ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2018, том 82, № 9, с. 1281–1287

УДК 621.746

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ В СИЛУМИНАХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

© 2018 г. Л. А. Казанцева[1], *, А. П. Зыкова[2], М. П. Калашников[2], И. А. Курзина[1]

[1] *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет", Томск, Россия*

[2] *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", Томск, Россия*

**E-mail: kazantseva2911@mail.ru*

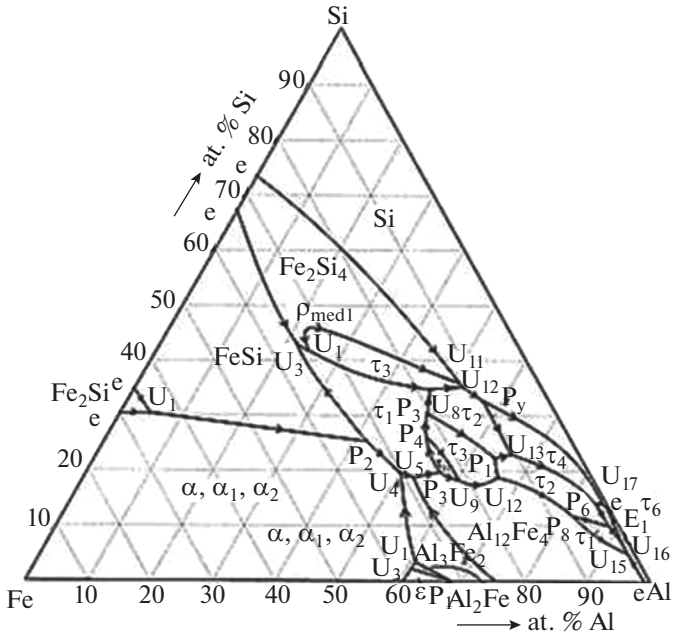
Приведены результаты экспериментальных исследований микроструктуры и фазового состава сплава Al–Si марки АК7ч с содержанием железа 0.4 мас. % до и после введения модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных порошков оксидов металлов и криолита в расплав. Экспериментально установлено формирование следующих трехкомпонентных фаз: α-Al_2FeSi и β-Al_5FeSi. Рассмотрено влияние железа на процессы кристаллизации эвтектических смесей согласно фазовой диаграмме системы Al–Fe–Si.

DOI: 10.1134/S0367676518090144

ВВЕДЕНИЕ

Самой важной системой алюминиевых сплавов является Al–Si (силумины), где присутствие кремния (4.0–13%) способствует хорошим литейным свойствам. Силумины обладают хорошей свариваемостью и коррозионной стойкостью [1]. При кристаллизации в силуминах может наблюдаться повышенная объемная доля эвтектики, что приводит к повышению эксплуатационных литейных свойств. При промышленной плавке в исходном сырье могут находиться примеси, в частности железо, которое является сопутствующим элементом в техническом алюминии и может оказывать существенное влияние на процессы кристаллизации и фазовый состав. Наличие железа до (1 мас. %) в сплаве приводит к образованию интерметаллических фаз в эвтектической междендритной области, согласно диаграмме состояния трехкомпонентной системы (см. рис. 1). В системе Al–Fe–Si возможно присутствие устойчивых тройных соединений (α-Al_8Fe_2Si, Al_2FeSi, γ-Al_3FeSi, и др.) и несколько метастабильных соединений (Al_3Fe_2Si и др.) (см. рис. 1).

