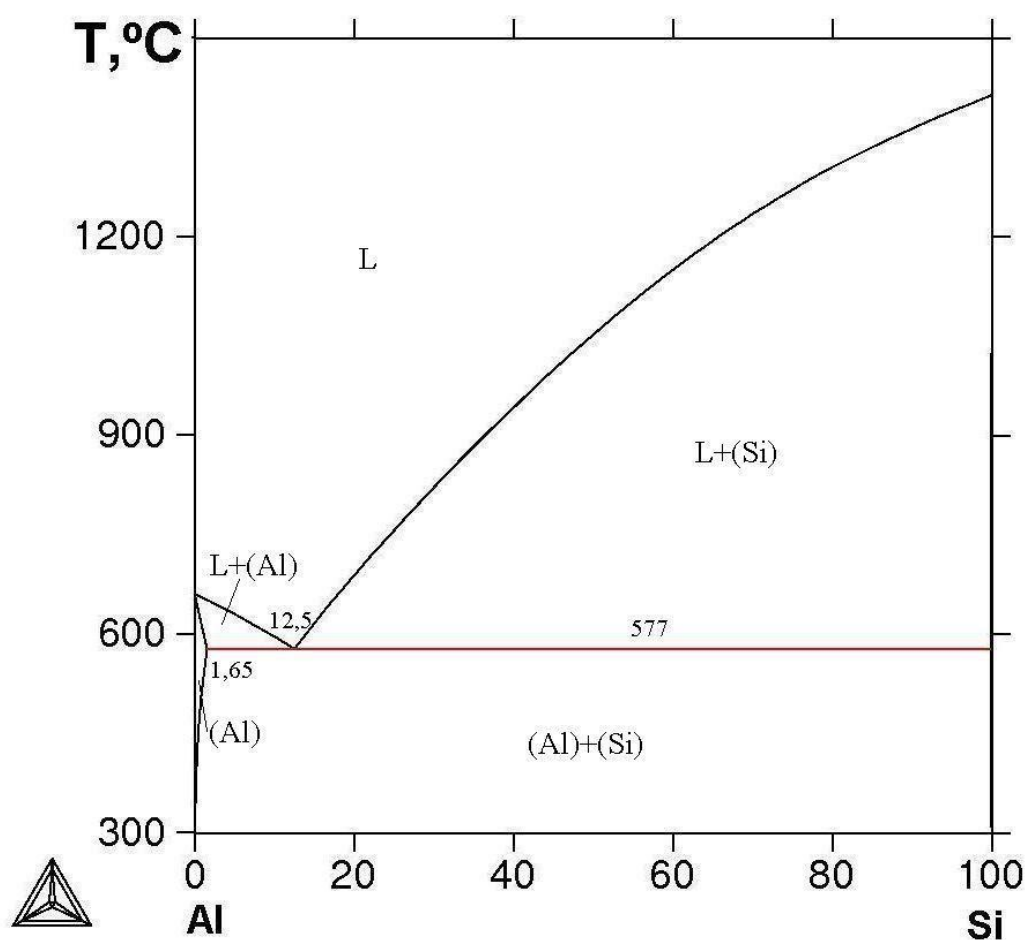


Рисунок 1 – Диаграмм состояния Al-Si

Медь позволяет добиться наибольшего упрочнения силуминов в литом состоянии, поэтому ее концентрация может достигать 7-8 %, т.е. в сплавах типа АК5М7 меди больше, чем самого кремния. Однако вводить медь в количестве более 4-5 % нецелесообразно, так как ее предельная растворимость в алюминий составляет чуть более 4 % [11]. В то же время Cu-содержащие фазы эвтектического происхождения оказывают отрицательное влияние на пластичность и другие механические свойства. Кроме того, высокое содержание меди повышает стоимость и плотность сплава.

В сплавах с никелем медь образует (кроме фаз Al_2Cu и $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$) два тройных соединения $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ и Al_3CuNi [2,7,9]. Это значительно усложняет анализ фазового состава таких сплавов, поскольку для этого требуются диаграммы состояния, как минимум, пятерных систем.

После старения медь, растворенная в (Al), образует вторичные выделения.

При использовании режима Т6 это, как правило, метастабильные фазы θ' , θ'' и Q' ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$). При термической обработке сплавов системы Al-Si-Cu необходимо принимать во внимание, что низкая скорость диффузии меди в твердой фазе приводит к дендритной ликвации в процессе кристаллизации отливок. Следствие дендритной ликвации – кристаллизация сплавов по неравновесной диаграмме состояния, в результате чего низкотемпературная эвтектика с участием фаз Al_2Cu и Q появляется в сплавах, содержащих всего 1,0-1,5 % меди.

Никель входит в состав поршневых силуминов обычно в количестве около 1% но иногда его концентрация может превышать до 3 %, что объясняется положительным влиянием этого элемента на характеристики жаропрочности и коэффициент термического расширения. Никель оказывает очень сильное влияние на фазовый состав поршневых силуминов, поскольку в зависимости от соотношения между элементами возможно образование различных фаз. С железом он образует соединение Al_9FeNi , эвтектические включения которого в зависимости от состава сплава и скорости охлаждения при затвердевании могут иметь различную морфологию: скелетную, тонкодифференцированную и компактную (обычно овальную) [13,14]. Первичные кристаллы этого соединения из-за грубой морфологии нежелательны. В случае приготовления сплавов из первичных материалов высокой чистоты никель образует фазу Al_3Ni , эта фаза обычно входит в состав эвтектик, в частности $(Al)+(Si) + Al_3Ni$ при совместном присутствии Ni и Cu возможно образование двух соединений Al_7Cu_3Ni и $Al_3([Ni,Cu])_2$, что приводит к обеднению алюминиевой матрицы медью даже после закалки [14, 15]. При концентрации никеля, как минимум, до 4 % образование первичных кристаллов Ni-содержащих фаз маловероятно (если $Fe < 0,1 \%$).

Цинк в количестве до 12 % (что соответствует его максимальному содержанию в марочных цинковых силуминах) практически полностью растворяется в (Al) (в небольшом количестве он может растворяться в других фазах), при этом его упрочняющее влияние сравнительно слабое. Модификатор 50Cu-50Zr предназначается преимущественно для модифицирования

медьсодержащих алюминиевых сплавов, а принцип самомодифицирования сплава АК7М2 таким же сплавом, закаленным из жидкого состояния, может быть применим для широкой номенклатуры алюминиевых сплавов. Как легирующий элемент цинк мало перспективен, но в качестве допустимой примеси такое его количество позволяет существенно расширить возможности выплавки силуминов из вторичного сырья [11, 13,16,17].

Концентрация **магния**, как правило, составляет 0,2-0,6 % а в поршневых сплавах около 1 %. Оптимальная концентрация магния зависит как от содержания других элементов (особенно меди), так и от режима термообработки. Повышенная концентрация магния в поршневых силуминах позволяет получить в литом состоянии (т.е. без всякой термообработки) в составе (Al) не менее 0,4 % Mg [11,18]. Это делает возможным достижение существенного упрочнения после старения без закалки (T1). При таком высоком содержании магния в структуре поршневых силуминов обычно присутствуют эвтектические включения фазы Mg_2Si , а также других Mg-содержащих фаз (в частности, четверных соединений π и $Q - Al_6Cu_2Mg_8Si_5$).

Железо обычно является примесью и полностью входит в состав одной из фаз эвтектического или первичного происхождения, которые, как правило, оказывают отрицательное влияние на механические свойства. Степень влияния железистых фаз существенно зависит от морфологии, размера и распределения частиц, что наряду с требованиями к свойствам определяет допустимое содержание железа в промышленных силуминах. Оно может быть как очень строгим (0,1 % при литье в землю отливок ответственного назначения), так и почти свободным (при литье под давлением допускается 2 % Fe). Поскольку железо улучшает технологичность при литье под давлением, в некоторых сплавах это элемент является легирующей добавкой [2, 11,19].

При наличии в силуминах марганца следует ожидать появления фазы $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$, которая в составе эвтектик характеризуется скелетообразной морфологией. Наличие марганца (особенно в качестве добавки) усложняет анализ

распределения железа между возможными Fe-содержащими фазами. При этом следует иметь в виду, что при большой концентрации этого элемента возможно появление и первичных кристаллов фазы $Al_{15}(FeMn)_3Si$ в форме многогранников. Концентрация марганца в алюминиевой матрице мала, поэтому последняя практически не содержит дисперсоидов, присутствующих в большом количестве в сплавах типа AM5.

Бериллий с кремнием не образуют никаких тугоплавких соединений. Продукт модифицирования силумина бериллием – тугоплавкий оксид BeO , который хорошо растворим в расплаве силумина и поэтому его термодинамическая активность в расплаве максимальна [20]. Бериллий хорошо растворим в жидком алюминии, он единственный из элементов, который обладает уникальной способностью надежно защищать жидкий силумин от проникновения в него кислорода [11,20].

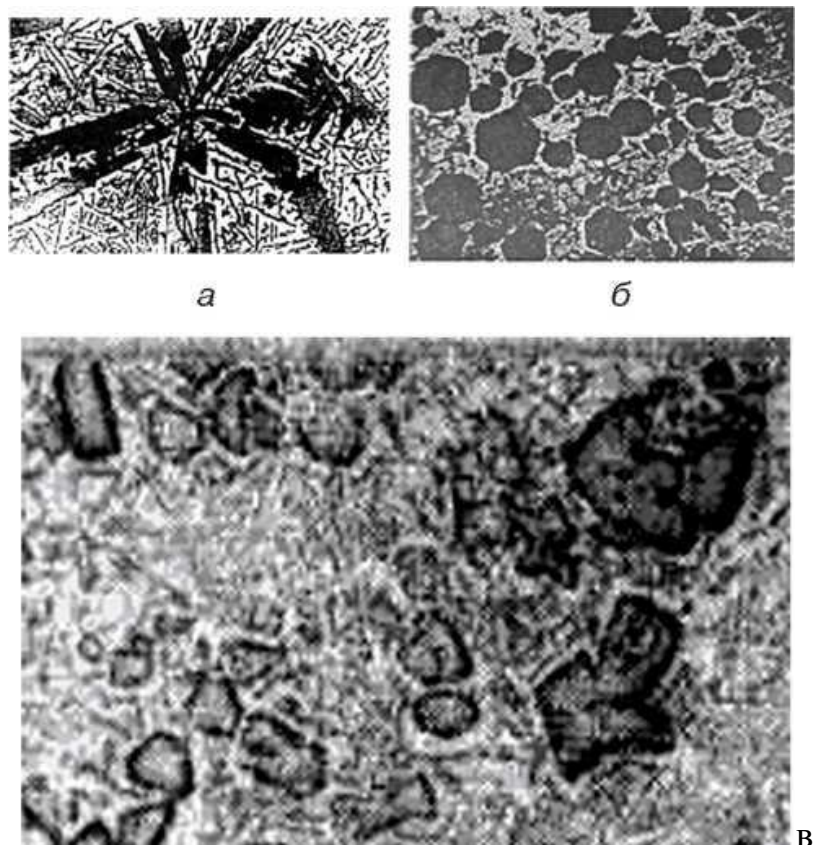


Рисунок 2 – Микроструктура сплавов
 а) $Al+20\% Si$; б) $Al+20\% Si + 3NaH_2PO_4$, $\times 200$;
 в) заэвтектического силумина, модифицированного $0,07\% Be$, $\times 100$

На рисунке 2, в приведена микроструктура силумина, содержащего до 0,07 % Be, анализ которой показывает, что бериллий в количестве 0,07 % модифицирует заэвтектические сплавы в такой же степени, как и фосфор, включая эвтектику $\alpha + \text{Si}$ [11,21].

Сера не образует с кремнием никаких тугоплавких соединений. Продуктом модифицирования силумина серой служит газообразный SO_2 , который легко удаляется от межфазной границы кристаллов кремния. Сера хорошо растворима в жидком алюминии, ее термодинамическая активность в нем минимальна и поэтому она дольше сохраняется в расплаве силумина, а также препятствует его насыщению кислородом [22].

Введение 0,01 % S уже дает значительный модифицирующий эффект, эквивалентный модифицированию 0,05-0,10 % P. Увеличение в сплаве до (0,05-0,07) % S способствует измельчению его структуры. Однако повышение содержания серы до 0,1-0,2 % не приводит к дальнейшему изменению структуры. Сера модифицирует также и эвтектику $\alpha + \text{Si}$, однако этот эффект слабее, чем при модифицировании эвтектических сплавов флюсами, содержащими натрий.

Натрий: Для модифицирования заэвтектических силуминов применяют фтористый натрий, металлический натрий или его соединения, обеспечивающие надежный эффект измельчения эвтектического кремния в этих сплавах, но из-за низкой технологичности эти способы не нашли широкого распространения [8,23]. Модифицирование силуминов натрием заключается в том, что небольшие его добавки к сплаву вызывают сильное измельчение кристаллов кремния в эвтектике, так как он располагается на поверхности кластеров, служащих при определенных условиях центрами кристаллизации, и препятствует присоединению атомов к ним из разупорядоченной зоны. Происходящая при этом сфероидизация кристаллов вызывает повышение механических свойств сплавов, в то время как в не модифицированных силуминах кристаллы выделяются в форме грубых игл или пластин и, как следствие этого, обуславливают низкие пластические свойства сплавов [1,3,24].

Механизм модифицирования силуминов сводится к следующему: в момент

зарождения эвтектической колонии натрия, адсорбируясь на поверхности кристалликов кремния, сдерживает их развитие, благодаря чему алюминий становится ведущей фазой. Дендрит алюминия, развиваясь в условиях сильного переохлаждения и сдерживающего влияния примесей натрия, приобретает способность к росту в виде сильно разветвленных кристаллов с тончайшими осями, разделяющими жидкость на ряд микрообъемов, замкнутых в межосных пространствах дендритов. Кристаллизация кремния в таких микрообъемах и приводит к его резкому измельчению.

Основной причиной измельчения кремния в заэвтектических силуминах является блокирование и ограничение его роста межосными пространствами дендритов, где он кристаллизуется благодаря особой форме кристаллизации ведущей фазы под воздействием модификатора [25].

Модифицирование заэвтектических сплавов Al-Si гидрофосфатами щелочных металлов сопровождается изменением форм роста первичных кристаллов. При кристаллизации немодифицированного сплава формируются пластинчатые первичные кристаллы кремния. После кристаллизации модифицированного сплава формируются сферические первичные кристаллы. На рисунке 3 они показаны [8].



Рисунок 3 – Морфология шаровидных кристаллов P-Si твердого раствора в силумине, x200 [8].

Однако модифицированию силуминов натрием и его солями присущи недостатки: опасность получения частично модифицированной или перемодифицированной структуры; снижение жидкотекучести расплава; повышенная склонность к газопоглощению. Но главный из них – это ограниченное время допустимой выдержки расплава после ввода модификатора (обычно до 30 мин), что связано с испарением и окислением легкоплавкого натрия.

Стронций. Поскольку модифицирование натрием имеет ряд недостатков, то была предпринята попытка замены этого элемента и его соединений другими. Стронций, подобно натрию, вызывает измельчение алюминиево-кремниевой эвтектики и в то же время обеспечивает стабильный эффект модифицирования расплава, который сохраняется при длительном его выстаивании (до 6 ч) и многократном переплаве модифицированного сплава (3-4 раза) [9,26,27].

При кристаллизации сплава со скоростью 8 К/с стронций приводит к изменению формы кристаллов эвтектического кремния от игольчатой до компактной и их измельчению. Форма кристаллов первичного кремния также изменяется.

Изменение структуры сплава приводит к изменению его свойств. Уровень механических свойств при введении стронция в количестве 0,4 % повышается относительно исходного состояния, достигая максимальных значений σ_B – 170 МПа и δ – 4,5 % [26,27]. Изменение формы кремния в эвтектике приводит к уменьшению количества концентраторов напряжений и повышению прочности и пластичности сплава.

Сурьма. Введение в заэвтектические силумины добавок сурьмы обеспечивает эффект длительного модифицирования. Кроме того, при этом повышается плотность отливок, что существенно улучшает их пластичность и прочностные свойства, особенно при повышенных температурах. Эти добавки не приводят к газовой пористости даже при литье с малыми скоростями затвердевания (массивные отливки в песчаные формы). Структура и свойства

отливок менее чувствительны к условиям охлаждения, что весьма важно для деталей сложной конфигурации.

Но в то же время добавки сурьмы могут вызвать укрупнение зерна α -твердого раствора при литье, что приводит к снижению пластичности и прочности сплавов [6,12].

Титан и бор. При модифицировании заэвтектических алюминиевых сплавов небольшими добавками тугоплавких металлов эффект измельчения зерна зависит от следующих факторов: исходного состояния вводимых добавок, времени выдержки и температуры обрабатываемого сплава, количества введенного модификатора и способа его присадки [28,16,29].

Для получения необходимого измельчения зерна важное значение имеет равномерное распределение частиц интерметаллидов тугоплавких металлов по объему модифицируемого сплава. Частицы диборида и карбида титана практически не растворяются в алюминиевых сплавах.

При взаимодействии с алюминием элементы-модификаторы образуют тугоплавкие интерметаллиды (TiAl_3 , TiB_2), обладающие однотипными кристаллическими решетками. Частицы TiAl_3 и TiB_2 должны быть сферическими и иметь размеры – первые 1-2 мкм, а вторые – не более 100 мкм. Крупные кристаллы TiAl_3 , имеющие ослабленные адсорбционные связи с алюминием в результате накопления на его поверхности атомов водорода и других примесей, располагаются по границам зерен [4,16]. В расплаве появляется много центров кристаллизации, что обуславливает измельчение зерна в отливках. Совместная добавка титана и бора в любом соотношении благоприятно влияет на структуру сплава, приводя к значительному измельчению зерна [28].

Анализ приведенных данных показывает, что с увеличением содержания бора при постоянном содержании титана эффект измельчения зерна возрастает до соотношения титана и бора 2:1. Наибольшая степень измельчения зерна в зависимости от роста содержания добавок бора наблюдается при 0,02 и 0,04 % Ti. В алюминиевый сплав добавки Ti и B вводят в виде лигатуры Al-Ti-5B (рисунок 4). Это позволяет значительно улучшить механические свойства силуминов и об-

рабатываемость их резанием. Так, для кокильной отливки сплава с 21 % Si механические свойства повышаются с 14-15 до 17-18 кг/мм², относительное удлинение от 0,2 до 2,0-2,5 %. Обработываемость резанием увеличивается на 300-400 % [8, 9, 30].

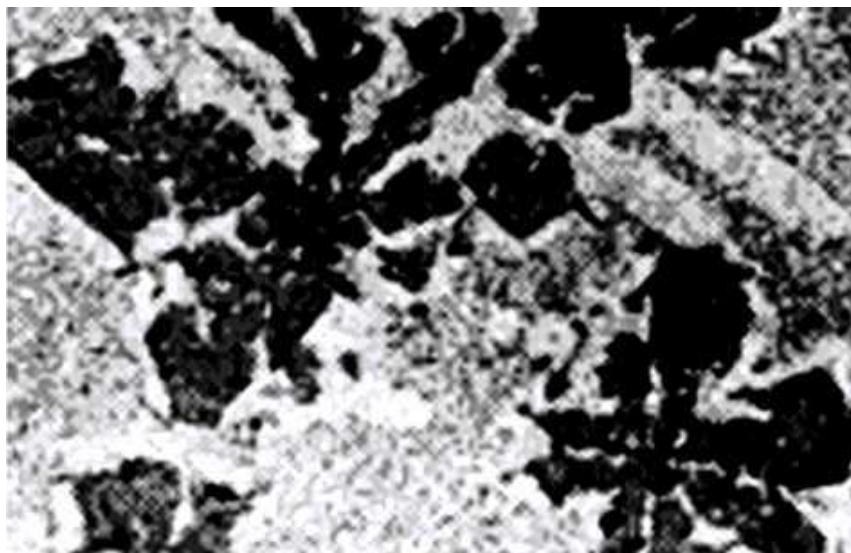


Рисунок 4 – Микроструктура заэвтектического силумина с 0,05 % В и 0,3 % Ti, x200

Скандий образует с алюминием систему эвтектического типа с ограниченной растворимостью.

Температура эвтектического превращения 655 °С мало отличается от температуры плавления алюминия, максимальная растворимость скандия в твердом состоянии 0,35 %, эвтектическая точка составляет 0,55 %. В заэвтектических силуминах при введении скандия первично кристаллизуются частицы алюминида Al_3Sc , служащие центрами зарождения зерен твердого алюминиевого раствора. Первичные кристаллы Al_3Sc , образующиеся в предкристаллизационный период и служащие зародышами зерен алюминиевого твердого раствора, имеют кристаллическую структуру с уникальным размерно-структурным соответствием кристаллической решетке алюминия. Этот фактор определяет высокую эффективность модифицирующего действия добавки скандия [31].

При повышении содержания скандия в пределах растворимости в твердом

растворе уменьшения размеров зерна не наблюдается. Незначительное его измельчение начинается с момента образования эвтектики, то есть с момента появления частиц Al_3Sc , входящих в ее состав. Превышение скандием эвтектического содержания и, как следствие, появление первичных частиц Al_3Sc в расплаве, приводит к резкому измельчению зерна [32].

Иттрий и церий (редкоземельные металлы) растворяются в жидком алюминии, что повышает эффективность раскисления заэвтектического силумина, но только до значений концентраций 0,2 % Y и 0,1 % Ce [4,31]. При $Y > 0,2$ и $Ce > 0,1$ % они проявляют себя как поверхностно-активные элементы (ПАЭ): диспергируют по эффекту Ребиндера скоагулированные центры кристаллизации и блокируют по адсорбционному механизму наночастицы кремния. В результате происходит перемодифицирование заэвтектического силумина [22].

Результаты проведенных исследований показали, что иттрий способствует некоторому уменьшению размеров кристаллов первичного кремния в немодифицированных заэвтектических силуминах и дополнительному их измельчению в сплавах, модифицированных фосфором. Это связано с образованием при введении иттрия дополнительных центров кристаллизации первичного кремния, в частности, гидридов и фосфидов. При введении иттрия в силумины, содержащие водород, наблюдается более сильное измельчение кристаллов первичного кремния и повышение плотности сплава. Это связано с образованием гидридов в результате взаимодействия иттрия с водородом. [7,33].

Церий, подобно иттрию в заэвтектических силуминах, способствует измельчению кристаллов первичного кремния, повышает твердость при комнатной и повышенных температурах, снижает коэффициент линейного расширения, улучшает механические и практически не влияет на литейные свойства.

Добавка модификатора редкоземельного металла (РЗМ) перед вводом Al-Sr лигатуры вызывает выделение первичного кремния в форме розеток на фоне мелкокристаллической эвтектики. При использовании только одного модификатора РЗМ размер кристаллов первичного кремния значительно

уменьшается. При вводе 0,1% РЗМ и 0,4 % Al-Sr средний размер кристаллов уменьшается до 35 мкм и этот эффект длится дольше [9,26,32,33,34].

1.3. Способы повышения механических и эксплуатационных свойств поршневых алюминиево-кремниевых сплавов

1.3.1. Модифицирование поршневых силуминов

Существует достаточно много точек зрения на природу модифицирования металлических расплавов, однако все они могут быть сведены к четырем гипотезам:

- поверхностно-активное блокирование граней центров кристаллизации;
- теория переохлаждения;
- донорно-акцепторная теория полуметаллических центров кристаллизации;
- теория компенсации перитектических игольчатых (скелетообразных)

выделений путем изменения их химической природы [12].

Рассмотрим подробнее применение этих гипотез и современное состояние вопроса на примере модифицирования силуминов, как наиболее чувствительных сплавов к изменению размеров и форм структурных выделений кремния. В целом, известно более 40 элементов, оказывающих модифицирующее воздействие на структуру силуминов. Однако практическое применение получили только такие модификаторы, воздействующие на морфологию эвтектики, как Na, Sr, Sb [35]. В цитируемых ниже работах ученых стран ближнего и дальнего зарубежья исследователями разработаны общие теоретические основы процессов модифицирования эвтектики, а также первичных интерметаллидных фаз [35]. Наиболее показательное применение модификаторов по отношению к заэвтектическим силуминам.

Как известно, если заэвтектический силумин не модифицирован, то его микроструктура имеет в составе крупные кристаллы алюминиево-кремниевой эвтектики с достаточно грубыми вытянутыми игольчатыми частицами эвтектического кремния и первичного кремния различной морфологии, которые

являются концентраторами напряжений, что снижает их механические свойства [1,2,3]. Повышению механических свойств заэвтектических силуминов способствует более равномерное распределение и измельчение кристаллов первичного кремния в их структуре и модифицирование эвтектики. Улучшение структуры заэвтектических силуминов позволяет на 20...100% повысить временное сопротивление разрыву и на 50...100 % – относительное удлинение этих сплавов.

В структуре заэвтектических силуминов присутствуют кристаллы кремния, которые имеют высокую твердость. В результате этого при их механической обработке снижается стойкость режущего инструмента и ухудшается качество поверхности. При измельчении кристаллов первичного кремния на 30...70 % уменьшается шероховатость обработанной поверхности и износ инструмента снижается.

Таким образом, повышение эксплуатационных, технологических и механических свойств поршневых заэвтектических силуминов достигается изменением формы и размеров кристаллов эвтектического и первичного кремния.

Элементы, как P, Zr, S, Be, Se, Sc, РЗМ [1,21, 34, 36-44] применяются для модифицирования кристаллов первичного кремния (далее – КПК) в заэвтектических силуминах. Наибольшее применение получил фосфор. Многие исследователи объясняют модифицирующее действие фосфора на формы и размер КПК тем, что в алюминиевых расплавах образуются тугоплавкие части фосфида алюминия (AlP), которые, обладают близкими параметрами кристаллической решетки и сходным типом, и являются центрами кристаллизации для первичного кремния. Это подтверждают следующие экспериментально обнаруженные факты:

- методами микрорентгеноспектрального анализа установлено наличие в кристаллах первичного кремния частиц состав которых идентифицирован как AlP;
- увеличивается количество кристаллов первичного кремния и становится более равномерным их распределение в микроструктуре модифицированных

сплавов, что свидетельствует об увеличении количества центров кристаллизации первичного кремния;

- переохлаждение эвтектических силуминов после их модифицирования фосфором уменьшается, что говорит об облегчении зарождения кристаллов первичного кремния;

- фильтрация заэвтектических силуминов, содержащих фосфор, вызывает устранение модифицирующего эффекта.

Одновременно с этим некоторые исследователи считают [3, 13, 7, 9, 22,23,32, 34,38, 45, 46], что после модифицирования заэвтектических силуминов фосфором измельчению кристаллов первичного кремния и изменению их формы способствуют частицы AlP , одновременно являясь центрами кристаллизации для первичного кремния с одной стороны и концентрируясь вокруг растущих кристаллов, ограничивая их рост, с другой.

Фосфор оказывает действие на форму и величину кристаллов первичного кремния тем, что образует тугоплавкие частицы фосфида алюминия (AlP), которые являются центрами кристаллизации для первичного кремния. Так объясняют модифицирующее действие фосфора многие исследователи [1, 8, 10 38,42-44, 47-50].

Фосфид алюминия в расплаве образуя по реакции, которая идет очень медленно [1,6,7, 8, 9, 23, 32,38]:



Значения энергии Гиббса реакций представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Энергия Гиббса реакций образования центров кристаллизации

Реакция	Энергия Гиббса	$\Delta G_{780^{\circ}C}$, Дж
$Al_{ж} + P_{ж} \longrightarrow AlP_{ТВ}$	$\Delta G = -183564 + 48,266T$	-132739,9
$Se + H_2 \longrightarrow SeH_2$	$\Delta G = -223878 + 170,05 T$	-44815,4
$[P] + 2[H] \longrightarrow PH_2$		-440608,3

Таким образом, введение фосфора в заэвтектические силумины должно приводить к появлению в их структуре кристаллов первичного кремния, а также к

уменьшению размеров кристаллов первичного кремния. Эффект модифицирования фосфористой медью зависит от степени ее измельчения – мельче ее частицы, тем качество модифицирования сплава выше. Также эффект модифицирования зависит от количества введенного модификатора [8,51, 52].

Принято считать, что фосфор модифицирующее действие сводится к образованию зародышеобразующих неметаллических частиц AlP , служащих гетерогенными центрами кристаллизации первичного кремния. Для этого в соответствии с принципом структурного и размерного соответствия кристаллические решетки фосфида алюминия и кремния должны быть идентичными. Известно, что AlP имеет решетку ГЦК, ($a=0,545$ нм) а кремний — решетку ГЦК ($a=0,543$ нм) [7,8,23,32, 38,53, 54].

У фосфора есть также основной недостаток – при измельчении кристаллов первичного кремния огрубляются частицы кремния в эвтектике. В связи с этим проводилось ряд исследований по поиску модификатора, одновременно измельчающего и эвтектический кремний, и первичный кремний. Значительное число работ было посвящено исследованию влияния таких модификаторов эвтектики алюминиево-кремниевых сплавов, как натрий и стронций, на микроструктуру заэвтектических силуминов.

По мнению Мондольфо [43], соотношение между натрием и фосфором в сплаве или элементами, оказывающими аналогичное влияние, определяет структуру силуминов:

- при наименьшем соотношении $Na:P$ в структуре силумина наблюдается нерегулярная эвтектика, которая с его увеличением постепенно переходит к немодифицированной и далее к модифицированной и перемодифицированной ;
- температура затвердевания модифицированной эвтектики снижается примерно на 10...20 °С, а затем опять повышается до исходного значения (577 °С – температура плавления эвтектики);
- ведущей фазой в эвтектике при низком соотношении $Na:P$ служит кремний, а при высоком – алюминий;
- размеры эвтектических колоний, форма и размеры эвтектических

кристаллов кремния существенно не изменяются; кристаллы сохраняют непрерывную структуру, но сечение их становится более тонким и округлым; кристаллы кремния склонны к двойникованию и разветвлению в нескольких направлениях;

- механизм роста кристаллов изменяется при низком соотношении Na: P рост кристаллов эвтектического кремния осуществляется путем двойникования по плоскостям $\{111\}$;

- высокое соотношение Na:P затрудняет двойникование, в результате чего скорость роста эвтектических кристаллов кремния резко снижается.

Бериллий является хорошим модифицирующим элементом для заэвтектических силуминов, но он очень токсичен. Исходя из этого оптимальным промышленным модификатором для этих сплавов он рекомендован не может быть. Сильным модификатором для заэвтектических силуминов является сера.

Все больше внимания в последнее время исследователи уделяют термовременной обработке расплавов, в результате которой фиксируется необходимая структура жидкости либо за счет перегрева, либо за счет охлаждения расплава в область критических температур. Это позволяет получить структуру твердого сплава аналогичную модифицированной, но при этом без введения модифицирующих препаратов. С точки зрения теории микронеоднородного строения расплавов это объясняется наличием в жидких металлах областей со структурой соответствующих кристаллических фаз ближнего порядка, которые являются центрами гомогенного зарождения. Термовременная обработка расплавов дает достаточно хорошие результаты, но при этом требуются значительные затраты электроэнергии и времени. Также не удобно то, что очень важно точное соблюдение температурновременных параметров плавки.

Следовательно, механизм модифицирующего действия фосфора в заэвтектических силуминах остается неопределённым. Можно сделать вывод, что необходим выбор модификатора для конкретного состава сплава с учетом его плавки и литья, так как определенных рекомендаций по количеству

модификатора, технологическим параметрам его применения и оптимальному составу для заэвтектических силуминов нет.

1.3.2. Микролегирование силуминов

Микролегирование металла - введение в металл небольшого количества легирующего вещества для изменения свойств металла.

Микролегирование – один из эффективных методов улучшения микроструктуры, механических и эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов. Для повышения свойств поршневых силуминов значительное повышение содержания легирующих элементов в них вызывает их удорожание, что делает это нецелесообразным. Помимо этого, когда легирующий элемент превышает оптимальную концентрацию, могут образовываться интерметаллидные фазы, что зачастую нежелательно вследствие обеднения алюминиевого твердого раствора другими легирующими элементами, неблагоприятной формы (например, игольчатой) образующихся фаз или кристаллизации более легкоплавких эвтектик [1,32,55,56]. Например, если в заэвтектических силуминах содержание меди увеличится до 5 и более масс. %, может образоваться неравновесная эвтектика состава $(Al) + CuAl_2 + Al_4CuMg_5Si_4$ с температурой плавления 510 °С [57].

Авторы некоторых работ проводили исследования по влиянию микролегирования титаном, ниобием, цирконием, бором и бериллием на повышение механических свойств заэвтектических силуминов [56,58]. Авторы работы [59] считают, что при микролегировании заэвтектических силуминов цирконием увеличивается уровень свойств этих сплавов, а титаном приводит к улучшению обрабатываемости. Ю.Я. Зильберг и другие авторы [1], считают, что микролегирование цирконием, титаном и бором увеличивает технологичность и прочность поршневых заэвтектических силуминов. Авторы работы [60] объяснили, что бор и титан, как индивидуально, так и совместно влияют на повышение микротвердости кристаллов α -твердого раствора и первичного

кремния, соответственно, и механических свойств. Также отмечается, что введение циркония повышает жаропрочность силуминов.

В последнее время многие исследователи в исследованиях силуминов стало уделяться внимание микролегированию редкоземельными металлами (далее – РЗМ) [55,59,61-63]. В некоторой литературе показано, что улучшение механических и эксплуатационных характеристик силуминов, которые содержат от 5 до 25 масс % Si, достигается обработкой РЗМ (лантаном, иттрием, неодимом, церием).

В некоторых работах описаны следующие преимущества микролегирования заэвтектических силуминов для поршней редкоземельными металлами:

- снижается коэффициент линейного расширения сплавов [61];
- на 10-20 % повышаются прочностные характеристики силуминов [59,61,63];
- повышается твердость и износостойкость силуминов [59,61,63];
- уменьшается износ режущего инструмента и улучшается обрабатываемость резанием [64].

Авторы работ [59,55] еще раз подтверждают, что обработка заэвтектических силуминов РЗМ оказывает влияние не только на их свойства, но и на микроструктуру, а именно на измельчение кристаллов первичного кремния. В работах [55,61,63] наблюдали измельчение дендритов и макрозерен твердого раствора в силуминах. В работах [1, 3, 32, 63] также описано изменение формы кристаллов первичного кремния. Гаврилов А.И. [59] установил, что иттрий является хорошим модификатором для заэвтектических силуминов, который оказывает действие как на эвтектический кремний. Так и на первичный. В работах [61, 63, 64] также отмечено модифицирующее действие иттрия на эвтектический кремний.

Надо отметить, что оптимальное количество РЗМ у некоторых исследователей разнится. В некоторых работах оптимальным содержанием РЗМ, которое дает наибольшее улучшение механических свойств, считается 0,10-0,6 масс. % РЗМ [55,63]. В некоторых работах при микролегировании

заэвтектических поршневых силуминов РЗМ, конкретно указывается содержание иттрия 0,03-0,05 масс. % [59,62]. Исследователи Цзинь Ч. И Шень И. [55] считают, что введение 1,0-1,5 масс. % РЗМ способствует повышению прочностных и эксплуатационных характеристик этих сплавов. В других работах отмечается, что на максимальное измельчение кристаллов первичного кремния влияет 1,0 масс % церия или 0,1 масс. % иттрия.

Но, к сожалению, зарубежные исследователи дают неполную информацию о микролегировании силуминов РЗМ. Нет конкретной информации о том, каким именно редкоземельным элементом или элементами проводить микролегирование.

1.3.3. Влияние структуры сплава на его механические свойства

Как было замечено ранее, поршневой сплав должен иметь высокую пластичность и прочность. Но приведенные данные показывают, что заэвтектические силумины при высокой прочности имеют низкую пластичность.

Известно, что механические свойства сплава изменяются при изменении его структуры. Пластические и прочностные характеристики сплавов повышаются при измельчении зерна. Но если в сплаве образуются частицы второй фазы при кристаллизации, то эти сплавы рассматриваются как механические смеси, так как они являются многофазными. И соответственно, их свойства складываются аддитивно из свойств каждой фазы данной смеси. В реальных сплавах могут существенно различаться свойства отдельных фаз. Например, если избыточная фаза твердая и хрупкая, а основная фаза относительно мягкая и пластичная, то деформация образца происходит, в основном, из-за деформации матрицы. И здесь правило аддитивности не выполняется несмотря на то, что при увеличении объемной доли твердой фазы прочностные свойства сплава увеличиваются, а пластичность уменьшается.

В многофазных сплавах также имеет большое значение характер распределения крупных частиц избыточных фаз. При сосредоточении хрупких избыточных фаз в одном месте у сплава будут низкая прочность и пластичность.

Если же эти фазы рассредоточены в виде небольших включений равномерно по всему объему сплава, то механические свойства сплава будут выше, а эти включения, если они компактны, обеспечивают при этом высокую предельную прочность и пластичность в отличие от игольчатых и пластинчатых частиц. Все это объясняется тем, что зарождение и развитие трещин происходит легче вдоль некомпактных (вытянутых) частиц хрупкой фазы и вблизи или вдоль границ зерен, занятых избыточными выделениями [65].

Структура модифицированных заэвтектических силуминов имеет довольно грубые кристаллы первичного кремния большого размера. Это хрупкая фаза, способствующая сильному снижению пластических характеристик сплава. Поэтому качество модифицирования существенным образом предопределяет механические свойства заэвтектических силуминов.

1.3.4. Влияние состава силуминов на их коэффициент линейного расширения

Литейные сплавы типа «силумин» являются наиболее распространенными сплавами для производства машиностроительных отливок широкого спектра применения от мало- и средненагруженных (АК12, АК9, АК6М2 и др.) до деталей ответственного назначения, работающих при повышенных температурах (например, поршни ДВС) (АК12ММгН, АК21М2,5Н2,5). Однако, наличие в структуре заэвтектических силуминов кристаллов первичного кремния (КПК), довольно крупных по размеру, снижает механические и технологические свойства отливок, особенно их пластичность. Поэтому использование отливок из заэвтектических силуминов предусматривает обязательную технологическую операцию – модифицирование. Причем для измельчения в структуре сплавов эвтектической составляющей (Al+Si) и КПК применяют различные способы обработки жидкого металла.

