

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

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

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»

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

поршней двигателей внутреннего сгорания позволит улучшить их механические и 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 указанной 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 (фольга) 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) составов, 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 Al-15 % Се 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 (Al-15 % Ce), 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 нашли практическое применение в учебном процессе и исследовательской работе в НИТУ «МИСиС» на кафедре литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ), а также в ГТУ им Ле Куй Дона (СРВ) при выполнении курсовых и дипломных работ студентов.

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. Оптимальное количество фосфора, необходимое для модифицирования 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 опубликовано 5 работ, 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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, отражена цель, раскрыта научная новизна, практическая значимость и приведена структура диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы, посвященный проблемам модифицирования алюминиевых сплавов различного назначения. Проведен анализ современных технологий плавки и обработки алюминиевых расплавов.

Для модифицирования кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах используют такие элементы, как P, S, B, Be, Se, Sc ... В настоящее время наиболее широко используется фосфор. При вводе в сплав небольшого количества фосфора, первичные кристаллы кремния, которые ранее были игольчатыми или звездообразными, превращаются в почти правильные многогранники и измельчаются. Оптимальное количество фосфора, необходимое для получения надежного эффекта модифицирования, в литературе колеблется от 0,04 до 0,12 массы %. Основным недостатком фосфора является то, что, измельчая кристаллы первичного кремния, он способствует укрупнению частиц кремния в эвтектике, что отрицательно влияет на пластичность заэвтектических силуминов.

Модифицирующий эффект фосфора объясняется зародышеобразующим механизмом фосфида алюминия (AlP). Фосфид алюминия имеет сходную по типу кристаллическую решетку и близкие её параметры по отношению к кремнию, соответственно, ГЦК, ($a = 0,545$ нм) и ГЦК ($a = 0,543$ нм).

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.

В настоящее время, механизм модифицирующего действия фосфора в заэвтектических силуминах остаётся спорным. С позиции классической теории модифицирования не понятны принципы действия таких активных модификаторов заэвтектического силумина, как сера, селен, мышьяк и бериллий, поскольку эти

элементы не образуют с кремнием высокотемпературных соединений. Методом термодинамического анализа было установлено, что центрами гетерогенного зародышеобразования при затвердевании металлов являются их собственные нанокристаллы, состоящие из более мелких нанокристаллов, которые относительно длительное время стабильно могут существовать в расплаве выше температуры ликвидус. Поэтому эффективность модифицирования заэвтектических силуминов можно рассматривать и с точки зрения взаимодействия модификаторов с элементом, который наиболее активно адсорбируется на кристаллах кремния.

Во второй главе Объектами исследований были бинарные сплавы А1-20 масс. % Si; А1-21 масс. % Si и поршневой заэвтектический силумин АК21М2,5Н2,5 (ГОСТ 1583-93: 20,00-22,0 % Si; 2,2-3,0 % Cu; 2,2-2,8 % Ni; 0,2-0,5 % Mg; 0,2-0,4 % Mn; 0,2-0,4 % Cr; 0,1-0,3 % Ti).

Сплавы АК20, АК21 и АК21М2,5Н2,5 выплавляли из шихтовых материалов (АК7ч (ГОСТ 1583-93); лигатуры AlCu50, AlNi20, AlCr10, AlMg50 (ГОСТ Р 53777-2010), Кр1 (ГОСТ 2169-69), МН95 (ГОСТ 6008-90) технической чистоты. Расплавы готовили в печи сопротивления типа СШОЛ на воздухе, бинарные сплавы А1-20 % Si, А1-21 % Si в алундовых тиглях, а поршневой – в графитошамотных.

Лигатуру Cu-P (7 масс. % P) вводили в расплав силумина разных видов:

1. Прутки диаметром 2-10 мм, полученный методом непрерывного литья при скорости охлаждения сплава 50-200 К/с.
2. Лента толщиной 0,2-0,5 мм, полученная при скорости охлаждения в интервале кристаллизации 103-104 К/с.
3. Фольга толщиной 10-30 мкм, полученная при скорости охлаждения 10^6 К/с.

Лигатуру МФ7 вводили завернутой в алюминиевую фольгу под зеркало расплава при температуре $790\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выдержка расплава на усвоение фосфора составляла 15-20 минут при периодическом его перемешивании. Количество лигатуры определялось из расчета введения в расплав 0,04 % P, 0,05 % P, 0,08 % P и 0,12 % P.

Церий вводили в силумин в количестве 0,03-0,9 % от массы расплава лигатурой Al-Ce (15 масс. % Ce) при температуре 800 °С.

Технология рафинирования заэвтектического силумина включала в себя флюсовую обработку смесью солей: (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl) с расходом (1,0-1,1) % от массы расплава.

Для исследования процесса кристаллизации сплавов использовали термоанализ. Запись кривых охлаждения производили с помощью дифференциальной термопары, один из спаев которой был погружен в тающий лед. Для регистрации показаний термопары использовали прибор КСП-4. Кривые охлаждения записывали в процессе кристаллизации проб массой 60 ± 5 г в алундовых тиглях. Скорость охлаждения проб поддерживали в пределах 10-12 °С/мин.

Микроструктуру сплавов исследовали на образцах, полученных после термоанализа, а также залитых в землю и в кокиль. Образцы травили водным раствором плавиковой кислоты (1 % HF). Структуру шлифов оценивали методом металлографического анализа с помощью микроскопа программно-аппаратного комплекса Zeiss-Thixomet. Определяли следующие параметры структуры:

- размер кристаллов первичного кремния, мкм;
- объёмная доля кристаллов первичного кремния, %;
- площадь первичных кристаллов кремния, мкм².

Распределение фосфида алюминия и церия в микроструктуре сплавов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 (СЭМ).

Химический состав заэвтектических силуминов определяли с помощью спектрометра фирмы «Thermo» марки ARL 4460 OES.

Механические свойства сплавов определяли по стандартным методикам на образцах, вырезанных из отлитых в кокиль заготовок: прочность – на разрывной машине РМГ 100-МГ4, твердость – на приборе твердомер универсальный марки «NEMESIS». Твердость при комнатной температуре определялась по стандартной

методике (ГОСТ 9012-89) на заготовках Ø 20x15 мм при нагрузке 62,5 кгс или 187,5 кгс.

Коэффициент линейного расширения сплавов в интервале температур 20-300 °С определяли на образцах, отлитых в кокиль, с помощью дилатометра по стандартной методике.