При изготовлении литейных деталей основными технологическими факторами, определяющими их качество, являются такие виды обработки жидкого металла как рафинирование, модифицирование, термовременные режимы плавки, которые обеспечивают максимальную гомогенизацию жидкого металла [2]. При получении литых деталей особенно существенным видом обработки жидкого металла является процесс модифицирования [3]. Суть модифицирования заключается во введении в жидкий металл небольших количеств веществ, которые служат либо центрами кристаллизации, либо блокируют рост формирующихся кристаллических образований. Для улучшения эксплуатационных свойств более эффективным модификатором могут являться нано- и ультрадисперсные порошки тугоплавких высокопрочных химических соединений (нитриды, оксиды, карбиды и др.), применение которых приводит к существенному повышению механических свойств литейных изделий. В ранее опубликованных работах [4, 5] показано влияние модифицирующей смеси на основе тугоплавких металлов и криолита на функциональные свойства. Введение модификаторов в расплав может также повлиять на процесс кристаллизации (вследствие изменения концентрации, температуры) и на смещение процесса кристаллизации на диаграмме состояния трехкомпонентной системы. Модификатор может оказать влияние и на процесс кристаллизации трехкомпонентных фаз при кристаллизации эвтектики, которые могут влиять на все функциональные свойства. Исследование состава, локализации и процессов формирования тройных железосодержащих фаз при кристаллизации силуминов в присутствие модификаторов на основе тугоплавких оксидов является актуальной задачей.



Фаза	Обозначение	Химический состав
τ_1/τ_9		$Fe_3Al_2Si_3$
τ_2	γ-гамма	Al_3FeSi
τ_3		Al_2FeSi
τ_4	δ-дельта	Al_3FeSi_2
τ_5	α-альфа	Al_8Fe_2Si, (α-Al_7Fe_2Si)
τ_6	β-бета	$Al_9Fe_2Si_2$, (β-Al_5FeSi; β-$Al_{4.5}FeSi$)
τ_7		$Al_3Fe_2Si_3$
τ_8		$Al_2Fe_2Si_4$
τ_{10}		$Al_{12}Fe_5Si_4$
τ_{11}		$Al_4Fe_{1.7}Si$
τ_{12}		Al_3Fe_2Si

Рис. 1. Стабильная тройная фазовая диаграмма алюминий–железо–кремний [11].

Целью работы являлось исследование микроструктуры силуминов в эвтектической области, состава и областей локализации трехкомпонентных железосодержащих фаз при введении модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и криолита в расплав сплава АК7ч.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования выступал силумин марки АК7ч (химический состав по ГОСТ 1583-93) [6]. В качестве шихтовых материалов использовались чушки первичного алюминия марки А7 (по ГОСТ 11069-2001) [7] и вторичного алюминия АК12пч [6], а также магний МГ95 [6]. При модифицировании сплава применяли модифицирующую смесь (МС) на основе ультрадисперсных порошков (УДП) оксидов тугоплавких металлов и криолита, полученных плазмохимическим методом ($d_{ср}$ = 0.7 мкм) [8]. Сплав выплавляли в печах САТ-0.25 в стальных тиглях по принятой на предприятии технологии [9]. Полученные отливки подвергали термообработке по режиму Т2 [6].

Основными методами исследования микроструктуры отливок являлись: оптическая микроскопия (ОМ, оптический микроскоп “Микроскоп Altami MET-1 C”), растровая электронная микроскопия (РЭМ, электронный микроскоп “VegaIILMU”) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭДМА) “INCAEnergy 350” и просвечивающая дифракционная электронная микроскопия на тонких фольгах (ПЭМ, “JEM-2100F”) при ускоряющем напряжении 200 кВ с приставкой “JEOL” для энергодисперсионного спектрального микроанализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Локализация, состав и форма тройных железосодержащих фаз значительным образом определяются концентрационным составом и соотношением компонентов в расплаве. Наличие примесей, в том числе железа, может приводить к формированию насыщенных или пересыщенных твердых растворов. Состав трехкомпонентных фаз сильно зависит от локальной концентрации железа в момент кристаллизации. Для того чтобы весь кремний находился в металле в связанном состоянии с железом, необходимо, чтобы локальное содержание железа превышало содержание кремния. Присутствие МС, введенных в расплав, может незначительно привести к локальным концентрационным смещениям и соответственно к изменению процессов кристаллизации.