Поршневые силумины обладают недостаточно низким КЛР. Это один из основных их недостатков. На рисунке 5 показано влияние легирующих элементов на КЛР современных поршневых алюминиевых сплавов [1,6]. На графике видно, что кремний оказывает сильное влияние на КЛР. При увеличении содержания

кремния в сплаве с 10 % до 25 % КЛР уменьшается с $(20-21) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $(16-18) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20-300 °С. Также на КЛР сплава при концентрации до 10 % оказывают влияние такие легирующие элементы, как никель и медь. Остальные практически не влияют.

Считается, что перспективными сплавами для изготовления поршней являются заэвтектические силумины с оптимальным содержанием кремния от 16 до 25 %. При содержании кремния в сплаве более 25 % механические свойства существенно снижаются, также это не выгодно экономически. Поэтому в последнее время идет тенденция к снижению концентрации кремния в этих сплавах от 16 % и менее, но не менее 12 %, так как КЛР сплава при этом увеличивается.

Оптимальное легирование поршневых силуминов исследовалось достаточно много, но до сих пор эти сплавы не достигают требуемого уровня эксплуатационных свойств [1,6,32,36,66]. Поэтому в настоящее время важнейшей задачей является повысить моторесурс двигателя, увеличив длительность эксплуатации поршней. А это значит, что необходимо повысить эксплуатационные и механические свойства поршневых заэвтектических силуминов.

Для повышения длительности эксплуатации поршней в литературных источниках предлагается несколько методов:

- использование нирезистовых вставок [36];
- изготовление поршней методом жидкой штамповки и применение порошковых сплавов [6,67];
- упрочнение сплава керамическими материалами в виде волокон или частиц [68,69].

Но нужно сказать, что самым простым и достаточно эффективным методом для решения этой задачи является проведение металлургической обработки расплава, тем самым улучшив структуру с целью воздействия на свойства сплава [36,34,37].

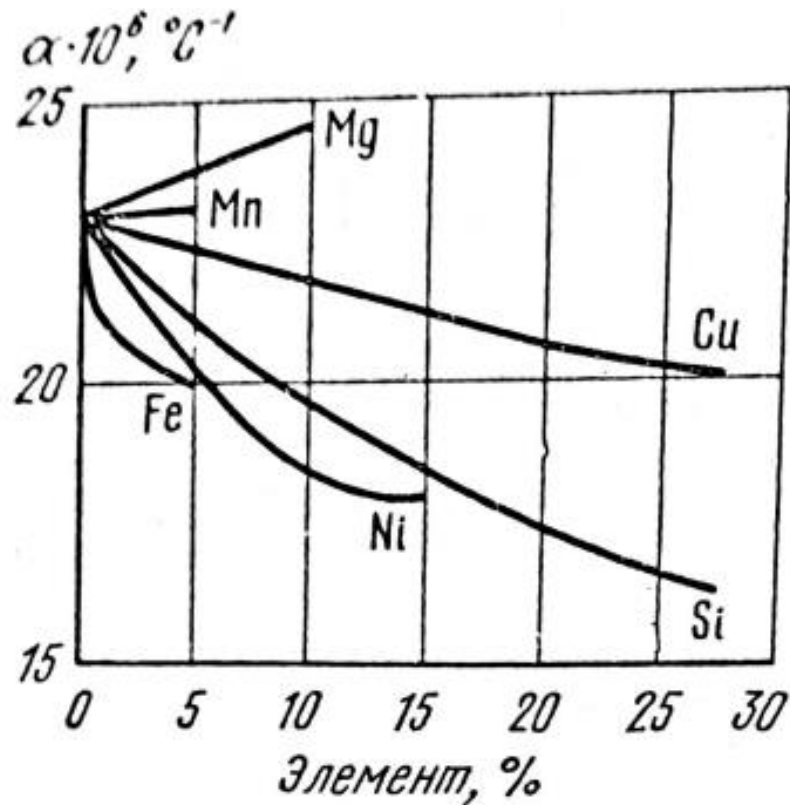


Рисунок 5 – Влияние легирующих элементов на коэффициент литейного расширения алюминия

1.3.5. Влияние структуры на коэффициент линейного расширения заэвтектических силуминов

КЛР – важная эксплуатационная характеристика поршневых силуминов. Так как от коэффициента линейного расширения зависит величина зазора между гильзой цилиндра и поршнем, соответственно и мощность двигателя внутреннего сгорания. Как уже было сказано, КЛР зависит от содержания кремния в силуминах. КЛР силумина рассчитывается по правилу аддитивности:

$$\alpha_{\text{спл}} = \alpha_{\text{Al}} \cdot X_{\text{Al}} + \alpha_{\text{Si}} \cdot X_{\text{Si}} \quad (2),$$

где $\alpha_{\text{спл}}$, α_{Al} , α_{Si} – КЛР сплава, алюминия и кремния, соответственно;

X_{Al} , X_{Si} – массовая доля алюминия и кремния, соответственно.

КЛР кремния равен $3,68 \cdot 10^{-6} 1/\text{K}$, КЛР алюминия равен $28,1 \cdot 10^{-6} 1/\text{K}$, [70]. Как уже было сказано, чем больше содержание кремния в сплаве, тем ниже КЛР силумина. Но содержание кремния не должно превышать 25 %. Основными

причинами этого являются снижение тем самым механических свойств силуминов, а также это не выгодно экономически. Поэтому КЛР силуминов необходимо снижать, не увеличивая концентрации кремния.

При проведении экспериментов [6, 9, 48] выяснилось, что образцы из одного и того же сплава, могут иметь значение КЛР разное. Анализ микроструктуры этих образцов показал, что объемная доля кристаллов первичного кремния и их размер в разных образцах отличаются. Несмотря на то, что КЛР материалов зависит от фазового состояния и структуры тела, в литературных данных взаимосвязь микроструктуры и КЛР заэвтектических силуминов не обнаружена. Поэтому проводилось исследование влияния размера и количества кристаллов первичного кремния на КЛР сплавов.

Изменение скорости охлаждения образцов из сплава Al-16 % Si с целью изменения размера кристаллов первичного кремния в их структуре достигалось изменением температуры формы при их заливке. Как видно из рисунка 6, КЛР уменьшается по линейной зависимости при уменьшении размера кристаллов первичного кремния. Следовательно, при одном и том же содержании кремния КЛР заэвтектического силумина тем ниже, чем меньше размер кристаллов первичного кремния. Как видно, уменьшение размера кристаллов первичного кремния примерно в 2 раза приводит к уменьшению на 3 % КЛР сплава. Наиболее широко для уменьшения размера кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах применяется фосфор. При введении фосфора в сплав Al-16 % Si размер кристаллов первичного кремния уменьшился с 52 мкм до 12 мкм, при этом КЛР сплава уменьшился с $18,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ до $16,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. На рисунке 6 представлена прямая. Если ее аппроксимировать, то можно увидеть, что для сплава, который имеет кристаллы первичного кремния указанного размера в структуре, значение КЛР должно быть выше.

При анализе микроструктуры образцов было выявлено, что при введении фосфора совместно с размером кристаллов первичного кремния меняется их объемная доля, что доказывает влияние на КЛР заэвтектического силумина не

только размера, но и объемной доли кристаллов первичного кремния [9].

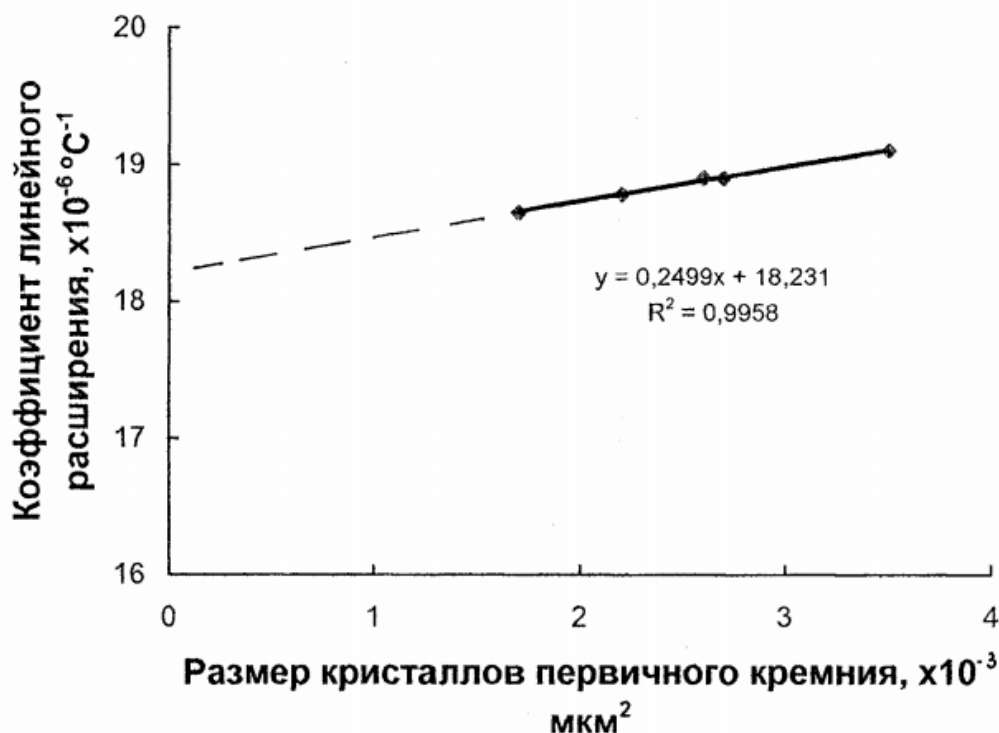


Рисунок 6 – Влияние размера кристаллов первичного кремния на коэффициент линейного расширения сплава А1-16 % Si [9]

Таким образом, установлено, что КЛР заэвтектических силуминов не только аддитивно складывается из КЛР составляющих его элементов. Для снижения КЛР заэвтектических силуминов можно рекомендовать увеличивать объемную долю кристаллов первичного кремния и уменьшать их размер, т.е. изменять структуру. Изменение структуры повлияет на увеличение площади поверхности контакта матрицы сплава с кристаллами кремния [9].

1.3.6. Флюсовая обработка расплавов силуминов

При литье алюминиевых сплавов и металлургическом переплаве алюминий содержащих отходов с целью защиты расплава от контакта с печной атмосферой, минимизации окисления и газонасыщения, рафинирования металла от газов, неметаллических включений и прочих примесей наиболее технологичным является применение различных флюсов. Флюсы для плавки алюминиевых

сплавов обычно представляют собой смеси галоидных солей щелочных и щёлочноземельных металлов. Такие смеси удобны в употреблении потому, что на их основе можно получать композиции флюсов с меньшей плотностью более низкой температурой плавления, чем у алюминиевых сплавов. Установлено также, что присутствие фторидов (NaF , CaF_2 , Na_3AlF_6) придает флюсам рафинирующую способность.

Прежде чем перейти к и изложению результатов этих исследований, необходимо коротко остановиться на связи между химическим составом некоторых солевых смесей и их поверхностными свойствами. Эти данные [71-73], хотя и получены применительно к электрометаллургии алюминия, были использованы разработке и анализе свойств новых флюсов для плавки алюминиевых сплавов, поскольку рассматриваемые соли относятся к числу тех же галоидных солей, которые входят в состав алюминиевых флюсов.

Предотвращения образования окисдно-металлических настывлей на футеровке или облегчения их удаления при чистке печей. В зависимости от целевого назначения флюсы подразделяют на следующие категории:

- покровные флюсы, предупреждающие непосредственное взаимодействие алюминиевого расплава с газами печной атмосферы и способствующие слиянию (коалесценции) капель металла в пешке;
- рафинирующие флюсы, предназначенные для удаления неметаллических (оксидов и других твердых неметаллических включений, а также водорода) и металлических примесей из алюминиевого расплава;
- модифицирующие флюсы, предназначенные для введения в алюминиевый расплав специальных добавок (модификаторов), вызывающих структурные изменения в литом сплаве (размеров первичных зерен, их внутреннего строения, структуры эвтектик);
- специальные флюсы, предназначенные для обработки футеровки и шлака.

Таблица 3 – Флюсы применения обработка расплавов силуминов

Назначение	Состав, % (по массе)					
	NaCl	KCl	Na ₃ AlF ₆	Mg ₂ Cl.KCl	NaF	CaF ₂
Покровно-защитный для переплавки отходов и стружки	50	35	15	-	-	-
	40	50	-	-	10	-
Покровно-защитный для сплавов систем Al-Si-Mg и Al-Si-Cu	39	50	6,5	-	-	4,5
	30	47	23	-	-	-
Покровно-рафинирующий и модифицирующий для сплавов систем Al-Si-Mg и Al-Si-Cu	33	-	-	-	67	-
	62	13	-	-	25	-
Универсальные флюсы:						
№1	25	-	15	-	60	-
№2	45	-	15	-	40	-
№3	50	10	10	-	30	-

Покровно-рафинирующие флюсы защищают сплавы от взаимодействия с атмосферой печи, способствуют очистке от твердых и газообразных неметаллических включений. Особую группу составляют универсальные флюсы, приготовленные на основе двойного (NaCl и NaF) или тройного (NaCl, KCl и NaF) модификатора с добавлением 10-15% криолита. Обработка универсальным флюсом позволяет совместить ряд операций (защиту, рафинирование, модифицирование). Обработка флюсами – один из методов адсорбционного рафинирования, нарушающего равновесие в зонах контактирования рафинирующего средства с газом и окислами и благодаря этому обеспечивающего удаление газов и окислов из расплава.

В рамках технологии внепечной обработки, например расплава заэвтектического силумина, флюсовое рафинирование от неметаллических включений осуществляется при переливе металла в разливочный ковш из плавильной печи. В этом случае используется энергия падающей струи для перемешивания расплава в ковше. Флюс (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl), подается на струю металла после заполнения ковша на 1/4-1/3 его высоты. Не рекомендуется насыпать флюс на дно пустого ковша перед его заполнением металлом, так как флюс в этом случае прибивается струей ко дну, спекается и

плохо замешивается в расплав. Расход флюса составляет 0,8-1,2 % от массы сливаемого металла.

1.4. Цель и задачи исследования

На данный момент наблюдается острая необходимость обобщения описанных подходов на основе создания новых парадигм в теории металлургических расплавов.

Исходя из изученных литературных источников, целью данного исследования является анализ влияния микроструктурных фосфорсодержащих лигатур на структуру и свойства силуминов, а также разработка технологии плавки и литья для изготовления поршней. Для достижения поставленной цели исследования нужно решить следующие задачи исследования:

1) Исследовать структуру и фазовый состав наноструктурных фосфорсодержащих лигатур (Cu-P) в зависимости от способа их получения. Установить скорость охлаждения в процессе кристаллизации медно-фосфористого сплава, позволяющую получать высокое содержание растворённого фосфора в их структуре.

2) Исследовать процесс модифицирования заэвтектических силуминов, основываясь на теории кристаллизации первичного кремния на образующихся в расплаве центрах в виде фосфида алюминия (AlP). Установить оптимальное количество фосфора, вводимого лигатурами Cu-P, необходимого для наилучшего измельчения кристаллов первичного кремния.

3) Разработать технологические основы получения мелкокристаллических лигатур медь-фосфор. Установить оптимальный вид лигатуры для эффективного модифицирования кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах.

4) Исследовать влияние на структуру и механические свойства заэвтектических силуминов комплексной обработки расплава: модифицирования наноструктурной фосфорсодержащей лигатурой (Cu-P) и микролегирования церием. Установить оптимальные технологические параметры этого процесса.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Общая методика исследования

Для выполнения работы была разработана схема исследований, согласно данной схемы, представленной на рисунке 7, на первой стадии осуществляется закладка структурной информации в шихтовые материалы (твердое состояние); на второй стадии производится усиление заложенной информации (жидкое состояние); на третьей - происходит фиксация информации (твердое состояние). Таким образом, процессы закладки требуемой структурной информации производили в многофакторной системе «твердое-жидкое-твердое» или «шихта-расплав-литое изделие».

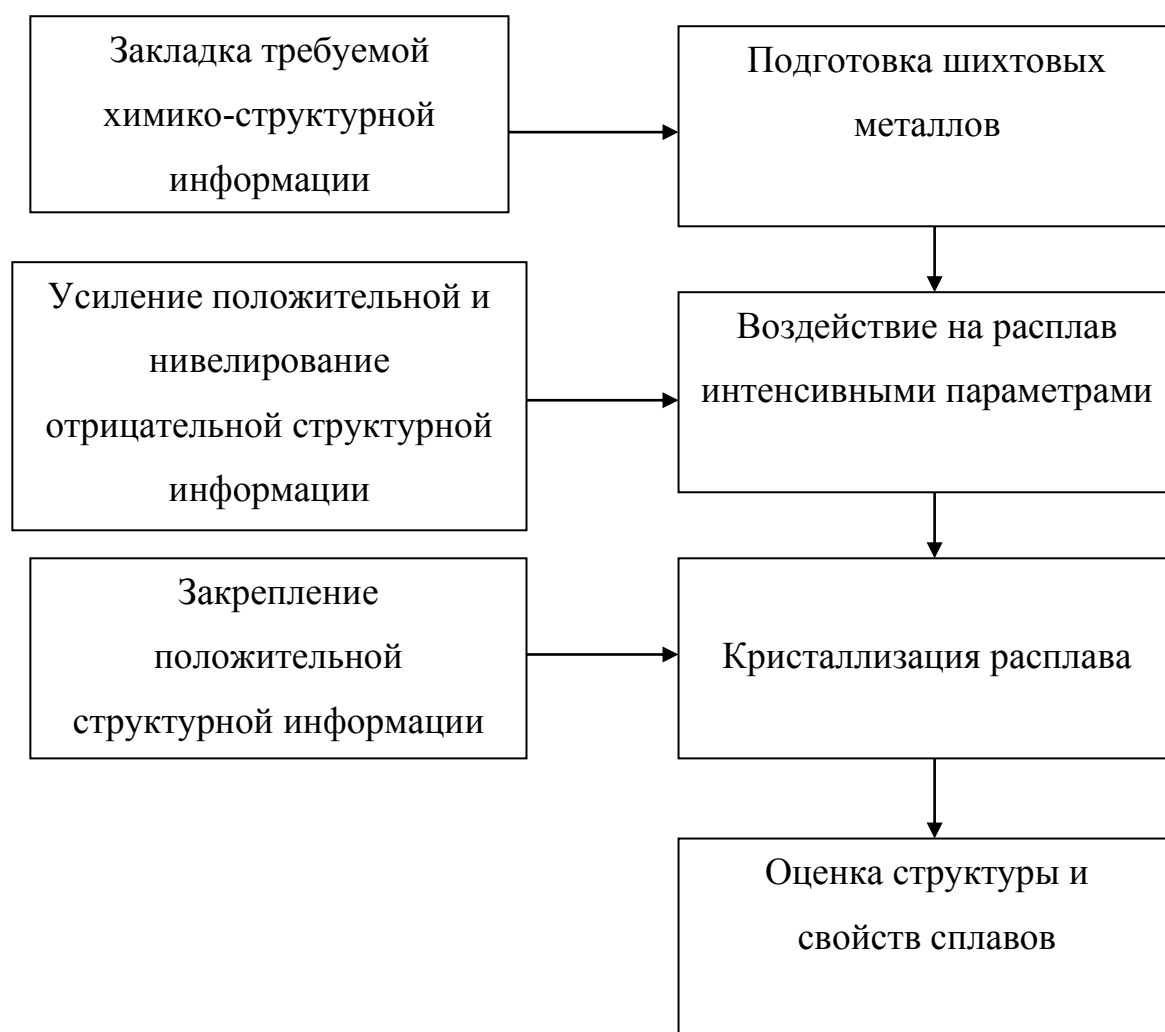


Рисунок 7 – Схема общей методики исследования

Эффективность различных видов воздействия оценивали на каждой стадии схемы, используя как стандартные методы исследования структуры и свойств, так и оригинальные методики, разработанные с участием автора.

Объектами исследования являлись лигатуры:

- Лигатура в виде слитка диаметром – (45-50) мм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – 20 K/c;
- Лигатура в виде прутка² диаметром – (2-10) мм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – (50-200) K/c;
- Лигатура в виде ленты толщиной – (0,2-0,5) мм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – (10^3 - 10^4) K/c;
- Лигатура в виде фольги толщиной – (10-30) мкм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – 10^6 K/c;
- Лигатура в виде ленты или фольги из сплава Cu-P (МФ7) совместно с лигатурой (Al-15 % Ce);
- Алюминиевые сплавы - конструкционные силумины: АК20, АК21 и АК21М2,5Н2,5.

2.2. Характеристика используемых материалов

Исследования проводились на бинарных заэвтектических силуминах АК20 и АК21, с массовой долей кремния 18-22 % Si, и на алюминиево-кремниевом поршневом сплаве АК21М2,5Н2,5.

Сплавы АК20, АК21 и АК21М2,5Н2,5 выплавляли из шихтовых материалов: сплав АК7ч (ГОСТ 1583-93); лигатуры AlCu50, AlNi20, AlCr10, AlMg50 (ГОСТ Р 53777-2010), Kp1 (ГОСТ 2169-69) и МН95 (ГОСТ 6008-90) технической чистоты. Расплавы готовили в печи сопротивления типа СШОЛ на воздухе, бинарные сплавы Al-20 % Si и Al-21 % Si выплавляли в алундовых тиглях, а поршневой – в графитошамотных.

Химические составы сплава АК21М2,5Н2,5 по ГОСТ 1583-93 и используемого для исследований, приведены в таблице 4. В качестве модификаторов использовался фосфор, вводимый в расплав силумина из

² Пруток – слиток полученный методом литья, без последующей механической обработки

лигатуры Cu–7 % P, изготовленной в виде слитка, прутка, ленты и фольги при разных скорости охлаждения:

- Лигатура в виде слитка диаметром – (45-50) мм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – 20 К/с;
- Лигатура в виде прутка² диаметром – (2-10) мм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – (50-200) К/с;
- Лигатура в виде ленты толщиной – (0,2-0,5) мм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – (10^3 - 10^4) К/с;
- Лигатура в виде фольги толщиной – (10-30) мкм. Скорость охлаждения сплава Cu-P в процессе кристаллизации – 10^6 К/с.

Для рафинирования расплавов использовались солевые композиции, в состав которых входили:

- натрий хлористый (NaCl) ГОСТ 3965-74;
- калий хлористый (KCl) ГОСТ 4508-83;
- фторид натрия (NaF) ГОСТ 4463-76.

Таблица 4 – Химические составы исследуемых силуминов

Сплав	Содержание химических элементов в сплаве, масс. %									Примеси, масс. %
	Fe	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Cu	Mg	
AK21M2,5H2,5 по гост	до 0.9	20 - 22	0.2 - 0.4	2.2 - 2.8	0.2 - 0.4	0.1 - 0.3	74.9 - 69.5	2.2 - 3	0.2 - 0.5	всего 1.1
AK21M2,5H2,5 сред. значений		21	0.3	2.5	0.3	0.2	72.2	2.5	0.35	-
AK20	0.3	20	0.2	-	-		79.6		0.2	-
AK21	0 .3	1	.2	-	-	-	6.7	.5	.25	-

2.3. Плавка заэвтектических силуминов

Плавка силуминов проводилась в печи сопротивления СШОЛ, в обычной атмосфере по схеме, приведённой на рисунке 8. Автоматическое поддержание и регулирование температурного режима в процессе плавки обеспечивалось электрической системой управления печью: тиристорным регулятором, потенциометром и термопарой, которая помещалась в рабочее пространство печи. Температура расплава контролировалась хромель-алюмелевой термопарой погружения.

Для того, чтобы определить на образцах достигаемую степень измельчения кристаллов первичного кремния, на бинарных заэвтектических силуминах проводилась лигатурами медь-фосфор оптимизация технологических параметров модифицирования. Образцы отливались в металлическую форму, скорость охлаждения расплава составляла 33-35 °C/с.

Модифицирование поршневого силумина АК21М2,5Н2,5 проводили лигатурой Cu-7 % P разных видов: пруток диаметром 2-10 мм, полученный при скорости охлаждения сплава – 50-200 K/с; лента с толщиной 0,2-0,5 мм и шириной 50-200 мм, полученная при скорости охлаждения в интервале кристаллизации 10^3 - 10^4 K/с и фольга с толщиной 0,01-0,03 мм и шириной 2-5 мм, полученная при скорости охлаждения в интервале кристаллизации 10^5 - 10^7 K/с.

Лигатура МФ7, завернутая в алюминиевую фольгу, вводилась при температуре $790\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ под зеркало расплава. При периодическом перемешивании расплава его выдержка на усвоение фосфора была продолжительностью 10-15 минут. Из расчета введения в расплав 0,04, 0,05, 0,08 и 0,12 масс. % фосфора определялось количество лигатуры.

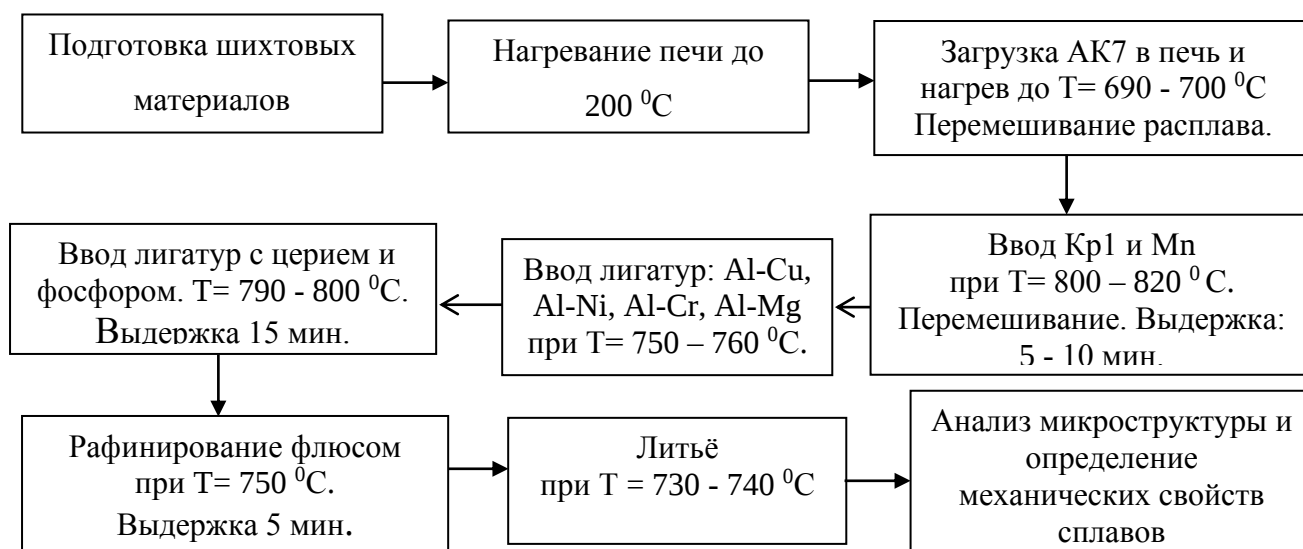


Рисунок 8 – Схема общего процесса приготовления заэвтектических Al-Si сплавов

Лигатуры Cu-7 % P применялись аналогично, как и при модифицировании сплава АК21М2,5Н2,5.

Лигатуры в виде прутка и фольги вводили в расплав в алюминиевой фольге под зеркало жидкого металла в количествах, соответственно, 0,08 и 0,04 % P при температуре $790\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Время выдержки на усвоение – (10-20) мин.

Рафинирование поршневого силумина АК21М2,5Н2,5 проводили флюсом (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl) при расходе 0,7-1,0 масс. %.

2.4. Методика определения химического состава заэвтектических силуминов

Изготовление образцов для исследований химического состава на эмиссионном спектрометре и сканирующем электронном микроскопе производится практически одинаково, за исключением операции полировки, которая не требуется на образцах для эмиссионного спектрометра. Габаритные размеры образцов для эмиссионного спектрометра $20 \times 20 \times 10$ мм. При вырезке образцов для исследования на сканирующем электронном микроскопе необходимо учесть, что их габариты должны соответствовать следующим условиям: высота – не более 10 мм; длина – не более 15 мм; ширина – не более 10 мм; форма – любая (лучше параллелепипед).

Для определения фактического состава сплава перед плавкой использовали эмиссионный спектрометр ARL 4460, представленный на рисунке 9, предназначен для измерения массовой доли элементов в твердых металлических образцах с предварительно отшлифованной поверхностью.

Принцип действия спектрометра основан на измерении интенсивности излучения атомов анализируемых элементов на определенной длине волны спектра эмиссионного излучения, возбуждаемого искровым разрядом между вспомогательным электродом и анализируемым металлическим образцом. Содержание элементов в образце определяется по градуировочным зависимостям между интенсивностью эмиссионного излучения и содержанием элемента в образце.

Проба, химический состав которой надо определить, устанавливается в штатив и выполняет функцию одного из электродов. Промежуток между пробой и электродом продувается потоком аргона высокой чистоты (чистота газа не менее 99,998 %). Между пробой и подставным электродом возбуждается электрический разряд – низковольтная униполярная искра в атмосфере аргона. Величина и форма напряжения формируются генератором. В разряде происходит возбуждение свечения атомов и ионов пробы. Излучение разряда фокусируется на фотоэлектронный умножитель.



Рисунок 9 – Спектрометр фирмы «Thermo». Марка: ARL 4460 OES

2.5. Методика исследования структуры заэвтектических силуминов

Образцы для исследования структуры получали заливкой расплава в подогретый с 150 до 200 °С стальной кокиль. Образцы для приготовления шлифов были получены из середины полученных литых заготовок. Образцы для микрошлифов были диаметром $d = 20\text{--}25$ мм, и высотой $h = 10\text{--}15$ мм. Схема вырезки образцов для исследования структуры сплавов показана на рисунке 10.

Исследования структуры сплавов проводились на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 (СЭМ) и световом микроскопе ZEISS Observer. Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 (СЭМ) имеет энергодисперсионную приставку-микроанализатор производства Oxford Instruments и программное обеспечение Aztec (Рисунок 11). Для оценки параметров структуры делали снимки с наиболее типичных участков образцов.

Объектами структурных исследований служили шлифы из полученных слитков. Основные требования, предъявляемые к металлографическому шлифу: на поверхности шлифа не должно быть царапин и ямок; шлиф должен быть плоским (без «завалов»), чтобы можно было рассматривать его при больших увеличениях.

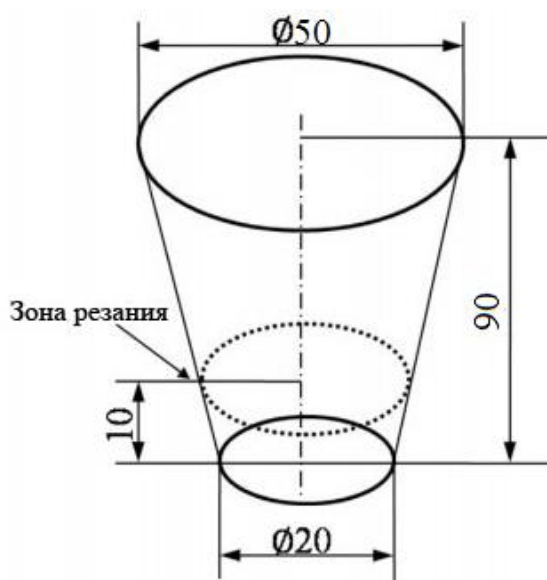


Рисунок 10 – Схема вырезки образцов



Рисунок 11 – Микроскопы, использованные в данной работе, для микроструктурного анализа

Для исследования структуры образцов вручную изготавливались шлифы путем механической обработки (шлифование) на наждачной бумаге из карборунда, имеющей абразивную основу. Сначала из слитка ножовкой вырезались заготовки. На наждачной бумаге снималась фаска для того, чтобы исключить рванья полировального сукна. Затем поверхность образцов шлифовали на наждачной бумаге, сменяя ее в зависимости от крупности абразива. Затем шлифы полировались на сукне, смоченном взвесью Cr_2O_3 в воде до получения зеркальной поверхности.

Образцы травили водным раствором плавиковой кислоты (1 % HF). Исследования структуры шлифов проводились с помощью металлографического микроскопа (программно-аппаратного комплекса Zeiss-Thixomet) методом металлографического анализа. Оценивали такие параметры структуры, как:

- площадь первичных кристаллов кремния, мкм^2 ;
- объёмная доля кристаллов первичного кремния, %;
- размер кристаллов первичного кремния, мкм .

Рентгеновские исследования образцов быстрозакристаллизованной фольги для оценки их структуры проводили с использованием монохромного $\text{Cu K}\alpha$ излучения в интервале углов 20-90 град с шагом 0,05 град и экспозицией 3 секунды на точку на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Схема съемки – схема Брегга-Брентано.

По размеру области когерентного рассеяния проводилась оценка размера частиц фаз.

2.6. Методика исследования механических свойств заэвтектических силуминов

Образцы для исследования механических свойств получали заливкой расплава в подогретый до (150-200) °С стальной кокиль (Рисунок 12).

Прочность заэвтектических силуминов определяли на разрывной машина испытательная РМГ 100-МГ4.

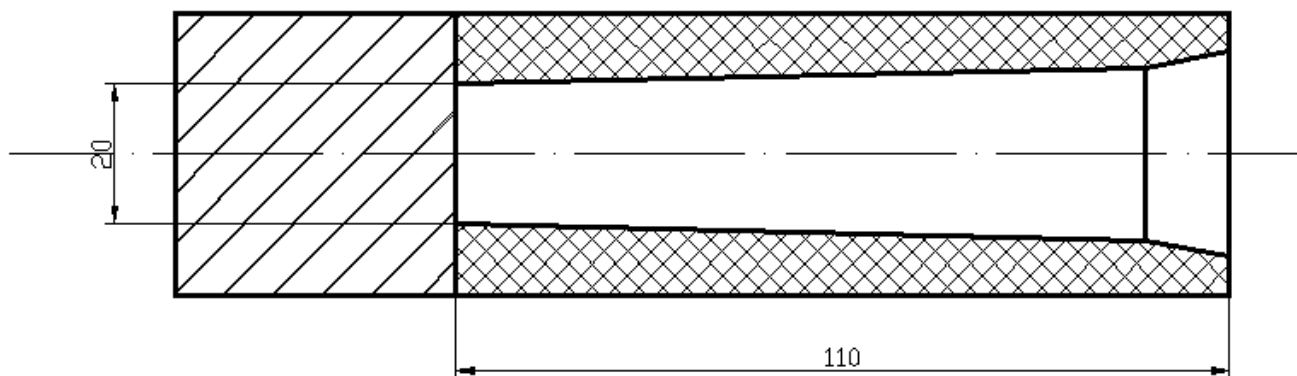
Относительное удлинение цилиндрических образцов после разрыва (δ) в % подсчитывали по формуле:

$$\delta = \frac{(l_k - l_0)}{l_0} \times 100\% \quad (3)$$

где l_0 – начальная расчетная длина, измеренная при комнатной температуре перед испытанием образца, мм;

l_k – расчетная длина после разрыва, мм.

Начальная расчетная длина (l_0) – это длина участка рабочей части образца, на которой проводилось измерение удлинения. Перед началом ограничивают рисками или керном с погрешностью $\pm 0,1$ %.



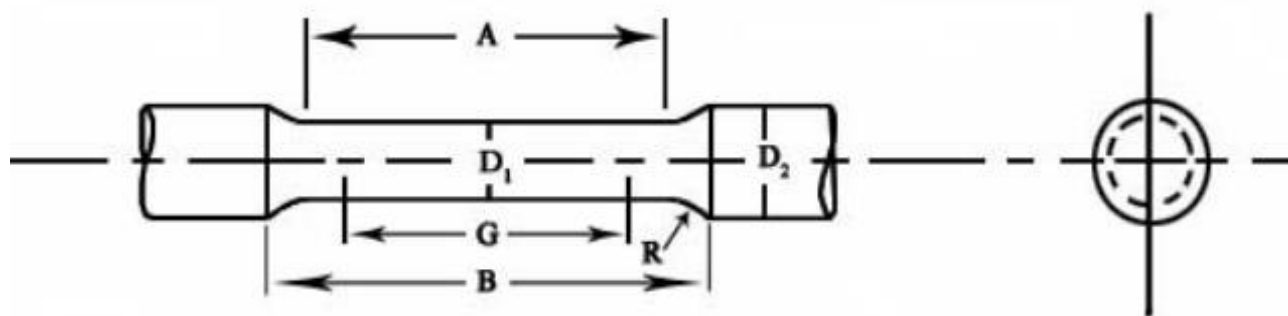


Рисунок 12 – Образец на растяжение

В целом, размеры D_1 , D_2 , B и R для вышеуказанного образца на растяжение соответствуют некоторым указанным стандарт. В данном исследовании $A = 50$ мм, $B = 80$ мм, $D_1 = 10$ мм, $R = 5$ мм.

Для измерения расчетной длины после разрыва (l_k) – разрушенные части образца плотно складывались так, чтобы оси их образовывали прямую линию. Расчетная длина образца до и после испытания измерялась с погрешностью до 0,05 мм.

Твердость сплавов определялась в лабораторных условиях на приборе твердомер универсальный марки NEMESIS. Заготовки вырезались на размер $\Phi 20 \times 15$ мм. Твердость определялась при комнатной температуре по стандартной методике (ГОСТ 9012-89) при времени выдержки под нагрузкой 10 сек, диаметре шарика 2,5 мм и нагрузке (62,5 кгс или 187,5 кгс). Погрешность метода составляла 3-5 %. Величина твердости по Бринеллю вычислялось по формуле:

$$HB = \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (4)$$

где D – диаметр шарика, мм;
 P – нагрузка на шарик, Н;
 d – диаметр отпечатка, мм.

2.7. Методика исследования влияния модифицирующих добавок на параметры процесса кристаллизации заэвтектических силуминов

Изучение влияния модифицирующих добавок на параметры процесса кристаллизации заэвтектических силуминов проводилось на установке, собранной

на базе электронного самопишущего потенциометра КСП-4 с диапазоном измерения 4 мВ (Рисунок 13а).

Для уменьшения инерционности измерительного комплекта применялись термоэлектроды из хромеля и алюмеля с диаметром проволоки 0,2 мм. Электроды погружались в расплав на глубину 10 мм. Масса образцов при заливке в алундовый тигелек составляла 63 ± 5 г, в металлический – 35 ± 5 г.

Для градуировки термопар использовались термограммы чистых металлов: алюминия (99,999 % Al), цинка (99,9 % Zn) и олова (99,9 % Sn).