В третьей главе представлены результаты исследования технологии получения лигатур Cu-P. Согласно теории, фосфор легко горит, поэтому его очень трудно вводить в лигатуры. В данной работе для изготовления лигатуры Cu-P использовали чистую медь (М0, М1 ГОСТ 859-2001) и элементный фосфор в виде порошка (99,2 % Р + 0,8 % Р₂О₅). Вначале чистую медь нагревали в плавильной печи до температуры 1200-1250 °С. После полного расплавления и перемешивания её заливали в реакционную камеру, куда предварительно была помещена навеска порошка фосфора. На рисунке 1 представлена конструкция реакционной камеры для приготовления сплава Cu-P.

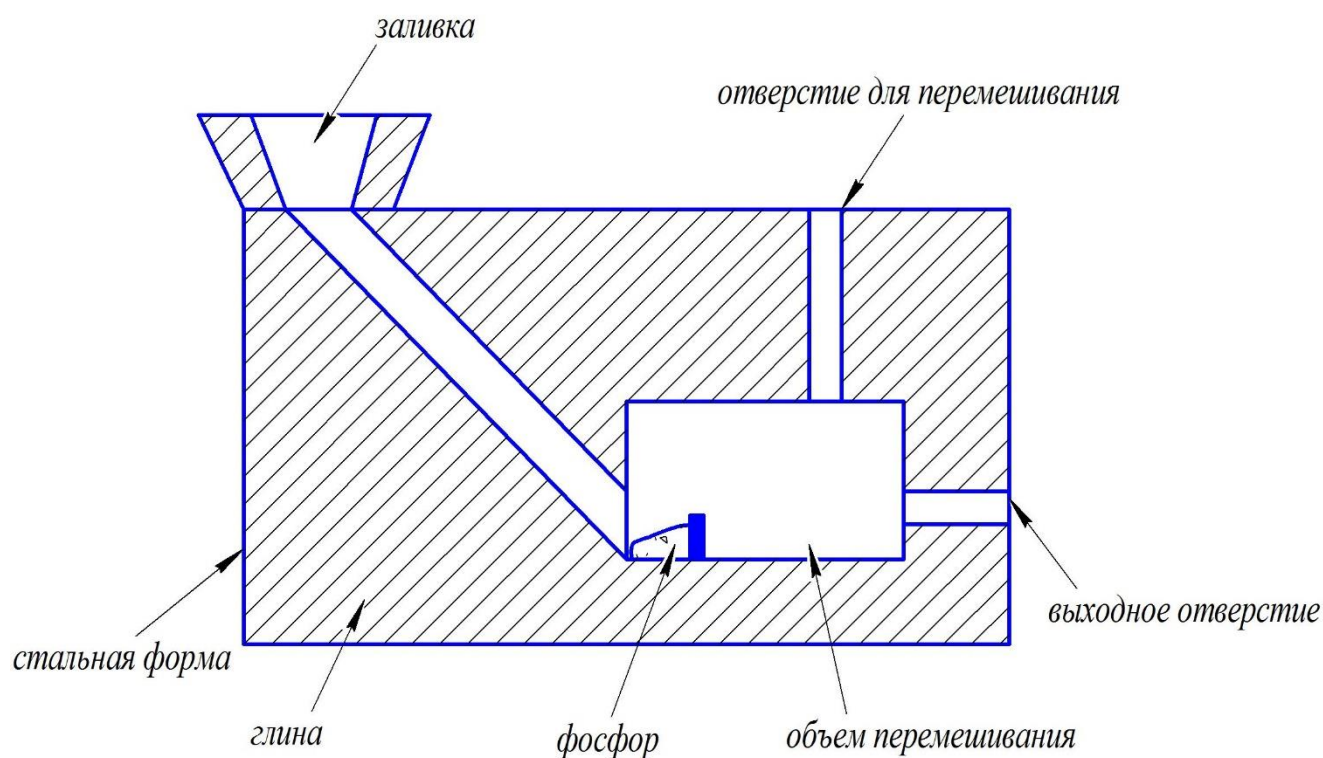


Рисунок 1 – Конструкция реакционной камеры для приготовления сплава Cu-P

В реакционной камере расплав меди быстро перемешивали с порошком фосфора. После чего «смесь» выливали в металлическую или графитовую форму, предварительно нагретую до 150-200 °С, и обязательно охлаждали водой.

Лигатура Cu-P, приготовленная по данной методике, содержала 7-11 масс. % фосфора. Этот метод не приводит к загрязнению окружающей среды.

В данной работе объектами исследования являлись лигатуры Cu-P разных видов: слиток, пруток, лента и фольга, полученные при скоростях охлаждения в процессе кристаллизации от 20 К/с до 10^6 К/с. Лигатуру Cu-P получали в виде:

- слитка – методом литья в графитовую форму;
- прутка – методом непрерывного литья;
- ленты – методом боковой подачи расплава на валок-кристаллизатор;
- фольги – методом спиннингования расплава.

На рисунке 2 представлены виды полученных лигатур.



Рисунок 2 – Внешний вид лигатуры МФ7:

а) Слиток; б) Пруток; в) Лента; д) Фольга.

Анализ микроструктуры сплавов Cu-P с высоким разрешением осуществлялся на растровом электронном световом микроскопе ZEISS Observer и сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 (СЭМ).

Для оценки структуры сплавов Cu-P в образце быстро закристаллизованной фольги проводили рентгеновский анализ. Исследования осуществляли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием монохромного

CuK_α излучения в интервале углов $20-90^\circ$ с шагом $0,05^\circ$ и экспозицией 3 с на точку. Использовали схему съемки Брегга-Брентано.

На рисунке 3 показана рентгенограмма образцов лигатуры МФ7, полученной со скоростями охлаждения в процессе кристаллизации 50, 1000 и 10^6 К/с. По приведённым данным можно заключить, что в образце, полученном со скоростью 10^6 К/с, частицы фаз в эвтектике имеют размер примерно 10 нм. При меньших скоростях охлаждения размер фазы α_{Cu} и фосфида меди в эвтектике значительно (в 3-6 раз) больше, чем в фольге.

