

**Ю. П. Скоробагатько**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВНЫХ ДОБАВОК \*

*Проведен литературный анализ состояния научных исследований влияния различных химических элементов на структуру и свойства заэвтектических алюминиевых сплавов, отмечены достоинства и недостатки применявшихся модификаторов.*

**Ключевые слова:** заэвтектические алюминиевые сплавы, модифицирование, жидкотекучесть, коэффициент термического расширения, легирующие добавки, структура, микрогруппировка

### Введение

В последние годы заэвтектические силумины, обладающие рядом уникальных свойств (низким коэффициентом линейного расширения, достаточно высоким модулем упругости, повышенной износостойкостью) вызывают значительный интерес у разработчиков и потенциальных потребителей таких сплавов. В частности, заэвтектические силумины широко используют для деталей двигателей внутреннего сгорания автомобилей, которые изготавливают фасонным литьем или жидкой штамповкой. Применение же таких сплавов для получения деформированных полуфабрикатов методом полунепрерывного литья и последующего прессования или штамповки затруднено из-за формирования в их структуре грубых первичных кристаллов кремния, снижающих технологичность при литье и деформации [1].

В современной технике для изготовления поршней и головок цилиндров двигателей внутреннего сгорания (ДВС) широко применяются заэвтектические силумины различного химического состава (табл. 1).

Такие сплавы используют, в основном, в литом состоянии, так как структура многофазных сложнелегированных алюминиевых сплавов, содержащая большое количество эвтектики, является более жаропрочной, чем закаленных [1, 2].

При разработке рациональных составов заэвтектических силуминов наблюдается тенденция к увеличению в них массовой доли кремния, который снижает коэффициент их термического расширения. В то же время ввод в такие сплавы меди, магния, никеля и кобальта способствует повышению их механических свойств. Что касается марганца, то он нейтрализует вредное влияние железа, всегда присутствующего в этих силуминах [3].

Кроме указанных деталей ДВС, заэвтектические силумины применяют для изготовления тормозных барабанов и гильз цилиндров.

В настоящее время известен опыт изготовления блока цилиндров двигателя легкового автомобиля из заэвтектического силумина с 17 % кремния литьем под давлением без сменных гильз, что является большим достижением в двигателестроении [4], так как при этом снижается масса машины, улучшается

Таблица 1

### Химический состав применяемых заэвтектических силуминов

Название страны	Содержание элементов, %										
	Si	Cu	Mg	Mn	Ni	Co	Cr	V	Ti	Cd	Be
СНГ	16-22	1,5-2,5	0,3-1,0	0,4-1,0	0,9-1,7	0,5-0,9	1,0-0,4	-	-	-	-
Чехия	17-25	0,8-5,3	0,1-1,3	0,1-0,8	0,1-4,2	0,3-1,2	-	-	0,1-0,2	-	-
Германия	16-26	0,8-4,3	0,4-1,3	0,4-0,8	0,8-3,6	1,0-1,25	-	-	0,02-0,1	-	0,02
США	21-23	0,9-1,2	0,75-1,25	-	2,0-2,5	-	-	0,1	-	-	-
Франция	20,0	2,0	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Япония	20,0	2,5	0,6	-	0,6	-	1,0	-	-	0,8	0,005

\*Обзор

отвод тепла от двигателя и значительно повышаются технико-экономические показатели его работы.

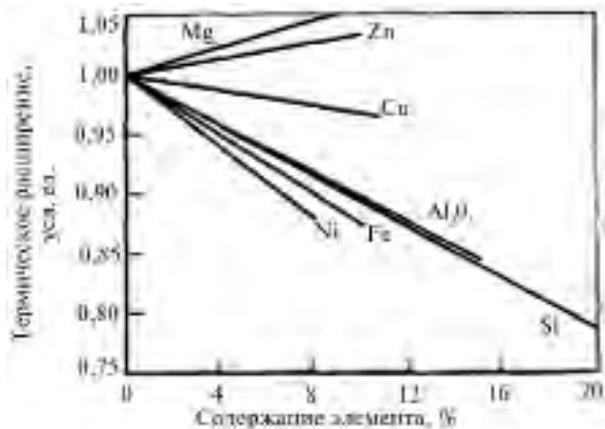
*Литейные и физико-механические свойства заэвтектических силуминов*

Заэвтектические силумины отличаются высокими литейными свойствами: хорошей жидкотекучестью, небольшой линейной усадкой и минимальной склонностью к образованию горячих трещин. В ряде экспериментов, описанных в работе [5], была исследована зависимость жидкотекучести двойных немодифицированных сплавов системы Al-Si от их состава и показано, что максимум жидкотекучести на графике координат «состав-жидкотекучесть» в силуминах смещается от эвтектической точки в область заэвтектической концентрации кремния. Повышение жидкотекучести сплавов Al-Si заэвтектического состава объясняется, прежде всего, относительно высокими тепловыми эффектами кристаллизации первичного кремния, обладающего самой высокой среди металлов теплотой кристаллизации – 327 кал/г, превышающей более чем в три раза теплоту кристаллизации алюминия. Поэтому наличие даже небольшого количества первичных кристаллов кремния, образующихся при затвердевании заэвтектических силуминов, способствует поддержанию сплава в жидкоподвижном состоянии. Действие этого фактора сочетается с благоприятной, с точки зрения жидкотекучести, структурой первично выпавших кристаллов кремния. Они имеют в первом приближении равноосную структуру, изолированы друг от друга и незначительно препятствуют течению жидкого сплава.