Ход процесса кристаллизации металлических расплавов фиксировался по следующей методике:

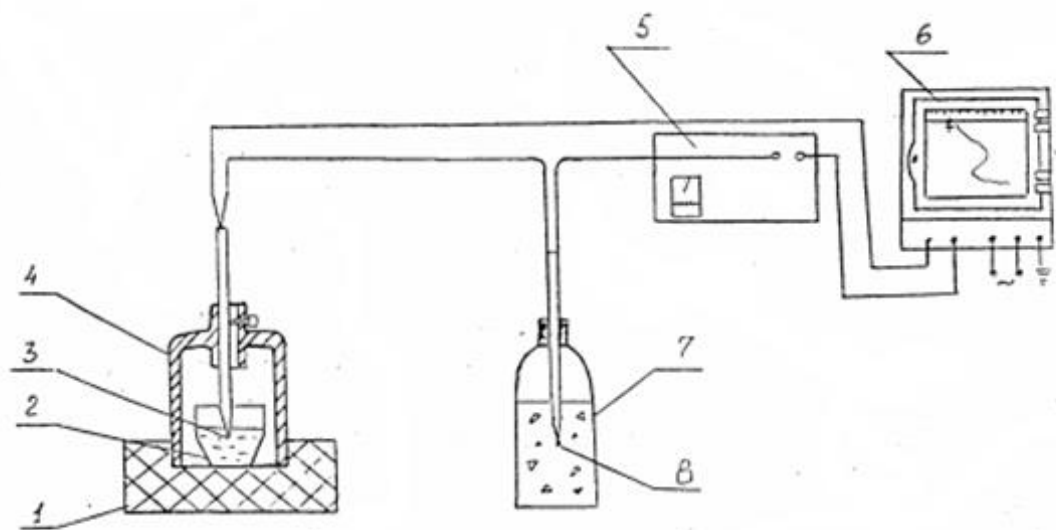
Порция расплава мерной ложкой заливалась в алундовый или металлический тигелек (2), подогретый до температуры 800 ± 10 °С, который устанавливался на основание из огнеупорного шамотного кирпича (1) и накрывался колпаком (4), с закрепленной на определенном уровне термопарой (3). Между колпаком, термопарой и тигельком с расплавом выдерживалась достаточно строгая соосность (± 1 мм).

Постоянная скорость охлаждения достигалась стабилизацией температур расплава, основания и колпака. Для этого основание для каждого замера менялось, а колпак охлаждался водой до комнатной температуры. Для повышения точности измерения температур фазовых превращений в процессе кристаллизации расплавов использовалась дифференциальная термопара. Холодный спай термопары (8) помещался в сосуд Дьюара (7) с тающим льдом, что позволяло получать абсолютные значения температур регистрируемых превращений.

Регулировка величины фиксируемого на КСП-4 (6) интервала измерения проводилась с помощью переносного потенциометра ПП-63 (5). Применение для записи кривых охлаждения исследуемых сплавов КСП-4 с диапазоном измерений 4 мВ позволяло фиксировать величину термических эффектов при кристаллизации расплавов в достаточном масштабе. Для устранения помех все

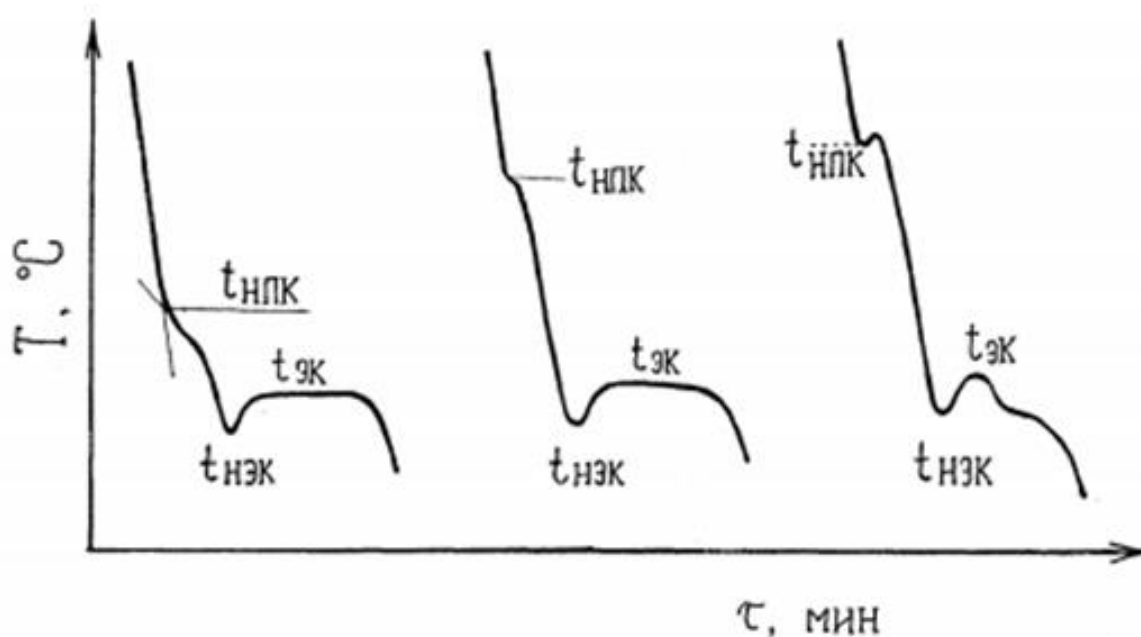
токоподводящие провода были экранированы, а питание КСП-4 из сети переменного тока осуществлялось через стабилизатор.

Поддержание постоянных температурно-временных параметров проведения записей кривых охлаждения и конструктивные особенности установки позволяли уменьшить до незначительной величины случайных погрешностей, поэтому погрешность измерения температур фазовых превращений, равная систематической погрешности, вносимой используемыми приборами и термопарной проволокой, не превышала 2°C .



1 - огнеупорное основание; 2 - алундовый тигель с расплавом; 3 - ХА-термопара; 4 - колтак; 5 - потенциометр ПП-63; 6 - потенциометр КСП-4; 7 - сосуд Дьюара; 8 - ХА-термопара.

а)



б)

Рисунок 13 – а) Схема термического анализа металлических расплавов;
 б) Схема определения температурных параметров процесса кристаллизации:
 $T_{\text{нпк}}$ – температура начала первичной кристаллизации; $T_{\text{нэк}}$ – температура начала
 эвтектической кристаллизации; $T_{\text{эк}}$ – температура эвтектической остановки.

Для исследования влияния добавок фосфора и церия на процесс кристаллизации заэвтектических силуминов кривые охлаждения записывались для исходного сплава и через 15 мин после проведения обработки расплава. Образцы, полученные после записи кривых охлаждения, использовались для исследования микроструктуры силуминов.

На полученных кривых охлаждения определялись температуры начала первичной кристаллизации ($t_{\text{нпк}}$) и температура эвтектической остановки ($t_{\text{эк}}$). Схемы определения указанных параметров процесса кристаллизации для исследуемых сплавов приведена на рисунке 13б.

2.8. Методика определения коэффициента линейного расширения заэвтектических силуминов

Для определения коэффициента линейного расширения (КЛР) использовались образцы длиной $25 \text{ мм} \pm 1 \text{ мм}$ и диаметром 6 мм. Заливка

образцов проводилась при температуре $780\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в металлическую форму, подогретую до $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для оценки влияния обработки расплава на КЛР заливалось по четыре образца до и после проведения обработки.

Определение КЛР производилось по стандартной методике на dilatометре, картинка которого приведена на рисунке 14.

Прибор работает в диапазоне $20\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, получаемые данные обрабатываются компьютером и визуализируются на экране ПК в процессе измерений и могут выводиться на печать.

Dilatометр DIL 402 C предназначен для измерения и регистрации изменений литейных размеров образца и представляет собой преобразователь смещения высокого разрешения 25 нм/град , с максимальным диапазоном измерения 5 мм . Система контроля служит для поддержания заданной температуры исследуемого образца в соответствии с программой измерений и включает в себя контроллер термо-аналитической системы TASC 414, многостадийный программатор и контроллер с системой сбора данных. Исследуемый образец устанавливается в держатель, помещается в нагревательное устройство и производится запуск именительной программы. На экран монитора выводятся все текущие экспериментальные и расчетные данные. Конструкция dilatометра позволяет проводить исследование образцов в различных средах (инертной, окислительной, восстановительной и в вакууме).

Торцевые поверхности образца должны быть плоско-параллельны. Измерения проводились в диапазоне от 20 до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева образцов поддерживалась постоянной $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту.



Рисунок 14 – Дилатометр DIL 402 с фирмы НЕСТН

Значение КЛР определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad (5)$$

где α – коэффициент линейного расширения, 1/К;

Δl – изменение длины образца по шкале индикатора, м;

l_0 – начальная длина образца, м;

ΔT – температурный интервал измерения, К.

ГЛАВА 3: ИСЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ЛИГАТУР

3.1. Требования к лигатурам и способы улучшения их качества

Лигатура – это промежуточный сплав, содержащий большое количество легирующих элементов. Лигатура вводится в расплав в виде модифицирующей добавки с целью получения определенного химического состава или с целью повышения технологических и механических свойств и улучшения структуры. Легирующий компонент как правило, находится во многих алюминиевых лигатурах в виде кристаллов интерметаллических соединений.

Металлические лигатуры значительно улучшают микроструктуру и повышают механические свойства алюминиевых сплавов.

Так как лигатуры – не конечная литая заготовка, а промежуточный материал, то механическим свойствам к ней требования не предъявляются. Но лигатуры должны иметь следующие свойства:

- а) Однородность модифицирующих лигатур по химическому составу;
- б) Низкая температура плавления для быстрого растворения и равномерного распределения в объеме расплава;
- в) Минимальный размер интерметаллидов, которые могут быть потенциальными центрами кристаллизации;
- г) Достаточная хрупкость для удобства размельчения, дозирования и обработки расплава;
- д) Возможно большее содержание модифицирующих химических элементов в лигатуре;
- е) Структурно-размерное соответствие решеток интерметаллидов и алюминия.

Условия а) и в) достигаются выбором метода получения лигатуры, обеспечивающим необходимую скорость охлаждения. Условия б), г), д) и е) обеспечиваются обоснованным выбором химического состава лигатуры.

При модифицировании алюминиевых сплавов элементы, которые вводятся нужно связать в тугоплавкие соединения в отличие от легирования алюминиевых сплавов, при котором вводимые элементы нужно растворить в жидком алюминии. Именно поэтому существуют дополнительные требования к модифицирующим лигатурам:

- Содержание водорода в лигатуре не должно быть высоким и превышать содержание водорода в сплаве, который модифицируют, более, чем в два раза. При нарушении такого соотношения отливка может загрязняться оксидными включениями, в том числе и плёнками при отсутствии эффективной фильтрации расплава, заливаемого в форму.

- Отсутствие в структуре крупных оксидных включений, на которых могут скапливаться интерметаллиды, теряя свою модифицирующую способность.

- Размер интерметаллидов должен быть минимальный. Чем меньше размер интерметаллидов, тем их больше будет размещаться в единице объема модификатора, тем больше будет потенциальных центров кристаллизации в расплаве и тем меньше будет расход модификатора.

Но основным требованием к модифицирующей лигатуре остается высокая модифицирующая способность, объединяющая вышеперечисленные требования.

В соответствии с вышеперечисленными требованиями на практике существует несколько способов улучшения качества лигатур:

- Производство многокомпонентных лигатур, например, Al-2Ti-2Zr , Al-5Ti-V , в которых интерметаллические соединения имеют значительно меньший размер, нежели в двойных лигатурах;

- Термическая обработка и деформация лигатуры в твердом состоянии способствует резкому измельчению ее микроструктуры;

- Увеличение скорости охлаждения лигатуры;

- Введение в расплав алюминия лигатуры в виде порошка. Дисперсная форма введенного металла гарантирует большую скорость растворения его в алюминии, а также способствует образованию множества кристаллов интерметаллидов за счет прямой реакции жидкого алюминия с твердой частицей;

- Литье из твердожидкого состояния [74-76]. Смешивание расплава лигатуры, содержащей до 35 % тугоплавких элементов, с алюминием при температуре 700-750 °С, дает возможность лигатуру с низким содержанием водорода и небольшими размерами интерметаллидов.

Улучшению качества лигатуры, направленное на измельчение интерметаллидов и структуры способствует скорость охлаждения при ее затвердевании. Способ производства лигатур определяет их качество.

3.2. Технология получения лигатуры медь-фосфор

Сплавы системы медь-фосфор широко применяются в ряде технологических процессов цветной металлургии. Их используют для раскисления меди, изготовления фосфористых бронз, для получения припоев и в качестве модификаторов силуминов. Традиционная технология получения сплавов медь-фосфор (МФ) осуществляется путем сплавления меди с красным фосфором. При этом использование оригинальных методов подготовки материалов при получении сплавов МФ позволяет практически исключить переход фосфора в атмосферу и достичь 98 % его усвоения. Согласно теории, фосфор легко горит, поэтому фосфор очень трудно добавлять в лигатуры.

В данной работе для изготовления лигатуры МФ использовали медь марки МО и элементный фосфор в виде порошка (99,2 % Р + 0,8 % Р₂О₅). Вначале чистую медь нагревали до температуры 1200-1250 °С. После полного расплавления, перегрева и перемешивания расплав меди заливали в реакционную камеру, в которую предварительно был помещён порошок фосфора в соответствии с рисунком 15. Расплав Cu-P в реакционной камере быстро и интенсивно перемешивали и затем выливали в металлическую форму, предварительно нагретую до 150-200 °С, и обязательно охлаждали водой.

Разработанный технологический процесс изготовления лигатуры Cu-P позволил её получать с содержанием фосфора 7-11 масс. %. Этот метод технологичен и не приводит к загрязнению окружающей среды.

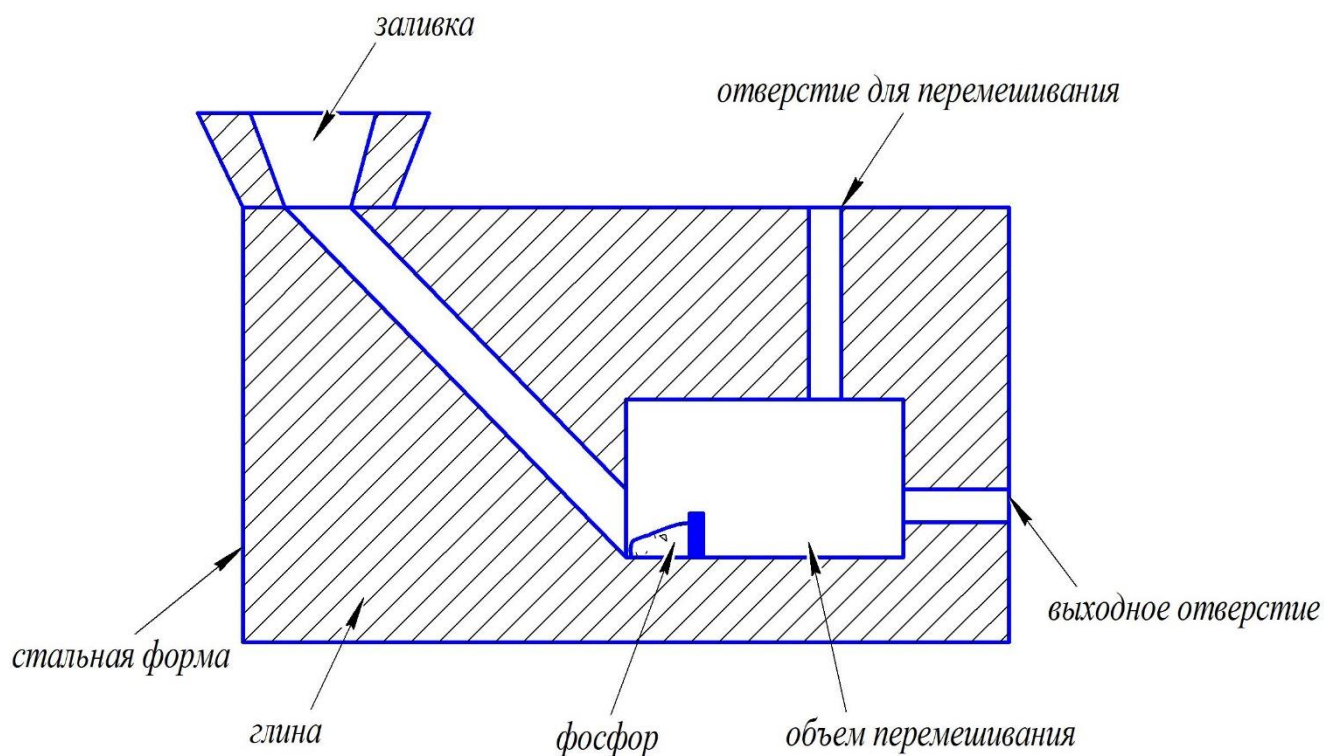


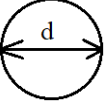
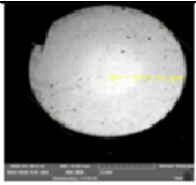
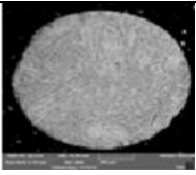
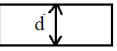
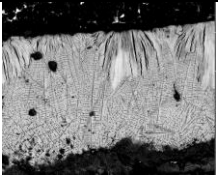
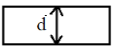
Рисунок 15 – Конструкция реакционной камеры для изготовления лигатуры медь-фосфор

3.3. Изготовление лигатуры МФ7 при разных скоростях охлаждения

С целью получения медно-фосфорной лигатуры МФ7 (Cu-7 % P) с разной макроструктурой и с различным распределением фосфора: в связанном состоянии в виде соединения Cu_3P и в свободном, растворённом в фазе α_{Cu} , её изготавливали со скоростями охлаждения в интервале кристаллизации от 20 К/с до 10^6 К/с. Внешний вид образцов лигатуры и условия их получения приведены в таблице 5 и на рисунке 16.

Фотография прутков, полученных способом непрерывного литья вытягиванием в верх, приведена на рисунке 16б. Скорость охлаждения при кристаллизации составляет 50-200 К/с. Данным способом получают заготовки диаметром от 2 до 10 мм [77,78-80].

Таблица 5 – Лигатура Cu-P, изготовленная с разными скоростями охлаждения

№ п/п	Скорость охлаждения, К/с	Форма, вид лигатуры	Способ получения лигатуры	Внешний вид лигатуры	Размер «слитка», мм
1	20-50	Слиток 	Метод непрерывного литья в графитовую форму		Ø(45-50)
2	50-200	Пруток 	Метод непрерывного литья в верх		Ø(2-10)
3	1000	Лента 	Метод боковой подачи расплава на валок- кристаллизатор		20 · 0,2
4	10 ⁶	Фольга 	Метод спиннингования расплава		2 · 0,01



а



б



д



Рисунок 16 – Внешний вид лигатуры МФ7, полученной разными методами литья
 а) Внешний вид медно-фосфорных слитков диаметром (45 - 50) мм, полученных непрерывным литьём в графитовый кристаллизатор; б) Внешний вид медно-фосфорных прутков диаметром (2 - 10) мм, полученных непрерывным литьем вверх; д) Внешний вид медно-фосфорных лент (полос) толщиной (0,2 – 0,5) мм, полученных методом боковой подачи расплава на вращающийся валок – кристаллизатор; е) Внешний вид медно-фосфорных лент (фольги) толщиной (0,01 – 0,03) мм, полученных методом спиннингования расплава.

3.3.1 Оборудование и технологии, использованные для получения лигатуры МФ7 при разных скоростях её охлаждения в интервале кристаллизации

Метод непрерывного литья. Для реализации технологии литья прутков вверх была использована двухручьева установка непрерывного действия, позволяющая их изготавливать из медно-фосфорных сплавов диаметром от 2 до 10 мм.

Управление основными узлами установки осуществляется при помощи программируемого реле. Установка, представленная на рисунке 17, состоит из следующих основных элементов:

- два независимых кристаллизатора трубчатого типа, закрепленных на подъемном устройстве;
- обогреваемый металлоприемник;
- тянущая клеть, состоящая из приводного вала и прижимных роликов;
- гидравлические ножницы и гидростанции;
- стопорное дозирующее устройство, предназначенное для поддержания

уровня расплава в металлоприёмнике.

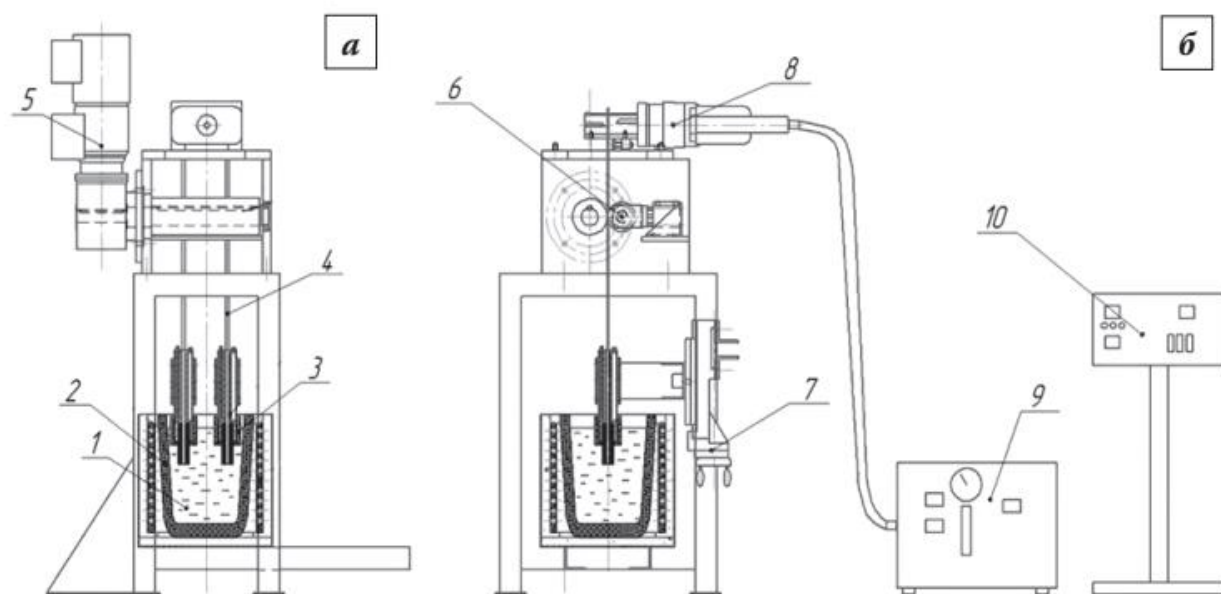


Рисунок 17– Принципиальная схема двухручьевой установки непрерывного литья вверх прутков из медно-фосфорных сплавов: а) вид спереди; б) вид сбоку;
1 – расплав; 2 – металлоприёмник; 3 – кристаллизатор; 4 – непрерывно вытягиваемый пруток; 5 – привод тянущей клетки; 6 – тянущие ролики; 7 – устройство позиционирования кристаллизаторов; 8 – ножницы; 9 – гидростанция; 10 – пульт управления

Метод боковой подачи расплава на валок-кристаллизатор. Для получения лент и полос толщиной 0,2-0,5 мм и шириной до 20 мм из медно-фосфорных сплавов применён способ боковой подачи расплава на вращающийся валок-кристаллизатор (Рисунок 18 а, б).

В аппаратном исполнении способ боковой подачи более прост по сравнению с бесслитковой прокаткой. Расплав подается на боковую поверхность вращающегося валка-кристаллизатора с помощью разливочного лотка. Лента (полоса), пройдя вместе с кристаллизатором менее половины длины его рабочей поверхности и охладившись до заданной температуры, за счет результирующей силы усадки и центробежного ускорения сходит с поверхности кристаллизатора и сматывается в рулон.

Лигатура МФ 7 в виде ленты (полосы) изготавливалась на предприятии ООО «Аларм» совместно с сотрудниками кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ) НИТУ МИСиС [79-81].

Для комплексного анализа технологического процесса боковой подачи расплава на вращающийся валок-кристаллизатор требуется построение трех достаточно громоздких и сложных математических моделей:

- гидродинамическая модель, описывающая поведение потока расплава вблизи фронта кристаллизации;
- тепловая модель, описывающая теплопередачу в стенке кристаллизатора;
- модель, описывающая затвердевание ленты.

При этом для решения последних двух моделей требуется определение коэффициентов теплопередачи между лентой и кристаллизатором, а также между кристаллизатором и охлаждающей водой. В работах Вейника А.И. [82,83] и Баландина Г.Ф. [84] приведены упрощенные зависимости для описания процессов непрерывного литья намораживанием на вращающийся валок-кристаллизатор.

Интенсивность и качественная сторона процесса литья определяется термодинамическими условиями затвердевания металла на поверхности кристаллизатора. В первую очередь интенсивность зависит от величины коэффициента теплопередачи между отливкой и кристаллизатором:

$$\beta_{кр} = \frac{1}{\frac{X_{кр}}{\lambda_{кр}} + \frac{X_{\delta}}{2\lambda_{\delta}}}, \quad (6)$$

где $\beta_{кр}$ – коэффициент теплопередачи между отливкой и кристаллизатором, Вт/(м²·К);

$X_{кр}$ – толщина слоя смазки, краски или окисной пленки на поверхности кристаллизатора, м;

$\lambda_{кр}$ – коэффициент теплопроводности смазки, краски или окисной пленки на поверхности кристаллизатора, Вт/(м·К);

X_{δ} – средняя высота неровностей от обработки поверхности кристаллизатора, м;

λ_B – коэффициент теплопроводности вещества, заполняющего неровности, Вт/(м·К).

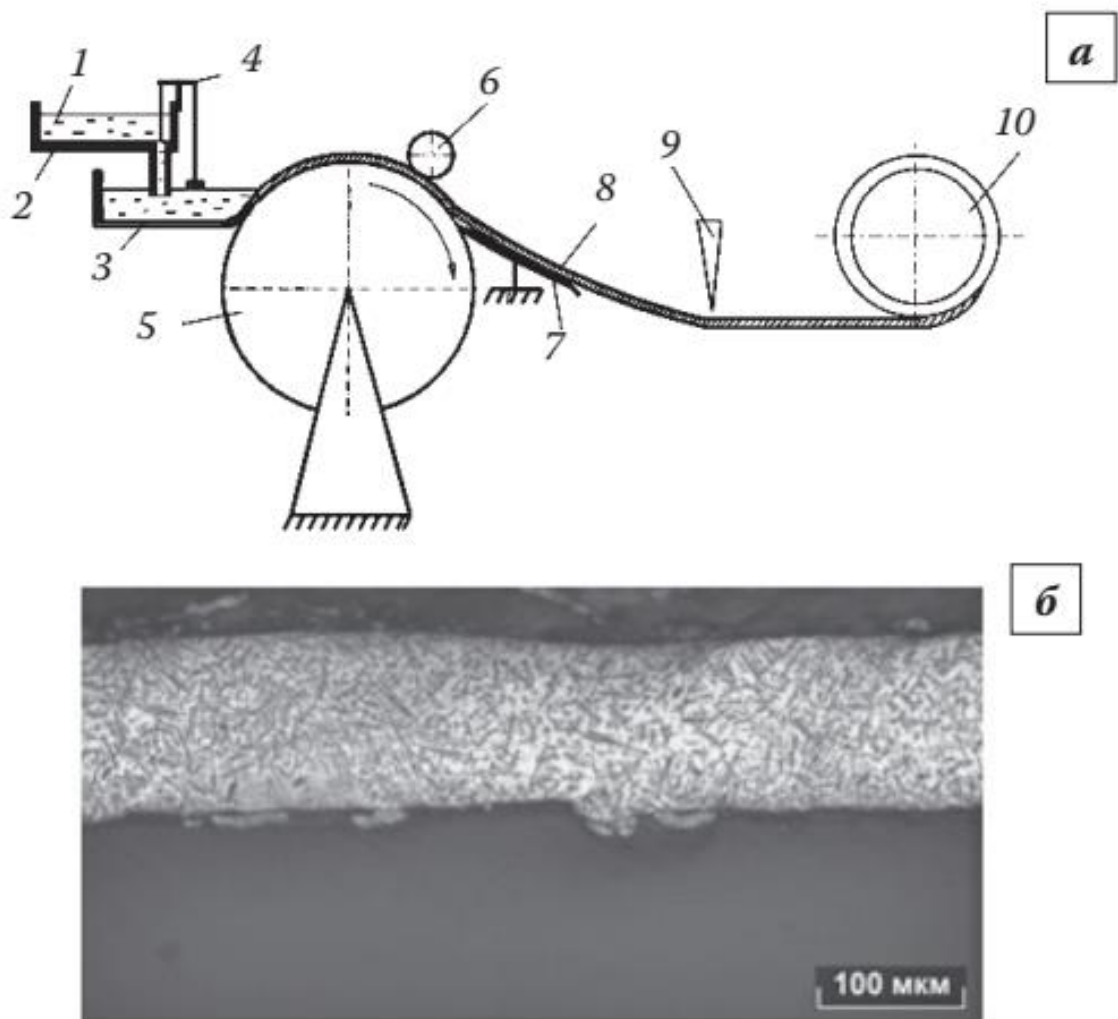


Рисунок 18 – Принципиальная схема изготовления литьём лент (полос) методом боковой подачи расплава на валок-кристаллизатор

а) принципиальная схема процесса:

1 – расплав; 2 – стопорный ковш; 3 – разливочный лоток; 4 – датчик уровня; 5 – валок-кристаллизатор; 6 – прижимной ролик; 7 – съемник; 8 – получаемая лента; 9 – аварийные ножницы; 10 – смотка;

б) микроструктура ленты из лигатуры медь-фосфор марки МФ7.

В практике литья металлических лент намораживанием на вращающийся кристаллизатор для предотвращения взаимодействия и налипания затвердевающего расплава на поверхность кристаллизатора наносят различные барьерные краски или смазки. Однако любое нанесение неметаллического

покрытия на поверхность кристаллизатора значительно ухудшает теплопередачу, уменьшая ее коэффициент на границе раздела. Поэтому для достижения максимальной теплопередачи процесс получения ленты осуществляется на чистой, специальным образом обработанной поверхности. При непосредственном контакте расплава с поверхностью кристаллизатора из материалов с высокой теплопроводностью удается достичь скорости охлаждения при толщине ленты (10-60) мкм на уровне 10^6 К/с, а при толщине ленты (0,2-1,0) мм на уровне (10^3 - 10^4) К/с.

Метод спиннингования расплава. Лигатуру МФ7 в виде фольги толщиной (10-30) мкм со скоростью охлаждения сплава при кристаллизации 10^6 К/с. получали методом литья на вращающийся медный диск на установке спиннингования расплава в вакууме Dexing Magnet Tech. Melt Spinner Machine DX-11. Внешний вид установки показан на рисунке 19.

Процесс литья фольги проводился при следующих технологических параметрах: температура разливки – 800 °С; линейная скорость поверхности вала – 35 м/с; температура вала – комнатная (20-25) °С, зазор между поверхностью вала и ампулой с расплавом – 150 мкм, избыточное давление (ΔP) аргона в ампуле – 0,02 КПа. Литьё проводилось в атмосфере аргона. Масса лигатуры МФ7 в одной разливке составляла (15-20) грамм.

Процесс литья фольги реализовывался в следующей последовательности: кусок лигатуры МФ7 помещали в кварцевую трубку (ампулу) с отверстием на конце диаметром (0,3-0,4) мм, расплавляли методом индукционного нагрева, а затем разливали на вращающийся медный валок (диск) под действием избыточного давления аргона.

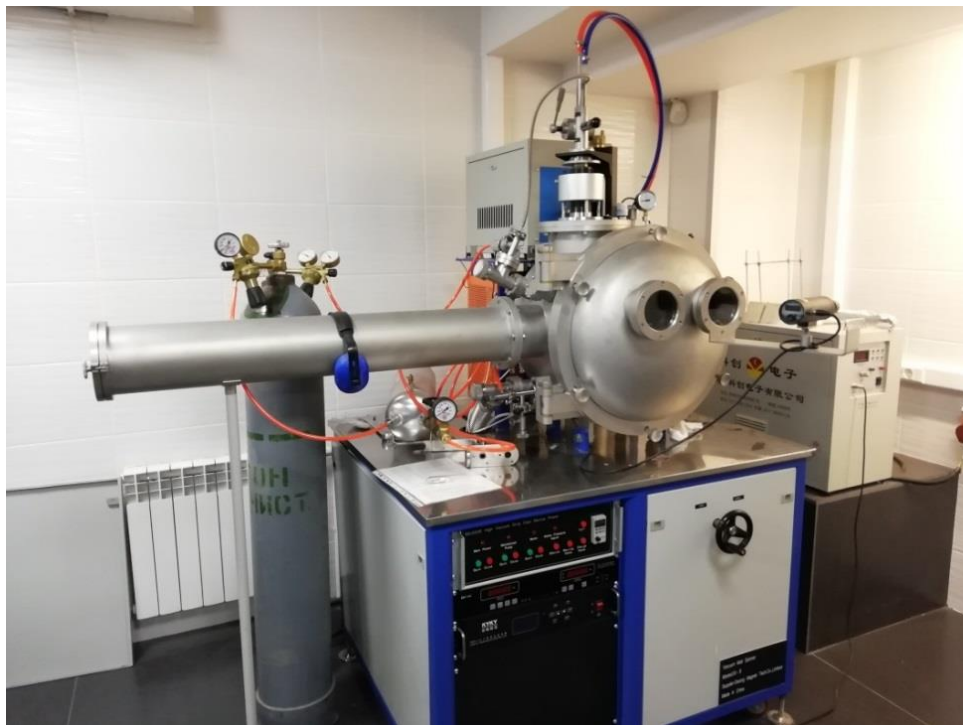
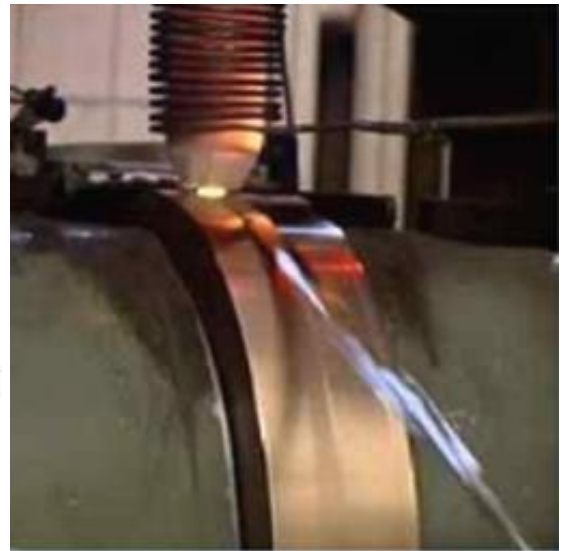
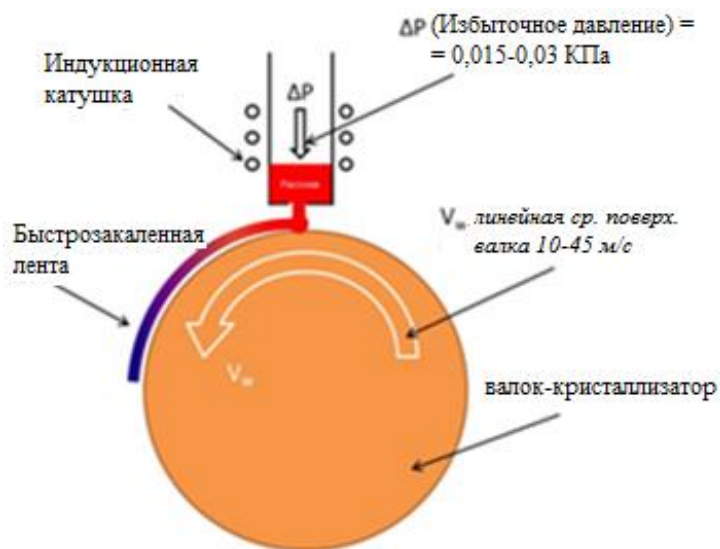


Рисунок 19 – Установка спиннингования расплава в вакууме Dexing Magnet Tech. Melt Spinner Machine DX-11

3.4. Исследование структуры лигатур медь – фосфор, полученных с высокими скоростями охлаждения

На диаграмме состояния системы медь-фосфор, приведенной на рисунке 20, можно видеть, что структура сплавов этой системы, содержащих до 14 % Р (масс.), состоит из трех фаз – α_{Cu} + эвтектика + Cu_3P . Точка эвтектики 15,72 % (ат.) или 8,25 % (масс.) фосфора.

Известно, что от структуры сплавов зависят такие свойства как: эксплуатационные, механические, физические и другие. С дисперсностью структуры сплава тесно связана скорость его растворения (или расплавления) при введении другого металла в расплав, и равномерность распределения легирующего элемента (модификатора) в расплаве. Таким образом, в данной работе одна из задач исследования – это изучение влияния на структуру лигатурных сплавов медь-фосфор скорости охлаждения в интервале кристаллизации при их литье.