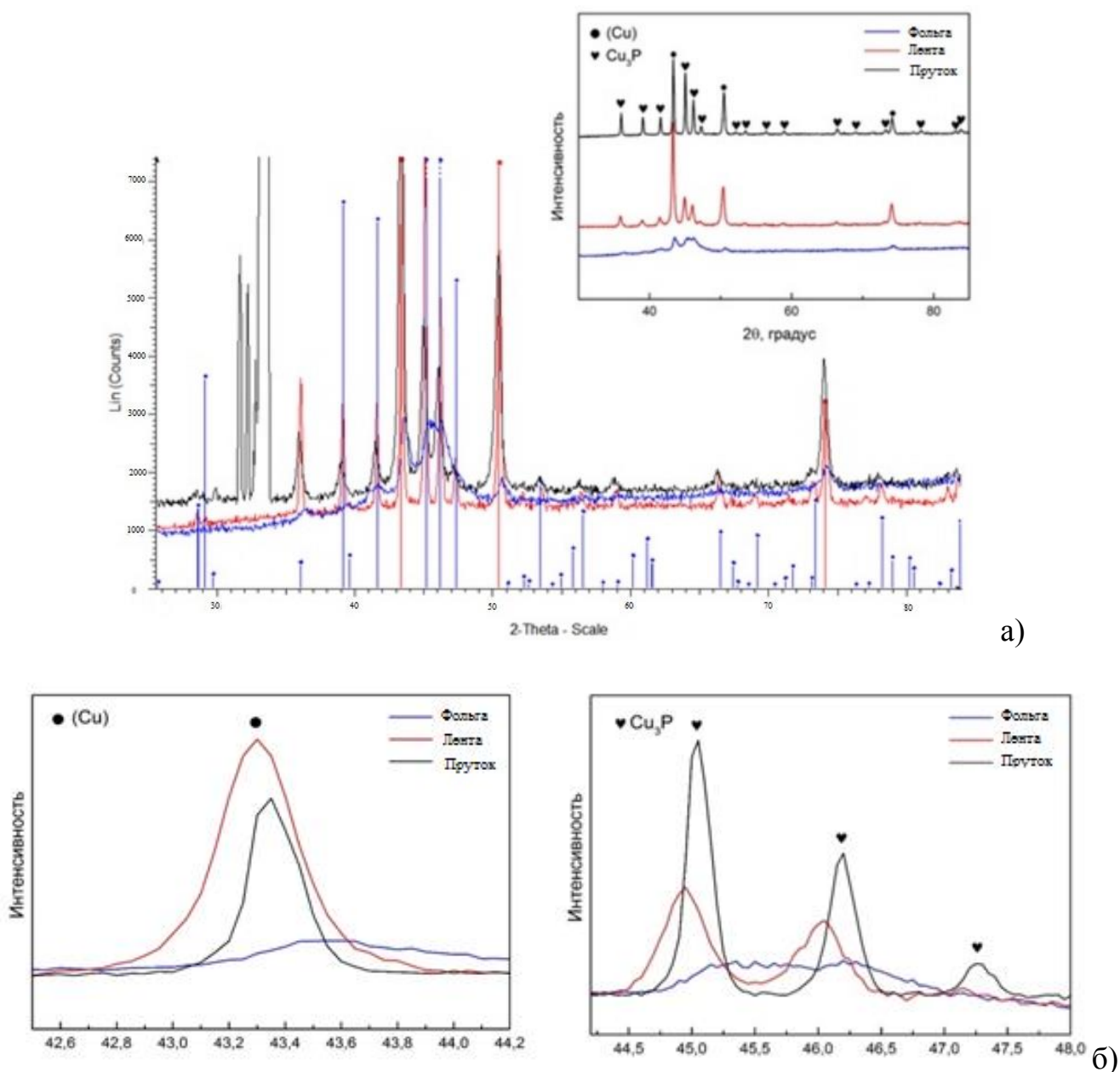


Рисунок 3 – Рентгенограммы образцов лигатуры МФ7:

- а) Фрагменты рентгенограмм лигатуры, закристаллизованной с разными скоростями охлаждения;
- б) Фрагменты рентгенограмм, используемые для расчета размера области когерентного рассеяния (ОКР).

Анализ структуры лигатуры медь-фосфор показал, что она зависит от содержания введённого в неё фосфора и от скорости охлаждения в процессе её кристаллизации. Чем больше скорость охлаждения лигатуры в процессе кристаллизации, тем меньше размер дендритной фазы α_{Cu} и больше растворённого в ней фосфора. Максимальное значение его содержания (1,70 масс. %) в растворе меди достигается при скорости кристаллизации сплава лигатуры 10^6 К/с.

В четвертой главе приведены результаты исследования по влиянию различных видов лигатур Cu-P на структуру и свойства сплавов АК20, АК21 и АК21М2,5Н2,5.

В результате литературного анализа, как было отмечено в главе 1, в настоящее время нет однозначного толкования процесса модифицирования кристаллов первичного кремния в структуре заэвтектических силуминов. В связи с этим в данной работе были проведены исследования по влиянию четырёх наименований лигатур Cu-P в зависимости от содержания в них фосфора: МФ7 – доэвтектическая, МФ8.5 – эвтектическая, МФ10 – заэвтектическая и фосфид меди Cu_3P .

Фосфор вводился лигатурами в расплав силумина в количестве 0,08-0,1 % по массе за 15 мин до заливки образцов, предназначенных для исследования структуры и определения механических свойств сплавов.

Отмечено, что при модифицировании эвтектического силумина доэвтектической лигатурой Cu-P температура начала кристаллизации первичного кремния на 15-32 °С выше, чем при модифицировании заэвтектической лигатурой Cu-P.

Результаты экспериментов по оценке влияния лигатур Cu-P, различных по содержанию в них фосфора, на размер кристаллов первичного кремния (КПК) и твёрдость сплава АК21 представлены в таблице 1 и на рисунке 4.