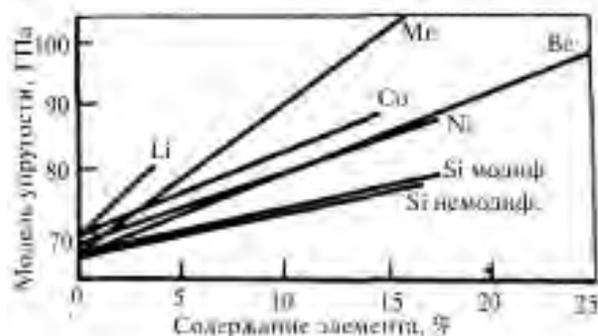
С увеличением содержания кремния линейная усадка в этих сплавах уменьшается [6]. В некоторых работах сообщается о ликвации кремния в заэвтектических силуминах [4]. При литье в кокиль первичные кристаллы кремния образуют лишь местные скопления, которые более или менее равномерно распределены по сечению отливки. Число таких скоплений уменьшается при эффективном модифицировании и возрастает в немодифицированных или недостаточно модифицированных силуминах.

Более подробно изучены физико-механические свойства заэвтектических силуминов, и, в первую очередь, коэффициент термического расширения, предел прочности, относительное удлинение и другие характеристики. Зависимость коэффициента термического расширения сплавов системы Al-Si в области рабочих температур находится в обратной пропорциональной зависимости от содержания в них кремния (рис. 1) [7].

Весьма важными свойствами для таких ответственных деталей двигателя внутреннего сгорания как поршень и блок цилиндров (без сменных гильз) являются износ- и коррозионная стойкости, которые для двойных сплавов системы Al-Si находятся в обратной линейной зависимости от содержания в них кремния [7]. Недостатком исследований таких характеристик заэвтектических силуминов является то, что в указанных работах,



а



б

**Рис. 1.** Влияние легирующих элементов: на термическое расширение алюминия (а); на модуль Юнга алюминия (б)

как правило, изучали двойные заэвтектические сплавы алюминия с кремнием, которые на практике применяются очень редко.

В ряде работ [5] были получены зависимости предела прочности и относительного удлинения от состава двойных немодифицированных сплавов системы Al-Si. Их анализ показывает, что с увеличением содержания кремния в заэвтектических силуминах предел прочности при растяжении и относительное удлинение уменьшаются, что является существенным недостатком этих сплавов. С ростом содержания кремния до 30 % заэвтектические силумины полностью теряют пластичность. Однако предел прочности при растяжении модифицированных сплавов с увеличением в них массовой доли кремния уменьшается не так резко, как у немодифицированных. Снижение прочности на растяжение у заэвтектических силуминов по отношению к эвтектическим или близким к ним по составу наблюдается только при 200 °С. В области рабочих температур от 200 до 300 °С, при которых работают поршни и другие детали двигателей внутреннего сгорания, снижение прочности на растяжение у заэвтектических силуминов значительно меньше.

Характер взаимодействия алюминия с кремнием определяется диаграммой состояния Al-Si [6]. Последняя относится к системам из двух компо-

нентов, образующих эвтектику и имеющих неограниченную растворимость в жидком и ограниченную — в твердом состоянии.

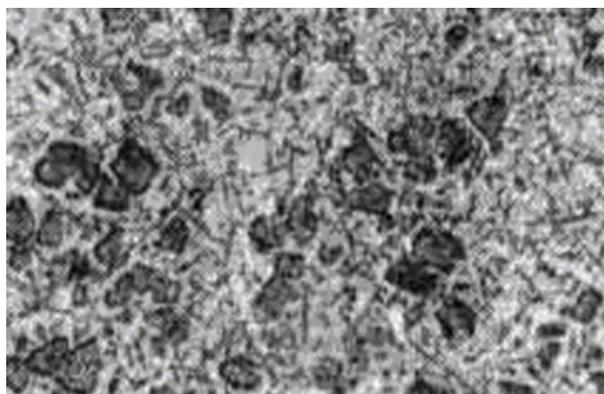
В заэвтектических силуминах первичный кремний имеет вид серых массивных кристаллов, что отличает их от эвтектических (рис. 1) [7]. При помощи разработанной Е. А. Боомом методики кристаллизации в тонких слоях удавалось получать структуру заэвтектических алюминиевых сплавов на гранях кристаллов кремния (18 % Si), заблокированных твердым раствором, выростали дендриты.

При кристаллизации заэвтектических силуминов кремний выделяется в виде полиэдрических кристаллов первичного кремния (КПК) и игольчатых частиц кремния в эвтектике (рис. 2). Эти частицы являются концентраторами напряжений, поэтому механические свойства таких материалов находятся на низком уровне, а показатель относительного удлинения приближается к нулевым значениям.