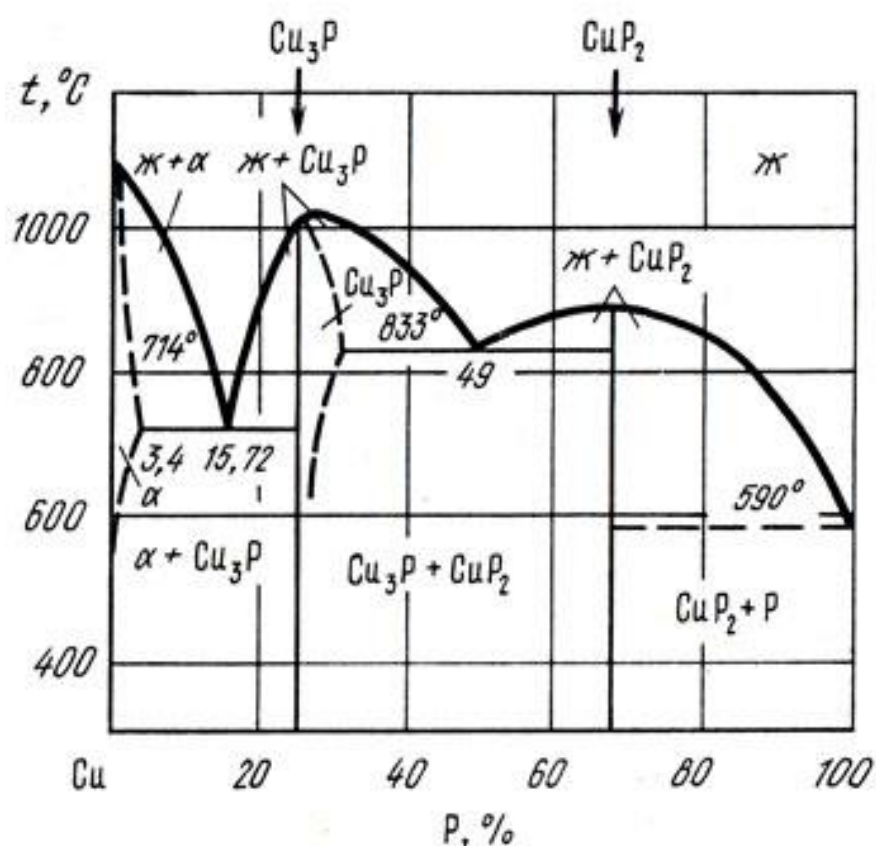
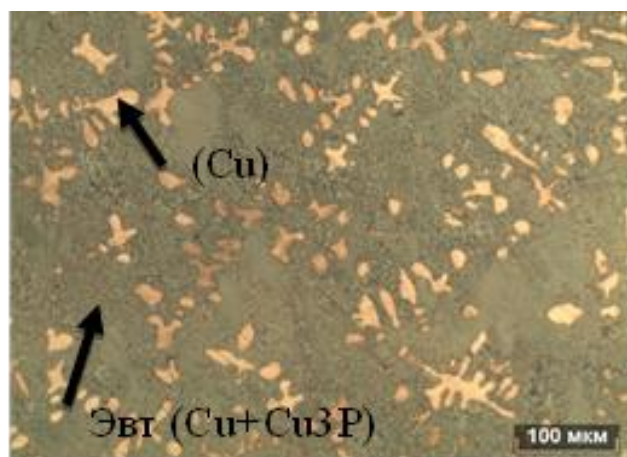


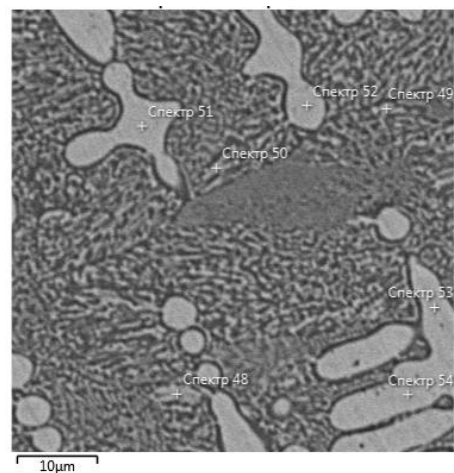
Рисунок 20 – Диаграмма состояния медь-фосфор

Исследование структуры проводилось на образцах из лигатуры МФ7 (Cu - 7 % P), полученных со скоростями охлаждения в интервале кристаллизации от 20 К/с до 10^6 К/с. На рисунке 21 представлены фотографии микроструктуры этой лигатуры.

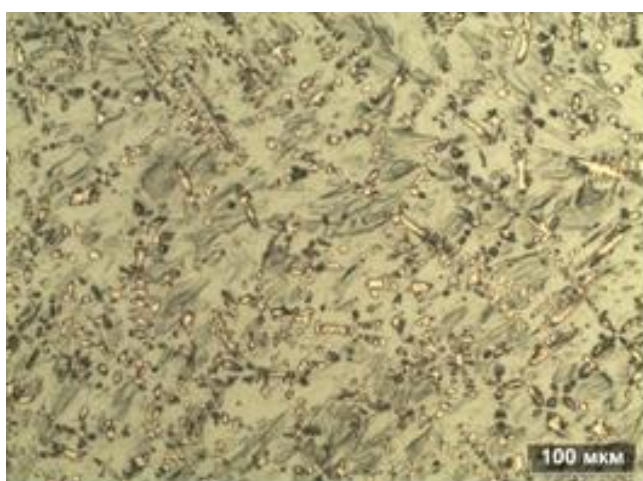


(x200)

а

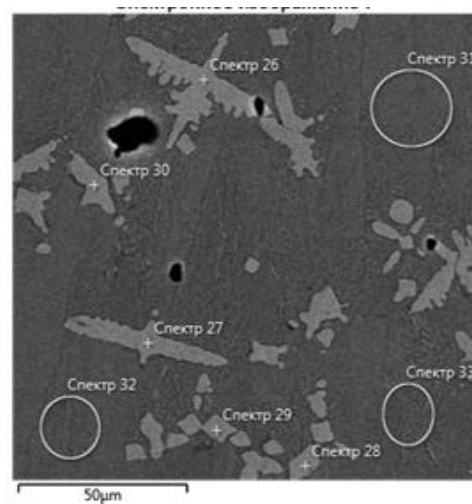


(x1000)

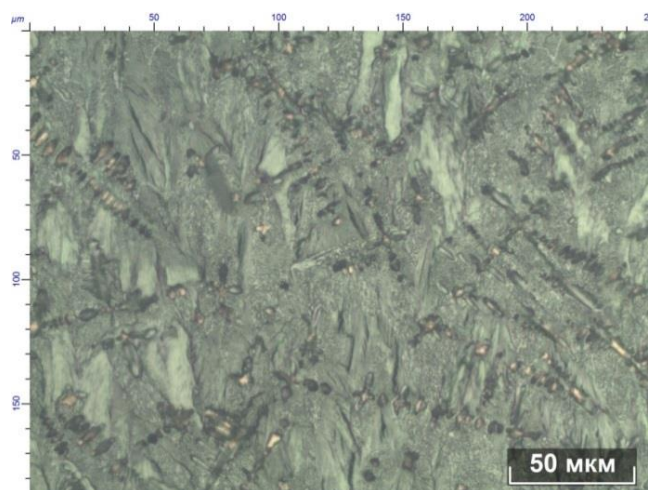


(x200)

б

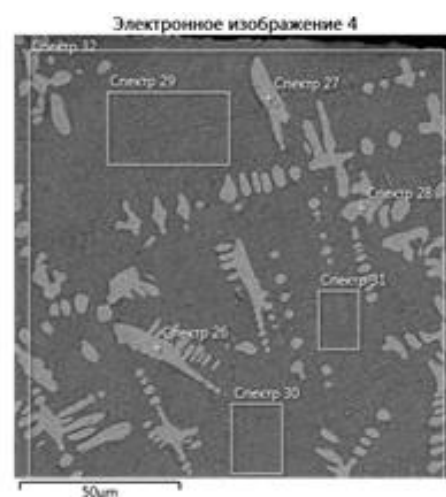


(x1000)



(x500)

в



(x1000)

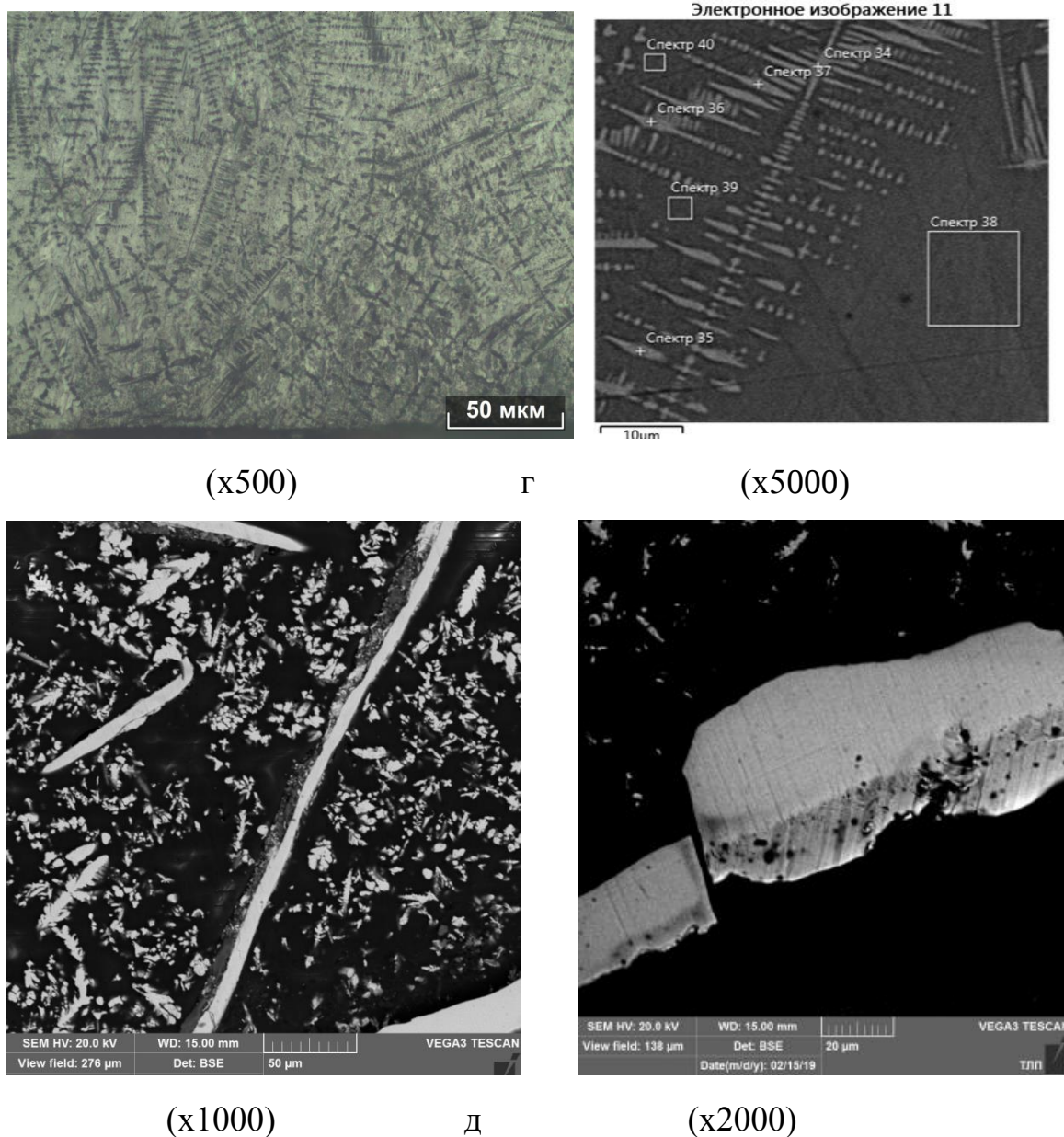


Рисунок 21 – Микроструктура лигатуры Cu-7 % P

а) пруток, Ø 10 мм, скорость охлаждения 50 К/с; б) пруток, Ø 4 мм, скорость охлаждения (200-250) К/с; в) лента, толщина 1,0 мм, скорость охлаждения 10^3 К/с; г) лента, толщина (0,2-0,5) мм, скорость охлаждения 10^4 К/с; д – фольга, толщина 0,02 мм, скорость охлаждения 10^6 К/с.

Из микроструктур лигатуры МФ7, приведённых на фотографиях рисунка 19, наглядно видно, что они находятся в полном соответствии с диаграммой состояния Cu-P и состоят из двух фазовых составляющих: твердый раствор меди и эвтектика.

Как показал количественный анализ микроструктуры лигатуры МФ7, объемная доля фаз практически в ней не изменяется в интервале скоростей охлаждения $20\text{--}10^6$ К/с. При этом следует отметить, что в структуре лигатуры при увеличении скорости охлаждения происходит сильное измельчение дендритов медного твердого раствора в интервале кристаллизации. Одновременно с ними измельчаются частицы фаз в эвтектике. Однако методы световой микроскопии не позволяют из-за дисперсности частиц в эвтектике оценить их размер.

Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что содержание фосфора в твердом растворе меди в лигатурах Cu-P с содержанием фосфора (7,0-10,0) масс. %, то есть доэвтектического, эвтектического и заэвтектического составов, при скоростях охлаждения в процессе кристаллизации от 20 до 200 К/с, увеличивается от 0,60 до 1,6 масс. % с уменьшением содержания фосфора в составе лигатуры. Результаты микрорентгеноспектрального анализа представлены в таблице 6.

Доэвтектическая лигатура МФ7, структура которой состоит из твёрдого раствора меди (α_{Cu}) и эвтектики ($\alpha_{\text{Cu}} + \text{Cu}_3\text{P}$), содержит в своём составе больше растворённого фосфора, чем лигатуры эвтектического и заэвтектического составов, соответственно, МФ8,5 и МФ10. То есть при наличии в структуре лигатуры Cu-P фазы твердого раствора меди увеличивается в составе лигатуры количество растворённого фосфора – химического элемента, необходимого для образования в алюминиевых сплавах центров кристаллизации первичного кремния (AlP).

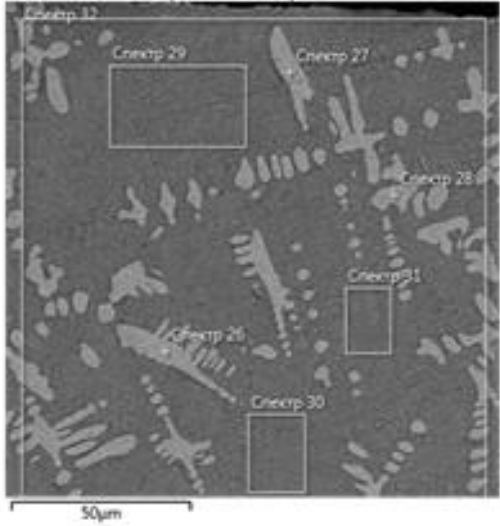
В связи с этим на базе этой лигатуры были проведены исследования, направленные на оценку влияния скорости охлаждения в процессе кристаллизации на содержание растворённого фосфора в растворе меди – фазе α_{Cu} . В результате было установлено, что в доэвтектической лигатуре МФ7 с увеличением скорости охлаждения в процессе кристаллизации с 20 до 10^6 К/с содержание растворённого фосфора в растворе меди (α_{Cu}) последовательно возрастает с 1,50 до 1,70 масс. %. При этом следует отметить, также последовательное, измельчение структурных фазовых составляющих лигатуры,

что увеличивает её технологичность при применении в качестве модификатора кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах.

Таблица 6 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа лигатур медь-фосфор, изготовленных различными способами литья.

Скорость охлаждения, К/с	Марка лигатуры	Способ приготовления	Содержание фосфора в твердом растворе меди, масс. %
20-50	Cu ₃ P	Получена непрерывным литьём в графитовый кристаллизатор	0,0
20-50	МФ10	Получена непрерывным литьём в графитовый кристаллизатор	0,60
20-50	МФ8,5	Получена непрерывным литьём в графитовый кристаллизатор	1,46
20-50	МФ7	Получена непрерывным литьём в графитовый кристаллизатор	1,50
50-200	МФ7	Получена методом непрерывного литья вверх	1,60
1000	МФ7	Получена методом боковой подачи расплава на вращающийся валок-кристаллизатор	1,64
10 ⁴	МФ7	Получена методом боковой подачи расплава на вращающийся валок-кристаллизатор.	1,68
10 ⁶	МФ7	Получена методом литья на вращающийся медный диск	1,70

Таблица 7 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа фазовых структурных составляющих доэвтектической лигатуры МФ7, изготовленной в виде ленты. Скорость охлаждения 10^3 К/с.

	Содержание, Масс. %	
	Фосфор	Медь
Спектр 26	1.65	98.35
Спектр 27	1.64	98.36
Спектр 28	1.63	98.37
Спектр 29	9.78	90.22
Спектр 30	9.82	90.18
Спектр 31	9.73	90.27
Спектр 32	8.72	91.28

Результаты микрорентгеноспектрального анализа фазовых структурных составляющих, представленные в таблице 7, и карт распределения элементов в лигатуре МФ7, представленных на рисунке 22, наглядно показывают, что в основном фосфор содержится в эвтектике ($\alpha_{\text{Cu}} + \text{Cu}_3\text{P}$). Этот вывод находится в полном соответствии с фазовой диаграммой состояния Cu-P, по которой при равновесных условиях содержание фосфора составляет 8,25 масс. %. Отклонения в показаниях по содержанию фосфора в эвтектике, указанных в таблице 7, вызваны неравновесными условиями процесса кристаллизации лигатуры в

условиях литья и методической ошибкой измерения в чрезвычайно мелких фазовых структурах, близких к аморфному состоянию.

Особо следует отметить, что результаты микрорентгеноспектрального анализа фазовых структурных составляющих (Таблица 7) наглядно показали наличие растворённого фосфора в первичных дендритах меди (α_{Cu}).

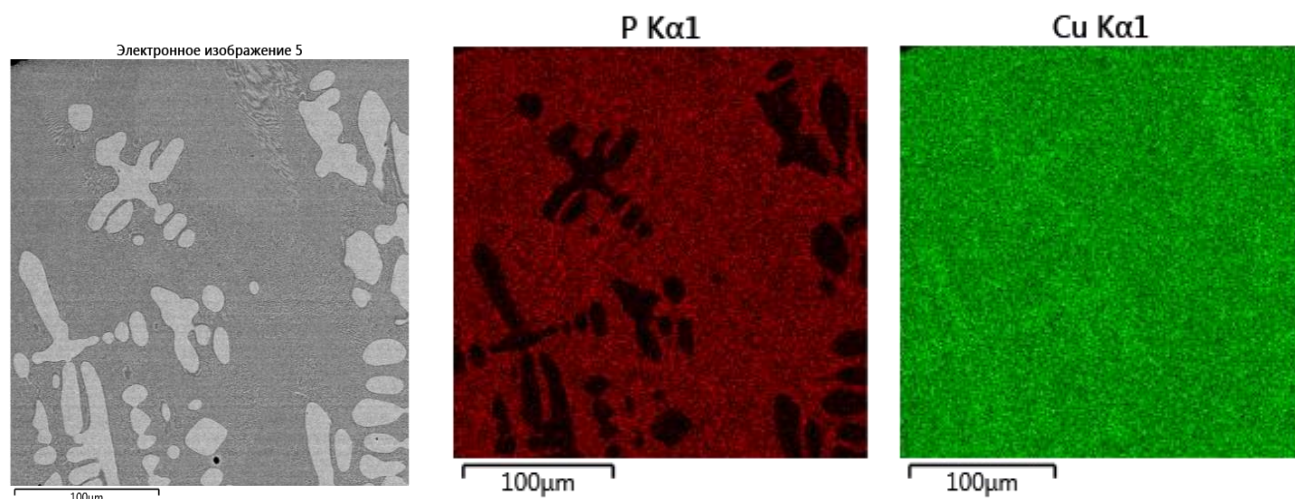


Рисунок 22 — Карты распределения элементов меди и фосфора в лигатуре МФ7

Лабораторные эксперименты, проведённые на установке спиннингования (литьём на вращающийся медный диск) с целью получения аморфной структуры в процессе кристаллизации лигатуры МФ7, в которой отсутствует кристаллическая структура, а следовательно, весь фосфор должен находиться в растворённом виде, показали, что этим методом, при скорости охлаждения 10^6 К/с, невозможно стабильно изготавливать лигатуру с такой структурой. Достигнуть этого можно только при скоростях охлаждения больше 10^6 К/с. Такой предварительный вывод обусловлен тем, что при скорости охлаждения в процессе кристаллизации 10^6 К/с только в отдельных образцах из лигатуры МФ7 удалось получить фазовую структуру с отсутствием первичных дендритов твёрдого раствора меди (α_{Cu}).

Для ответа на вопрос, получена ли в этих образцах из доэвтектической лигатуры Cu-7 масс. % Р аморфная структура или она чисто эвтектическая, были

проведены дополнительные микрорентгеноспектральные и рентгеновские исследования.

Микрорентгеноспектральным анализом структуры лигатуры МФ7 без первичных дендритов твёрдого раствора меди (α_{Cu}) (Рисунок 19д, Таблица 8) установлено, что общее содержание фосфора в ней составляет 7,82-7,85 масс. %. В связи с этим можно предположить, что если структура сплава в образцах эвтектическая, то при кристаллизации лигатуры Cu-7 масс. % Р со скоростью охлаждения 10^6 К/с относительно диаграммы состояния медь-фосфор точка эвтектики ($\alpha_{\text{Cu}} + \text{Cu}_3\text{P}$) смещается влево от равновесной, в которой содержание фосфора составляет 8,25 масс. % .

Следовательно, доэвтектическую лигатуру МФ7, как модификатор кристаллов первичного кремния в структуре заэвтектического силумина, не целесообразно изготавливать в виде фольги со скоростью охлаждения в процессе кристаллизации 10^6 К/с и более, так как общее содержание фосфора в ней уменьшается, а это приведёт, при прочих равных условиях, к увеличению её расхода при проведении операции модифицирования.

Таблица 8 – Фазовый состав лигатуры МФ7, изготовленной со скоростью охлаждения в процессе кристаллизации 10^6 К/с.

Название спектра	Содержание элементов, %		
	Р	Сu	Сумма
Спектр 1	7,85	92,15	100
Спектр 2	7,82	92,18	100

Исходя из условия, что структура лигатуры Cu-7 масс. % Р при кристаллизации со скоростью охлаждения 10^6 К/с эвтектическая, то для использования этой лигатуры в качестве модификатора заэвтектических

силуминов, целесообразно знать каков размер фаз α_{Cu} и Cu_3P , входящих в её состав, и как он зависит от скорости охлаждения в процессе её кристаллизации.

В связи с тем, что метод световой микроскопии в полной мере не позволяет утвердительно установить размер частиц фаз, присутствующих в эвтектике в структуре образцов, изготовленных со скоростью охлаждения 10^6 К/с, то с этой целью были проведены рентгеновские исследования структуры лигатуры МФ7 в литых образцах в виде фольги.

Проведены исследования структуры образцов лигатуры, полученных со скоростями охлаждения при литье 50, 10^3 и 10^6 К/с. Рентгенограмма этих образцов показана на рисунке 23. По ней можно сказать, что на установке спиннингования литьем на вращающийся медный диск не удалось в образцах (фольге) достигнуть аморфного состояния структуры сплава, что подтверждают пики, которые соответствуют фазам, присутствующим в этом сплаве, на всех трех рентгенограммах. Пики на графике должны отсутствовать, но иметь место так называемое гало, если структура аморфная.

Размеры частиц фосфида меди и меди в эвтектике оценивались по величине области когерентного рассеивания (ОКР) электронов. Оценку размера областей когерентного рассеяния проводили по формуле Селякова-Шеррера (Коэффициент $K=0,94$).

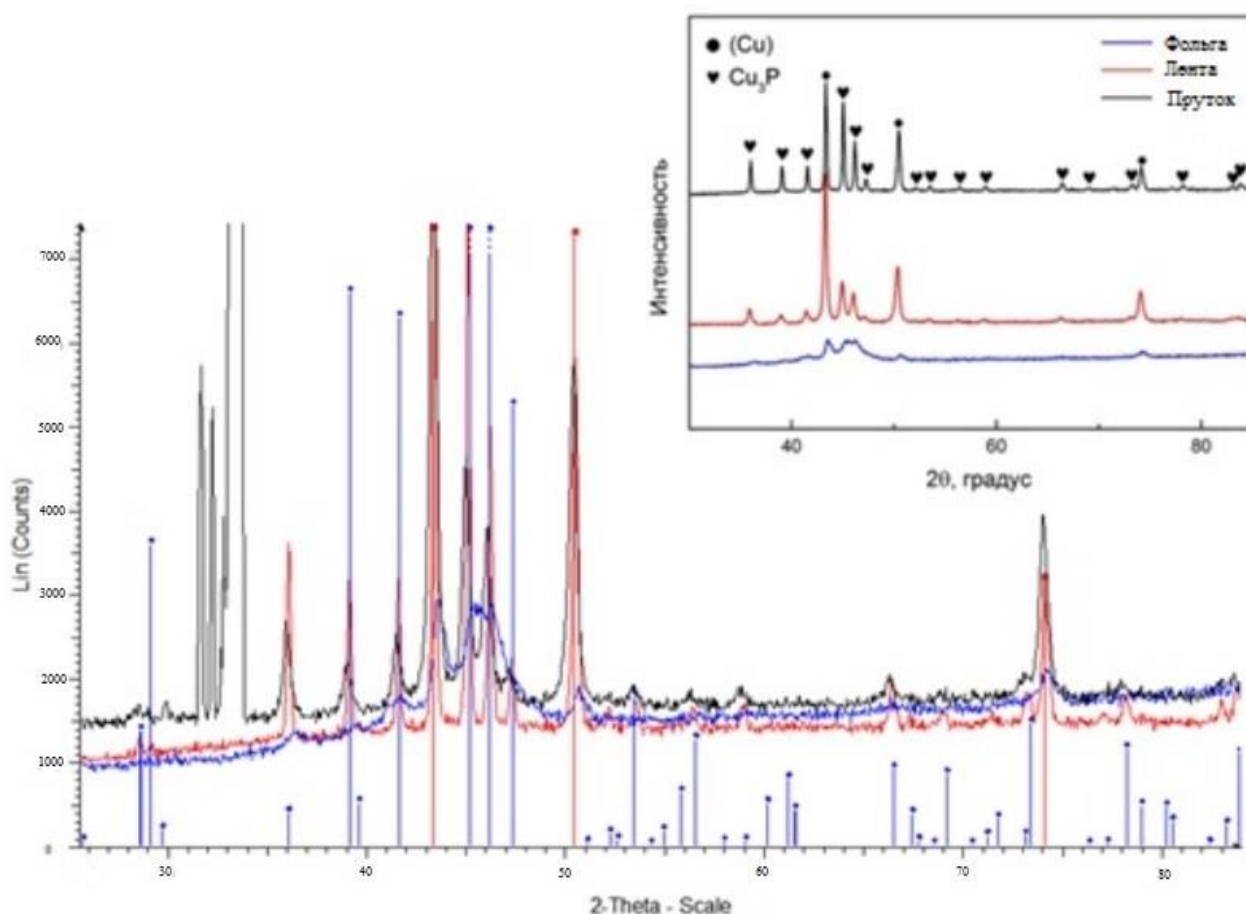


Рисунок 23 – Рентгенограммы образцов лигатуры МФ7, закристаллизованной с различными скоростями охлаждения

Область когерентного рассеивания является неким минимальным объемом материала, который имеет определенную кристаллографическую ориентацию и рассеивающее, падающее когерентно (согласованно) рентгеновское излучение и отличное от таких же соседних областей.

Размер ОКР измеряется экспериментально на основании данных рентгеновских лучей и используется для оценки размеров зерен или частиц в поликристаллах или порошковых наноматериалах. Размер ОКР обычно соизмерим со средним размером кристаллитов. В эвтектических сплавах наименьшими размерами обладают частицы фаз в эвтектике. Поэтому по размеру ОКР можно судить об их размере [85,86].

На рисунке 24 представлено увеличенное изображение фрагментов рентгенограмм в областях пиков меди и фосфида меди, а в таблице 9 приведены результаты расчета размера области когерентного рассеяния (ОКР).

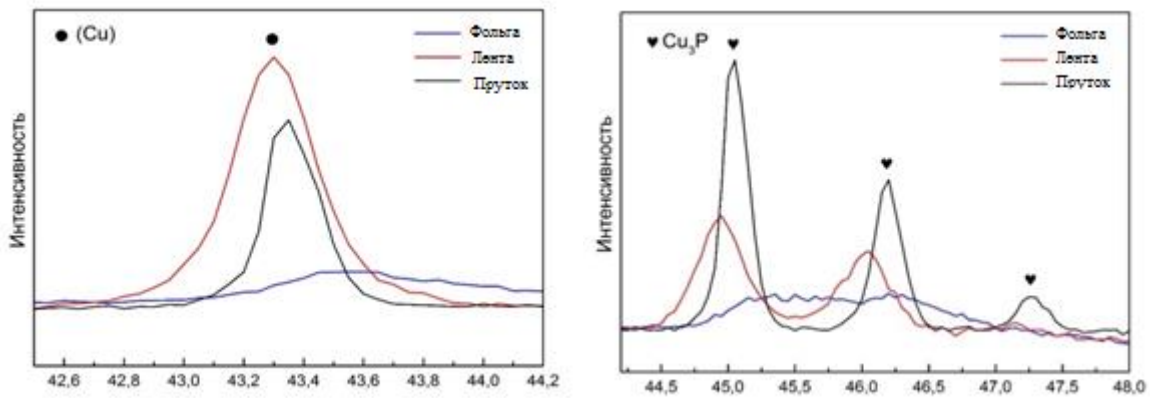


Рисунок 24 – Фрагменты рентгенограмм, используемый для расчета размера ОКР

Таблица 9 – Размер области когерентного рассеяния лигатуры МФ7 (размер частиц фаз в эвтектике).

Образец ($V_{\text{охл}}$, К/с)	Фаза	ОКР, нм
Фольга ($V_{\text{охл}}$ = 10^6 К/с)	Cu_3P	8,77
	Cu	12,85
Лента ($V_{\text{охл}}$ = 10^3 К/с)	Cu_3P	27,62
	Cu	33,67
Пруток ($V_{\text{охл}}$ = 50 К/с)	Cu_3P	61,92
	Cu	66,11

По результатам замеров, приведённых в таблице 9, можно заключить, что в образце, полученном со скоростью охлаждения 10^6 К/с, размер частицы фаз в эвтектике имеют примерно 10 нм. При меньших скоростях охлаждения ($20\text{-}10^3$) К/с в процессе кристаллизации лигатуры МФ7 размер частиц фаз α_{Cu} и Cu_3P в структуре её эвтектики значительно (в 3-6 раз) больше, чем при скорости охлаждения 10^6 К/с.

Следовательно, при применении лигатуры МФ7 в качестве модификатора кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах, наиболее технологично её применять в виде ленты (полосы), изготавливаемой литьём на валок-кристаллизатор со скоростью охлаждения в процессе кристаллизации 10^3 К/с. Данный вывод, исходя и из условия, что лигатура МФ7 вводится в расплав заэвтектического силумина только за счёт растворения в нём, обусловлен следующими факторами:

- изготовление лигатуры в виде ленты не требует сверх больших скоростей охлаждения в процессе кристаллизации: достаточно скорости 10^3 К/с. При этом используется конструктивно простое и надёжное в эксплуатации литейное оборудование;

- структура лигатуры состоит из первичных дендритов фазы α_{Cu} и эвтектики ($\alpha_{\text{Cu}} + \text{Cu}_3\text{P}$). В связи с этим фосфор, не обходимый для модифицирования кристаллов первичного кремния в силуминах, находится как в растворе α_{Cu} , так и в виде фосфида Cu_3P в эвтектике. При этом содержание фосфора, растворённого в дендритах α_{Cu} , достигает величины 1,64 масс. %, то есть всего на 0,06 масс. % меньше чем в образцах лигатуры, изготовленных со скоростью охлаждения 10^6 К/с;

- размер фаз, входящих в состав эвтектики, которая является преобладающей в структуре лигатуры, находится на уровне 30 нм. Это позволяет утверждать, что для ввода этой лигатуры в расплав заэвтектического силумина не потребуется большого перегрева жидкого металла и длительной выдержки для её растворения в нём.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАТУР НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА

4.1. Механизм модифицирования кристаллов первичного кремния в структуре заэвтектических силуминов.

4.1.1. О теориях модифицирования первичного кремния в силуминах

Из теорий кристаллизации, которые достаточно подробно рассмотрены в литературном обзоре (см. глава 1.3), следует, что некоторое измельчение первично кристаллизующейся фазы достигается за счет регулирования скорости охлаждения сплава, а также путем его значительного перегрева. Но первый и второй метод трудно осуществимы в производственных условиях. Известны способы измельчения структуры заэвтектических силуминов путем вибрации или введения ультразвуковых колебаний. Эти методы не нашли применения в промышленности из-за относительного усложнения технологии литья. Отсутствуют также убедительные данные о преимуществе этих способов модифицирования по сравнению с другими, уже апробированными промышленностью. [9,26,38]

Модифицирование соответствующими микродобавками является наиболее простым и действенным способом измельчения первичных кристаллов, в частности первичного кремния в заэвтектических силуминов сплавах.

Для заэвтектических силуминов до последнего времени самым надежным модификатором считается фосфор и его соединения.

Согласно общей теории модифицирования первично кристаллизующих фаз измельчение кристаллов в основном достигается:

- Введением в расплав тугоплавких частиц, являющихся дополнительными центрами кристаллизации;
- Добавкой металлов, образующих адсорбционные пленки на поверхности растущих кристаллов;

- Введение добавок, изменяющих химическую природу первичных кристаллов, а значит и условия кристаллизации.

Из рассмотренных в литературном обзоре теорий модифицирования силуминов (см. глава 1.3.1) следует, что растворенный фосфор в расплаве силумина соединяется с алюминием и образует кристаллы фосфида алюминия (AlP) (Рисунок 25). При этом при обычно вводимых в расплав концентрациях фосфора соединение SiP образоваться не может.

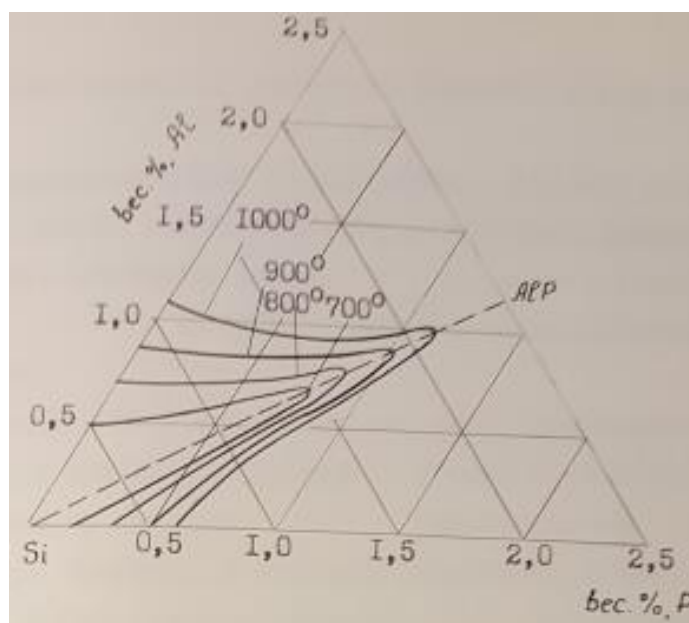


Рисунок 25 – Растворимость алюминия и фосфора в кремнии [43,45]

Частицы фосфида алюминия AlP устойчивы при сравнительно высоких температурах и могут служить зародышами при кристаллизации первичного кремния в соответствии с принципом структурного и размерного соответствия. Кремний имеют кубическую решетку с близкими по величине параметрами AlP ($a_{AlP}=0,545$ нм, $a_{Si}=0,543$ нм) [3,7,8,9,23,32,52,34,38,54,87]. На фотографии рисунка 26 отчётливо видно наличие частицы фосфида алюминия в центре кристалла кремния. Зародышами для кристаллизации первичного кремния могут служить частицы и других соединений, если параметры их кристаллических решеток отличаются не более, чем на 15%. То есть, если соблюдается принцип структурного и размерного соответствия Данкова - Конобеевского.

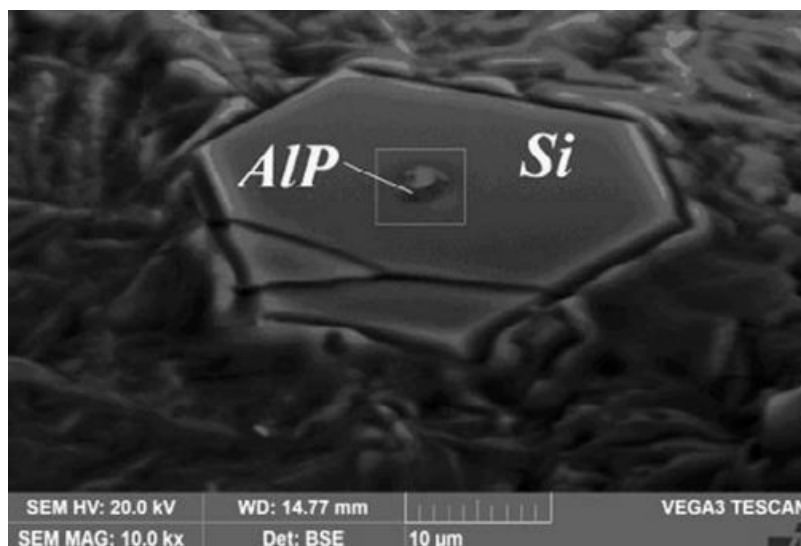
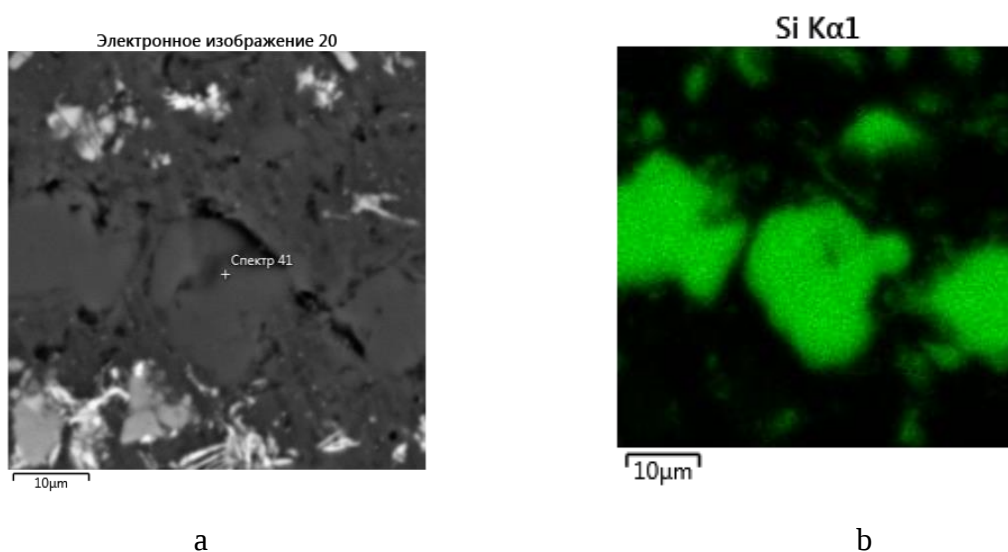


Рисунок 26 – Микроструктура заэвтектического силумина, модифицированного лигатурой Cu-P [88]

Исследования микроструктур, проведённые в данной работе по модифицированию заэвтектических силуминов меднофосфорными лигатурами, также наглядно показали, что фосфид алюминия AlP служит центром кристаллизации кристаллов кремния. На рисунке 27 приведены результаты сканирования на электронном микроскопе поверхности образцов, изготовленных из сплава АК21М2,5Н2,5 модифицированного лигатурой МФ7 в виде ленты из расчёта ввода в расплав 0,08 масс. % фосфора, которые подтверждают факт одновременного наличия в кристалле кремния фосфора и алюминия.