Таблица 1 – Влияние лигатур Cu-P на КПК и твёрдость сплава АК21

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

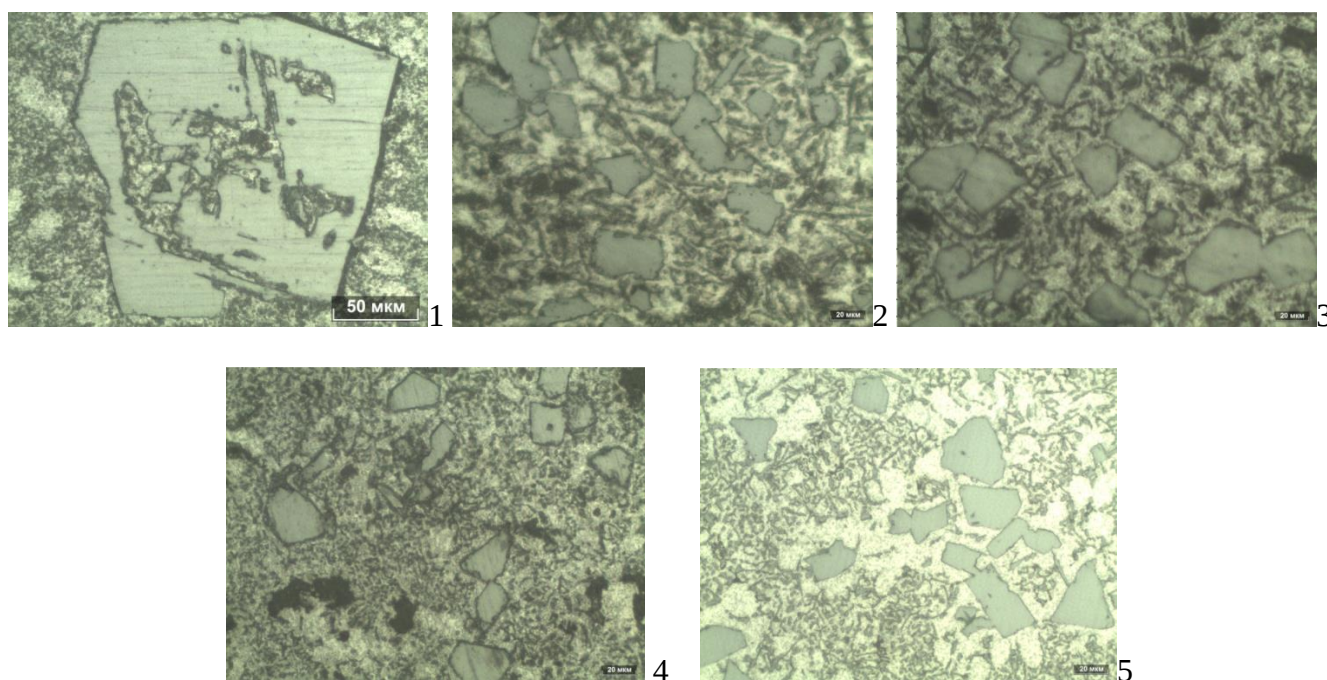


Рисунок 4 – Микроструктура сплава АК21 в зависимости от модифицирования лигатурами Cu-P с различным содержанием в них фосфора.

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

Из результатов, приведённых в таблице 1 и на рисунке 4, видно, что лигатура МФ7 – доэвтектическая по содержанию фосфора и имеющая в своей структуре первичную фазу твёрдого раствора меди, по модифицирующей эффективности выше, чем лигатуры Cu-P, в структуре которых эта фаза отсутствует.

Следовательно, опираясь на результаты исследований, приведённых в главе 3, таблице 2 и рисунке 5, можно заключить, что лигатуры Cu-P, содержащие в своём составе растворённый фосфор, обладают большей модифицирующей способностью по отношению к кристаллам первичного кремния в заэвтектических силуминах.

Максимальный эффект измельчения этих кристаллов достигается при вводе в расплав заэвтектического силумина лигатур МФ7 (лента, фольга), кристаллизующихся при скоростях охлаждения 10^3 - 10^6 К/с и имеющих в своём составе растворённый фосфор в количестве до 1,70 масс. %.

Таблица 2 – Влияние лигатур Cu-P на размер кристаллов первичного кремния в структуре сплава АК21

№ п/п	Вид и марка лигатуры Cu-P	Содержание растворённого фосфора в фазе α_{Cu} , %	Размер КПК, мкм
1	Фосфид меди Cu_3P	0,00	31
2	Слиток МФ10(10% P)	0,60	28
3	Пруток МФ8,5 (8,5% P)	1,46	26,8
4	Пруток МФ7 (7% P)	1,60	24,4
5	Лента МФ7 (7% P)	1,64	21,5
6	Фольга МФ7 (7% P)	1,70	21,0

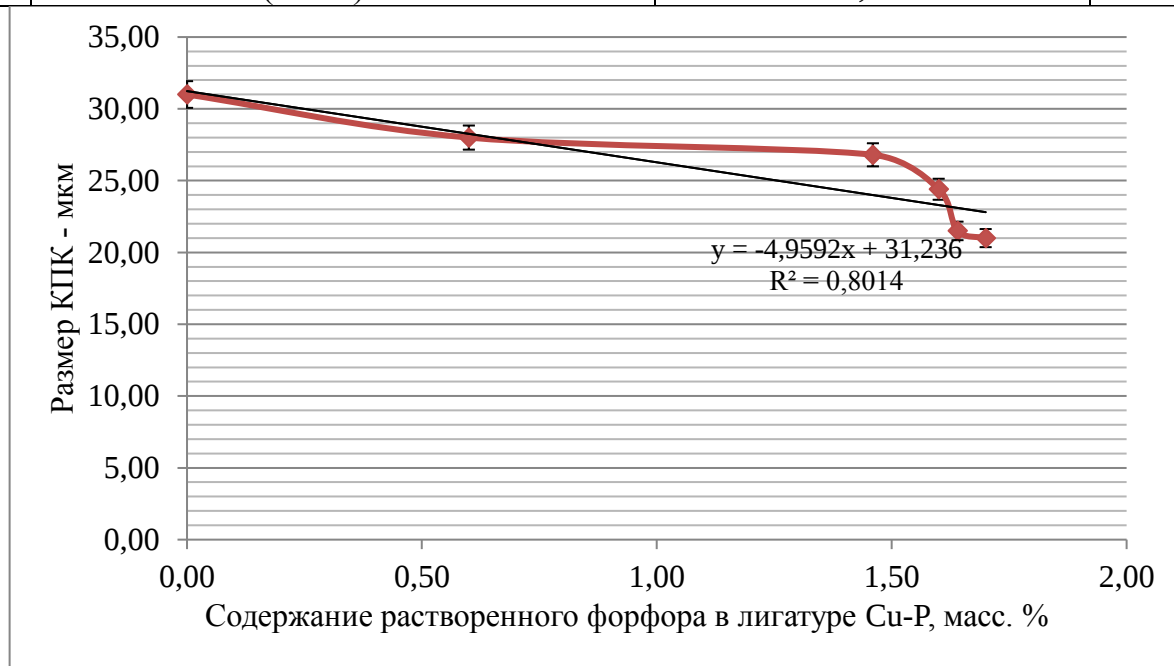


Рисунок 5 – Влияние растворенного фосфора в лигатуре Cu-P на размер кристаллов первичного кремния

Данный вывод хорошо согласуется с термодинамическими данными реакции взаимодействия алюминия и фосфора, по которой возможно образование в расплаве силумина фосфида алюминия (AlP) – центров кристаллизации первичного кремния, которые показаны на рисунке 6:

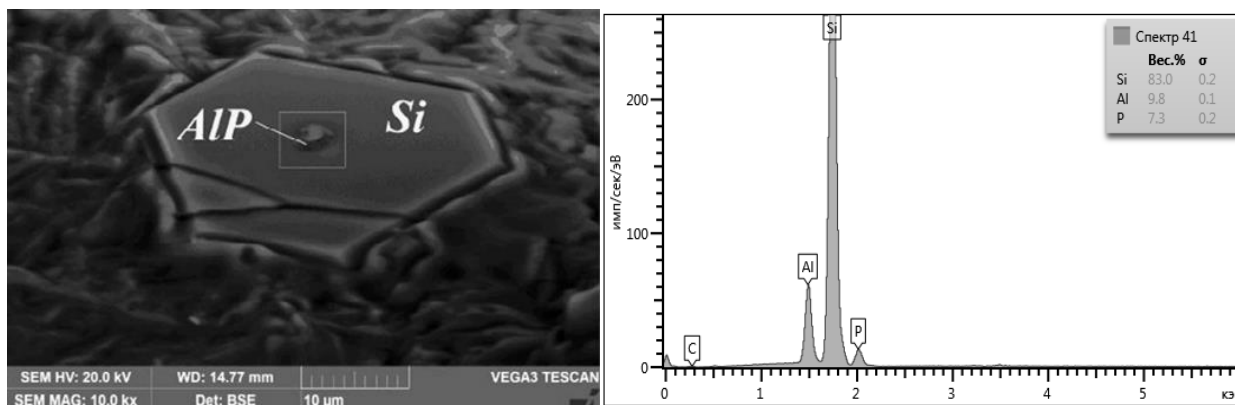
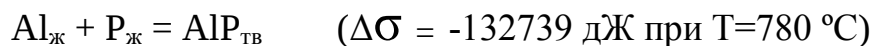


Рисунок 6 – Зародыши кристаллизации частиц первичного кремния в сплаве Al-Si

Данное заключение нашло своё подтверждение и в исследованиях по оценке влияния лигатур МФ7, полученных с различными скоростями охлаждения в процессе кристаллизации, на структуру и свойства сплавов АК21М2,5Н2,5.

Для модифицирования использовали лигатуру МФ7 в виде фольги, ленты и прутка. Операцию модифицирования проводили при температуре $790 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ вводя различное количество лигатуры МФ7 (обеспечивая содержание фосфора 0,04 %; 0,08 %; 0,12 %; 0,20 %). Эффект модифицирования оценивали по размеру кристаллов первичного кремния в структуре сплава АК21М2,5Н2,5. Результаты приведены в таблице 3 и на рисунке 7.

Приведённые результаты показывают, что более мелкие кристаллы первичного кремния в структуре сплава АК21М2,5Н2,5 образуются при вводе в расплав лигатуры в виде фольги (скорость охлаждения 10^6 K/c). Для получения мелкокристаллического первичного кремния в сплаве АК21М2,5Н2,5 при использовании лигатуры в виде фольги достаточно введения 0,04-0,05 % Р, против 0,08-0,10 % Р при введении его из лигатур в виде ленты или слитка.

Таблица 3 – Влияние скорости охлаждения при кристаллизации лигатуры МФ7 на структуру и свойства сплава АК21М2,5Н2,5, при различном количестве вводимого фосфора

Расход модификатора – фосфора, масс. %	Вид лигатуры	Размер КПК, мкм	Свойства сплава АК21М2,5Н2,5	
			Предел Прочности при растяжении, МПа	Твердость (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

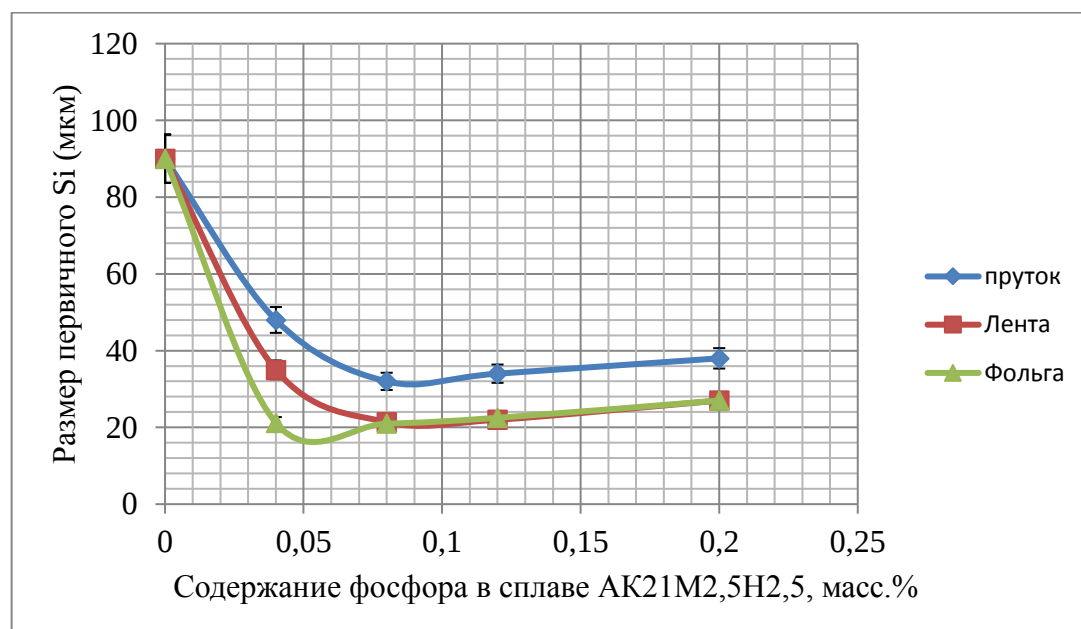


Рисунок 7 – Влияние скорости охлаждения при кристаллизации лигатуры МФ7 и количества вводимого фосфора на размер кристаллов первичного кремния в сплаве АК21М2,5Н2,5 ($T_{\text{модиф.}} = 790 \pm 10$ °С, $t_{\text{выдержки}} = 15-20$ мин, $T_{\text{формы}} = 150$ °С).

Это позволяет утверждать, что чем больше скорость охлаждения в процессе кристаллизации лигатуры и, как отмечалось в главе 3, в этом случае в её структуре больше растворённого фосфора, тем выше модифицирующий эффект по отношению кристаллов первичного кремния в структуре сплава АК21М2,5Н2,5.

Из результатов, приведённых в таблице 3, видно, что механические свойства сплава АК21М2,5Н2,5 достаточно хорошо коррелируют с его структурой: чем меньше размер кристаллов кремния, тем выше прочность сплава при незначительном изменении твёрдости.

Исследование по влиянию на микроструктуру заэвтектических силуминов длительности выдержки расплава после ввода лигатуры Cu-P, как важного технологического параметра, проводили на сплаве Al-20 % Si. В расплав вводили лигатуру в виде прутка из расчёта 0,05 масс. % фосфора. Результаты, приведённые на рисунке 8, показывают, что доля мелких КПК (10-20 мкм) при 20 мин. выдержки составляет 55 %, при 6 часовой – 43 %, а без выдержки расплава после ввода лигатуры Cu-P – 31 %. При этом характер изменений мало зависит от вида лигатуры Cu-P. Следовательно, для надежного протекания процесса модифицирования достаточно выдержки расплава в течение 15-20 минут после введения модификатора.

Важно отметить, что КПК не достигают размеров своего исходного состояния даже через 6 часов выдержки жидкого металла после ввода в него лигатуры Cu-P.