Механические свойства заэвтектических силуминов можно повысить благодаря изменению их структуры: путем модифицирования расплава различными реагентами, увеличения интенсивно-



а



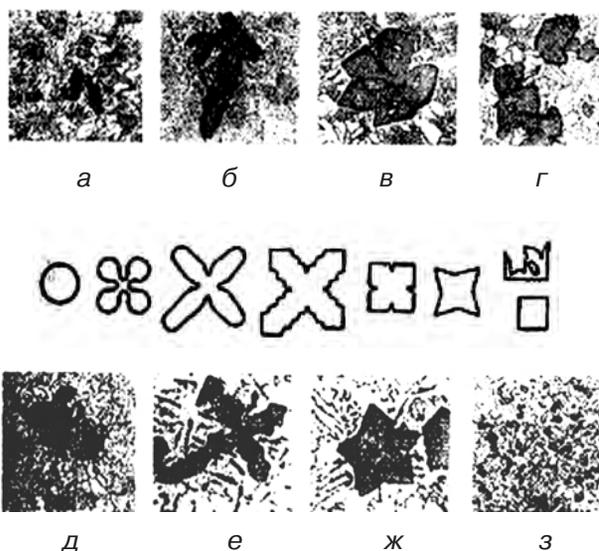
б

**Рис. 2.** Микроструктура заэвтектических силуминов: немодифицированного,  $\times 100$  (а); модифицированного 0,07 % S,  $\times 200$  (б)

сти теплоотвода от поверхности отливки в процессе кристаллизации сплава, а также применением других способов физического воздействия на такие сплавы [9]. При модифицировании происходит сдвиг эвтектической точки в сторону кремния на 1,5–2,0 %, а сам кремний кристаллизуется в виде мелких частичек сферической формы [8].

*Влияние различных модификаторов на структуру заэвтектических сплавов системы Al-Si*

Микроструктура заэвтектических силуминов в литом состоянии содержит алюмокремниевую эвтектику ( $\alpha$ -Al+Si) и изолированные кристаллы первичного кремния (рис. 3) [8]. В обычном состоянии эти кристаллы достигают значительных размеров и, поскольку имеют остроугольную фор-



**Рис. 3.** Формы роста первичных кристаллов кремния в заэвтектических силуминах: а – обработка РС15; б, в – перегрев до 1000 °С и заливка; г – обработка (в %) 0,2 Ве + 0,6 Mg + 15 Na; д – малое количество фосфора; е – обработка (в %) 0,2 Ве + 0,6 Mg; ж – обработка (в %) 0,2 Ве + 0,6 Mg + 0,08 Na; з – обработка (в %) 0,2 Ве + 0,6 Mg + 0,21 Na

му, являются концентраторами напряжений при приложении механических нагрузок на изделие. В связи с этим заэвтектические силумины перед разливкой обрабатывают различными модификаторами, которые способствуют существенному увеличению числа кристаллов кремния. При этом они приобретают вид относительно небольших полиэдров, которые можно рассматривать как различные сечения куба плоскостью. Интересной особенностью заэвтектических сплавов Al-Si, приготовленных из материалов высокой чистоты, является характерная дендритная форма первичных кристаллов кремния. Этот факт свидетельствует о том, что рост колоний эвтектики осуществляется на этих кристаллах кремния по завершении первичной кристаллизации [9].

Величина и форма первичных кристаллов кремния существенно влияют на многие технологические и эксплуатационные свойства заэвтектических силуминов. В частности, от величины и равномерности

**Влияние модифицирования на кристаллическую структуру первичного кремния**

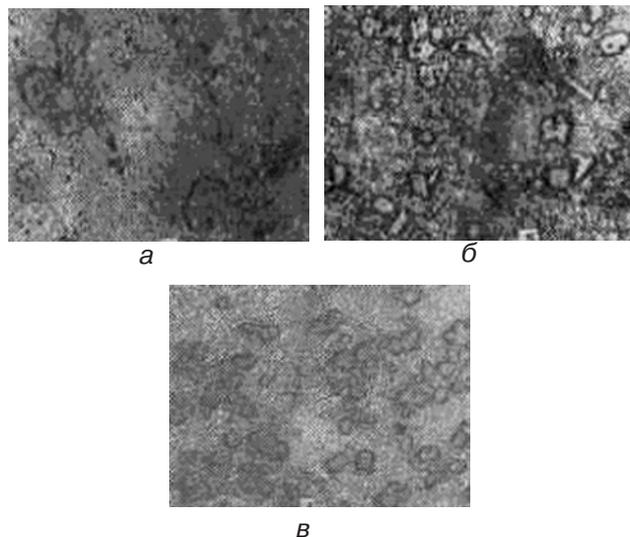
Элемент	Добавка, %	Параметр решетки	Пикнометрическая плотность, кг/м <sup>3</sup>
Si	-	5,43035	2330
Si	исходный	5,4329	2252
Na	0,05	5,3289	2629
	0,10	5,4292	2340
	0,20	5,4296	2368
P	0,05	5,4296	2333
	0,10	5,4305	2244
	0,20	5,4310	2235
S	0,05	5,4301	2427
	0,10	5,4305	2347
	0,20	5,4306	2323

распределения кристаллов кремния зависит износостойкость этих сплавов. Лучшей износостойкостью обладают сплавы, в которых твердые структурные составляющие распределены равномерно по всему объему. Это объясняется тем, что сплавы с такой структурой образуют более прочную масляную пленку. Смазка при этом задерживается между твердыми износостойкими кристаллами, закрывая собой поверхность мягких составляющих [8].