Приведены результаты сравнительных исследований микроструктуры силумина без МС и после их введения на основе УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита. На рис. 2 представлены изображения, полученные с применением оптической микроскопии. Исследования показали, что в сплаве видна розеточная морфология первичного алюминия и окружающая ее дендритная

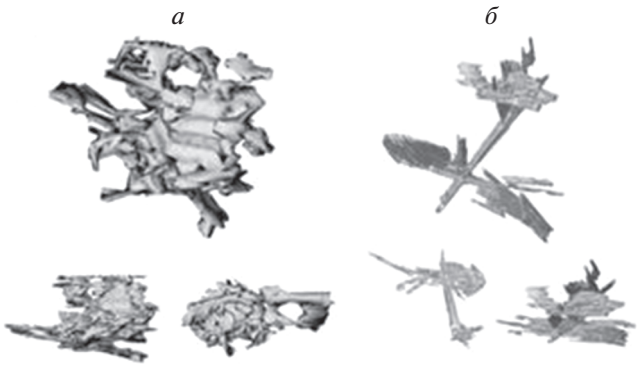


Рис. 2. 3*D*-реконструкция. Альфа-фаза (*а*), бета-фаза (*б*) [12].

структура эвтектической смеси, сформировавшаяся при охлаждении расплава (см. рис. 2*а*, 2*б*) [10]. Необходимо отметить, что дендриты не только образуются вдалеке от розеток, но и "прорастают" непосредственно от них. Как можно заметить, размер матричных зерен по длине и по ширине на основе α-Al не меняется при введении модифицирующей смеси, как можно заметить из гистограммы распределения по размерам (см. рис. 2, *в*, *г*). Между матричными зернами присутствуют эвтектические выделения, которые согласно процессам кристаллизации диаграммы состояния системы Al–Fe–Si должны состоять из α-Al, β-Si и тройных железосодержащих фаз. При введении МС по данным оптической микроскопии обнаружена большая доля фаз игольчатой формы, которые расположены по границам матричных зерен в сплаве и могут принадлежать тройным фазам (рис. 2*б*).

На рис. 3 представлен химический анализ состава, проведенный в локальных точках и областях образца сплава АК7ч без применения модификатора (см. рис. 3*б*). По данным РЭМ в режиме обратно рассеянных электронов (фазового контраста) хорошо просматриваются железосодержащие фазы, по элементному составу близкие к α-(Al_2FeSi) и β-(Al_5FeSi) (см. рис. 3*б*, 3*г*).

Микроструктура сплава после введения 0.4 мас. % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита (см. рис. 3*в*) также состоит из твердого