Выбор оптимальной температуры модифицирования лигатурой Cu-P (МФ7) проводился на основании анализа литературных источников и требований производственных условий.

Результаты исследования, представленные на рисунке 9, показали, что модифицирующий эффект от ввода фосфора 0,05 масс. % лигатурой Cu-P (МФ7) в заэвтектический сплав Al-20% Si возрастает с температурой литья от 700 до 900 °С. При этом наиболее целесообразно вводить в расплав заэвтектического силумина лигатуру МФ7 при температуре 800 °С.

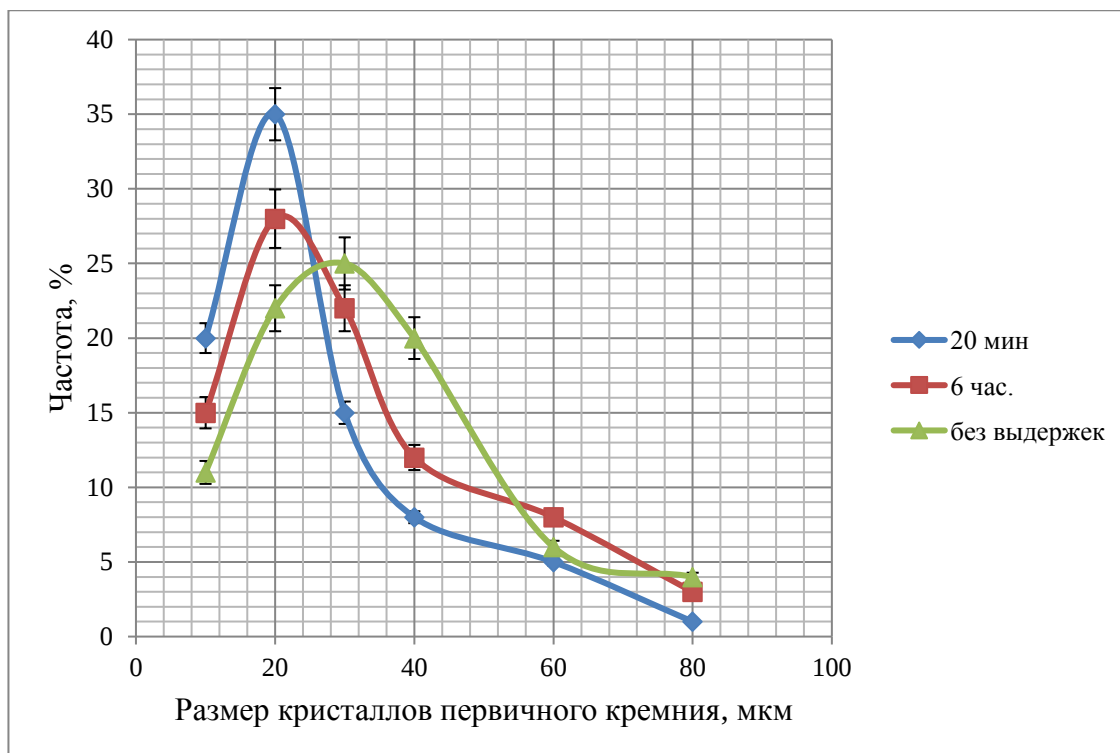


Рисунок 8 – Распределение по размерам КПК в структуре сплава Al-20% Si, модифицированного 0,05 масс % фосфора, в зависимости от длительности выдержки расплава.

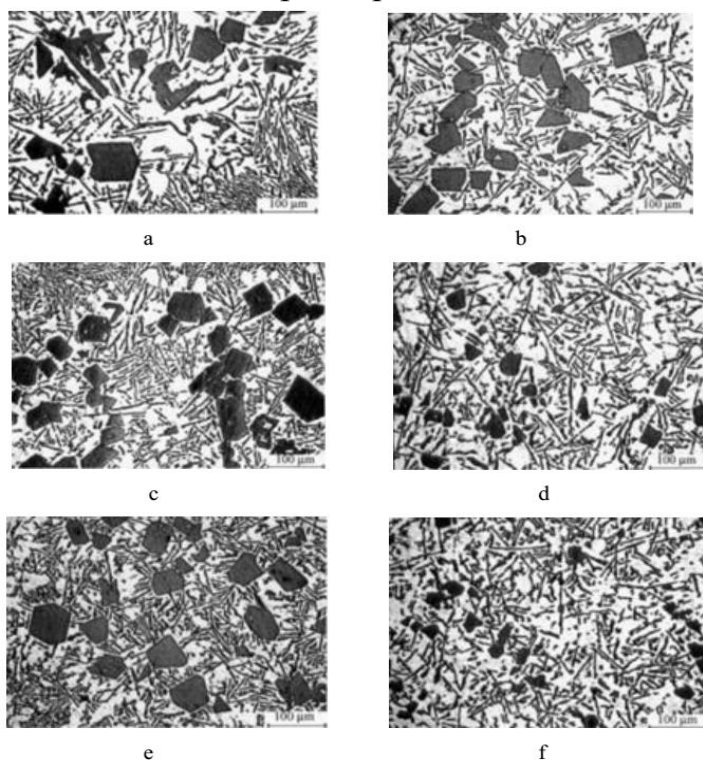


Рисунок 9 – Микроструктура сплава Al-20% Si в зависимости от температуры модифицирования: 700 °C без добавления фосфора (a), с добавлением (b); 800 °C без добавления фосфора (c), с добавлением (d); 900 °C без добавления фосфора (e), с добавлением (f).

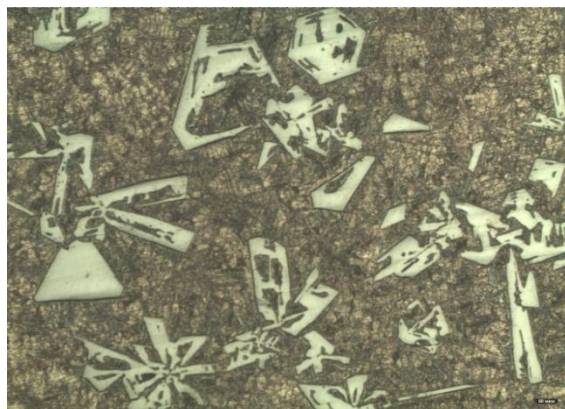
По результатам, полученным в ходе проведённых исследований, в целом можно заключить, что лигатура МФ7 в виде ленты по своим модифицирующим характеристикам несколько уступает лигатуре в виде фольги. При этом для применения в производственных условиях она является более технологичной. В связи с этим, основываясь на материалах литературных источников, в данной работе была проведена серия экспериментов, направленных на увеличение эффективности процесса модифицирования заэвтектических силуминов на базе этой лигатуры. Для этого при модифицировании в расплав дополнительно вводилась микролегирующая добавка церия.