Форма и величина кристаллов кремния оказывают существенное влияние на теплопроводность заэвтектических силуминов. Так, в литом сплаве алюминия с 20 % Si модифицирование повышает теплопроводность от 0,19 до 0,22 кал/см · °С · сек [10].

Таким образом, для получения качественных отливок из заэвтектических силуминов необходима операция модифицирования структуры для измельчения крупных кристаллов кремния, выделяющихся при первичной кристаллизации в виде грубых включений с большой твердостью, с неравномерным распределением в металлической основе сплава. Это снижает физико-механические свойства и ухудшает обработку резанием литых заготовок из таких сплавов. При этом, чем выше содержание кремния в этих сплавах, тем ниже их пластичность, обрабатываемость и выше газопоглощение [5].

При введении различных модификаторов в расплав заэвтектических силуминов образуются микрогруппировки атомов кремния с химической связью, отличной от связи, присущей кристаллической решетке кремния (рис. 4). Подтверждением этого



**Рис. 4.** Микроструктура литых образцов из заэвтектического силумина: а – без добавки модификатора; б – добавка фосфида меди 0,2 %мас.; в – добавка фосфида меди 0,6 %мас.

является изменение плотности кремния (табл. 2) с небольшими добавками примесей. Именно вид этой химической связи и влияет на формоизменение кремниевой фазы в алюминиевых сплавах при

их кристаллизации. Максимальную компактность и высокую симметрию будут иметь включения кремния с металлической составляющей связи между атомами кремния и атомами примеси [11].

**Влияние фосфора**

Фосфор – самый активный раскислитель силуминов [10], но он слабо растворим в жидком алюминии и имеет в нем относительно большую термодинамическую активность. Для повышения растворимости фосфора его вводят в расплав в виде фосфористой меди ( $Cu_3P$ ).

Наиболее технологичным модификатором заэвтектических силуминов является фосфид меди, так как он представляет собой крупку размером 1-10 мм в поперечнике, имеющую плотность 7,14 г/см<sup>3</sup>, что гораздо выше плотности жидкого сплава. Это позволяет вводить такой реагент непосредственно на зеркало металла без «колокольчика», а также присаживать фосфид меди одновременно с шихтой. При этом медь переходит в сплав и служит легирующим элементом [9]. Эффект модифицирования фосфористой медью зависит от степени ее измельчения: чем мельче ее частицы, тем качество модифицирования сплава выше. Также эффект модифицирования зависит от количества введенного модификатора (табл. 3).

Модифицирующий эффект фосфора объясняют образованием зародышей  $AlP$  со структурой, подобной структуре кристаллов кремния, на которых кристаллизуется первичный кремний [1]. Однако использовать фосфористый модификатор можно при условии, что содержание кальция и натрия в обрабатываемом сплаве не превышает соответственно 10 и 30 млн. ·<sup>-1</sup> [8]. Образование фосфида алюминия возможно при концентрации фосфора около  $7 \cdot 10^{-6}$  % при температуре 1050 К. Фосфид алюминия в расплаве образуется по реакции [9]



Таблица 3

**Размер первичных кристаллов кремния в зависимости от массовой доли фосфористой меди, вводимой в заэвтектический алюминиевый сплав**

Массовая доля фосфора в фосфористой меди, %	Средний размер кристаллов кремния, мкм при содержании Р (%)			
	0,005	0,01	0,05	0,1
1	56	59	62	-
8	52	47	44	54
15	71	80	73	110

Результаты исследований различных авторов показывают [9], что фосфор частично входит в твердый раствор на основе кремния, а не связывается полностью в виде фосфида алюминия. Также не исключено, что на начальных стадиях первичной кристаллизации кремния присутствие частиц фосфида алюминия в жидкости может увеличить число центров кристаллизации. Однако, относительное число первичных кристаллов кремния, выросших на частицах фосфида алюминия, невелико. При реализации чисто «зародышевого» механизма модифицирования на частицах AlP около 15 % первичных кристаллов кремния в плоскости шлифа должны выявляться кристаллики фосфида алюминия. В связи с этим можно сделать вывод, что зародышевое действие фосфида алюминия не является единственным и решающим в механизме модифицирования заэвтектических силуминов фосфором.

Основные механизмы модифицирования заэвтектических силуминов фосфором сводятся к затруднениям роста первичных кристаллов кремния из-за адсорбции атомов фосфора на гранях растущих кристаллов, а также к увеличению числа центров кристаллизации [7]. Зависимости линейной скорости роста и концентрации дырок в первичных кристаллах кремния модифицированных и немодифицированных Al-Si сплавов примерно одинаковы. Это свидетельствует о том, что время, необходимое для образования адсорбционных слоев в модифицированном сплаве, больше и строение этих слоев сложнее. С этим связано и уменьшение скорости роста первичных кристаллов кремния в модифицированном сплаве [7].