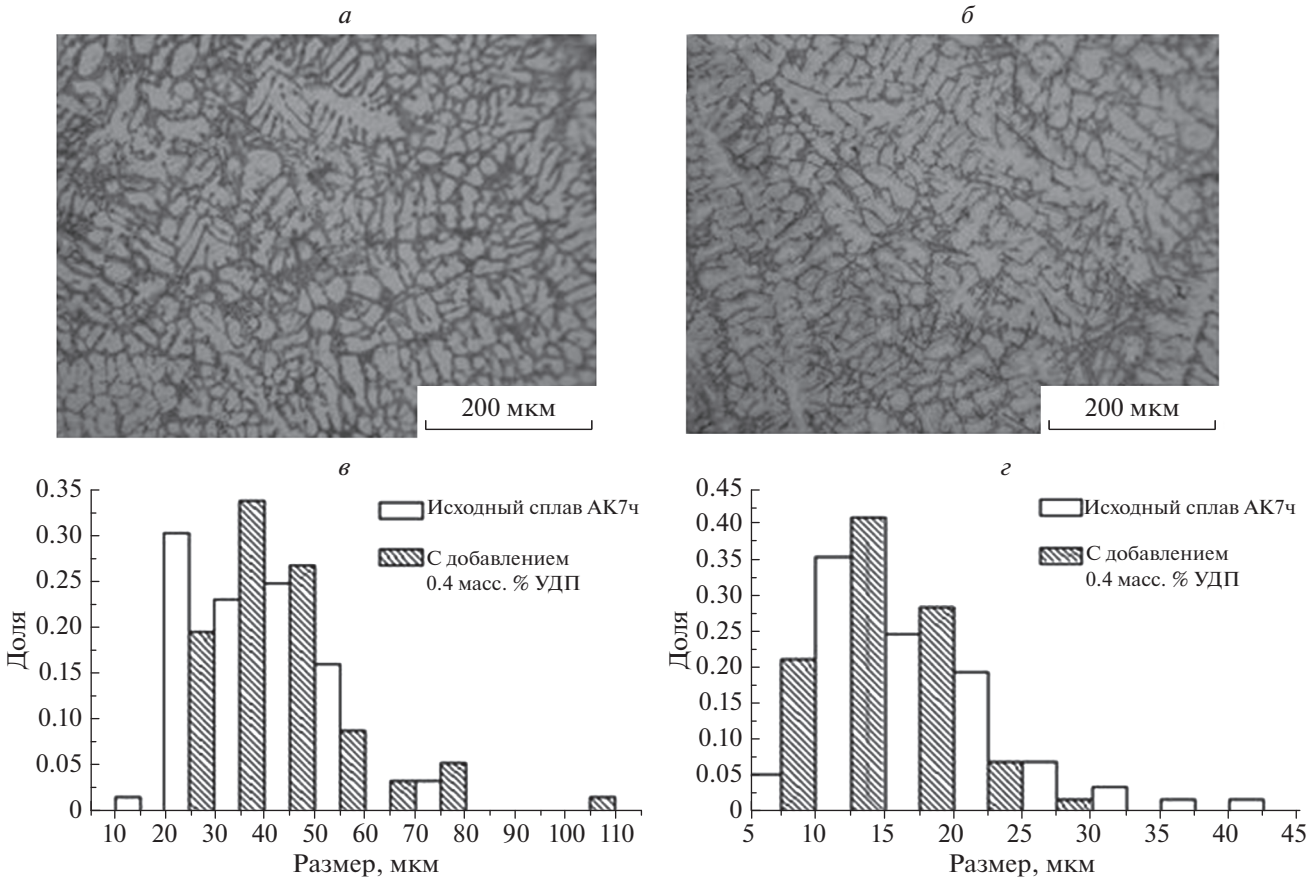
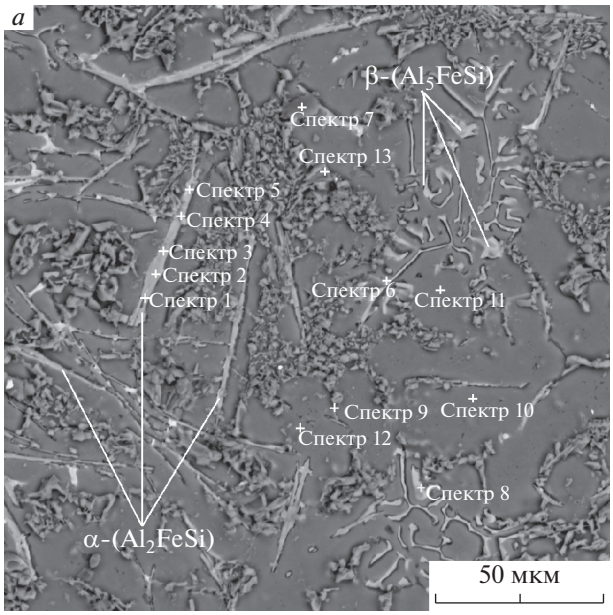
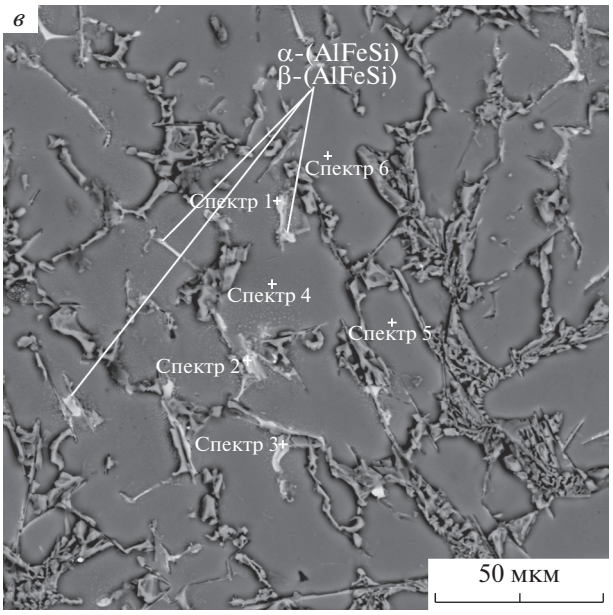