Исследования, проведенные на поршневом заэвтектическом силумине АК21М2,5Н2,5, показали, что введение 0,6 масс. % церия (Al-15 % Ce) в сплав, модифицированный лигатурой МФ7 в виде ленты из расчета 0,08 % масс. фосфора, способствует ещё большему измельчению кристаллов первичного кремния. Их размер при литье в кокиль не превышает 16-17 мкм. При этом модифицирующий эффект сохраняется в течение 1,5-2,0 часов выдержки расплава при температуре 800 °С. Результаты представлены в таблице 4 и на рисунке 10.

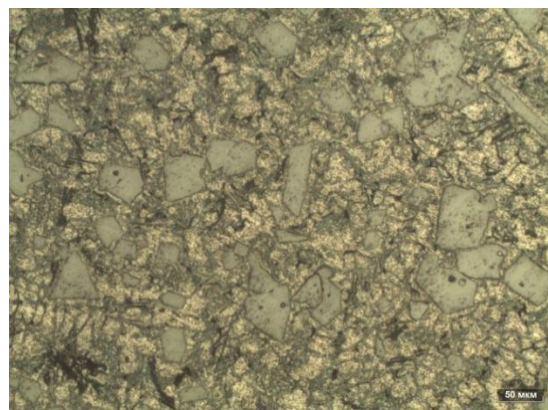
Таблице 4 – Совместное влияние фосфора и церия на структуру и механические свойства сплава АК21М2.5Н2.5

№ п/п	Вид лигатуры	КПК (мкм)	Предел прочности при растяжении, (МПа)	Твердость НВ 2.5/187.5
1	Исходный сплав	90	90	135
2	Пруток МФ7. Скорость охлаждения 50 К/с. Введение 0,08% Р	38	152	140
3	Пруток МФ7. Скорость охлаждения 50 К/с. Введение 0,08 % Р + 0,6% Ce (Al-15 % Ce)	23	160	145
4	Лента МФ7. Скорость охлаждения 1000 К/с. Введение 0,08 % Р + 0,6% Ce (Al-15 % Ce)	16	170	145
5	Фольга МФ7. Скорость охлаждения 10 ⁶ К/с. Введение 0,08 % Р + 0,6% Ce (Al-15 % Ce)	17	162	145

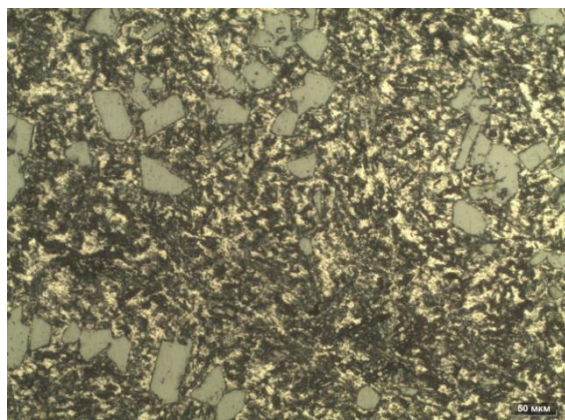
Установлено, что одновременное введение модифицирующей лигатуры МФ7, изготовленной в виде быстроохлажденной ленты, и церия в поршневой заэвтектический силумин АК21М2,5Н2,5 позволяет повысить механические свойства сплава. В частности, предел временной прочности, определяемый на отдельно отлитых образцах из сплава АК21М2,5Н2,5, без модифицирования составляет 90-100 МПа, обработка лигатурой МФ7 в виде ленты позволяет повысить прочность до 160 МПа, и дополнительно ввод церия повышает ее еще до 170 МПа. Аналогично изменяется и твердость сплава при комнатной температуре. В исходном варианте и при различных вариантах обработки она, соответственно, составляет 135, 140 и 145 НВ.