Введение такого модификатора в сплав Al-Si не сопровождается газо- и дымовыделением. Прочность при растяжении модифицированного сплава увеличивается на 20-30 % по сравнению с немодифицированным, причем это заметно до 0,6 % мас. введенного в сплав фосфида меди. При дальнейшем увеличении его количества предел прочности при растяжении остается практически постоянным [10].

*Влияние серы*

Сера не образует с кремнием никаких тугоплавких соединений. Продуктом модифицирования силумина серой служит газообразный SO<sub>2</sub>, который легко удаляется от межфазной границы кристаллов кремния. Сера хорошо растворима в жид-

ком алюминии, ее термодинамическая активность в нем минимальна и поэтому она дольше сохраняется в расплаве силумина, а также препятствует его насыщению кислородом [12].

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 (рис.2, б). Однако повышение содержания серы до 0,1-0,2 % не приводит к дальнейшему изменению структуры. Сера модифицирует также и эвтектику α+Si, однако этот эффект слабее, чем при модифицировании эвтектических сплавов флюсами, содержащими натрий.

*Влияние натрия*

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 [13]. Модифицирование силуминов натрием заключается в том, что небольшие его добавки к сплаву вызывают сильное измельчение зерна, 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 немодифицированных силуминах кристаллы выделяются в форме грубых игл или пластин и, как следствие этого, обуславливают низкие пластические свойства сплавов [9].

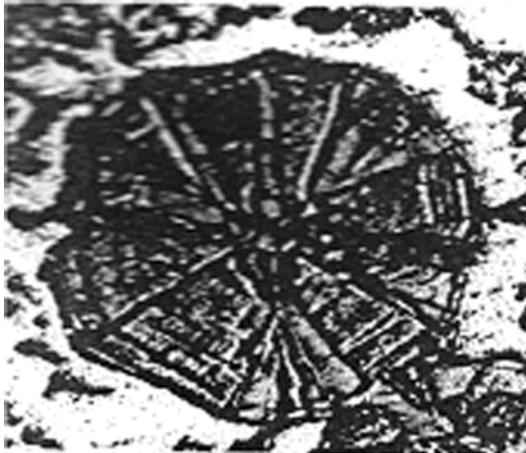
Механизм модифицирования силуминов сводится к следующему: в момент зарождения эвтектической колонии натрия, адсорбируясь на поверхности кристалликов кремния, сдерживает их развитие, благодаря чему алюминий становится ведущей фазой. Дендрит алюминия, развиваясь в условиях сильного переохлаждения и сдерживающего 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 [7].

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 [7].

Модифицирование заэвтектических сплавов Al-Si гидрофосфатами щелочных металлов сопровождается изменением форм роста первичных кристаллов. При кристаллизации немодифицированного сплава формируются пластинчатые первич-

ные кристаллы кремния. После кристаллизации модифицированного сплава формируются сферические первичные кристаллы (рис. 5) [14].

Присутствие в алюминиевом сплаве 0,1 % мас. натрия приводит к снижению поверхностного натяжения металла при 1000 К на 0,2 Н/м, что значительно больше величин, необходимых для придания частице ускорения. Таким образом, кристаллизация первичных кристаллов кремния приведет к перераспределению концентрации поверхностно-активных веществ [15].



**Рис. 5.** Морфология шаровидных кристаллов  $\beta$ -Si твердого раствора в силумине,  $\times 200$

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 [16].

#### *Влияние стронция*

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) [17].

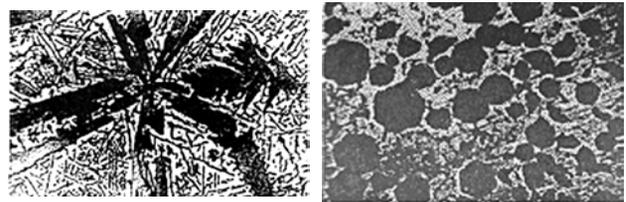
При кристаллизации сплава со скоростью 0,8 °С/с стронций измельчает кристаллы эвтектического кремния и изменяет их форму от игольчатой до компактной. Форма кристаллов первичного кремния также изменяется.

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  $\sigma_B$  – 170 МПа и  $\delta$  — 4,5 % [17]. Изменение формы кремния в эвтектике приводит к уменьшению количества концентраторов напряжений и повышению прочности и пластичности сплава.

#### *Влияние бериллия*

Бериллий с кремнием не образуют никаких тугоплавких соединений. Продукт модифицирования силумина бериллием – тугоплавкий оксид ВеО, который хорошо растворим в расплаве силумина и поэтому его термодинамическая активность в расплаве максимальна. Бериллий хорошо растворим в жидком алюминии, он единственный из элементов, который обладает уникальной способностью надежно защищать жидкий силумин от проникновения в него кислорода [18].

На рис. 6, в приведена микроструктура силумина, содержащего до 0,07 % Ве, анализ которой показывает, что бериллий в количестве 0,07 % модифицирует заэвтектические сплавы в такой же степени, как и фосфор, включая эвтектику  $\alpha + Si$  [19].