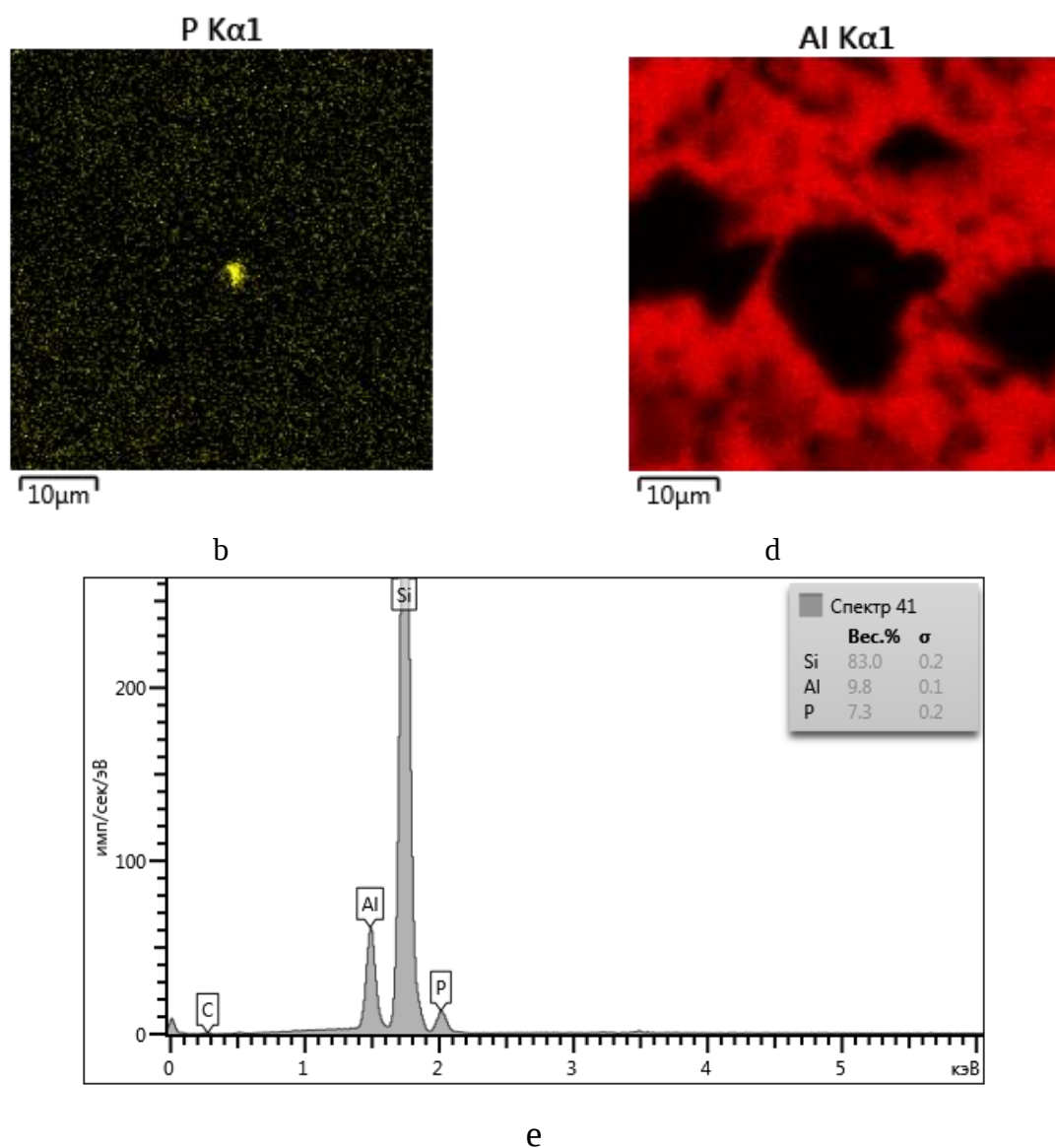


Рисунок 27 – Зародыш кристаллизации первичного кремния в сплаве АК21М2,5Н2,5, модифицированном 0,08% масс. фосфора:
 а-d) СЭМ-изображения распределения элементов Si, P и Al в кристалле кремния;
 е) микрорентгеноспектральный анализ кристалла Si.

4.1.2. О механизме образования фосфида алюминия в процессе кристаллизации силумина

Как отмечалось в данной работе модифицирующий эффект относительно кристаллов первичного кремния в процессе кристаллизации заэвтектического силумина проявляется от ввода в расплав фосфора не зависимо от марок меднофосфорных лигатур: МФ7(доэвтектическая), МФ8,5 (эвтектическая), МФ10 (заэвтектическая) и интерметаллид Cu_3P , в которых он находится. Отличие

заключается лишь в модифицирующей их эффективности. При этом, как уже отмечалось выше, измельчение кристаллов первичного кремния связано с образованием в расплаве в процессе его охлаждения частиц фосфида алюминия, которые являются центрами кристаллизации кремния. Чем их больше образуется, тем мельче кристаллы кремния в структуре силумина.

Различия в модифицирующей способности лигатур МФ7, МФ8,5, МФ10 и Cu_3P , вероятнее всего, в первую очередь, связаны с различиями в их фазовой структуре и в химическом состоянии фосфора, который находится в лигатурах и в «свободном», растворённом виде, и в связанном - в виде химического соединения. Данное заключение сделано на основании результатов исследований, рассмотренных в 3-ей главе данной работы, и оно также подтверждается дополнительно проведёнными научными экспериментами, описание которых приведено ниже.

В первом эксперименте в расплав АК21 при температуре 790 ± 10 °С вводилась доэвтектическая лигатура МФ7 в количестве 0,1 масс. % с длительностью выдержки после ввода 15 минут.

При этом температура начала первичной кристаллизации кремния составила 652 °С, что на 32 °С выше, чем в исходном сплаве (Рисунок 28).

Факт повышения температуры начала первичной кристаллизации кремния свидетельствует о том, что в расплаве силумина после ввода лигатуры МФ7 по реакции $\text{Al}_{\text{ж}} + \text{P}_{\text{ж}} = \text{AlP}_{\text{тв}}$ образовались дополнительные центры для его кристаллизации в виде частицах AlP. Вероятность протекания этой реакции чрезвычайно велика, так как энергия Гиббса для неё сильно отрицательная - $\Delta G_{1073\text{K}} = -132\,739$ Дж.

Во втором эксперименте в расплав АК21 при тех же технологических параметрах вводилась эвтектическая лигатура МФ8,5.

При этом температура начала первичной кристаллизации кремния составила 645 °С, что на 25 °С выше, чем в исходном сплаве и на 7 °С ниже, чем при модифицировании лигатурой МФ7.

В третьем и четвертом экспериментах в расплав АК21 в аналогичных условиях, что и в двух первых экспериментах, вводились, соответственно, заэвтектическая лигатура МФ10 и фосфид меди (Cu_3P).

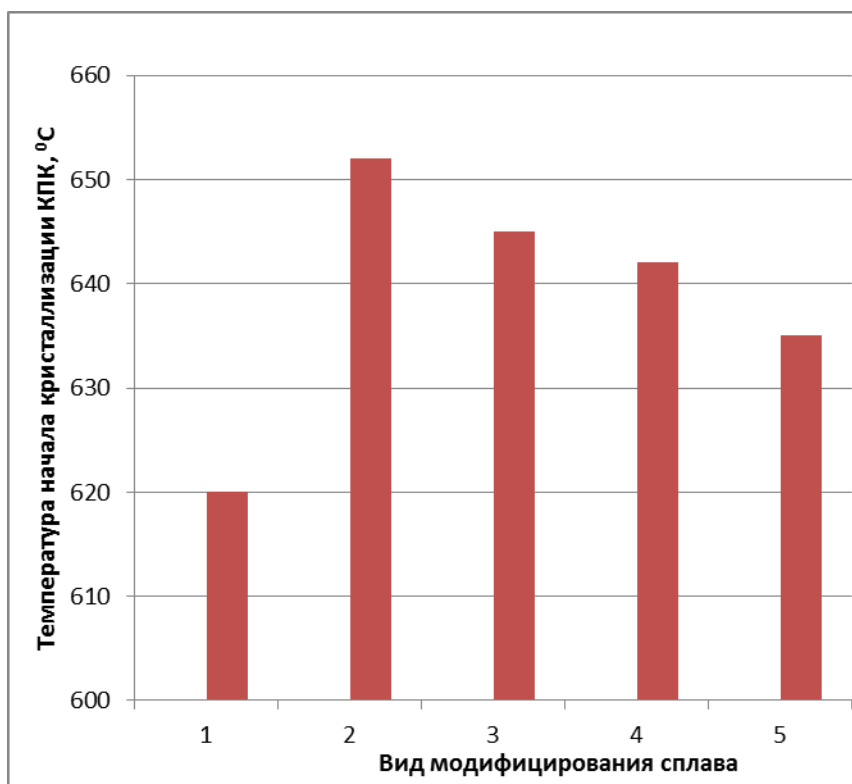


Рисунок 28 – Изменение температуры начала первичной кристаллизации кремния в сплаве АК21 при модифицировании меднофосфорными лигатурами:

- 1 – без модифицирования; 2 – модифицирование лигатурой МФ7;
 3 – модифицирование лигатурой МФ8,5; 4 – модифицирование лигатурой МФ10;
 5 – модифицирование лигатурой Cu_3P .

Температура начала первичной кристаллизации кремния для этих условий модифицирования, соответственно, составила 642 и 635 °C, то есть на 22 и на 15 °C выше, чем в исходном сплаве, что на 10 и на 17 °C ниже, чем при модифицировании лигатурой МФ7.

Проведённые эксперименты, как можно видеть из полученных результатов, наглядно показывают, что чем больше в химическом составе меднофосфорной лигатуры «свободного», растворённого фосфора, тем выше её модифицирующий эффект по отношению кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах (Рисунок 29).

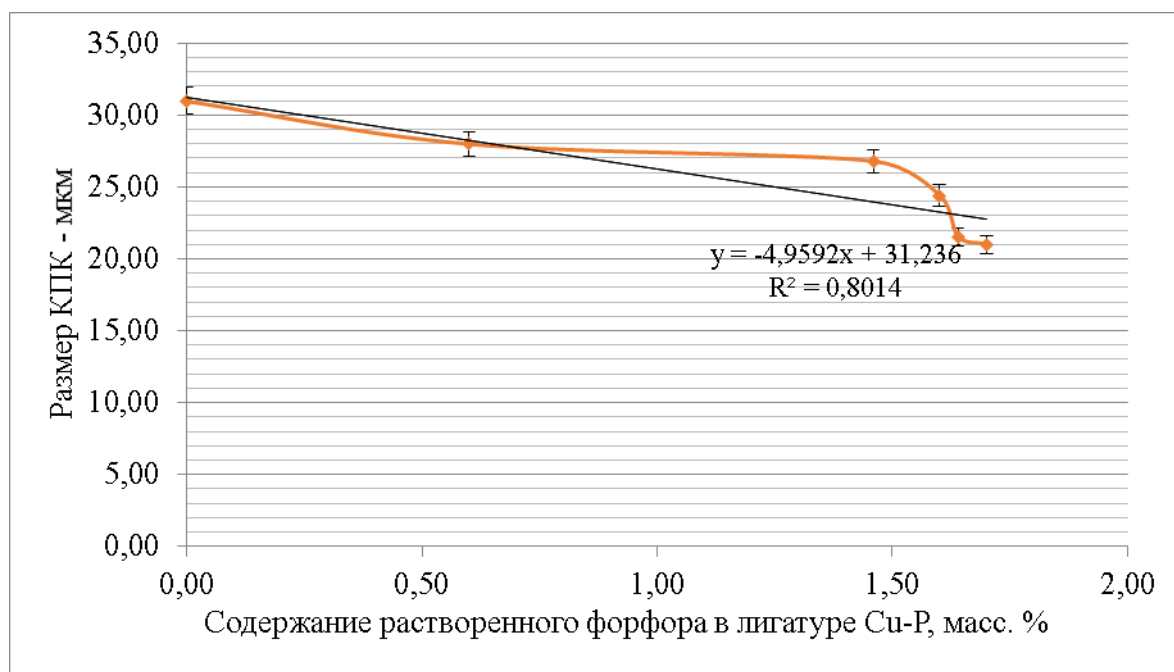
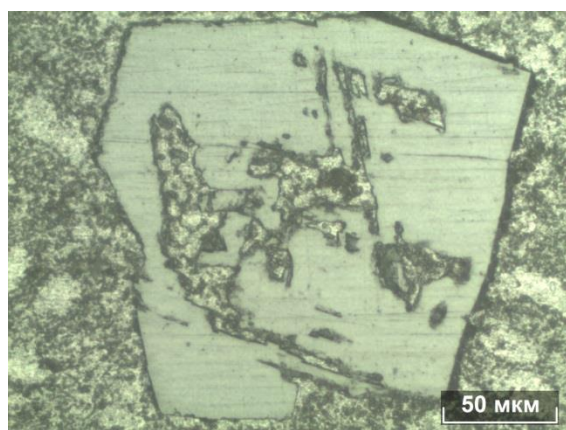


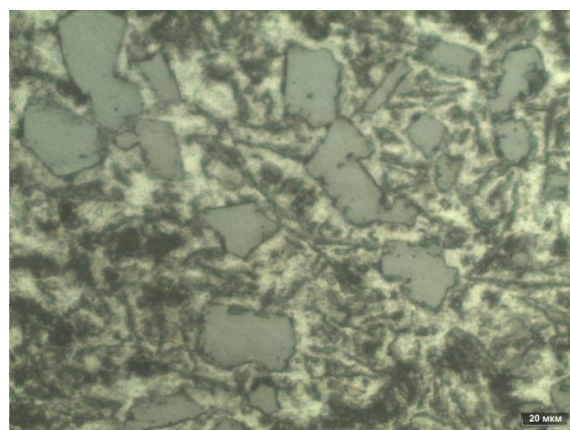
Рисунок 29 – Влияние растворенного фосфора в лигатуре Cu-P на размер кристаллов первичного кремния

Эффективность модифицирования зависит именно от содержания в лигатуре фосфора растворённого, «свободного», а не в виде фосфида алюминия, так как по литературным данным реакция $\text{Cu}_3\text{P} + \text{Al} = \text{AlP} + 3\text{Cu}$ протекать не может. Для неё энергия Гиббса положительная [54,89].

Микроструктура сплава АК21, модифицированного меднофосфорными лигатурами, в образцах, полученных при проведении экспериментов по определению температуры начала первичной кристаллизации кремния, приведены на рисунке 30, а результаты замера размера этих кристаллов и твердости сплава – в таблице 10 и рисунках 31 и 32.



1)



2)

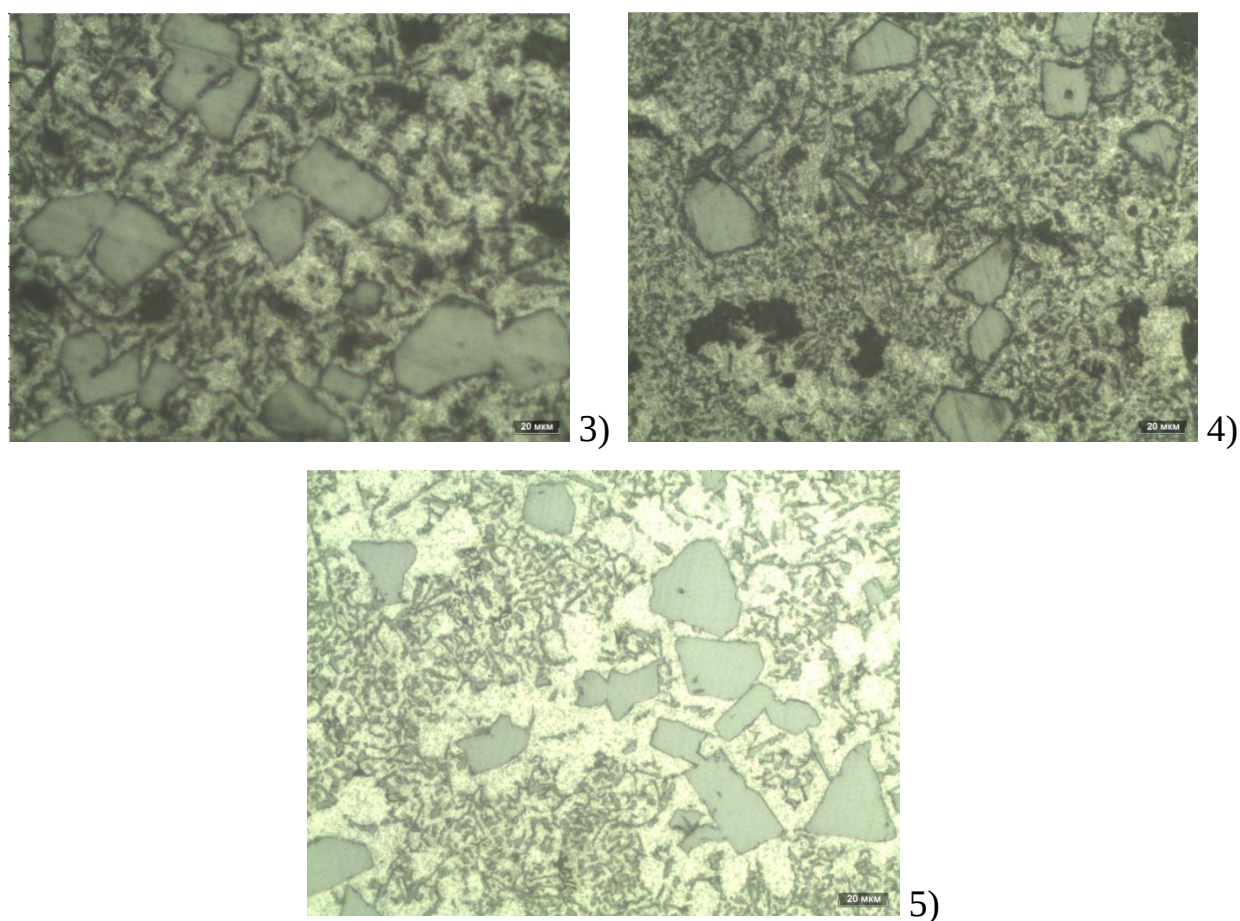


Рисунок 30 – Микроструктура сплава АК21, модифицированного меднофосфорными лигатурами:

1– без модифицирования; 2– модифицирование лигатурой МФ7;
 3– модифицирование лигатурой МФ8,5; 4– модифицирование лигатурой МФ10;
 5– модифицирование лигатурой Cu_3P .

Таблица 10 – Размер кристаллов первичного кремния (КПК) и твердость сплава АК21, модифицированного меднофосфорными лигатурами.

№	Вид лигатуры	Размер КПК (мкм)	Твердость (НВ)
1	Исходный материал	102	83
2	Прутки МФ7 (7% Р)	24,4	99
3	Прутки МФ8,5 (8,5% Р)	26,8	92
4	Слиток МФ10(10% Р)	27,9	87
5	Фосфид меди Cu_3P	31,0	83

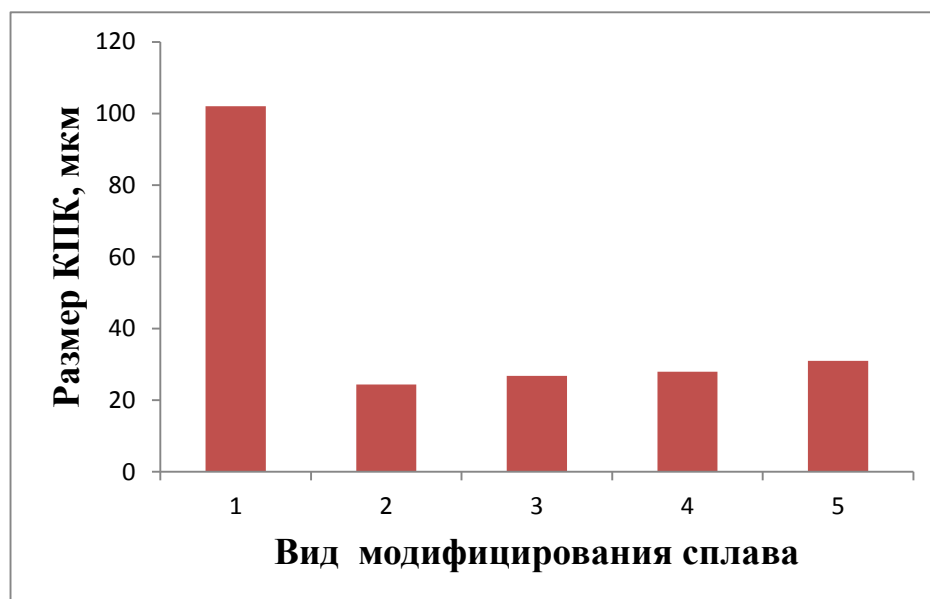


Рисунок 31 – Размер кристаллов первичного кремния в сплаве АК21, модифицированного меднофосфорными лигатурами:

1 – без модифицирования; 2 – модифицирование лигатурой МФ7;
 3 – модифицирование лигатурой МФ8,5; 4 – модифицирование лигатурой МФ10;
 5 – модифицирование лигатурой Cu_3P .

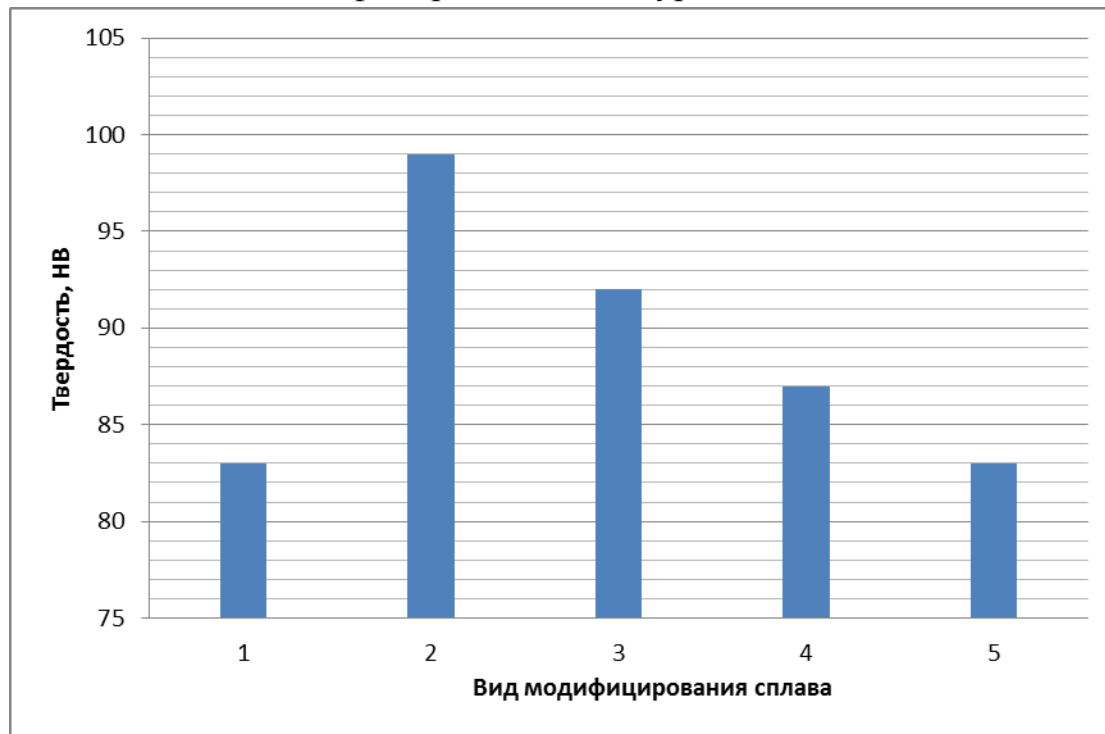


Рисунок 32 – Твёрдость сплава АК21, модифицированного меднофосфорными лигатурами:

1 – без модифицирования; 2 – модифицирование лигатурой МФ7;
 3 – модифицирование лигатурой МФ8,5; 4 – модифицирование лигатурой МФ10;
 5 – модифицирование лигатурой Cu_3P .

Результаты, полученные в ходе проведения экспериментов по модифицированию сплава АК21 меднофосфорными лигатурами МФ7, МФ8,5, МФ10 и Cu_3P , показали прямую зависимость эффективности измельчения кристаллов первичного кремния в структуре сплава от содержания в лигатуре растворённого, «свободного» фосфора и ещё раз подтвердили вывод, сделанный ранее, о механизме модифицирования, базирующемся на образовании в расплаве силумина центров кристаллизации кремния в виде тугоплавких частиц фосфида алюминия – AlP .

4.2. Разработка технологии модифицирования поршневого заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5

При разработке технологии модифицирования поршневого заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 в основу были положены результаты исследований по влиянию меднофосфорных лигатур на структуру бинарного заэвтектического силумина АК21.

Как показывают данные, приведенные в разделе 4.1., уменьшение кристаллов первичного кремния в сплаве АК21 наблюдается при использовании всех четырёх видов лигатур Cu-P : МФ7, МФ8,5, МФ10 и Cu_3P . При этом наилучший результат получен при использовании в качестве модификатора доэвтектической лигатуры Cu-P (МФ7), при чём не только при измельчении КПК, но и при увеличении твёрдости сплава (таблица 9 и рисунок 32). Кроме этого доказано, что модифицирующий эффект меднофосфорных лигатур напрямую зависит от содержания в них «свободного», растворённого фосфора.

В связи с этим для комплексной оценки влияния доэвтектической меднофосфорной лигатуры МФ7 на структуру сплава АК21М2,5Н2,5 её вводили в расплав не только в разном количестве от 0,00 до 0,20 масс. %, но и в различном виде: пруток, лента, фольга. Необходимость проведения исследования с

лигатурой МФ7 различного вида обусловлена не только тем, что лигатура в зависимости от скорости охлаждения ($50\text{--}10^6$ К/с) содержит в своём составе различное количество растворённого, «свободного» фосфора, но имеет различный вид – форму: от компактного (пруток, лента) до вьющегося, запутанного (фольга). От последнего факта (вида) во многом зависит технология ввода лигатуры в расплав.

Модифицирование сплава АК21М2,5Н2,5 проводили при температуре 780–800 °С, вводя различное количество лигатуры МФ7, обеспечивая содержание фосфора в процессе его ввода в расплав: 0,04, 0,08, 0,12 и 0,20 масс. %.

Эффект модифицирования оценивали по размеру кристаллов первичного кремния в структуре сплава. (Таблица 11).

Таблица 11 – Влияние скорости охлаждения при кристаллизации лигатуры МФ7 на структуру и свойства сплава АК21М2,5Н2,5.

Расход модификатора, Р, масс. %	Вид лигатуры	Размер КПК, мкм	Свойства сплава АК21М2,5Н2,5	
			Предел прочности при растяжении, МПа	Твёрдость, (НВ)
0,00		90,0	90	135
0,04	- Пруток (скорость охлаждения 100 К/с)	48,0	124	142
	- Лента (скорость охлаждения 1000 К/с)	35,0	142	138
	- Фольга (скорость охлаждения 10^6 К/с)	21,2	160	135
0,08	- Пруток (скорость охлаждения 100 К/с)	32,0	142	140
	- Лента (скорость охлаждения 1000 К/с)	21,5	160	134
	- Фольга (скорость охлаждения 10^6 К/с)	21,0	160	135
0,12	- Пруток (скорость охлаждения 100 К/с)	34,0	142	140
	- Лента (скорость охлаждения 1000 К/с)	22,0	158	135
	- Фольга (скорость охлаждения 10^6 К/с)	22,5	158	137
0,20	- Пруток (скорость охлаждения 100 К/с)	38,0	138	141
	- Лента (скорость охлаждения 1000 К/с)	27,0	149	138
	- Фольга (скорость охлаждения 10^6 К/с)	27,0	149	138

Из данных, представленных в таблице, видно, что увеличение скорости охлаждения при кристаллизации лигатуры оказывает положительное влияние на ее модифицирующую способность.

Так, более мелкие кристаллы первичного кремния образуются при обработке расплава лигатурой в виде фольги (скорость охлаждения 10^6 К/с). Кроме того, использование модификатора с нанокристаллической структурой позволяет уменьшить количество вводимого фосфора. Для получения мелкокристаллического первичного кремния в сплаве АК21М2,5Н2,5 при использовании лигатуры в виде фольги достаточно введения 0,04 % Р, против 0,08-0,10 % Р при введении его из лигатуры в виде ленты или слитка (Рисунки 33-36).

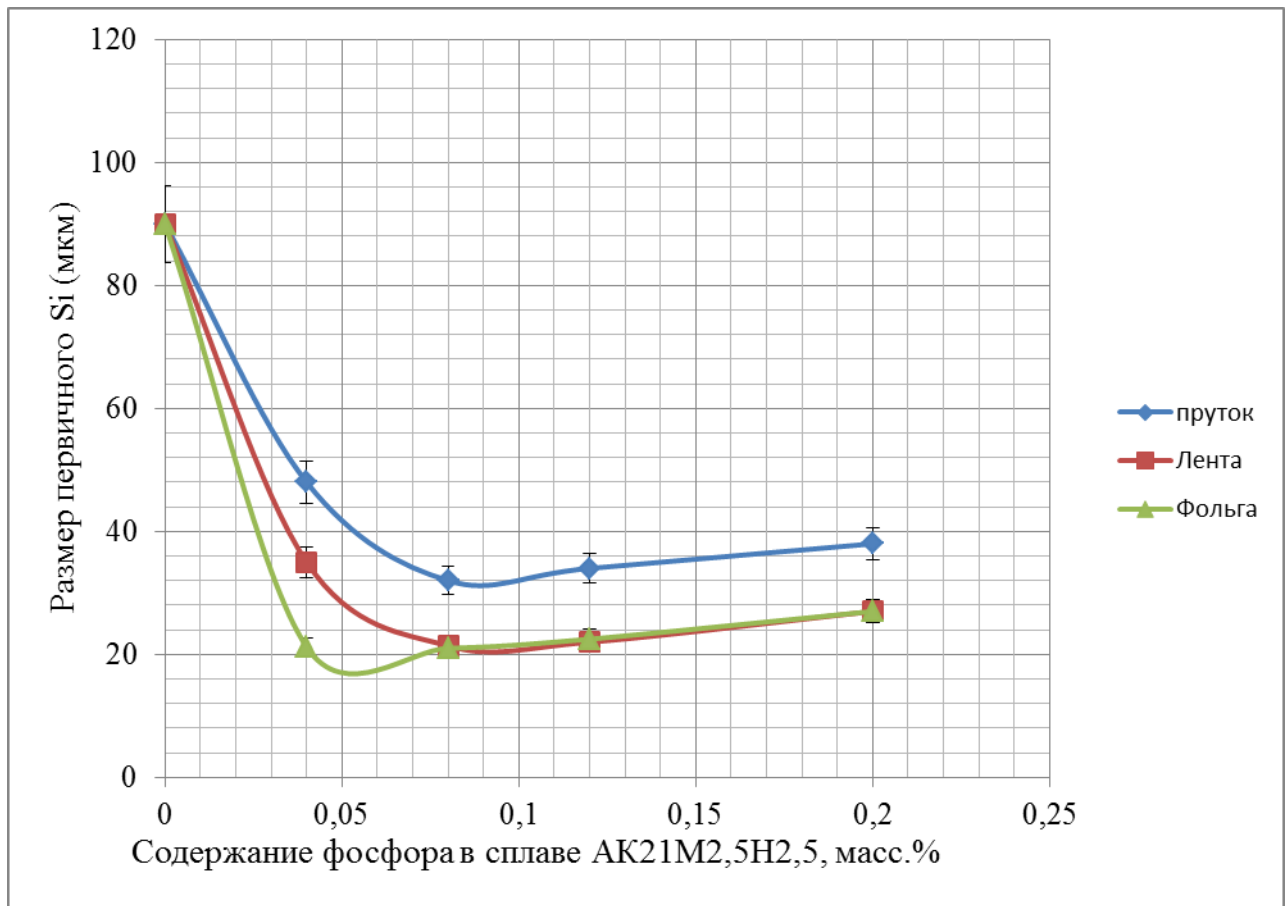


Рисунок 33 – Влияние скорости охлаждения при кристаллизации лигатуры МФ7 и количества вводимого фосфора на размер кристаллов первичного кремния в сплаве АК21М2,5Н2,5 ($T_{\text{модиф.}} = 790 \pm 10$ °С, $t_{\text{выдержки}} = 15-20$ мин, $T_{\text{формы}} = 150$ °С).

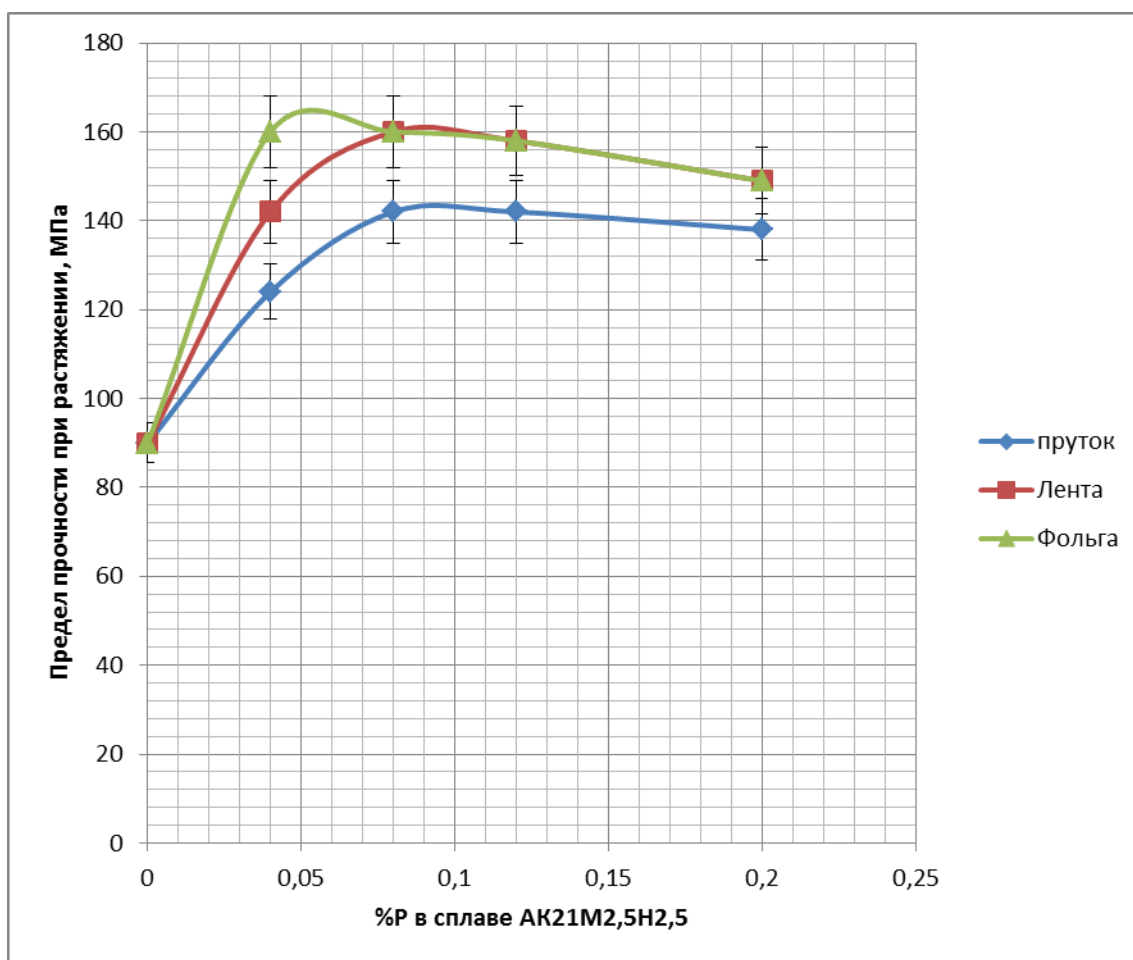
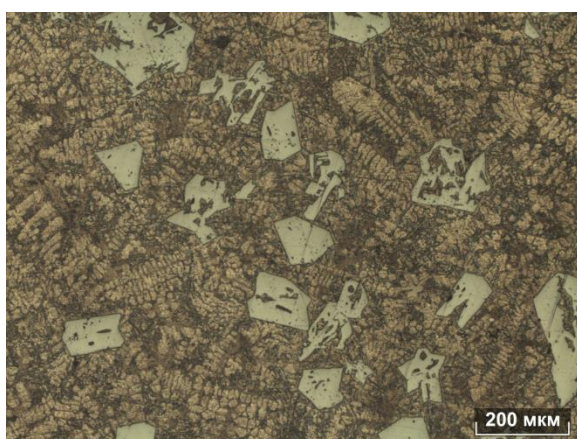
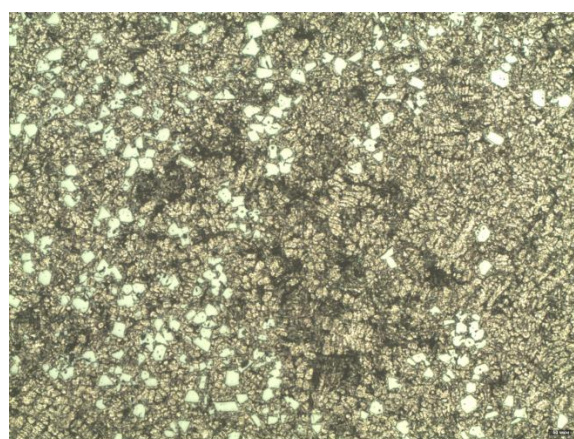


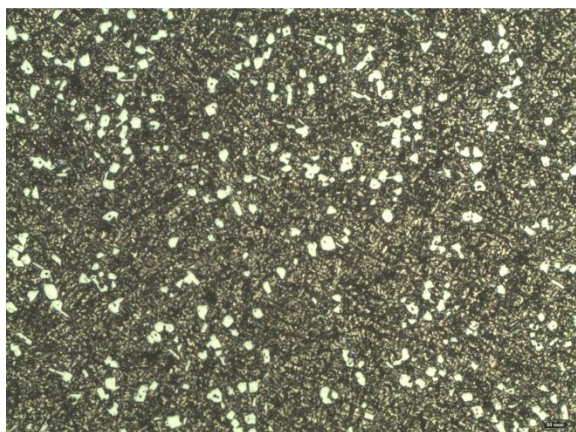
Рисунок 34 – Влияние скорости охлаждения при кристаллизации лигатуры МФ7 и количества вводимого фосфора на предел прочности сплава AK21M2,5H2,5 ($T_{\text{модиф.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{выдержки}} = 15\text{-}20\text{ мин}$ + $T_{\text{формы}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$).