Рис. 3. Микроструктура отливок сплава АК7ч диаметром 5 мм и гистограмма распределения дендритов Al по размерам. Сплав без применения модификатора (*а*), модифицированный сплав 0.4 мас. % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита (*б*), по длине (*в*), по ширине (*г*).



б

Спектр	Al	Si	Fe
Спектр 1	51.01	23.45	22.30
Спектр 2	37.59	17.46	17.97
Спектр 3	37.11	16.66	19.41
Спектр 4	47.06	25.44	24.48
Спектр 5	52.59	19.68	24.30
Спектр 6	60.26	4.61	9.55
Спектр 7	65.50	31.60	0.48
Спектр 8	70.13	7.17	16.67
Спектр 9	48.72	49.81	
Спектр 10	97.30	1.43	
Спектр 11	97.21	1.37	
Спектр 12	96.31	2.28	
Спектр 13	43.22	54.96	



г

Спектр	Al	Si	Fe
Спектр 1	32.68	2.41	0.23
Спектр 2	32.12	9.27	8.08
Спектр 3	38.88	6.84	4.70
Спектр 4	96.34	1.49	
Спектр 5	96.79	1.75	
Спектр 6	96.72	1.72	

Рис. 4. Микроструктура сплава АК7ч в режиме BSE (обратных электронов), ×1000. Сплав без применения модификатора (*а*), модифицированный сплав 0.4 мас. % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита (*в*).

раствора α-Al, β-Si. При проведении элементного анализа в локальных точках показано, что в эвтектической области присутствуют железосодержащие фазы. Кроме железа в отливках наблюдаются дополнительные примеси с концентрацией не более 2 мас. %. Интерметаллические железосодержащие фазы отличаются своей формой, локализацией и составом, например, α-фаза имеет сложную пространственную структуру и формируется в виде иероглифов, β-фаза формируется в форме пластин (игл) (см. рис. 4). При увеличении содержания железа отдельные игольчатые выделения начинают группироваться и формировать сетчатую или иероглифоподобную структуру.

Для уточнения состава эвтектической смеси была исследована микроструктура эвтектической области отливок с помощью ПЭМ. На рис. 5, представлено светлопольное ПЭМ-изображение тонкой структуры и микродифракционные картины исследуемого сплава без применения модификатора. На микродифракционных картинах наблюдается кольцевая дифракция. Кольцо на рис. 5*б,* проходит через рефлекс (111), принадлежащий фазе Si с кристаллической решеткой ал-