а

б



в

**Рис. 6.** Микроструктура сплавов Al + 20 % Si (а); Al+20 % Si + 3 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,  $\times 200$  (б); заэвтектического силумина, модифицированного 0,07 % Ве,  $\times 100$  (в)

#### *Влияние сурьмы*

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  $\alpha$ -твердого раствора при литье, что приводит к снижению пластичности и прочности сплавов [1].

Для предотвращения подобных негативных явлений была сделана попытка комплексного мо-

дифицирования силуминов. Совместное воздействие модифицирующих добавок обеспечивает существенное повышение прочностных и пластических свойств сплавов за счет более благоприятных условий структурообразования литых заготовок [9].

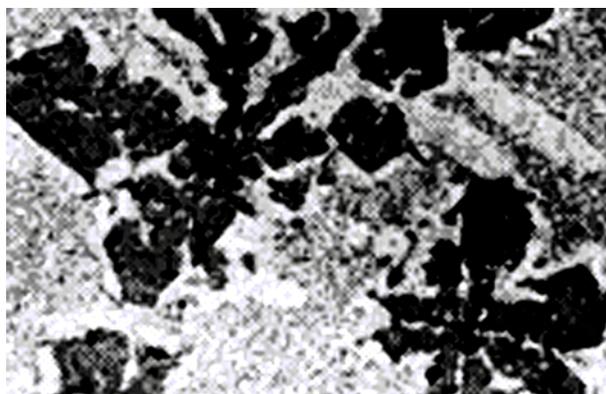
#### *Влияние титана и бора*

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 [20].

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. 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 [21]. 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 [20].

На рис. 7 показана зависимость эффекта измельчения от концентрации добавок титана и бора для некоторых алюминиевых сплавов [7]. 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 алю-



**Рис. 7.** Микроструктура заэвтектического силумина с 0,05 % В и 0,3 % Ti,  $\times 200$

миниевый сплав добавки Ti и B вводят в виде лигатуры Al-Ti-5B. Это позволяет значительно улучшить механические свойства силуминов и обрабатываемость их резанием. Так, для кокильной отливки сплава с 21 % Si механические свойства повышаются с 14-15 до 17-18 кг/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение от 0,2 до 2,0-2,5 %. Обрабатываемость резанием увеличивается на 300-400 % [1].

#### *Влияние скандия*

Скандий образует с алюминием диаграмму 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 [22].

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 [23].

#### *Влияние редкоземельных металлов (иттрий и церий)*

Иттрий и церий растворяются в жидком алюминии, что повышает эффективность раскислителя заэвтектического силумина, но только до значений концентраций 0,2 % Y и 0,1 % Ce [21]. 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 [12].

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 об-

разованием гидридов в результате взаимодействия иттрия с водородом. Недостатком данного модификатора является существенное снижение коэффициента линейного расширения [24].

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 (РЗ) перед вводом Al-Sr-лигатуры вызывает выделение первичного кремния в форме розеток на фоне мелкокристаллической эвтектики. При использовании только одного модификатора РЗ размер кристаллов первичного кремния значительно уменьшается. При вводе 1 РЗ и 0,4 % Al-Sr средний размер кристаллов уменьшается до 35 мкм и этот эффект длится дольше [25].

#### Влияние ультрадисперсных частиц нитридов

Влияние ультрадисперсных частиц нитридов на первичные кристаллы в процессе затвердевания можно описать следующей схемой. Кристалл кремния в процессе роста выталкивает перед собой ультрадисперсные частицы. Накоплению их перед фронтом кристаллизации способствует и ликвидация поверхностно-активных веществ на поверхности раздела фаз (рис. 8, а). Происходит частичная бло-

от активационного на кооперативный. При этом коэффициент диффузии азота приближается по величине к коэффициенту самодиффузии растворителя ( $10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с). Таким образом, в заэвтектических Al-Si сплавах существует повышенная вероятность образования прочных микрогруппировок атомов азота с кремнием [26].

Обработка заэвтектического силумина оптимальным количеством нитридов приводит к уменьшению объемной доли первичного кремния от 20,3 до 15,9 %, многокомпонентных эвтектик — от 58,2 до 40,6 % и увеличению объемной доли двойной эвтектики — от 21,5 до 43,6 %. Превышение оптимального количества нитридов изменяет объемные доли в сторону выходного металла. Интенсивность выделения кремния при кристаллизации сплава с нитридами меньше, поскольку затвердевание сплава при блокировании нитридами сростающих граней первичного кремния происходит не путем роста кристаллов, а формированием новых центров кристаллизации. Аналогичные изменения происходят и при кристаллизации многокомпонентных эвтектик. Дисперсные нитриды влияют на все структурные составляющие заэвтектического силумина [27].