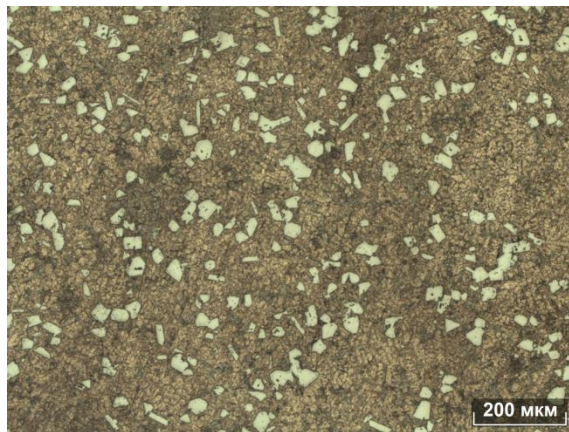
а



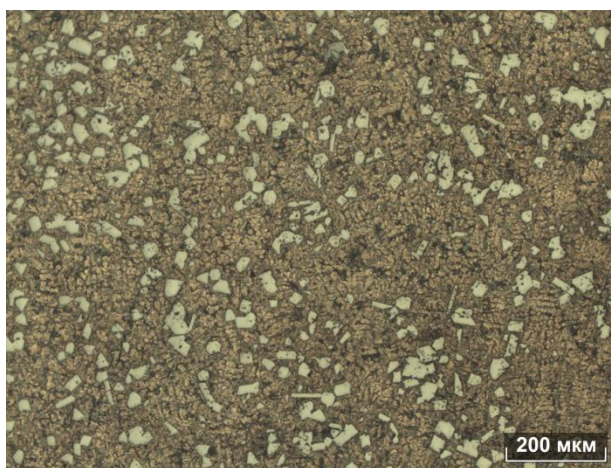
б



В

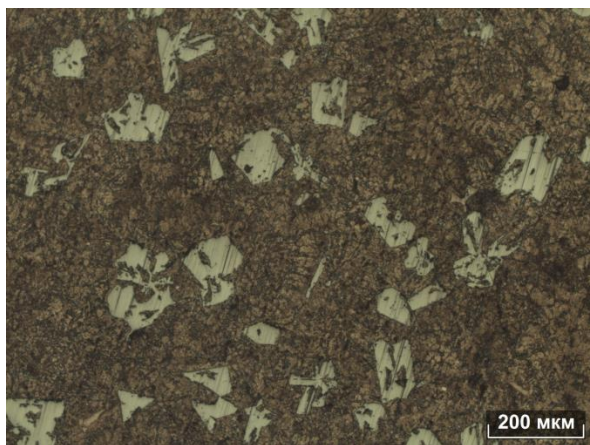


Д



Г

Рисунок 35 – Микроструктура сплавы АК21М2,5Н2,5, модифицированного лигатурой МФ7 в виде фольги Количества вводимого фосфора (масс. %). ($\times 100$): а) исходный; б) 0,04; в) 0,08; д) 0,12; г) 0,20.



а

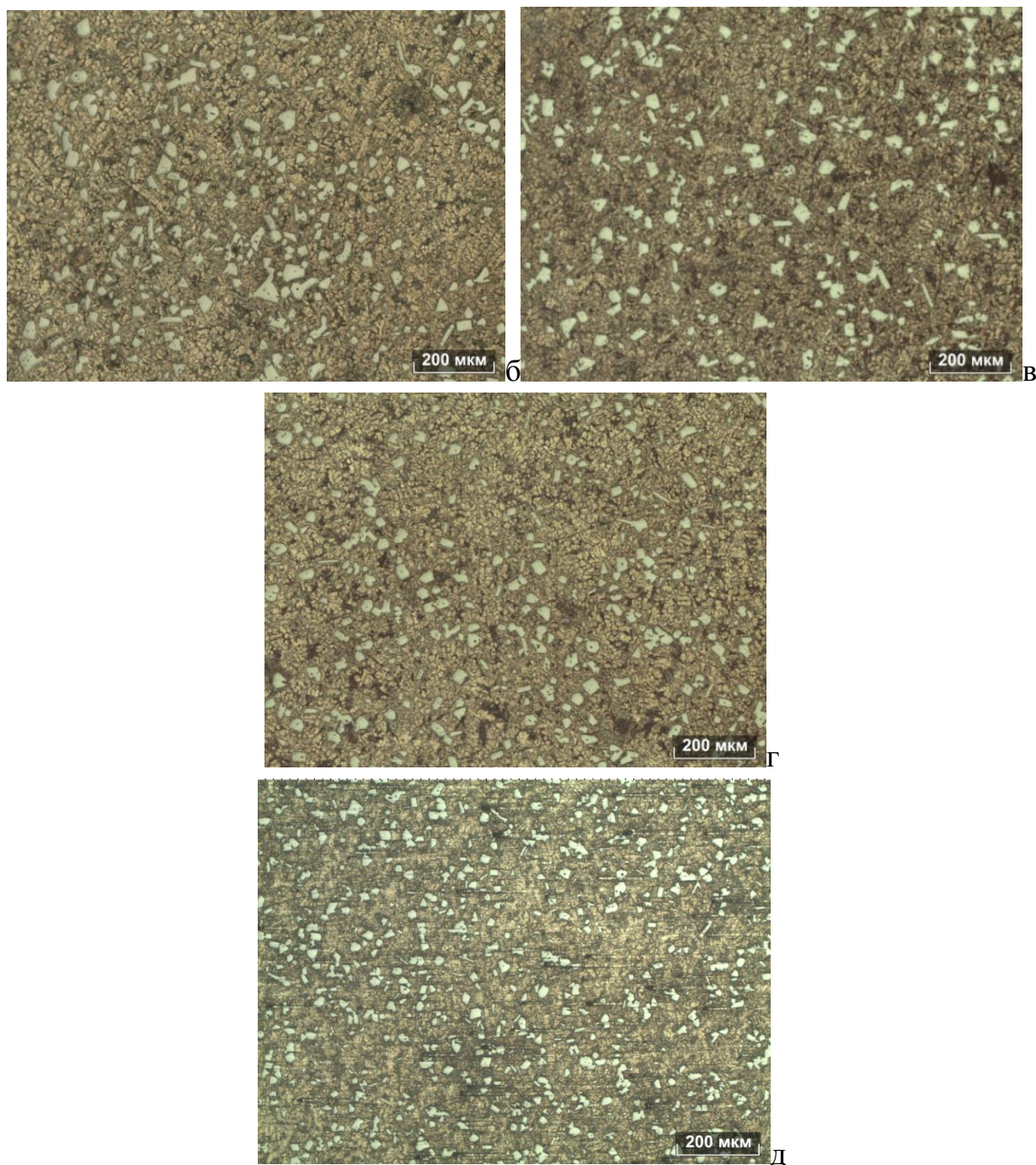


Рисунок 36 – Микроструктура сплавы АК21М2,5Н2,5, модифицированного лигатурой МФ7 различного вида (x100): а) исходный; б) пруток, Ø10 мм; в) пруток, Ø 2 мм; д) лента, толщина 0,3 мм; г) фольга, толщина 0,02 мм.

Расход фосфора 0,08 масс. % .

В результате анализа данных по воздействию разных видов и при различных расходах лигатуры МФ7 на кристаллизацию и механические свойства заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 при постоянстве температур

модифицирования (790 ± 10 °C) и литейной формы (150 °C) и длительности выдержки расплава при её вводе (15-20 мин), установлено следующее:

1. Ввод в расплав заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 лигатуры МФ7 в виде фольги позволяет получать максимальный модифицирующий эффект по сравнению с другими её видами. При этом размер кристаллов первичного кремния достигает 21,2 мкм при вводе фосфора в количестве 0,04 масс. %, что, например, в два раза меньше, чем при его вводе лигатурой в виде ленты.

2. Микрорентгеноспектральным анализом (см. раздел 3.4) было показано, что с увеличением скорости охлаждения сплава МФ7 в процессе кристаллизации растёт содержание фосфора в растворе меди до 1,65-1,70 масс %, что, как было установлено (см. раздел 4.1.2 и рисунок 29), и обуславливает повышение их модифицирующего эффекта при вводе в заэвтектический силумин АК21М2,5Н2,5.

3. Анализ механических свойств сплава АК21М2,5Н2,5 показал, что при его модифицировании быстро охлажденной лигатурой МФ7 (скорость охлаждения 10^3 - 10^6 К/с) достигается максимально высокий уровень прочности (σ_B) до 160 МПа при твердости НВ = 140. Без модифицирования – σ_B = 90 МПа при твердости НВ = 135.

4. Технология модифицирования заэвтектических силуминов наноструктурной лигатурой МФ7 в виде фольги или ленты может быть рекомендована для промышленного применения при условии оптимизации её параметров

4.2.1. Определение оптимальной длительности выдержки расплава заэвтектического силумина при модифицировании лигатурой МФ7

Заэвтектические силумины для изготовления отливок используют в модифицированном состоянии, что обеспечивает повышение их механических и эксплуатационных характеристик.

Одним из важных технологических параметров процесса модифицирования является продолжительность выдержки расплава после введения модификатора до разливки металла в формы. Такая выдержка необходима для того, чтобы полностью прошли процессы растворения лигатуры, равномерного распределения модифицирующего элемента (в нашем случае фосфора) в расплаве, формирования зародышей для роста частиц первичного кремния.

Так как исследуемые виды лигатуры (пруток, лента, фольга) имеют структуру с различной дисперсностью частиц фаз, можно предположить, что для полного растворения их в расплаве основного сплава потребуется различное время. Следовательно, при использовании лигатуры с различной структурой, может быть необходимо разное время выдержки расплава на её усвоение.

Исследования по оценке влияния на эффект модифицирования заэвтектического силумина длительности выдержки расплава, после ввода в него лигатуры Cu-P (МФ7) из расчёта введения фосфора в количестве 0,05 масс. %, проводили на сплаве Al-20 % Si при температуре 800 °С. Результаты экспериментов, приведенные на рисунках 37 и 38, наглядно показывают, что в исследованных временных интервалах, максимальный эффект модифицирования достигается уже при выдержке 20 минут и сохраняется в течение всего исследованного периода – 6 часов.



а

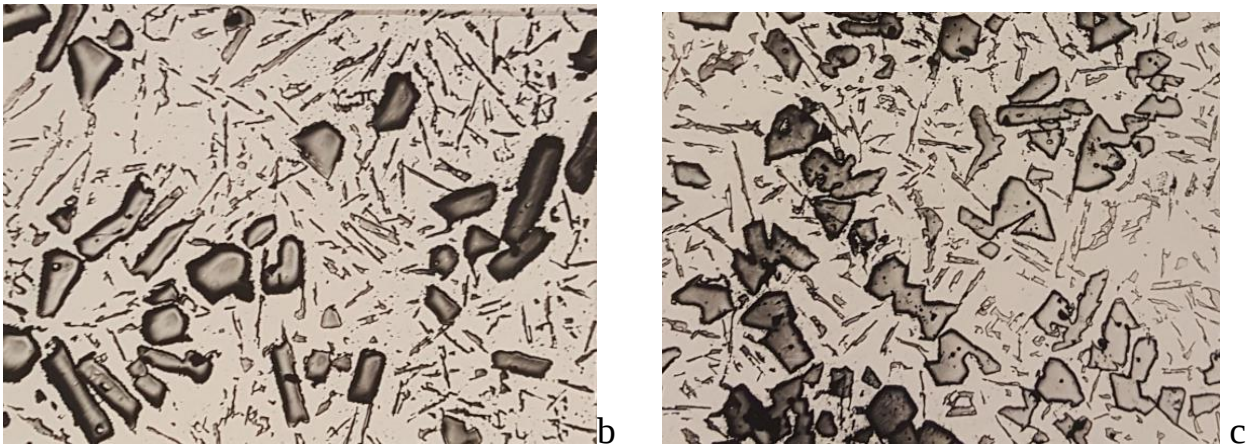


Рисунок 37 – Микроструктура сплава Al-20 % Si.

а) Без выдержки (сразу после ввода лигатуры Cu-P);

б) Выдержка расплава – 20 мин; с) Выдержка расплава – 6 часов.

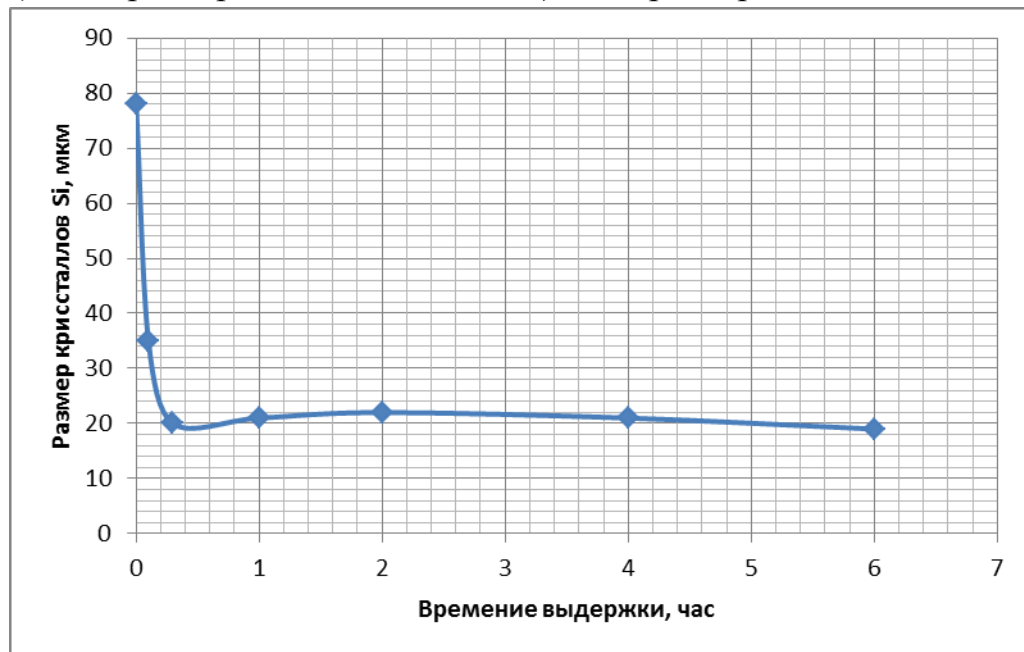


Рисунок 38 – Размер КПК в структуре сплава Al-20%Si в зависимости от длительности выдержки расплава после ввода лигатуры Cu-P. Количество введённого фосфора – 0,05 масс.%. ($T_{\text{модиф.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{формы}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

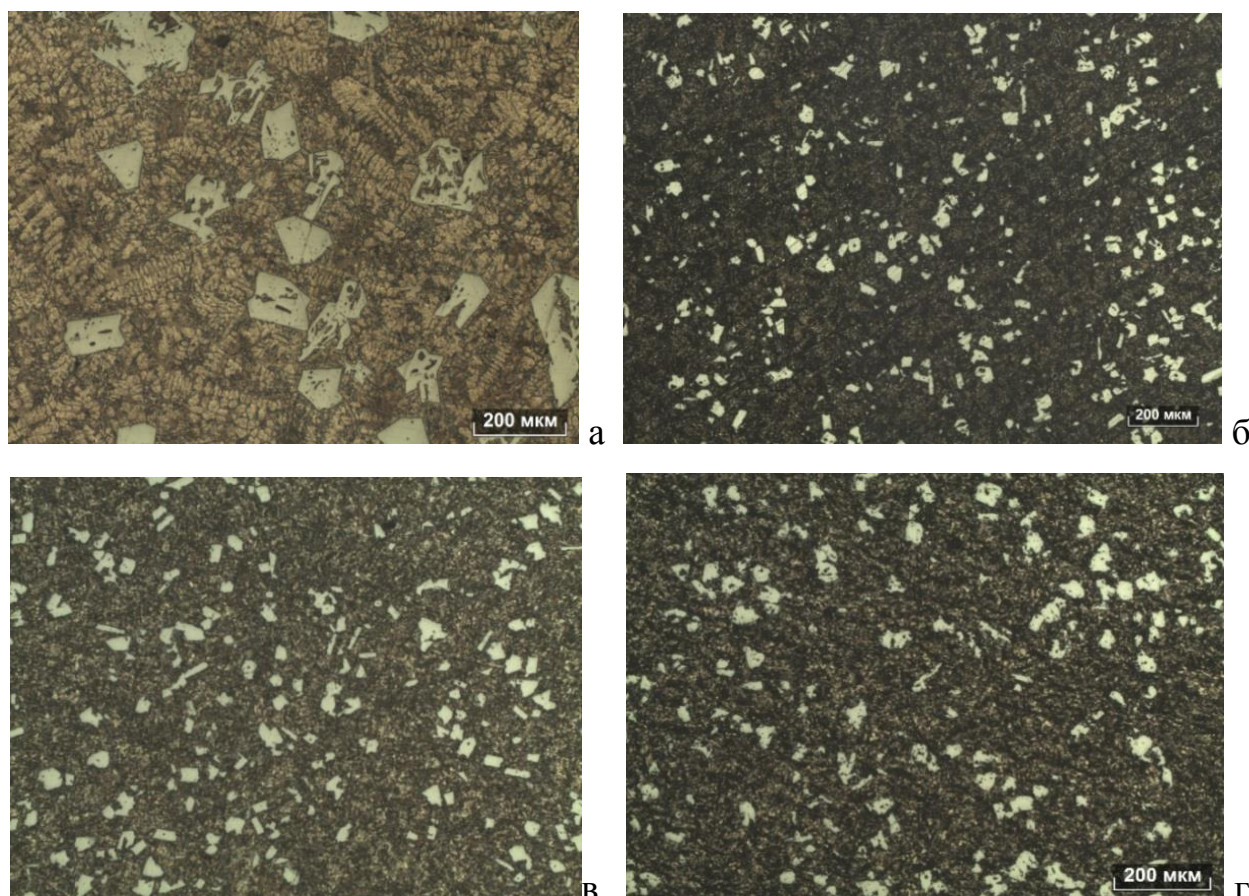
Результаты исследования по влиянию длительности выдержки расплава на размер кристаллов первичного кремния при модифицировании сплава АК21М2,5Н2,5 фосфором в количестве 0,08 %, с использованием различного вида лигатуры МФ7, приведены на рисунках 39 и 40.

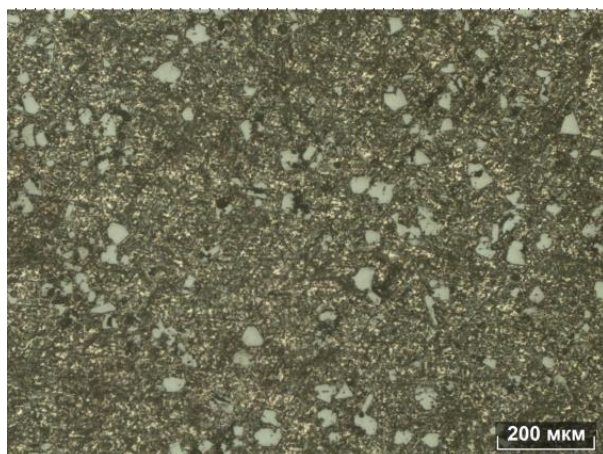
В качестве примера представлена структура сплава АК21М2,5Н2,5 после модифицирования лигатурой, полученной со скоростью охлаждения при литье 50 К/с. На photographиях (рисунок 39) видно, что время выдержки расплава после

введения модификатора от 10 до 60 минут оказывает незначительное влияние на размер кристаллов первичного кремния в структуре сплава.

Сильное измельчение кристаллов первичного кремния достигается уже при выдержке расплава течении 10-20 минут после ввода модификатора. Рисунки 39 и 40а.

Аналогичный опыт по модифицированию сплава АК21М2,5Н2,5 был проведен с использованием лигатуры МФ7, полученной спиннингованием ($V_{\text{охл}} = 10^6 \text{ K/c}$). Изменение размера КПК в структуре сплава (Рисунок 40б) наглядно показывает, что практически максимальный эффект модифицирования достигается в течение 10-20 минут после ввода в расплав лигатуры МФ7 в виде фольги и сохраняется в течении всего исследованного периода – 60 минут.

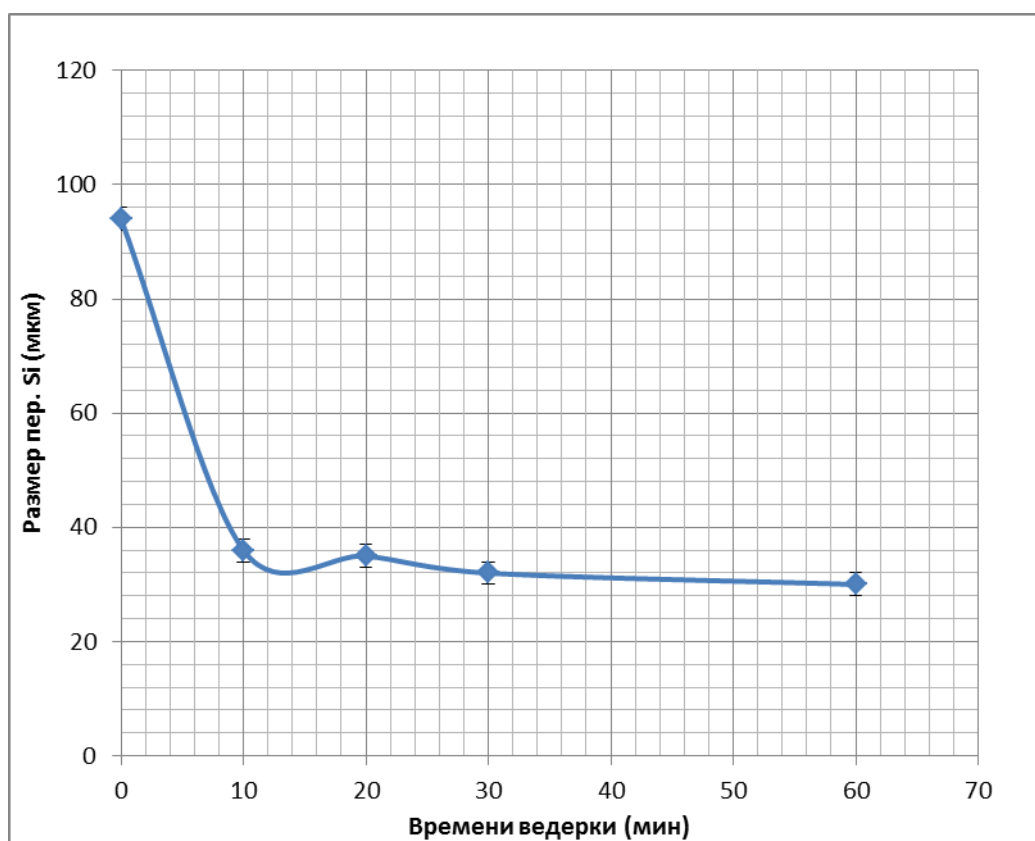




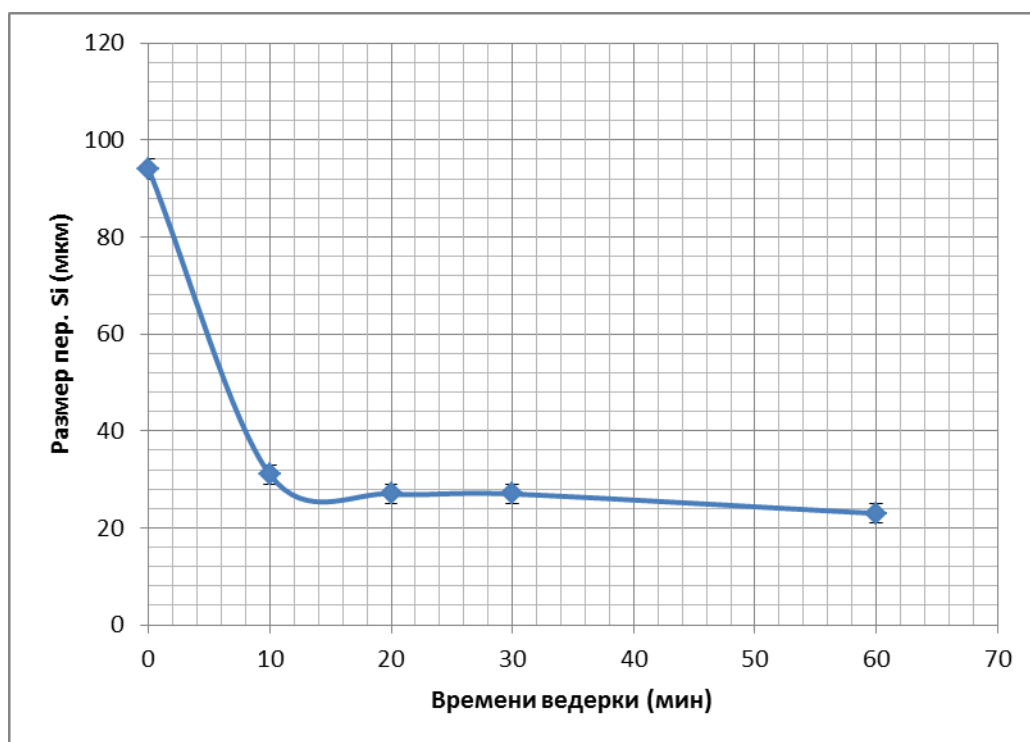
Д

Рисунок 39 – Структура сплава АК21М2,5Н2,5 до и после модифицирования.
(x100)

а) Без модифицирования; Длительность выдержки: б) 10 мин; в) 20 мин; г) 30 мин; д) 60 мин.



а



б

Рисунок 40 – Влияние длительности выдержки расплава при модифицировании на размер кристаллов первичного кремния в сплаве АК21М2,5Н2,5. Лигатура МФ7.

а) Пруток, скорость охлаждения 50 К/с; б) Лента, скорость охлаждения 10^3 К/с

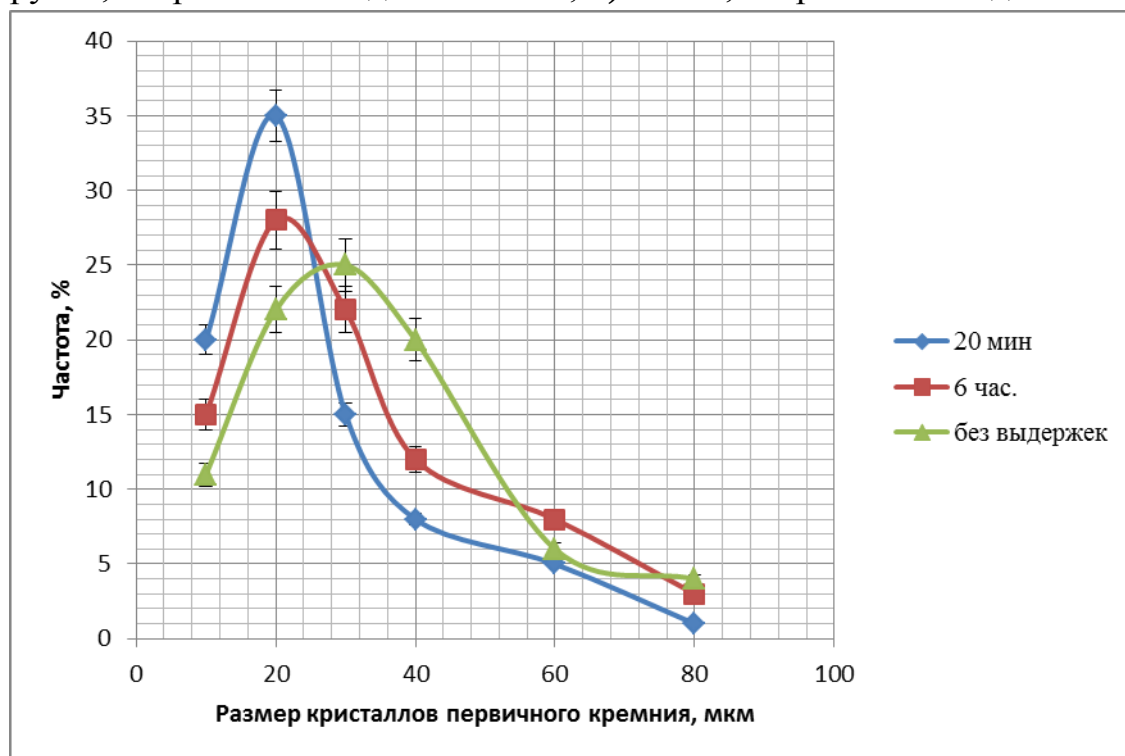


Рисунок 41 – Распределение по размерам КПК в структуре сплава Al-20%Si, модифицированного 0,05 масс % фосфора, в зависимости от длительности выдержки расплава.

Исследования по распределению по размерам КПК в структуре сплава Al-20 % Si, результаты которых приведены на рисунке 41, также, как и для сплава АК21М2,5Н2,5, показывают, что существует зависимость структуры от длительности выдержки силуминового расплава после ввода в него меднофосфорной лигатуры.

Для сплава Al-20% Si, доля мелких КПК (10-20 мкм) при 20 мин. выдержки составляет 55 %, при 6-ти часовой – 43 %, а без выдержки расплава после ввода лигатуры Cu-P (МФ7) – 31 %.

Уменьшение доли мелких кристаллов первичного кремния в структуре сплава в процессе 6-ти часовой выдержки расплава может быть связано с угаром фосфора и, как следствие, с уменьшением количества образующихся в расплаве центров кристаллизации кремния – AlP. При этом следует отметить, что для максимально эффективного модифицирования расплава заэвтектического силумина, после ввода в него лигатуры МФ7 требуется время на протекания реакции взаимодействия растворённого в ней фосфора с алюминием в течение 20 минут.

В целом все зависимости по формированию структуры в заэвтектических силуминах, представленные в данной работе, показывают, что независимо от структурного состояния модифицирующей лигатуры для надежного протекания процесса модифицирования достаточно выдержки расплава после введения модификатора в течение 10-20 минут. Дальнейшее увеличение времени нецелесообразно, так как качественных изменений в структуре сплава не происходит.

Этот результат, по-видимому, можно объяснить тем, что основным процессом, определяющим продолжительность выдержки, является скорость зарождения центров кристаллизации первичного кремния, а не время растворения лигатуры и равномерного распределения фосфора в расплаве.

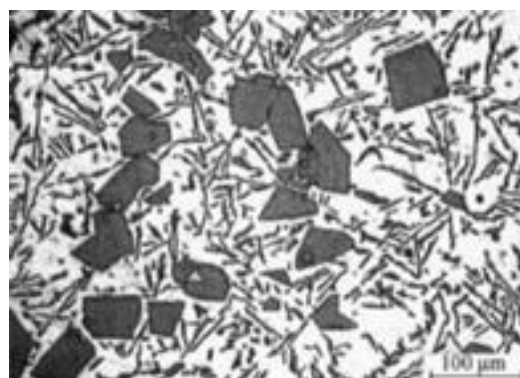
4.2.2. Влияние температуры ввода в расплав заэвтектического силумина меднофосфорной лигатуры МФ7 на его микроструктуру

Исследования проводили на бинарном заэвтектическом силумине Al-20% Si. Ввод лигатуры Cu-P (МФ7) в расплав заэвтектического силумина осуществляли при температурах 700 °С, 800 °С и 900 °С. Фосфор вводили из расчёта 0,05 % от массы плавки. После перемешивания, удаления шлака и выдержки расплава Al-20 % Si в течение 20 минут его сливали в стальной кокиль и получали отливки диаметром 20 мм и высотой 90 мм. Исследование микроструктура сплава до и после модифицирования производили на образцах, вырезанных из полученных отливок. Следует отметить, что температуры ввода лигатуры МФ7 в расплав силумина, выдержки и литья в рамках одного эксперимента оставались постоянными.

Результаты измерений размера кристаллов первичных кремния (КПК) приведены в таблице 12. Структура сплава Al-20% Si приведена на рисунке 42.



a



b



c



d



е



f

Рисунок 42 – Микроструктура заэвтектического силумина Al-20% Si в зависимости от температуры ввода лигатуры МФ7. Длительность выдержки 20 мин. Количество вводимого фосфора 0,05 масс % (x200):
 700 °С – без добавления (а) и с добавлением фосфора (b);
 800°С – без добавления (с) и с добавлением фосфора (d);
 900°С – без добавления (е) и с добавлением фосфора (f).

Таблица 12 – Размер кристаллов первичного кремния (КПК) в структуре заэвтектического силумина Al-20% Si в зависимости от температуры ввода лигатуры МФ7. Длительность выдержки 20 мин.

Температура ввода лигатуры МФ7, °С	Количество вводимого фосфора, масс. %	Размер КПК, мкм
700	0,00	78,0
	0,05	73,0
800	0,00	78,5
	0,05	21,0
900	0,00	77,5
	0,05	20,6

Из результатов, приведённых на рисунке 42 и таблице 12, видно, что размер КПК в отливках без модифицирования фосфором не зависит от температуры литья. Полученные изменения размеров находятся в пределах ошибки эксперимента. В тоже время размер КПК после модифицирования расплава фосфором существенно уменьшается и находится в прямой зависимости от температуры обработки расплава (ввода лигатуры МФ7, выдержки и литья): чем выше температура, тем мельче кристаллы первичного кремния и по количеству их больше в структуре сплава.

Следовательно, можно утверждать, что чем выше температура заэвтектического силуминового расплава в процессе ввода в него лигатуры Cu-P (МФ7) и последующей 20 минутной выдержки при этой температуре, тем больше образуется центров кристаллизации для КПК.

При этом из сравнения микроструктур, приведённых на рисунке 42, можно также заключить, что форма и размер кремния в эвтектике Al-Si не зависит от ввода в расплав заэвтектического силумина фосфора. Данное заключение хорошо согласуется с результатами других исследователей [6,7,25, 88].

Таким образом, из анализа результатов, полученных при модифицировании заэвтектического сплава Al-20 % Si фосфором, вводимым в количестве 0,05 масс. % лигатурой Cu-P (МФ7), можно заключить, что модифицирующий эффект возрастает с изменением температуры обработки расплава от 700 до 900 °С: ввода меднофосфорной лигатуры, выдержки и литья.

4.2.3. Совместное влияние фосфора и церия на структуру и механические свойства заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5

Из литературных источников известно, что при модифицировании заэвтектических силуминов фосфором дополнительное введение в расплав РЗМ этот эффект усиливает. [3,32,33,34,53,63,87,90]. При этом наиболее технологичным и доступным для применения считается церий. Например, он способствует некоторому уменьшению размеров кристаллов первичного кремния (в 1,5-2 раза) даже в немодифицированном фосфором заэвтектическом силумине АК21М2,5Н2,5. [32,53,87] По-видимому, это связано с облегчением зародышеобразования при кристаллизации первичного кремния, что подтверждается повышением температуры начала первичной кристаллизации сплава на 5-6 °С. Это можно объяснить следующим. Во-первых, церий образует интерметаллидные соединения с легирующими элементами поршневых заэвтектических силуминов, что подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа. Параметры кристаллических решеток некоторых из них, например, CeNi₅, CeCu₆, CeCu₄, CeSi близки к решетке

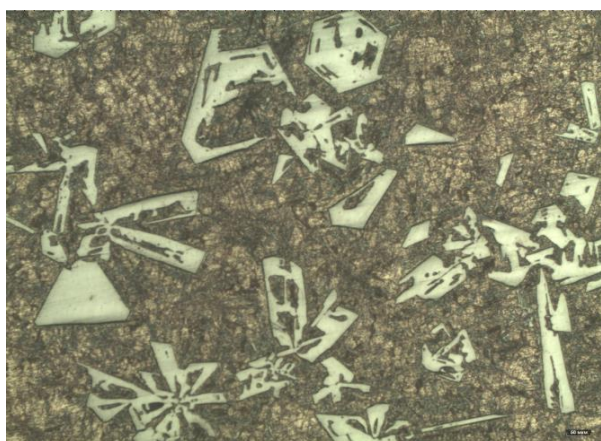
кремния. Во-вторых, при кристаллизации возможно образование гидридов церия ($a_{\text{CeH}_2} = 0,5581 \text{ нм}$; $a_{\text{CeH}_3} = 0,5539 \text{ нм}$), которые по параметрам кристаллических решеток также отвечают принципу размерного соответствия (10 % больше $a_{\text{Si}} = 0,543 \text{ нм}$). Поэтому при введении в сплавы церия в них появляются дополнительные центры кристаллизации первичного кремния [32,34].

Целью исследования в данной работе явилось изучение влияния добавки церия в сплав АК21М2,5Н2,5, модифицированный меднофосфорной быстроохлаждённой лигатурой МФ7 в виде ленты из расчёта ввода фосфора в количестве 0,08 масс. %.

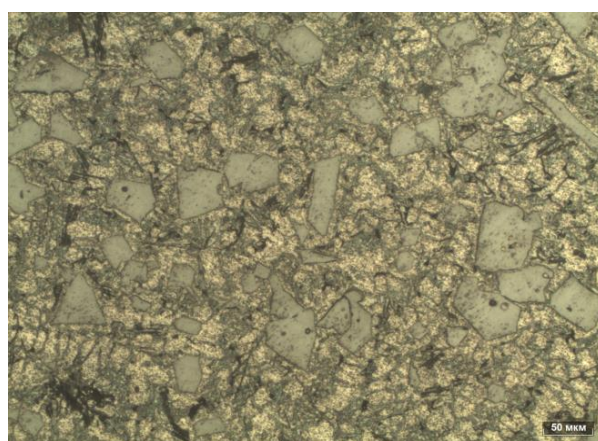
Была проанализирована структура сплава АК21М2,5Н2,5 с добавками церия в количестве 0,03; 0,06; 0,3; 0,6 и 0,9 масс. %.

Микроструктура сплава до и после введения указанных количеств церия приведена на рисунке 43.

Анализ микроструктур, приведённых на рисунке 43, показал, что после введения добавки церия качественных изменений в структуре сплава АК21М2,5Н2,5 по сравнению с модифицированным состоянием не обнаружено. Однако замечено изменение размеров кристаллов первичного кремния при увеличении количества вводимого церия. На рисунке 44 и в таблице 13 полученная зависимость наглядно видна.