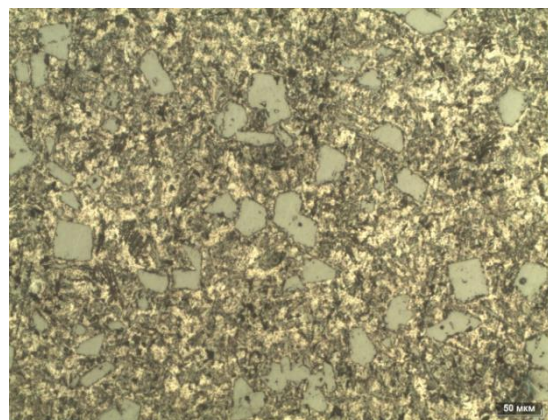
а



б



в



г

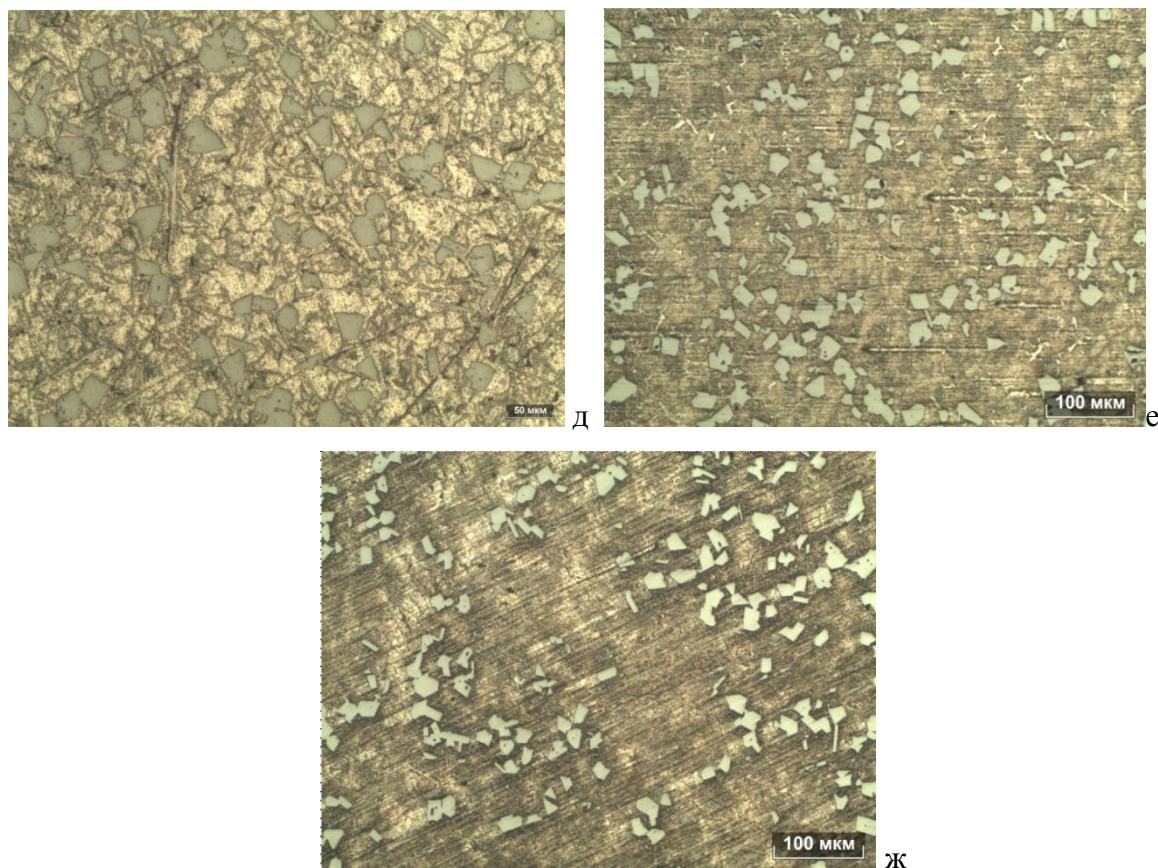


Рисунок 10 – Структура сплава АК21М2,5Н2,5 до и после модифицирования совместным введением фосфора и церия: а) Без модифицирования; б) 0,08 % Р; в) 0,08 % Р + 0,03 % Се; г) 0,08 % Р + 0,06 % Се; д) 0,08 % Р + 0,3 % Се; е) 0,08 % Р + 0,6 % Се; ж) 0,08 % Р + 0,9 % Се

Комплексная обработка поршневого заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 модифицирующей лигатурой МФ7 в виде ленты и микролегированием церием позволяет снизить коэффициент линейного расширения (КЛР) этого сплава на 10-13 %. После модифицирования лентой лигатуры МФ7 КЛР сплава в интервале температур с 20 до 300 °С составляет $(18,2-18,5) \cdot 10^{-6}$ 1/К. В то же время КЛР исходного сплава составляет $(19,0-19,5) \cdot 10^{-6}$ 1/К. Также было показано, что после дополнительного микролегирования церием эта величина составляет $(17,0-17,2) \cdot 10^{-6}$ 1/К. Таким образом микролегирование церием способствует большему уменьшению величины КЛР сплава.

Рафинирование заэвтектических силуминов проводилось по внепечной флюсовой технологии: солевая смесь – (62,5% NaCl + 25% NaF + 12,5% KCl), расход флюса – 1,0 % от массы расплава; температура расплава 750-760 °С, ввод в

струю металла при переливе в раздаточный ковш. Стабильный уровень свойств сплава достигается при комплексной его одновременно модифицирующей обработке лигатурой Cu-P (МФ7) и микролегированием церием (Al-15 % Ce) при температуре 790-800 °С.

Таким образом, в целом, на основании полученных результатов можно заключить, что лигатура МФ7 в виде ленты является эффективным модификатором эвтектических силуминов и может быть использована в качестве замены традиционных медь-фосфористых модификаторов в виде прутка или чушки. При этом требуются более низкая температура перегрева расплава (не более 800 °С) и меньший расход фосфора (до 0,08 масс. %). Дополнительное введение 0,6 масс. % церия способствует повышению механических и эксплуатационных свойств сплавов.

Совмещение операций флюсового рафинирования (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl), модифицирования (МФ7) и микролегирования (лигатуры Al-15 % Ce) способствует уменьшению времени проведения обработки расплавов в среднем на 20-25 мин., интенсифицирует перемешивание расплава во время его перелива и разрушает окисную плену под действием флюса на границах раздела лигатура-жидкий металл и за счёт этого способствует эффективному рафинированию расплавов и лучшему усвоению добавок.

В пятой главе приведены результаты опытно-промышленного опробования технологии совмещенного рафинирования, модифицирования и микролегирования поршневых эвтектических силуминов.

Опытно-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 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 % Р) в виде ленты толщиной 0,2-0,5 мм; лигатуру (Al-15 % Се) 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, представленные на рисунке 11, изготавливали литьём в кокиль. Масса заливаемого металла составляла 2,0-2,2 кг.

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 5 и 6 и на рисунке 11.

Таблица 5 – Химический состав поршневого сплава

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	-

Опытно-промышленное опробование, которое проводилась на площадке Вьетнамского технологического института показало, что 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 коэффициент линейного расширения $(17,0-17,2) \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ для сплава АК21М2,5Н2,5 в интервале температур 20-300 °С. По результатам опробования сплава данная технология принята к введению в производство во Вьетнамском технологическом институте (г. Ханой) (Акт внедрения 418/VCN от 20.09.2019 г).

Таблица 6 – 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 НВ2.5/187.5	140-142	140-145



а)

б)

Рисунок 11 – Поршни из сплава АК21М2,5Н2,5: а) отливка с литниковой системой; б) после механической обработки.

Таким образом, для достижения высоких механических и эксплуатационных свойств поршневых заэвтектических силуминов, необходимо применять комплексную обработку расплава с одновременным использованием доступных и недорогих материалов, таких как лигатура Al – 15%Ce в качестве микролегирующей добавки и лигатуру Cu – 7%P, как модификатор.

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; $\sigma_{\text{в}} = 165-170$ МПа; $\text{КЛР} = 17,0 \cdot 10^{-6}$ 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 °С;
- Расход модификатора (от массы расплава): 0,6 % Се (Al-15 % Се) + 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. %; $T_{\text{распл}} = 750-760$ °С.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Белов В.Д., Нгуен К.Х. Влияние скорости охлаждения при кристаллизации сплава медь-фосфор на его способность измельчать первичный кремний в заэвтектических силуминах // Литейщик России. – 2018. – №11. – С.18-22;

2. Нгуен К.Х., Белов В.Д. Влияние технологических параметров на эффективность процесса модифицирования лигатурой медь-фосфор заэвтектического силумина //Литейщик России. – 2019. – №5. – С.10-15;

3. Нгуен К.Х., Белов В.Д., Базлова Т.А. Получение и применение наноструктурных фосфорсодержащих модифицирующих лигатур для заэвтектических силуминов // Металлообработка. – 2020. – №1. – С.46-53;

4. Нгуен К.Х., Белов В.Д. Влияние скорости охлаждения при кристаллизации сплава медь-фосфор на его способность измельчать первичный кремний в заэвтектических силуминах // Тезисы докладов V Международной научной конференции «Исследования молодых ученых». – Казань, декабрь 2019 год. – №5. – С.23-27;

5. Нгуен К.Х., Белов В.Д. Влияние технологических параметров на эффективность процесса модифицирования лигатурой медь-фосфор

заэвтектического силумина // Тезисы докладов II Международной научно-практической конференции «Современные проблемы теории машин». – Санкт-Петербург, декабрь 2019 год. – №8. – С.63-68.