Тугоплавкие нитриды способствуют увеличению дефектности структуры и дисперсному упрочнению матрицы. При этом плотность дислокаций увеличи-

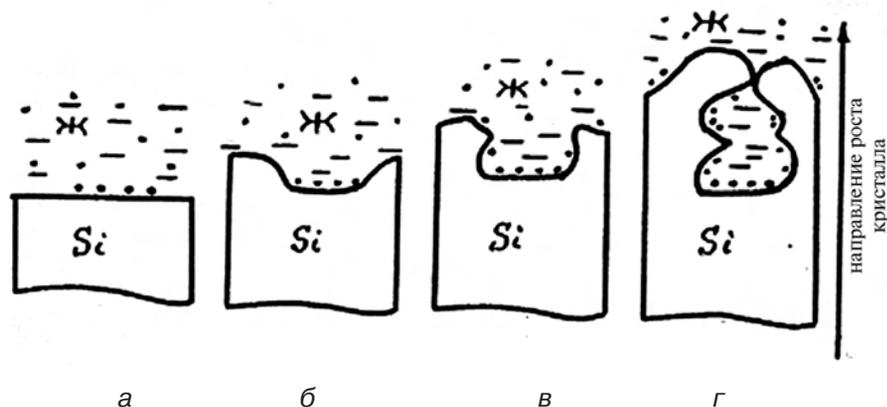


Рис. 8. Механизм модифицирования и выделения первичного кремния в сплаве KC749

кировка растущей грани кристалла. Незаблокированные части поверхности кристалла продолжают расти, а заблокированная поверхность приостанавливает свое движение (рис. 8, б). Такое воздействие частиц на растущий кристалл приводит к образованию замкнутых внутри первичной фазы объемов жидкости (рис. 8, в, г). Внутри этих объемов возможна блокировка внутренней границы раздела фаз, что приводит к выклиниванию первично кристаллизующей фазы и следует ожидать, что в этих объемах будут образовываться микропустоты и снижаться концентрированная усадка [26].

В заэвтектических силуминах значительное снижение коэффициента диффузии азота может быть связано с усилением взаимодействия между микрогруппировками и азотом, что приводит к постепенному изменению механизма диффузии

вается в 2 раза (от  $\sim 1,2 \cdot 10^{14}$  м<sup>2</sup> до  $\sim 3,0 \cdot 10^{14}$  м<sup>2</sup>). В процессе деформации такие образцы проходят стадию легкого скольжения, которая заканчивается образованием скоплений дислокаций. На второй стадии образуются плоские скопления дислокаций. В целом дисперсные тугоплавкие частицы, в зависимости от способа введения дисперсных нитридов в расплав, являются универсальными диспергаторами фазовых и структурных составляющих сплава [28].

#### Выводы

— Существует значительное количество модификаторов, которые положительно влияют на структуру и физико-механические свойства заэвтектических силуминов, но, наряду с достоинствами, каждый из них обладает и весомыми недостатками.

— Технологический эффект, получаемый при

использовании известных модификаторов, далеких от требований, которые предъявляет к заэвтектическим алюминиевым сплавам развивающееся высокотехнологическое производство (размер частиц первичного кремния не больше 20 мкм, их

форма — компактная, распределение — равномерное,  $\sigma_B$  — не менее 500 МПа, а желательно — 700).  
— Необходим поиск новых научно-технических решений в этой области.



## Литература

1. *Строганов Г. Б., Ротенберг В.А., Гершман Г. Б.* Сплавы алюминия с кремнием. – М.: Металлургия, 1977. – 271 с.
2. *Гуляев А. П.* Металловедение. – М.: Государственное изд-во оборонной пром-сти, 1951. – 480 с.
3. *Леви Л. И., Кантеник С. К.* Литейные сплавы. – М.: Высш. шк., 1967. – 435 с.
4. *Бочвар А. А.* Металловедение. – М.: Машиностроение, 1956. – 495 с.
5. *Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справочник / Под ред. Дж. Е. Хэтча.* – М.: Металлургия, 1989. – 424 с.
6. *Мондольфо Л. Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
7. *Мальцев М. В.* Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.
8. *Боом Е. А.* Природа модифицирования сплавов типа силумин. – М.: Металлургия, 1972. – 69 с.
9. *Модифицирование силуминов / Под ред. Г. В. Самсонова.* – Киев, 1970. – 180 с.
10. *Кузнецов Г. М., Ротенберг В. А., Гершман Г. Б.* и др. Методы и теории модифицирования заэвтектических силуминов // Модифицирование силуминов. – Киев, 1970. – С. 5-12.
11. *Галушко А. М., Немененок Б. М.* Роль межатомных связей в изменении формы включений первичного кремния в силуминах // Литье и металлургия. – 1998. – № 3. – С. 37-41.
12. *Стеценко В. Ю.* О механизмах модифицирования силуминов // Металлургия машиностроения. – 2008. – № 1. – С. 20-23.
13. *Таран Ю. М., Куцова В. З., Вейнов А. М.* Полімерна аморфно-кристалічна модель сферолітної кристалізації заэвтектичних силумінів // Металознавство та обробка металів. – 2001. – № 1-2. – С. 30-34.
14. *Вейнов А. М., Криммель А. Г., Великоцький Р. Е.* Закономірності формування і морфологічний аналіз кулястих первинних кристалів кремнію твердого розчину в заэвтектичних силумінах // Там же. – 1999. – № 3. – С. 67-71.
15. *Могилатенко В. Г.* Модифицирование первичных выделений кремния в заэвтектическом силумине ультрадисперсными нитридами // Процессы литья. – 1993. – № 3. – С. 55-61.
16. *Вейнов А. М.* Закономірності монотектичного перетворення у Al-Si сплавах // Металознавство та обробка металів. – 2000. – № 4. – С. 30-33.
17. *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.
18. *Альтман М. Б., Стромская Н. П.* Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 128 с.
19. *Смирнова Т. И.* Модифицирование заэвтектических силуминов // Модифицирование силуминов. – Киев, 1970. – С. 56-67.
20. *Напалков В. И., Бондарев Б. И., Тарарышкин В. И., Чухров М. В.* Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 160 с.
21. *Напалков В. И., Черепок Г. В., Махов С. В., Черновол Ю. М.* Непрерывное литье алюминиевых сплавов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2005. – 512 с.
22. *Захаров В. В.* Влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – № 7. – С. 7-15.
23. *Белов В. Г.* Теоретические и технологические основы ресурсосберегающих технологий производства высококачественных отливок из алюминиевых сплавов // Автореф. дис. . . . канд. техн. наук. – М., 1999. – 24 с.
24. *Wang Zehua, Mao Xiemin* // Spec. Cast. and Nonferrous Alloys. – 2005. – № 4. – С. 241-243.
25. *Курдюмов А. В., Белов В. Д., Гаврилов А. И.* Влияние РЗМ и фосфорсодержащих препаратов на свойства поршневых сплавов // Литейн. пр-во. – 2000. – № 9. – С. 25-27.
26. *Могилатенко В. Г.* Наукові та технологічні засади модифікування ливарних алюмінієвих сплавів азотом і азотовмісними дисперсними тугоплавкими частинками // Автореф. дис. . . . д-ра техн. наук. – Київ, 2005. – 34 с.
27. *Могилатенко В. Г.* Взаимодействие тугоплавких включений с макропотоками жидкого металла при выплавке алюминиевых сплавов // Процессы литья. – 1993. – № 2. – С. 53-63.