а



б

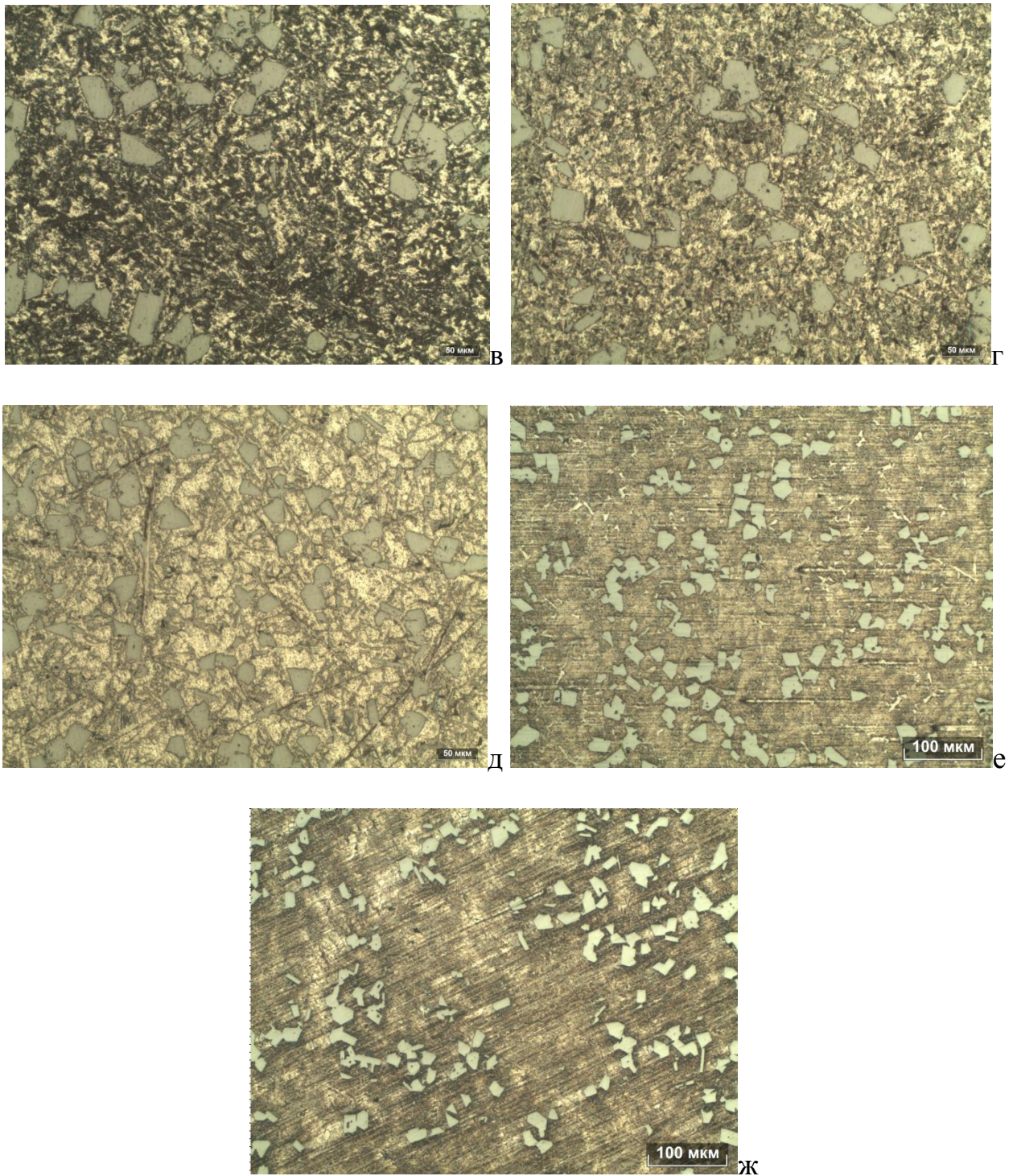


Рисунок 43 – Структура сплава АК21М2,5Н2,5 до и после модифицирования совместным введением фосфора и церия (x200):

- а) Без модифицирования; б) 0,08 % Р; в) 0,08 % Р + 0,03 % Се; г) 0,08 % Р + 0,06 % Се; д) 0,08 % Р + 0,3 % Се; е) 0,08 % Р + 0,6 % Се; ж) 0,08 % Р + 0,9 % Се

Таблица 13 – Размер КПК в микроструктуре сплава АК21М2,5Н2,5, модифицированного совместным введением фосфора и церия.

Модификатор	Вид и марка лигатуры	Размер КПК, (мкм)
Без модифицирования		90,0
0,08%Р	МФ7, лента	30,0
0,03%Ce+0,08%Р	(Al-15 % Ce), пруток + МФ7, лента	28,0
0,06%Ce+0,08%Р	(Al-15 % Ce), пруток + МФ7, лента	25,0
0,3%Ce+0,08%Р	(Al-15 % Ce), пруток + МФ7, лента	22,0
0,6%Ce+0,08%Р	(Al-15 % Ce), пруток + МФ7, лента	16,0
0,9%Ce+0,08%Р	(Al-15 % Ce), пруток + МФ7, лента	16,0

Таким образом, дополнительное измельчение кристаллов первичного кремния при введении церия связано, по-видимому, с облегчением зародышеобразования при кристаллизации кремния, что подтверждается повышением температуры начала первичной кристаллизации сплавов.

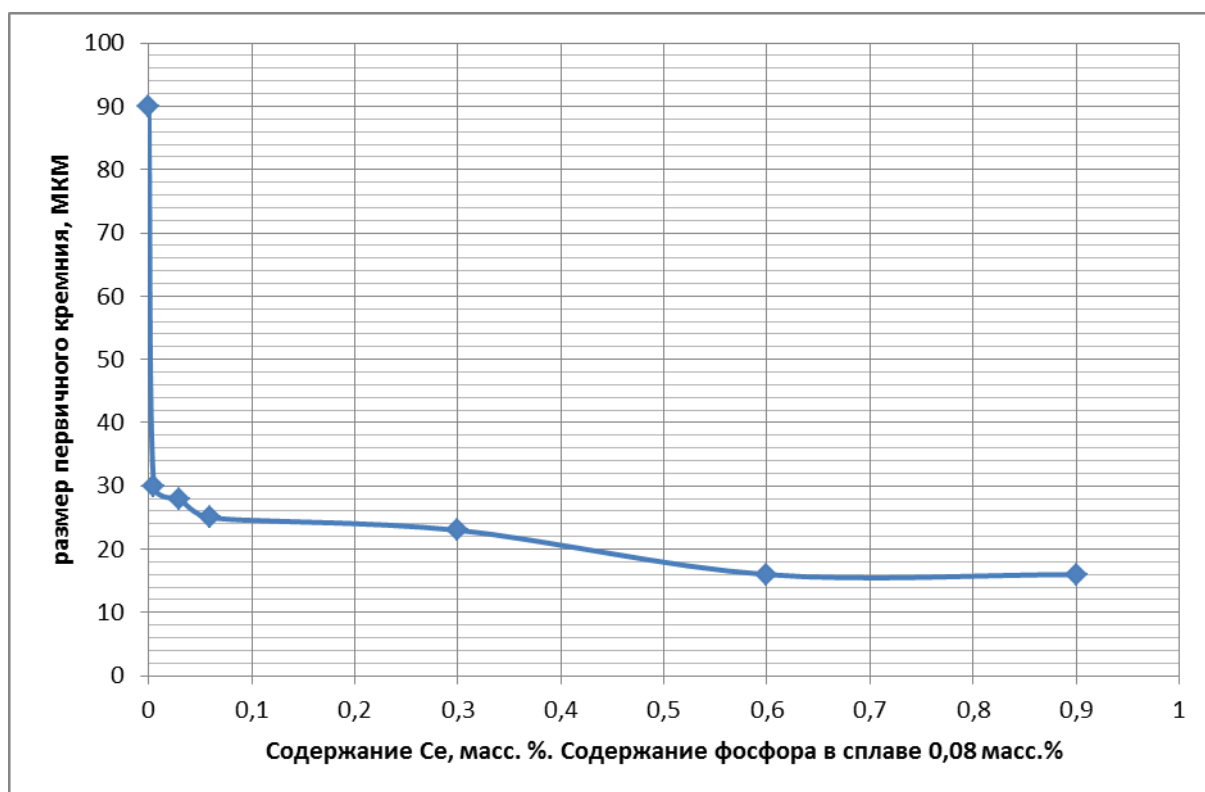


Рисунок 44 – Влияние церия на размер первичного кремния в сплаве АК21М2,5Н2,5, модифицированном 0,08 масс. % фосфора из лигатуры МФ7 в виде ленты.

В результате проведенных экспериментов установлено, что введение 0,6 масс. % церия является оптимальным и способствует усилению модифицирующего действия 0,08 масс. % фосфора из быстро охлажденной лигатуры МФ7 в виде ленты почти в 2 раза.

Из литературных данных [32,33,34,53,90] хорошо известно, что комплексная модифицирующе-микролегирующая обработка сплава АК21М2,5Н2,5 фосфором и церием вызывает увеличение в нём микротвёрдости фазовых составляющих, что положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках в работе изделий, в частности в двигателях внутреннего сгорания.

В связи с изложенным, чтобы рекомендовать для внедрения в производства оптимальную модифицирующе-микролегирующую технологию обработки поршневого заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 фосфором и церием была проведена серия экспериментов, в которых ввод церия в количестве 0,6 масс. % лигатурой (Al-15 % Се) был фиксируемой величиной, а ввод фосфора в количестве 0,08 масс. % осуществлялся меднофосфорной лигатурой МФ7 различного вида: пруток – скорость охлаждения 50-200 К/с, лента – скорость охлаждения 10^3 К/с и фольга – скорость охлаждения 10^6 К/с.

Сплав АК21М2.5Н2.5 выплавляли в электрической печи сопротивления по схеме 2 в главе 2.3.

Образцы для определения механических свойств сплава отливали в кокиль. Результаты анализа структуры и механических свойств сплава АК21М2.5Н2.5, приведённые на рисунке 45 и таблице 14, показывают, что ввод 0,6 масс. % церия и 0,08 масс. % фосфора из лигатуры МФ7 в виде ленты и фольги стабильно позволяет получать при литье в кокиль размер КПК 16-17 мкм при одновременном увеличении уровня механических свойств сплава: σ_b до 170 МПа и НВ до 145.

Таблице 14 – Совместное влияние фосфора и церия на структуру и механические свойства сплава АК21М2,5Н2,5

№ П/П	Вид лигатуры	КПК (мкм)	Предел прочности σ_B , (МПа)	Твердость НВ 2.5/187.5
1	Исходный сплав	90	90	135
2	Пруток МФ7. Введение 0,08% Р	38	152	140
3	Пруток МФ7. Введение 0,08 % Р + 0,6% Се	23	160	145
4	Лента МФ7. Введение 0,08 % Р + 0,6% Се	16	170	145
5	Фольга МФ7. Введение 0,08 % Р + 0,6% Се	17	162	145

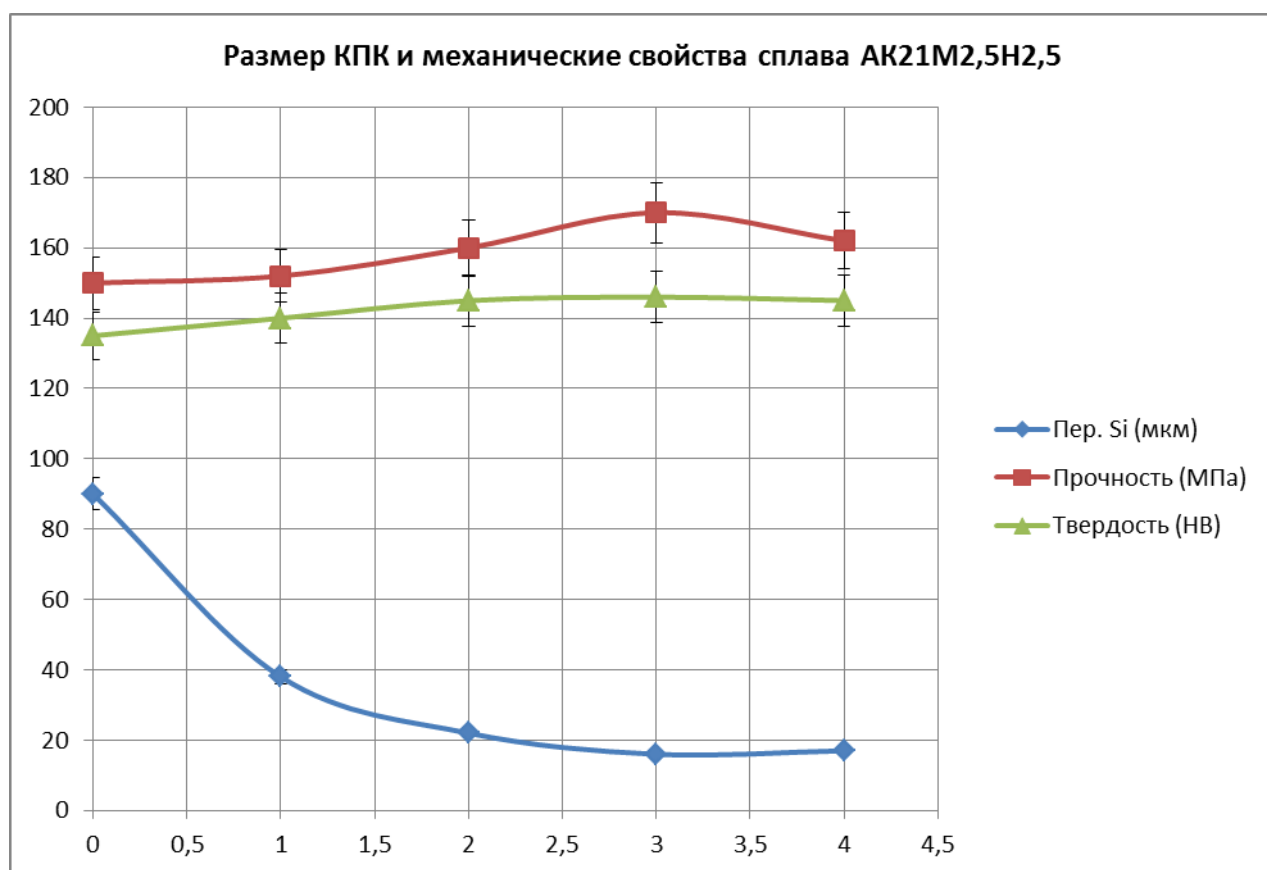


Рисунок 45 – Размер первичного кремния и механические свойства сплава АК21М2,5Н2,5 в зависимости от вида обработки:

0 - Без модифицирования; 0,08% фосфора. (Пруток МФ7 – Скорость охлаждения 50 К/с); 0,6% церия (Лигатура AlCe15) + 0,08% фосфора (Пруток МФ7 – Скорость охлаждения 50 К/с); 0,6% церия (Лигатура AlCe15) + 0,08%

фосфора (Лента – Скорость охлаждения 10^3 K/c); 0,6% церия (Лигатура AlCe15) + 0,08% фосфора (Фольга – Скорость охлаждения 10^6 K/c).

Общий вывод, который можно сделать по результатам проведённых в данном разделе экспериментов, заключается в следующем: для промышленного опробования целесообразно рекомендовать модифицирующе-микролегирующую технологию обработки расплава АК21М2,5Н2,5 основанную на вводе фосфора в количестве 0,08 масс. % из состава быстро охлаждённой лигатуры МФ7 в виде ленты или фольги и церия в количестве 0,6 масс. % из состава лигатуры Al-15 % Ce.

4.2.4. Влияние обработки расплава на коэффициент линейного расширения поршневого заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5

Известно, что важной эксплуатационной характеристикой поршневых силуминов является их коэффициент линейного расширения (КЛР), определяющий величину зазора между поршнем и гильзой цилиндра и, следовательно, технико-экономические показатели работы двигателя внутреннего сгорания. В связи с изложенным, на поршневом заэвтектическом силумине АК21М2,5Н2,5 был проведён ряд экспериментов по определению влияния различной обработки расплава на величину коэффициента линейного расширения.

Модифицирующе-микролегирующая обработка расплава поршневого силумина АК21М2,5Н2,5 заключалась в следующем: введение фосфора в количестве 0,08 масс. % быстро охлаждённой лигатурой МФ7 в виде ленты и церия в количестве 0,6 масс. % лигатурой Al-15 % Ce.

Коэффициент линейного расширения (КЛР) сплава АК21М2,5Н2,5 в интервале температур 20-300 °C определяли по методике, изложенной в разделе 2.8.

Результаты замера КЛР сплава АК21М2,5Н2,5 в зависимости от вида обработки расплава приведены на рисунке 46.

Из представленных на рисунке 46 результатов видно, что проводимая модифицирующе-микролегирующая обработка приводит к снижению КЛР сплава АК21М2,5Н2,5 при нагревании от 20 до 300 °С. Так, если КЛР исходного сплава равен $(19,0-19,5) \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$, то после модифицирования фосфором, вводимым из лигатуры МФ7 в виде ленты в количестве 0,08 масс. %, КЛР равен $(18,2-18,5) \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$, а после дополнительного микролегирования церием, вводимым в количестве 0,6 масс. % лигатурой Al-15 % Се, КЛР равен $(17,0-17,2) \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$.

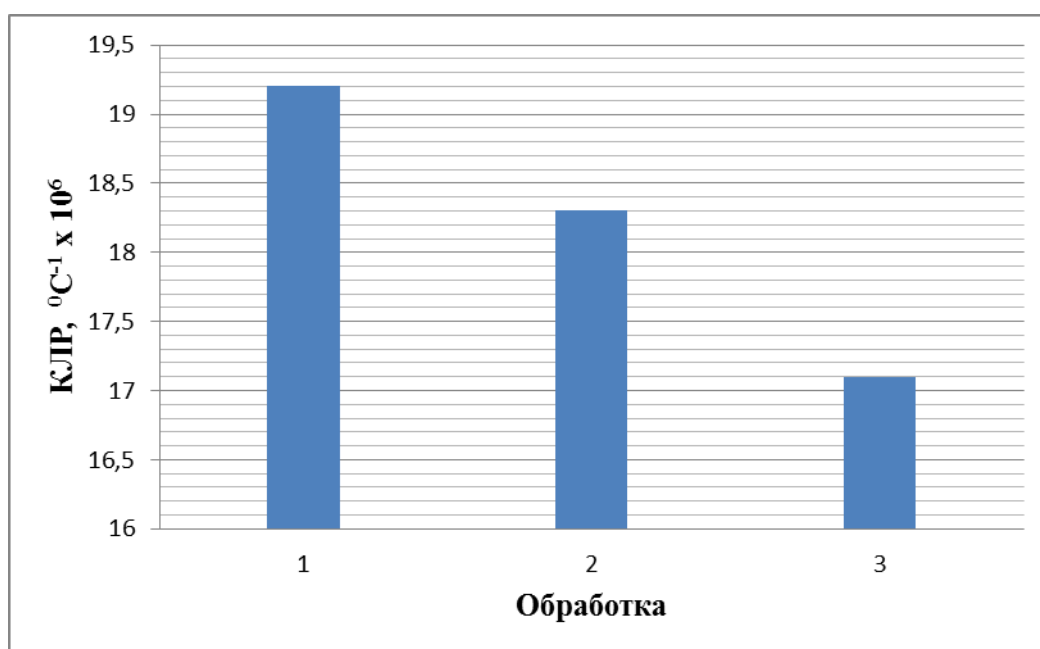


Рисунок 46 – Коэффициент линейного расширения сплава АК21М2,5Н2,5 в зависимости от модифицирующе-микролегирующей обработки:
 1 – Без обработки; 2 – Модифицирование фосфором. Ввод из лигатуры МФ7 в виде ленты в количестве 0,08 масс. %; 3 – Дополнительное микролегирование церием, вводимым в количестве 0,6 масс. % лигатурой AlCe15, силумина, предварительно модифицированного фосфором.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что полученные в данном разделе положительные результаты: уменьшение очень важной эксплуатационной характеристики поршневого силумина АК21М2,5Н2,5 – величины его КЛР на (10-13) % в следствии модифицирующе-микролегирующей обработки расплава фосфором и церием, дополнительно

подтверждают правильность вывода, сделанного в разделе 4.2.3: «для промышленного опробования целесообразно рекомендовать модифицирующе-микролегирующую технологию обработки расплава АК21М2,5Н2,5 основанную на вводе фосфора в количестве 0,08 масс. % из состава быстро охлаждённой лигатуры МФ7 в виде ленты или фольги и церия в количестве 0,6 масс. % из состава лигатуры Al-15 % Се».

ГЛАВА 5. ОПЫТНО – ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИЦИРУЮЩЕ – МИКРОЛЕГИРУЮЩЕЙ ОБРАБТКИ ФОСФОРОМ И ЦЕРЕМ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА АК21М2,5Н2,5 ПРИ ЛИТЬЕ ПОРШНЕЙ.

5.1. Технологии литья поршней из сплава АК21М2.5Н2.5

В настоящее время большую часть заготовок поршней получают литьем в кокиль. Этот метод отличается простотой, экономичностью и высокой производительностью, особенно при использовании полуавтоматических и автоматических литейных комплексов. Недостатками кокильных поршневых заготовок являются образование пористости в массивных частях отливок, низкий коэффициент использования металла (0,15-0,30), а также во многих случаях недостаточная прочность материала в зоне первой компрессионной канавки, что требует армирования поршня, например, нирезистовыми вставками.

Кокиль конструируются в соответствии с ГОСТ 16234-70 и ГОСТ 16262-70. Элементы кокиля, извлекающиеся из отливки, должны иметь уклон не менее $1,5^{\circ}$. Формообразующие отливку размеры кокиля должны учитывать усадку сплава и припуск на механическую обработку отливки поршня, который назначается в соответствии с ГОСТ 26645-85 и обычно составляет 1,0-2,0 мм на толщину стенки и высоту и 2,0-3,0 мм на диаметр поршня.

В настоящее время существуют два принципиально разных метода литья поршней в кокиль, полностью отличающихся конструкцией литниковой системы: это литье поршней днищем вниз и днищем вверх. Литье днищем вверх упрощает механизацию и автоматизацию процесса литья и, как правильно, используется для изготовления поршней диаметра до 100 мм.

При литье поршней днищем вниз обычно применяют водоохлаждаемые поддоны (нижняя плита кокиля), благодаря чему обеспечивается направленная кристаллизация и, следовательно, получение плотных отливок. Этому же способствует охлаждение клиновых стержней в процессе литья, что даёт

возможность поддерживать температуру стержней в пределах 120-150 °С в момент их установки в кокиль.

Во Вьетнамском технологическом институте применяется технология изготовления поршней литьём днищем вниз через вертикально-щелевую литниковую систему (Рисунок 47).

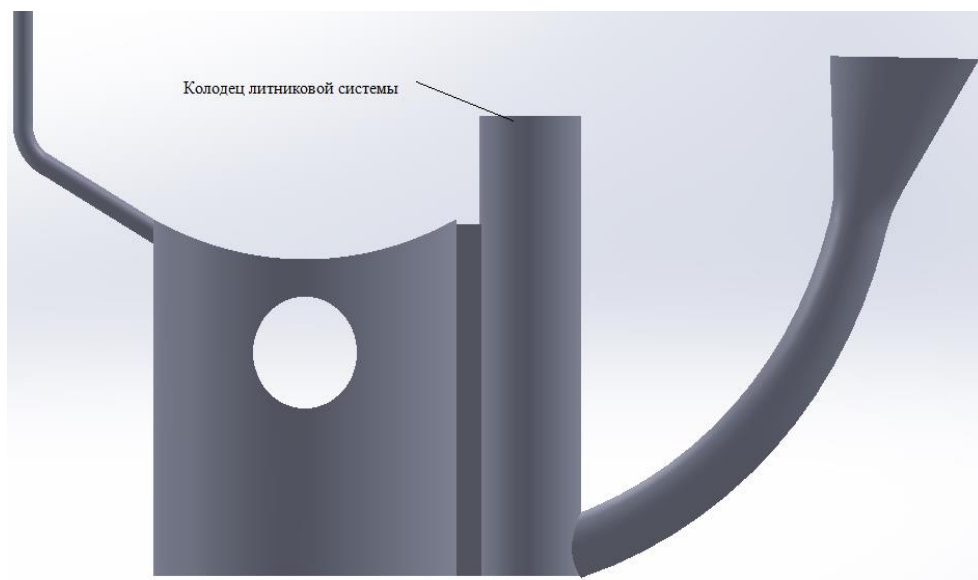


Рисунок 47 – Эскиз отливки «Поршень 4D32» с литниковой системой.

(Литьё днищем вниз)

Литниковая система отливки «поршень», кроме прибыли, имеет заливочную воронку, стояк, питатель и иногда выпор, выполняющий функцию второй прибыли. При литье поршней применяются литниковые системы двух типов: верхняя и щелевая. Верхняя литниковая система используется при изготовлении поршней малых диаметров (≤ 100 мм), а щелевая – больших диаметров. Щелевые питатели обычно имеют ширину не менее 5 мм и высоту, почти равную высоте поршня, но иногда высота питателя не превышает и половины его высоты.

При проектировании технологии литья поршней расчет параметров элементов литниковой системы проводился по стандартным методикам.

Для получения стабильного теплового режима кокиля на его формообразующие поверхности наносятся теплоизоляционные покрытия.

К покрытиям предъявляются различные требования: в одном случае покрытие наносится с целью предотвращения адгезии заливаемого металла к материалу формы без ухудшения теплоотвода, в другом – для снижения скорости теплоотвода на определенных участках поверхности формы. [3,4]

5.2. Опытное – промышленное опробование технологии литья поршней из сплава АК21М2.5Н2.5 на Вьетнамском технологическом институте

Опытное-промышленное опробование технологии приготовления сплава АК21М2,5Н2,5 при совмещении операций флюсового рафинирования (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl), модифицирования фосфором (лигатура МФ7) и микролегирования церием (лигатура Al-15 % Ce) для литья поршней двигателя внутреннего сгорания проводилось во Вьетнамском технологическом институте (г. Ханой). В основу этой технологии были положены результаты модифицирующе-микролегирующей обработки этого сплава фосфором и церием, рекомендованные для промышленного опробования в главе 4, разделы 4.2.3 и 4.2.4

В ходе промышленного опробования плавку проводили в печи типа СШОЛ-50/11, ёмкостью 50 кг.

В качестве шихты применяли: сплав АК21М2,5Н2,5 по ГОСТ 1583-93; лигатуру (Cu-7 % P) в виде ленты толщиной 0,2-0,5 мм; лигатуру (Al-15 % Ce) в виде прутка.

Фосфор вводили в расплав силумина из расчёта 0,08 масс. %, а церий – 0,6 масс. %.

Флюс (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl) использовали готового состава. Расход 1,0 % от массы сплава.

Поршни изготавливали литьём в кокиль. Рисунок 48. Масса заливаемого металла составляла 2,0-2,2 кг.



Рисунок 48 – Кокиль для изготовления отливок «Поршень»

Температурные параметры плавки и литья: температура металла в печи – 800 °С; температура металла в ковше – (780-790) °С; температура литья – (730-740) °С; температура кокиля – 150 °С.

Структура и свойства сплава АК21М2,5Н2,5 исследовалась на образцах, вырезанных из поршней, а также отдельно отлитых в кокиль при тех же температурных параметрах что и поршни. Полученные результаты представлены в таблицах 15 и 16 и на рисунках (49-51).

Таблица 15 – Химический состав поршневого силумина, использованного для литья поршней во Вьетнамском технологическом институте.

Сплав	Fe	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Cu	Mg	Примесей
АК21М2,5Н2,5 ГОСТ 1583-93	до 0,9	20- 22	0,2- 0,4	2,2- 2,8	0,2- 0,4	0,1- 0,3	74,9- 69,5	2,2- 3	0,2- 0,5	всего 1,1
АК21М2,5Н2,5 Использованный при опытно- промышленном опробовании	0,34	21,2	0,2	2,6	0,26	0,1	74,0	3,0	0,25	-

Таблица 16 – Результаты опытно-промышленного опробования

№	Показатели	Заводская технология	Разработанная технология
1	Размер КПК (мкм)	20-21	17-18
2	Предел прочности при растяжении (МПа)	160-165	165-170
3	Твердость HB2.5/187.5	140-142	140-145



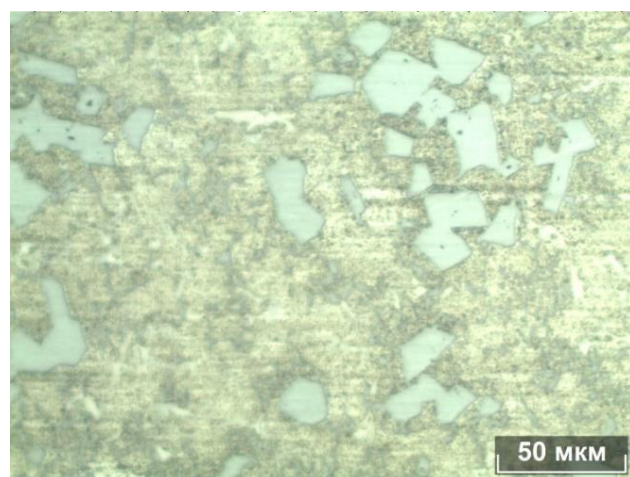
Рисунок 49 – Отливка «Поршень». Сплав АК21М2,5Н2,5



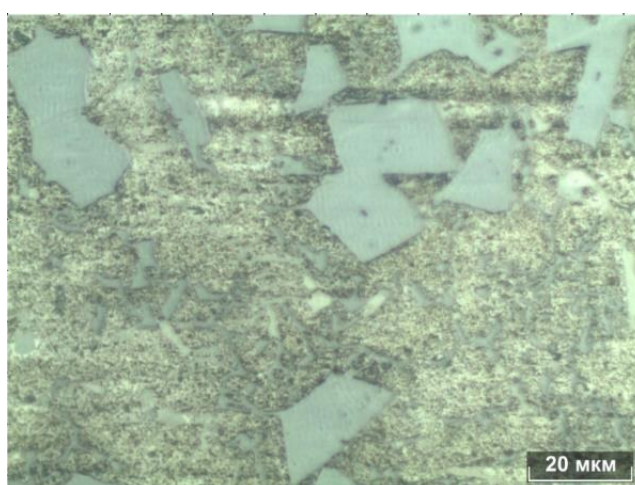
Рисунок 50 – Деталь «Поршень 4D32». Сплав АК21М2.5Н2.5



а(х100)



б(х500)



в (х1000)

Рисунок 51 – Микроструктура сплава АК21М2.5Н2.5 в поршнях, изготовленных литьём в кокиль по технологии, предусматривающей модифицирующе-микролегирующую обработку расплава фосфором 0,08 масс. % из лигатуры МФ7 в виде ленты и церием 0,6 масс. % из лигатуры АІ-15 % Се.

Опытно-промышленное опробование, проведённое на площадке Вьетнамского технологического института, показало, что качество поршней, изготовленных из сплава АК21М2,5Н2,5, обработанного по предлагаемой технологии, находится на высоком уровне. При этом значение коэффициента линейного расширения сплава АК21М2,5Н2,5, обработанного по предложенной технологии, на 10-13 % ниже, чем у сплава без модификации. Помимо этого, совмещенная обработка расплава: флюсовое рафинирование (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl), модифицирование фосфором (лигатура МФ7 в виде ленты) и

микролегирование церием (лигатура Al-15% Ce), - позволяет получать сплав АК21М2,5Н2,5 с мелкокристаллической структурой, с коэффициентом линейного расширения в интервале температур 20-300 °С $(17,0 - 17,2) \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ и механическими свойствами: $\sigma_B - (165-170) \text{ МПа}$, НВ – (140-145). Всё это, основываясь на литературных данных [7,32,34,38,87] , позволяет утверждать, что поршни, изготовленные из данного сплава будут иметь высокий уровень эксплуатационных свойств и хорошую механическую обрабатываемость в следствии мелкокристаллической структуры сплава: размер кристаллов первичного кремния 17-18 мкм с равномерным в ней распределением. (Рисунок 49а).

По результатам опытно-промышленного опробования технология модифицирующе-микролегирующей обработки расплава АК21М2,5Н2,5 фосфором 0,08 масс. % из лигатуры МФ7 в виде ленты и церием 0,6 масс. % из лигатуры Al-15 % Ce. и рафинирования с расходом 1,0 масс. % флюса состава: $(62,5 \% \text{ NaCl} + 25 \% \text{ NaF} + 12,5 \% \text{ KCl})$, - принята к внедрению в производство во Вьетнамском технологическом институте (г. Ханой) (Акт внедрения 418/VCN от 20.09.2019 г).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработана технология производства наноструктурной фосфорсодержащей лигатуры МФ7 с размером частиц фаз в эвтектике до 10 нм методом литья на установке спиннингования: температура расплава – 800 °С; линейная скорость поверхности валка – 35 м/с; температура валка – (20-25) °С.

2. Установлено, что оптимальное количество фосфора для модифицирования первичных кристаллов кремния в силумине, составляет 0,04-0,05 % Р (от массы расплава) при вводе его в виде фольги и 0,08-0,10 % Р (от массы расплава) для других типов лигатур независимо от скорости их охлаждения.

3. Доказано, что растворённый фосфор в фазе α_{Cu} более эффективен для измельчения кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах, чем фосфор в соединении Cu_3P . При изменении содержания растворенного фосфора в лигатуре Cu-P от 0 до 1,7 масс. % размер кристаллов первичного кремния уменьшается в 1,5 раза.

4. Установлено, что оптимальным модификатором является лигатура МФ7 в виде фольги или ленты, в которой содержание растворённого фосфора достигает максимального значения – 1,70 масс %.

5. Установлено, что 0,6 масс. % церия является оптимальным для микролегирования заэвтектических силуминов. Его ввод способствует снижению их коэффициента линейного расширения до $17,0 \cdot 10^{-6}$ 1/К и уменьшению размера кристаллов первичного кремния в структуре сплава до 17 мкм.

6. Разработана технология совмещенного модифицирования лигатурой МФ7 в виде ленты и микролегирования церием (Al-15 % Ce) поршневого заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5, которая позволяет получать поршни в полном соответствии нормативно-технологической документации: HB = 140-145; $\sigma_B = 165-170$ МПа; КЛР = $17,0 \cdot 10^{-6}$ 1/К.

7. Определены оптимальные технологические параметры рафинирования и модифицирования заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 при использовании

лигатур, содержащих церий и фосфор:

- Температура модифицирования расплава: 790 ± 10 °C;
- Расход модификатора (от массы расплава): 0,6 % Ce (Al-15 % Ce) + 0,08

% Р (лигатура МФ7 в виде ленты);

- Длительность сохранения модифицирующего эффекта – до 2 часов;
- Рафинирование флюсом: 62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl. Расход – (1,0-1,1) масс. %; $T_{\text{распл}} = 750-760$ °C.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильберг Ю.Я., Хрущова Н.М., Гершма Г.Б. Алюминиевые сплавы в тракторостроении // М.: Машиностроение, 1971. – 152 с.
2. Афанасьев В.К., Гладышев С.А., Ефименко Б.С., Поршневые силумины // Кемерово – 2005. – 162 с.
3. Белов В.Д. Плавка и литье заэвтектических силуминов // Москва – 2003. – 84 с.
4. Белов Н.А. Поршневые силумины // Москва – 2011. – 238 с.
5. Белов В.Д. Поршневые силумины // Вестник им Г.И. Носова. – 2005 – № 1
6. Строганов Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием // М.: Металлургия, 1977. – 271 с.
7. Никитин К.В. Модифицирование и комплексная обработка силуминов. // Самара – 2016. – 93 с.
8. Скоробагатько Ю.П. Модифицирование заэвтектических алюминиевых сплавов с применением активных добавок // Физико-технологический институт металлов и сплавов, НАН Украины, Киев 2009. – № 9. – С. 19-27.
9. Глотова Л.В. Управление формированием структуры заэвтектических силуминов и разработка технологии получения поршней // Автореф. и дис. канд. техн. наук. – МИСиС. – 1999
10. Постников Н.С., Черкасов В.В. Прогрессивные методы плавки и литья алюминиевых сплавов // Москва 1973. – 222с.
11. Белов, Н.А. Атлас микроструктур промышленных силуминов // Москва, МИСиС, 2009. – 204 с.
12. Перваков Д.Г., Баранов Е.М. К вопросу о многообразии подходов, объясняющих эффекты модифицирования силуминов // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI Веке – 2012. – № 1
13. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов // М. МИСиС, 2005. – 376 с.
14. Строганов, Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы // М.:

Металлургия, 1985. – 215 с.

15. Саньян В.Г. Модифицирование заэвтектического силумина фосфидами алюминия, меди и цинка// Научн.-техн. конф. «Модифицирование силуминов»: Тез. докл. – Киев, 1970. – С. 83 – 88

16. Филиппова И.А. Исследование и разработка модификаторов, закаленных из жидкого состояния, и технологии модифицирования доэвтектических силуминов с целью получения высококачественных отливок транспортного машиностроения // Автореф. дис. канд. техн. наук. МИСиС. – 2011

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

18. Напалков, В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния // М.: МИСиС, 2002. – 376 с.

19. Галевский, Г.В. Производство алюминиевых сплавов: учебн. пособие / Г.В. Галевский, В.Д. Деев [и др.]. – М.: Флинта: Наука, 2006. – 288 с.

20. Альтман М.Б., Стромская Н.П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов.// М.: Metallurgy, 1984. – 128 с.

21. Смирнова Т.И. Модифицирование заэвтектических силуминов // Модифицирование силуминов. Киев, 1970. – С. 25-29

22. Стеценко В.Ю. О механизмах модифицирования силуминов // Metallurgy машиностроения. 2008. – № 1. – С. 20-23

23. Белов М.В. Исследование кристаллизация Al-Si сплавов и разработка легкоплавких фосфорсодержащих лигатур с целью повышения качества литых поршневых заготовок// Автореф. дис. канд. техн. наук. – МИСиС. – 2007

24. Под ред. Г В. Самсонова. Модифицирование силуминов // Киев, 1970. – 180 с.

25. Мальцев М.В. Metallography промышленных цветных металлов и сплавов // М.: Metallurgy, 1970. – 368 с.