СКОРОБАГАТЬКО Ю. П. Модифікування заевтектичних алюмінієвих сплавів із застосуванням активних добавок

*Виконано літературний аналіз стану наукових досліджень впливу різних хімічних елементів на структуру та властивості заевтектичних алюмінієвих сплавів, відзначено переваги та недоліки модифікаторів, які при цьому використовувались.*

SKOROBAGATKO YU. Modifying of hypereutectic aluminium alloys with the use of active additions

*There is conducted the literary analysis of the modern state of scientific researches concerning influence of different chemical elements on the structure and properties of hypereutectic aluminium alloys. The merits and demerits of the used modifiers are marked.*

УДК 62-412/669.14.018

**Т. В. Горяинова**

ОАО «Алчевский металлургический комбинат», Алчевск

## **ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МАКРОСТРУКТУРУ В УГЛОВЫХ ЗОНАХ СЛЯБОВ ПЕРИТЕКТИЧЕСКИХ МАРОК СТАЛИ**

*Проведен сравнительный анализ влияния различных схем теплоотвода в кристаллизаторе на состояние поверхности и макроструктуры угловых зон непрерывнолитых слябов перитектических марок стали.*

**Ключевые слова:** сляб, теплоотвод, кристаллизация, макроструктура

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в нашей стране и за рубежом в области использования непрерывного литья стали, перед металлургами стоят задачи в области совершенствования технологии, улучшения качества непрерывнолитого металла, расширения сортамента, освоения новых марок стали. Однозначного решения вопроса о причинах возникновения и степени влияния различных факторов на качество макроструктуры слябов по отдельным видам дефектов нет. Обусловлено это тем, что каждая МНЛЗ представляет собой сложный агрегат со своей спецификой как в технологии разлива металла, так и в конструкции кристаллизатора, зоны вторичного охлаждения [1]. Поэтому очень важно подобрать оптимально благоприятные условия для формирования и поддержания бездефектного состояния корочки и, впоследствии, сляба.

На формирующуюся корочку сляба на начальной стадии затвердевания действуют физико-химические, термодинамические нагрузки. Поэтому, снижение суммарной величины энергии разрушения, складывающейся из термоупругих напряжений и энергии разрушения на границе «металл-включение», крайне важно. На криволинейной МНЛЗ-машине (металлургическая длина

— 32 м, вертикальный кристаллизатор высотой 900 мм, радиус зоны изгиба — 10 м) Алчевского металлургического комбината при разливе перитектических низкокремнистых марок сталей было отмечено активное поведение металла в кристаллизаторе, выражающееся в значительных колебаниях уровня металла (при работающей системе автоматического контроля уровня металла LevCon) 50-70 мм.

Колебания уровня металла в кристаллизаторе выше допустимых крайне отрицательный фактор, приводящий к затягиванию шлакообразующей смеси в подкорковую и промежуточную зону, что приводит к ослаблению межкристаллитных связей. Толчки жидкой фазы объясняются большой скоростью перитектической реакции, которая заключается в переходе железа из одной аллотропической формы в другую, что приводит к неравномерному нарастанию корочки сляба. Началу разлива перитектических марок сталей соответствует температура 1541 °С в проковше и 1520 °С — в кристаллизаторе. В соответствии с диаграммой Fe-C в этом интервале температур начинаются аллотропические превращения  $\delta$ -железа, обладающего кристаллической решеткой объемно-центрированного куба со