26. Белов В.Д., Гусева В.В., Глотова Л.В., Гаврилов А.И. Влияние стронция на структуру и свойства заэвтектического силумина // Изв. вузов. Цв.

металлургия. – 1998. – № 4. – С. 51-54

27. Ключев, Ф. В. Модифицирование заэвтектического силумина фосфором и стронцием // Цветная металлургия, 1998. – № 6. – С. 21-28

28. Напалков В.И., Бондарев Б.И., Тарарышкин В.И., Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов // М.: Металлургия, 1983. – 160 с.

29. Махов С.В., Попов Д.А. Комплексное модифицирование заэвтектических силуминов // Металлургия машиностроения. – 2012. – № 4. – С. 21-23

30. Филиппова И.А., Белов В.Д., Дибров И.А. Модифицирование алюминиевых сплавов лигатурами Al-Ti-B, закаленными из жидкого состояния // Литейщик России. – 2011. – № 3. – с. 38-40

31. Захаров В.В., Влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – № 7. – С. 7-15

32. Белов В.Д. Теоретические и технологические основы ресурсосберегающих технологий производства высококачественных отливок из алюминиевых сплавов // дис. докт. техн. наук. – М., 1999. – 428 с.

33. Курдюмов А.В., Белов В.Д., Гаврилов А.И., Влияние РЗМ и фосфорсодержащих препаратов на свойства поршневых сплавов // Литейное производство. – 2000. – № 9. – С. 25-27

34. Куликова Т.В. Влияние церия и феррофосфора на структуру и свойства заэвтектических силуминов и разработка технологии комплексной обработки поршневых сплавов // Автореферат дис. канд. техн. наук. – МИСиС, – 1996

35. Ри Хосен. Свойства силуминов в жидком и твердом состоянии // Хосен Ри, Е.М. Баранов [и др.]. – Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2002. – 143 с.

36. Гаврилов А.И. Разработка комплексной технологии обработки сплава АК21М2,5Н2,5 с целью получения дизельных поршней с повышенным ресурсом работы // Автореферат дис. канд. техн. наук. – МИСиС, – 1992

37. Кудь П.Д. Использование стружки поршневых алюминиевых сплавов АЛ25 и АК18 и повышение их свойств // Автореферат дис. канд. техн. наук. –

МИСиС, – 1987

38. Гусева В.В. Влияние примесей на процесс кристаллизации и структуру заэвтектических поршневых силуминов и разработка технологии плавки поршневых сплавов // Автореферат дис. канд. техн. наук. – МИСиС, – 1993

39. Фомин Б.А. Модифицирование силуминов и температурная обработка сплавов в жидком состоянии // Автореферат дис. канд. техн. Наук. – М.: 1961.

40. Под ред. К.В. Горева. Модифицирование силуминов стронцием // Минск: Наука и техника, 1985.

41. Альтман М.Б., Строганов Г.Б., Постников Н.С. К вопросу о повышении свойств силуминов // Сплавы цветных металлов. – М.: Наука. – 1972. – с.74-85

42. Пархутик П.А., Калашник Л.Д., Соловьев С.П. О механизме кристаллизации модифицированных силуминов //Металловедение и термическая обработка металлов. –1974. – №1

43. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов // М.: Металлургия, 1979.

44. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов // М.: Металлургия, 1964.

45. Прудников А.Н. Исследование комплексного модифицирования заэвтектических силуминов с содержанием кремния 20...30 % фосфидами и оксидами некоторых металлов / А.Н. Прудников // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1995. – № 2. – С. 38-41.

46. Крушенко Г.Г. Формирование микроструктуры силумина // Литейное производство. – 1987. – № 6.

47. Благоприятное влияние Na и P на механические характеристики заэвтектических сплавов Al-Si // СССР. – М.О. – N 16386/23. – N2. – с. 106-112

48. Мусалимов Р.Ш., Валиев Р.З. Дилатометрические исследования алюминиевого сплава с субмикрозернистой структурой // Физика металлов и металловедение. – 1992. – №9. – с.95-100

49. Кузнецов Г.М., Гершмап Г.Б и др. Методы и Теории модифицирования

заэвтектических силуминов // Модифицирование силуминов. – Киев: Наукова думка, 1970

50. Горшков Л.Л, Саиьян В.Г., Сильченко Т.В. и др. Влияние фосфидов Al_2O_3 на структуру и некоторые свойства заэвтектических силуминов // Модифицирование силуминов. – Киев: Наукова думка, 1970. – С.53-58

51. Калашник Л.Д. Исследование влияния микролегирования на структуру и свойства заэвтектических силуминов // дис. кандидата тех. наук – Минск: 1974. – 195 с.

52. Ротенберг В.А. Исследование процессов кристаллизации и модифицирования заэвтектических силуминов // дис. кандидата тех наук. – Москва: 1970. – 190 с.

53. Influences of complex modification of P and RE on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1/2007.

54. Марукович ЕИ., Стеценко В.Ю. Модифицирование сплавов // Минск: Беларуская навука, 2009.

55. Шень И., Цзинь Ч. Изучение заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов, применяемых для изготовления поршней // Нейжаныцзи гунчэн. – 1983. – с.1-10.

56. Бочвар АА. Металловедение // М.: Металлургиздат, – 1956.

57. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ, изд. Пер. с англ. // Под ред. Сотча Дж. В. – М.: Металлургия, 1989.

58. Литейные высокопрочные алюминиевые сплавы // Stroj. гос., 1989. – Bratislava, 1988. – с. 139-148.

59. Гаврилов А.И. Разработка комплексной технологии обработки сплава АК21М2,5Н2,5 с целью получения дизельных поршней с повышенным ресурсом работы: Автореферат дис. канд. техн. наук. – М.. 1992. – 140 с.

60. Perovic B., Paunovic M. Двойное модифицирование заэвтектических силуминов. //Ливарство. – 1984. – с.3-7

61. Гнатуш В.А. Модифицирование редкоземельными металлами

алюминиевокремниевых сплавов // Автореферат дис. канд. техн. наук. – Киев, 1978. – 98 с.

62. Асланов Х.С. Разработка технологических принципов литья модифицированных силуминов на основе закономерностей кинетики структурообразования в силуминах при кристаллизации и в твердом состоянии // Автореферат дис. канд. техн. наук. – Днепропетровск, 1989, – 197с.

63. Омуркуяова М.К. Влияние иттрия, лантана и церия на массоперенос водорода и свойства алюминиево-кремниевых сплавов // Автореферат дис. канд. техн. наук. – Киев, 1980. – 198 с.

64. А.И. Гаврилов, А.А. Аникин, К.И. Власкина, Влияние иттрия на свойства высококремнистых алюминиевых сплавов // Литейное производство. – 1987. – N2

65. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов // МИСиС, Москва. – 1998

66. Альтман М.Б. Металлургия литейных алюминиевых сплавов // М.: Металлургия, 1972.

67. Brezonick M. Development of new generation reinforced aluminum piston designs // Diesel progress.com. – 1998. 6с.

68. Шишин В.Ю., Сидоров А.Е., Панфилов А.В. Свойства литейных алюминиевых сплавов с дисперсными тугоплавкими частицами. Тез. Докл. студенческой краевой конференции «Совершенствование технологии получения и обработки сплавов и композиционных материалов» // Красноярск. – 1990. – с.83

69. Карасева Т.А. Разработка и промышленное опробование технологии Упрочнения литейных алюминиевых сплавов частицами тугоплавких окислов, вводимых в расплав // Автореферат дис. канд. техн. наук. М.: 1983.

70. Григорьева И.С. Мейлихова Е.З. Физические величины // Справочник – М.: Энергоатомиздат, 1991

71. Беляев А.И., Жемчужина Е.А. Поверхностные явления в металлургических процессах. Металлургиздат, 1952.

72. Беляев А.И., другие Физическая химия расплавленных солей. Металлургиздат, 1956.

73. Альтман М.Б. и др. Универсальный флюс для модифицирования и рафинирования алюминиевокремниевых сплавов. – ИТЭИН, 1957.
74. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы // Отечественные и зарубежные марки: Справочник. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
75. Herriot G., Baudalet B., Jonas J. Superplastic behavior of two-phase Cu-P alloys // *Acta Metallurgica*. – 1976. – Vol. 24. – P. 687–694
76. Туманова А.Т. Применение алюминиевых сплавов // *Металлургия*, 1973.
77. Курдюмов А.В., Белов В.Д., Пикунов М.В. и др. Производство отливок из сплавов цветных металлов // М.: МИСиС, 2011. – 615 с.
78. Таволжанский С. А., Баженов В. Е., Составы, свойства, применение особенности изготовления двойных медно-фосфорных припоев // *Цветная металлургия*, 2015. – № 11. – С. 97-103.
79. Rantanen M. Upcast-Outokumpu method of producing copper wire rod // *Wire industry*. – July 1976, №511. – P. 565-567.
80. Таволжанский С.А., Пашков И.Н., Колетвинов К.Ф. Разработка и применение альтернативных способов непрерывного литья для изготовления высокотемпературных припоев малого сортамента // *Металлург*, 2013. – № 10. – С. 84–87.
81. Yiu H.L., Sheppard T. Deformation of Cu-P alloys at high temperatures // *Materials Science and Technology*. – 1985. Vol. 1. – P. 209–219.
82. Вейник А.И. Приближенный расчет процессов теплопроводности. М. – Л., Госэнергоиздат, – 1959.
83. Вейник А.И. Кокиль // Минск: Наука и техника, 1972.
84. Баландин Г.Ф. Литье намораживанием. //М.: Машгиз, 1962. – 263с.
85. Горбунов В.А. Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов: учебно-методический // Екатеринбург: УрГУ, 2007. – 104с.
86. Русаков А.А. Рентгенография металлов // М.: Металлургия, 1977. – 420 с.
87. Селиванов А.А. Влияние фосфора и церия на структуру эвтектического

силумина АК12ММгН и разработка технологии изготовления из него поршней для автомобильных двигателей // Автореферат дис. канд. техн. наук. – МИСиС, – 2006.

88. Alessio Zambon. Phosphorus modification in Al–Si hypereutectic alloys // Norwegian University of science and technology – 2016

89. Стеценко В.Ю. Заэвтектический силумин наноструктурные процессы плавки и литья // Институт технологии металлов НАН Беларуси. – Беларусь № 4. – 2016.

90. Калашник, Л.Д. Исследование влияния микролегирования на структуру и свойства заэвтектических силуминов: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Физ.-техн. ин-т. – Минск, 1974. — 23 с.

91. Голубев А.А. Исследование, разработка и внедрение алюминиевых сплавов для отливок роторов электродвигателей // Автореферат дис. канд. техн. наук. – Киев, 1982. – 136с.

92. Прудников А.Н. Исследование комплексного модифицирования заэвтектических силуминов с содержанием кремния 20...30 % фосфидами и оксидами некоторых металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1995. – № 2. – С. 38–41.

93. Прудников А.Н. Роль условий кристаллизации в формировании структуры и свойств слитков и поковок из заэвтектических силуминов // Материаловедение. – 2014. – № 1. – С. 10-13.

94. Прудников А.Н. Технология производства, структура и свойства поршней двигателей из заэвтектического деформируемого силумина // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2009. – № 5. – С. 45-48.

95. Прудников А.Н. Линейное расширение легированных и наводороженных силуминов, закристаллизованных под давлением // Литейное производство. – 2009. – № 2 – С. 2-5.

96. Крушенко Г.Г. Формирование микроструктуры силумина // Литейное производство. – 1987. – № 6. – С. 12-15.

97. Курдюмов А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов //

Москва, Металлургия, 1986. – 413 с.

98. Никитин В.И, Кривопапов Д.С. Модифицирование поршневого сплава АК10М2Н мелкокристаллическими лигатурами и переплавами // Литейщик России. – 2013. – № 10. – С. 28-31.

99. Тимошкин И.Ю., Разработка комплексных технологий получения мелкокристаллических лигатур для алюминиевых сплавов // Автореф. дис. канд. техн. наук. – Владимир 2011.

100. Селезнев, М.Л. Влияние легирующих элементов на структуру и свойства поршневого эвтектического силумина АЛ25 // Metallovedenie, 1988. – № 3. – С. 96-100.

101. Махов, С.В. Модифицирование заэвтектических силуминов лигатурой Al-Cu-P и Al-Fe-P // Цветная металлургия. – 2011. – № 10. – С. 6-10.

102. Панов Е.И. Исследование структуры и свойств заэвтектических силуминовых сплавов // Вилс. – 2005. – № 4. – С. 213-220

103. H. Wu A study of precipitation strengthening and recrystallization behavior in dilute Al–Er–Hf–Zr alloys // Materials Science & Engineering A639 (2015) С. 307–313

104. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термехимия // М.: Металлургия, 1982.

105. Прудников А.Н. Структурно-технологические основы разработки прецизионных силуминов с регламентированным содержанием водорода // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.09. НГТУ, Новосибирск, 2013. – 40 с.

106. Афанасьев В.К., Прудников А.Н. Воздействие наводороживания расплава в электромагнитном поле на линейное расширение силуминов // Литейное производство. – 2011.– № 2.– С. 27-28.

107. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел.// М.: Металлургия, 1974.

108. Пархутик П.А., Лубеиский М.З. Формирование структуры Al-Si сплавов при разных условиях кристаллизации. // Литейное производство.

– 1971. – №5. – с.23-24.

109. Ушакова В.В., Попова М.В., Рудаева П.Б. О влиянии обработки шихты и расплава на линейное расширение сплавов Al-(11-40) % Si.// Изв. вузов. Черная металлургия. –1996. – №4. – с.23-25.

110. Хамани М.С. Исследование ликвации кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах: Дипл.раб: спец. 1106. – М. – 1990.

111. Семенова О.Н., Ганиев И.Н., Вахобов А.В. Влияние добавок хлора и фосфора на сохранение эффекта модифицирования стронцийсодержащих силуминов. // Литейное производство. –1984. – №6. – с. 13-14.

112. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термохимия // М.: Металлургия, 1982.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

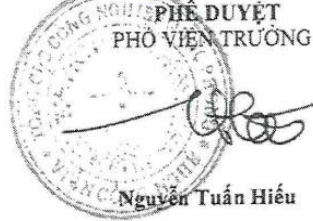
PHỤ LỤC 1

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM



VIỆN CÔNG NGHỆ

TP. Hà Nội, "20" tháng 9 năm 2019



Nguyễn Tuấn Hiếu

QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ

Quá trình Công nghệ nấu luyện hợp kim nhôm
AK21M2,5H2,5 trong lò điện CSHOJ-50/11

"20" tháng 9 năm 2019
Trưởng phòng CN LK Viện CN

TS, Nguyễn X. P.

"....." tháng năm 2019
Xác nhận Belov V. D. Đồng ý

Hướng dẫn CN từ HITY MISiS

.....GS, TSKH Belov V. D.
21/7 NCS, Nguyễn Q. H.

СОЦИАЛИСТИЧЕСКАЯ РЕСПУБЛИКА ВЬЕТНАМ



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНТИТУТ

Г. Ханой "20" сентябрь 2019



Nguyễn Tuấn Hiếu

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

На технологический процесс плавки алюминиевого сплава
AK21M2,5H2,5 в электропечи CSHOJ-50/11

"20" сентябрь 2019
Глав. металлург тех. Института

доцент Нгуен С. Ф.

"....." 2019
ПОДПИСЬ Белов В. Д. СОГЛАСОВАНО:

Науч. Рук. от НИТУ МИСиС

..... проф., д.т.н., Белов В. Д.
21/7 аспирант, Нгуен К. Х.

QUY ĐỊNH CHUNG

Quy trình công nghệ này dùng triển khai thực hiện quá trình công nghệ nấu luyện hợp kim AK25M2.5H2.5 ГОСТ 1583-93 trong lò điện trở СШОЛ 50/11. Quy trình công nghệ đặt ra yêu cầu với các vật liệu đầu vào, với công nghệ chuẩn bị lò nung, phối liệu, đưa nguyên liệu vào lò, nấu chảy, rót hợp kim nấu chảy cũng như hoàn thành quy trình nấu luyện, Quy trình công nghệ quy định trình tự thực hiện các nguyên công, công nghệ cơ bản trong trường hợp bảo đảm các quy tắc bảo hộ lao động.

Quy trình được dành cho các trưởng phòng, chuyên viên công nghệ, Xưởng trưởng, Công nhân chuyên trách tham gia vào quá trình công nghệ.

1. Trách nhiệm công nhân

1.1 Công nhân luyện kim thực hiện các quy trình công nghệ nấu luyện theo các hướng dẫn này và nhập thông tin về quá trình nấu chảy trong nhật ký luyện kim.

1.2 Xưởng trưởng hoặc phó Xưởng trưởng, Người chỉ huy và chuyên viên công nghệ đảm bảo điều kiện, yêu cầu thực hiện đúng quy trình trên, kiểm tra và giám sát họ thực hiện

2. Yêu cầu về an toàn

Các yêu cầu an toàn được thiết lập theo hướng dẫn bảo hộ lao động được phân xưởng, nhà máy phê duyệt cho công nhân trong khu vực luyện kim và đúc.

Công nhân đã đủ 18 tuổi và đã hoàn thành các công việc sau đây được phép làm việc độc lập:

Giấy khám sức khỏe

Đào tạo hướng dẫn về sơ cứu

Giới thiệu tóm tắt

Hướng dẫn về an toàn cháy nổ

Hướng dẫn sơ bộ vị trí làm việc

Thực hiện công việc khi mặc quần áo bảo hộ lao động và sử dụng thiết bị bảo vệ cá nhân theo quy định của hướng dẫn an toàn lao động hiện hành.

Tại vị trí làm việc Công nhân cần phải thu dọn sạch sẽ và ngăn nắp, không cho phép tính tự rác và phế liệu của sản xuất.

Nghiên cấm để thiết bị hoạt động mà không có sự giám sát

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Данная технологическая инструкция описывает выполнение технологического процесса выплавки сплава АК25М2.5Н2.5 ГОСТ 1583-93 в шахтной печи СШОЛ 50/11. Технологическая инструкция устанавливает требования к шихтовым материалам, к технологии подготовки печи, шихтовки, загрузки шихты, плавки и заливки сплава, завершению плавильной кампании, к содержанию и последовательности выполняемых при этом операций и правилам охраны труда при выполнении основных технологических операций.

Инструкция предназначена для Начальников и Мастеров задействованных участков, Начальника цеха, рабочего персонала, участвующего в технологическом процессе.

1 Обязанности персонала

1.1 Плавильщик осуществляет технологические операции плавки согласно настоящей инструкции и заносит информацию о плавке в плавильный журнал.

1.2 Начальник цеха или его заместитель, Начальники и Мастера задействованных участков обеспечивают условия для выполнения требований данной инструкции и контролирует их выполнение.

2 Требования по безопасности

Требования безопасности устанавливаются в соответствии с утвержденной на предприятии инструкцией охраны труда для работников участка плавки и литья.

К самостоятельной работе допускается персонал, достигший 18-летнего возраста, и прошедший:

медосмотр;

обучение либо инструктаж по оказанию первой (доврачебной) помощи;

вводный инструктаж;

инструктаж по пожарной безопасности;

первичный инструктаж на рабочем месте;

Выполнять работу в спецодежде и использовать по назначению средства индивидуальной защиты в соответствии с действующей инструкцией охраны труда.

На рабочем месте работник должен соблюдать чистоту и порядок, не допускать скопления мусора и отходов производства.

Запрещается оставлять без присмотра работающее оборудование.

4.2.2 Vật tư nấu lại trong sản xuất (hệ thống rót, bầu ngót, pittong bị lỗi) từ hợp kim AK21M2,5H2,5

4.2.3 Để thực hiện quá trình tinh luyện và biết tính sử dụng các chất dưới đây:

- Hợp kim trung gian Cu-7 % P dạng lá dày 0,2 - 0,5 mm (ТУ 733-025-17228138-2004)

- Natri clorua (NaCl) ГОСТ 3965-74

- Kali clorua (KCl) ГОСТ 4508-83

- Natri florua (NaF) ГОСТ 4463-76

Để hợp kim hóa vì lượng sử dụng hợp kim trung gian Al - 15 % Ce

4.2.4 Tất cả vật tư đầu vào của mẻ nấu cần phải có hoặc là chứng nhận của nhà cung cấp về an toàn bức xạ, hoặc được Phòng thí nghiệm trung tâm kiểm tra đưa ra kết luận về an toàn bức xạ.

4.2.5 Vật tư đầu vào của mẻ nấu được bảo quản theo mức riêng biệt và trong thùng chứa thích hợp, đảm bảo điều kiện tránh ẩm, tạp chất và những chất bẩn khác xâm nhập vào.

4.2.6 Tất cả vật tư đầu vào của mẻ nấu và các chất phụ dùng hợp kim hóa, cũng như dụng cụ được sử dụng trong quá trình nấu luyện cần phải sấy khô khi đưa vào lò. Cho phép sấy bằng thổi khí trong vòng 2-3 phút hoặc cho vào lò nấu ở nhiệt độ 170 ± 20 °C không nhỏ hơn 20 phút.

4.2.7 Tất cả các dụng cụ (gầu trót, muôi, kẹp) cần rửa sạch và sấy ở nhiệt độ đến $180 - 200$ °C. Sử dụng chổi quét để Sơn một lớp sơn chống dính ở khu vực tiếp xúc với dung dịch kim loại nóng chảy.

4.2.2 Возврат собственного производства (литники, прибыли, бракованные поршни)

4.2.3 Для проведения рафинирующе-модифицирующих операций использовать следующие компоненты:

- Лигатуры МФ7 в виде ленты толщиной 0,2 - 0,5 мм (ТУ 733-025-17228138-2004)

- Натрий хлористый (NaCl) ГОСТ 3965-74;

- Калий хлористый (KCl) ГОСТ 4508-83;

- Фторид натрия (NaF) ГОСТ 4463-76;

Для микролегирования использовать лигатуру алюминий-церий, содержащую 15 %

4.2.4 Все поступающие исходные шихтовые материалы должны быть либо снабжены сертификатом о радиационной безопасности, либо должны быть проверены Центральной лабораторией с выдачей заключения о радиационной безопасности.

4.2.5 Шихтовые материалы хранить отдельно по маркам и видам в соответствующей таре, в условиях, предотвращающих попадание в них влаги, мусора и различных загрязнений.

4.2.6 Все шихтовые материалы и легирующие присадки, загружаемые в печь, а также инструмент, применяемый в процессе плавки, должны быть сухими. Допускается просушка при помощи газоздушного поста в течение 2-3 минут или в печи СШОЛ при температуре 170 ± 20 °C не менее 20 минут.

4.2.7 Весь инструмент (разливочные ложки, шумовки, скребки) должен быть тщательно очищен и прогрет до $180 - 200$ °C и окрашен противопожарной краской с помощью кисти в зонах контакта с расплавленным металлом.

5. Các bước thực hiện quy trình công nghệ

5.1 Chuẩn bị làm việc

5.1.1 Chuẩn bị đầy đủ tất cả các dụng cụ, đồ gá cần thiết để thực hiện nấu luyện

5.1.2 Kiểm tra khả năng làm việc của tất cả các thiết bị

5.1.3 Cân vật tư đầu vào của mẻ nấu thực hiện với độ chính xác $\pm 1,0$ kg (Cân sản phẩm goct 11219-77), trọng lượng tinh luyện và hợp kim trung gian $\pm 0,001$ kg (Cân bàn goct 1382-78)

5.1.4 Các chất dùng để tinh luyện được chuẩn bị theo đơn trước hoặc khuấy, trộn cẩn thận trong vòng 10 -15 phút

5.1.5 Cân 1,2-1,3 % khối lượng hợp kim trung gian Cu -7% P ở dạng lá dây 0,2-0,5 mm. Cho phép thay thế dạng lá mỏng chiều dày 0,01-0,03 mm với khối lượng cần ít hơn 0,6 %.

5.1.6 Hợp kim trung gian Al-Ce sử dụng ở dạng mảnh vụn, tán nhỏ, kích thước mảnh vụn không lớn hơn $1,0 \text{ cm}^3$.

5.1.7 Chất lượng trong tinh luyện sử dụng (1,0-1,1) % khối lượng hỗn hợp dung môi (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl).

5.2 Nấu luyện hợp kim AK21M2,5H2,5

5.2.1 Thành phần hóa học của hợp kim AK12M2,5H2,5 theo goct 1583-93 thể hiện ở bảng 1

Bảng 1 – thành phần hóa học hợp kim AK12M2,5H2,5

Сплавы	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Cu	Mg	Fe
AK21 M2,5H 2,5	20 - 22	0,2 - 0,4	2,2 - 2,8	0,2 - 0,4	0,1 - 0,3	74,9 - 69,5	2,2- 3,0	0,2 - 0,5	до 0,3

Chất lượng vật tư của mẻ nấu sử dụng thỏi hợp kim nhôm AK21M2,5H2,5 theo goct 1583-93.

Vật tư nấu lại trong sản xuất sử dụng với số lượng không lớn hơn 30 % của khối lượng mẻ nấu.

5.2.2 Nấu luyện pittong hợp kim nhôm thực hiện nấu trên lò điện СШОЛ-50/11 được chuẩn bị ở vị trí làm việc phù hợp với quy trình công nghệ.

5. Порядок выполнения технологических операций

5.1 Подготовка к работе

5.1.1 Убедиться в наличии всех инструментов и приспособлений, необходимых для проведения плавки.

5.1.2 Убедиться в работоспособности всего оборудования.

5.1.3 Взвешивание шихтовых материалов производить с точностью $\pm 1,0$ кг (весы товарные ГОСТ 11219-77), флюсов и лигатур $\pm 0,001$ кг (весы настольные ГОСТ 1382-78)

5.1.4 Рафинирующие компоненты готовить в бегунах или мешалке путем тщательного перемешивания компонентов в течении 10 – 15 минут

5.1.5 Должно быть 1,2 – 1,3 % массы сплава лигатуры МФ7 в виде ленты толщиной 0,2 – 0,5 мм. Допускается замена Фольги толщины 0,01 – 0,03 мм массы нужно меньше – 0,6 %.

5.1.6 Лигатуру алюминий – герий применять в раздробленном виде, размер кусков, которых должен быть не более $1,0 \text{ cm}^3$.

5.1.7 В качестве рафинирующего применять флюсов (1,0-1,1) % массы смеси (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl).

5.2 Плавка сплава AK21M2,5H2,5

5.2.1 Химический состав сплава AK12M2,5H2,5 по ГОСТ 1583-93 указан в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сплава AK21M2,5H2,5

Сплавы	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Cu	Mg	Fe
AK21M 2,5H2,5	20 - 22	0,2 - 0,4	2,2 - 2,8	0,2 - 0,4	0,1 - 0,3	74,9 - 69,5	2,2- 3,0	0,2 - 0,5	до 0,3

В качестве шихтового материала применять чушковой алюминиевый сплав AK21M2,5H2,5 по ГОСТ 1583-93.

Возврат собственного производства использовать в количестве не более 30 % от массы завалки.

5.2.2 Плавку поршневого алюминиевого сплава проводить в печи СШОЛ-50/11 подготовленной к работе, в соответствии с технологической инструкцией.

5.2.3 Theo dõi nhiệt độ từ 15-20 phút một lần trong quá trình nấu luyện đến khi kết thúc sử dụng nhiệt kế Cromen – Nhôm goct 6616-74

5.2.4 Đưa nhiệt độ dung dịch hợp kim nóng chảy đến nhiệt độ 800 ± 10 °C. Mở nắp buồng lò, loại bỏ xỉ trên bề mặt. Đổ dung dịch hợp kim nóng chảy vào gầu rót thực hiện quá trình biến tính và hợp kim hóa vi lượng.

5.3 Biến tính, hợp kim hóa vi lượng và tinh luyện hợp kim

5.3.1 Quá trình biến tính và hợp kim hóa vi lượng, hợp kim được thực hiện trong gầu rót

5.3.2 Làm sạch gầu rót loại bỏ xỉ và lắng ở đáy

5.3.3 Hợp kim hóa vi lượng bằng Ce, Ce được đưa vào hợp kim nóng chảy từ hợp kim trung gian Al – 15% Ce cùng một thời điểm với biến tính bằng hợp kim trung gian Cu – 7% P dạng lá khi rót kim loại từ lò vào gầu rót.

5.3.4 Hợp kim trung gian cho vào trong giấy nhôm, khối lượng mỗi gói không quá 100 g.

5.3.5 Khối lượng hợp kim trung gian (Al-15% Ce) cho vào cân tương ứng 3,7-3,8 %, biến tính Cu-7 % P tương ứng 1,2-1,3 % khối lượng dung dịch kim loại.

5.3.6 Để tránh bị làm bẩn lại dung dịch hợp kim nóng chảy trong quá trình vận chuyển chúng, đặt biệt trong thời gian đổ kim loại (từ lò vào gầu rót) xỉ để nguyên không loại bỏ, sao cho nó có thể phân bố đều trên bề mặt gương của kim loại.

5.3.7 Tinh luyện hợp kim nóng chảy thực hiện trực tiếp trong gầu rót sử dụng 1,0-1,5 % khối lượng của hợp kim hỗn hợp (62,5% NaCl + 25% NaF + 12,5% KCl), với nhiệt độ 750 ± 10 °C kéo dài từ 5- 10 phút

5.3.8 Kim loại xử lý từ gầu rót đổ quay lại lò phân phối và thực hiện duy trì kim loại đó trong vòng từ 3-5 phút

5.3.9 Vớt xỉ trên bề mặt của kim loại và tiến hành rót vào khuôn kim loại.

5.2.3 За 15-20 мин до окончания плавки произвести замер температуры расплава хромель-алюмелевой термопарой ГОСТ 6616-74.

5.2.4 Довести температуру расплава до 800 ± 10 °C. Открыть крышку печи, удалить с поверхности металла шлак. Слить расплав в раздаточный ковш для проведения операций модифицирования, легирования.

5.3 Модифицирование, легирование и рафинирование сплава

5.3.1 Операции модифицирования и микролегирования сплава проводить в разливочном ковше.

5.3.2 Очистить разливочный ковш от шлака и настывшей.

5.3.3 Микролегирование сплава проводить церием, который вводить в расплав лигатурой алюминий – 15 % церий одновременно с модифицирующей лигатурой МФ7 в виде ленты при переливе металла из печи в разливочный ковш.

5.3.4 Лигатуру вводить в фольге. Масса одной порции – не более 100 г.

5.3.5 Количество вводимой лигатуры (Al-15% Ce) должно составлять 3,7-3,8 %, а модификатора МФ7 (1,2- 1,3) % от массы жидкого металла

5.3.6 Во избежание повторного загрязнения расплава при его транспортировке, образовавшийся за время перелива металла (из печи в ковш) шлак не снимать, а равномерно распределить по зеркалу металла.

5.3.7 Рафинирование расплава проводить непосредственно в разливочном ковше используя 1,0–1,5 % смеси (62,5% NaCl + 25% NaF + 12,5% KCl) от массы сплава. Продолжительность 5-10 мин при температуре 750 ± 10 °C.

5.3.8 Обработанный металл из разливочного ковша перелить в раздаточную печь и произвести выдержку металла в течение 3-5 мин.

5.3.9 Снять с поверхности металла шлак и приступить к заливке в кокиль.

6. Rót dung dịch hợp kim nóng chảy vào khuôn kim loại

Rót dung dịch hợp kim nóng chảy vào khuôn kim loại để nhận được vật đúc - pitong 4D32 theo quy trình công nghệ của Nhà máy (nhiệt độ rót (740–750) °C, thời gian rót (15–20) giây).

7. Xử lý nhiệt pitong sau đúc

7.1 Xử lý nhiệt dùng để khử ứng suất dư ở bên trong và ổn định cấu trúc.

7.2 Xử lý nhiệt thực hiện sau khi đã làm loại bỏ hệ thống rót, đúc

7.3 Xử lý nhiệt pitong, pitong được đặt trong giá đưa vào lò điện trở. Chế độ xử lý nhiệt – nung lò đến nhiệt độ 375 ± 10 °C với tốc độ 60 °C. Thời gian giữ trong vòng 8-10 giờ ở nhiệt độ 375 ± 10 °C.

7.4. Sau khi lấy ra từ lò nung vật đúc được làm nguội trong không khí đến nhiệt độ ngoài môi trường.

8. Kiểm tra chất lượng vật đúc

8.1 Kiểm tra chất lượng của vật đúc thực hiện theo quy trình công nghệ

9. Kỹ Thuật an toàn

9.1 Khi chế tạo vật đúc theo hướng dẫn của quy trình công nghệ còn hiệu lực.

9.2 Chuẩn bị chất biến tính và hợp kim trung gian được thực hiện ở phòng riêng biệt, nơi có quạt hút và các thiết bị thông gió.

9.3 Nghiêm cấm sử dụng hợp kim trung gian và chất biến tính chưa sấy khô (còn ẩm ướt).

6. Заливка расплава в кокиль

Заливку расплава, для получения отливки поршень 4D32 осуществлять в металлическую форму - кокиль, в соответствии с технологической инструкцией (температура заливки – (740–750) °C, Время заливки – (15–20) секунды).

7 Термическая обработка отливок поршень

7.1. Термическая обработка предназначена для снятия внутренних напряжений и стабилизации структуры.

7.2. Термообработку проводить после обрубки литникового системы.

7.3. Термообработку поршней, уложенных в корзины производить в толкательных электропечах сопротивления. Режим термообработки – нагрев в печи до 375 ± 10 °C со скоростью 60 °C в час. Время выдержки 8-10 часов при температуре 375 ± 10 °C.

7.4. После извлечения из печи отливки охлаждать на воздух до температуры внешней среды.

8. Контроль качества отливок

8.1 Контроль качества отливок проводить в соответствии технологической инструкцией.

9. Техника безопасности

9.1. При изготовлении отливок следует руководствоваться действующими технологическими инструкциями.

9.2. Приготовление модификатора и дробление лигатуры следует производить в отдельном помещении, оборудованном приточной и вытяжной вентиляцией.

9.3. Запрещается пользоваться непросушенной (влажной) лигатурой и модификатором.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

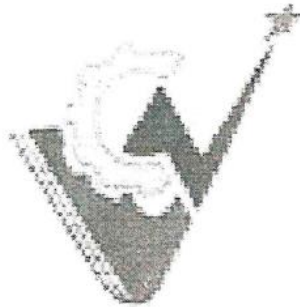
ПРИЛОЖЕНИЕ 2

CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc
СОЦИАЛИСТИЧЕСКАЯ РЕСПУБЛИКА ВЬЕТНАМ
Независимость – Свобода - Счастье

TP. Hà Nội, ngày ..20.. tháng 9 năm 2019
Г. Ханой, ...20.. Сентября 2019 г.

Số : ..418../VCN

VIỆN CÔNG NGHỆ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



PHÊ DUYỆT
KT. VIỆN TRƯỞNG
УТВЕРЖДАЮ
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ДИРЕКТОРА



Nguyễn Tuấn Hiếu
Нгуен Туан Хиэу

BIÊN BẢN ỨNG DỤNG
Đánh giá thử nghiệm trong Công nghiệp

АКТ ВНЕДРЕНИЯ
Опытно-промышленного опробования

Chúng tôi gồm:

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе представителей:

Phía ĐHTH NC Công nghệ Quốc Gia MISiS – NCS - **Nguyễn Quang Hạnh**
От МИСиС – Аспирант - Нгуен Куанг Хань

Phía Viện Công nghệ - Trưởng phòng luyện kim - **Nguyễn Xuân Phương**
*От Технологического Института – Начальник металлургического
отделения – Нгуен Суан Фыонг*

Biên bản là kết quả đánh giá nghiên cứu của đề tài “Ảnh hưởng hợp kim trung gia có cấu trúc tế vi chứa photpho đến cấu trúc, tính chất của hợp kim sau cùng tinh silumin. Đưa ra công nghệ chế tạo pittong bằng phương pháp đúc”. Thời gian thử nghiệm đánh giá từ 15.08.2019 đến 15.09.2019, kết quả nhận được như sau:

Составили настоящий акт в том, что в результате проведения научно-исследовательской работы «Влияние микроструктурных

фосфорсодержащих лигатур на структуру и свойства заэвтектических силуминов и разработка технологии изготовления из них литых поршней», проведенной в период с 15.08.2019 по 15.09.2019, получены следующие результаты:

1, Đưa ra công nghệ chế tạo pit tong bằng phương pháp đúc trong khuôn kim loại sử dụng biến tính cùng lúc 0,08 % khối lượng hợp kim trung gian MΦ7 ở trạng thái lá mỏng và 0,6 % khối lượng hợp kim trung gian Al-15 % Ce dạng thỏi. Nhiệt độ biến tính hợp kim trung gian cho vào Silumin AK21H2,5H2,5 là 800 °C và tinh luyện hợp kim bằng dung môi 1,0 % khối lượng (62,5%NaCl + 25%NaF + 12,5% KCl) ở nhiệt độ 750 °C.

1, Разработаны технологии получения поршней из сплава AK21H2,5H2,5 методом литья в кокиль при совместном вводе в расплав 0,08 % массы фосфора лигатурой MΦ7 в виде ленты и церия в виде лигатуры Al-15 % Ce в количестве 0,6 % массы. Температура модифицирования расплава AK21H2,5H2,5 – 800 °C и рафинирование расплава флюсом 1,0 % массы (62,5%NaCl + 25%NaF + 12,5% KCl) при температуре 750 °C.

2, Đề xuất công nghệ đảm bảo:

2, Предложенная технология обеспечивает:

- Chế tạo được pit tong có độ đồng nhất về tinh thể kết tinh đầu tiên Si
- Получение структуры поршней с равномерным распределением кристаллов первичного кремния.
- Tính chất cơ lý đảm bảo yêu cầu kỹ thuật theo bảng:
- Уровень механических свойств сплава в соответствии с ТУ по таблице:

TT	Chỉ số Показатели	Công nghệ đã làm Заводная технология	Công nghệ đề xuất Прилагаемая технология
1	Kích thước Si đầu tiên Размер КПК (мкм)	20-21	17-18
2	Giới hạn bền kéo Предел прочности при растяжении, (МПа)	160-165	165-170
3	Độ cứng Твердость HB2.5/187.5	140-142	140-145

ĐH TH NC CNQG MISiS
От НИТУ МИСиС

Аспирант
Нгуен Куанг Хань
Nguyễn Quang Hạnh

VIỆN CÔNG NGHỆ
От Технического Института

Нач. Отделения
Нгуен Суан Фьонг
Nguyễn Xuân Phương