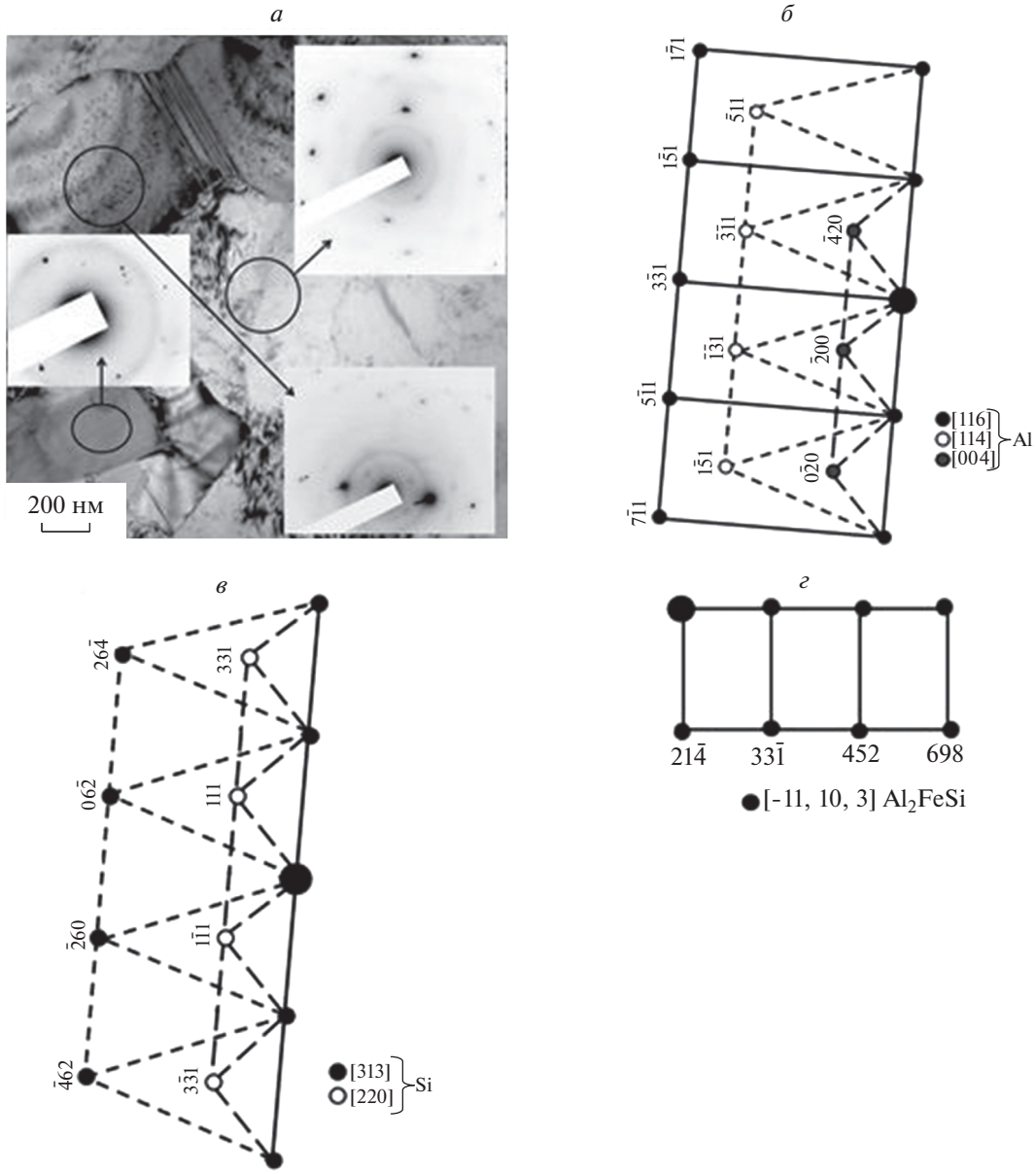


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры исследуемого сплава без применения модификатора. Светлопольное изображение и микродифракции (*а*), индицированные дифракционные схемы (*б–г*).

маза. Кольцо (см. рис. 5*в*), проходящее через рефлекс (123) принадлежит фазе Al с ГЦК-решеткой. Большинство выделений лежит в плоскости [111] Si и [123] Al соответственно (рис. 5*б*, 5*в*). Согласно микродифракционному анализу, присутствует фаза α-(Al_2FeSi) (см. рис. 5*г*).

На рис. 6, представлено светлопольное ПЭМ-изображение тонкой структуры сплава после введения МС на основе УДП оксидов металлов и криолита. Из рис. 6*б* можно заметить, что в матрице алюминия присутствуют области обогащенные эвтектическими мелкозернистыми выделениями фазы Si. Средний размер частиц, согласно анализу гистограммы распределения по размерам, составляет ~ 9.28 нм. В исследуемом сплаве в эвтектической области присутствуют области двухкомпонентной эвтектики, содержащие алюминий и кремний кристаллизующиеся одновременно.

Присутствие железа приводит к формированию сложных трехкомпонентных фаз. Рассмотрим возможные процессы кристаллизации. Согласно рис. 7, на котором представлен угол стабильной фазовой диаграммы алюминий–железо–крем-

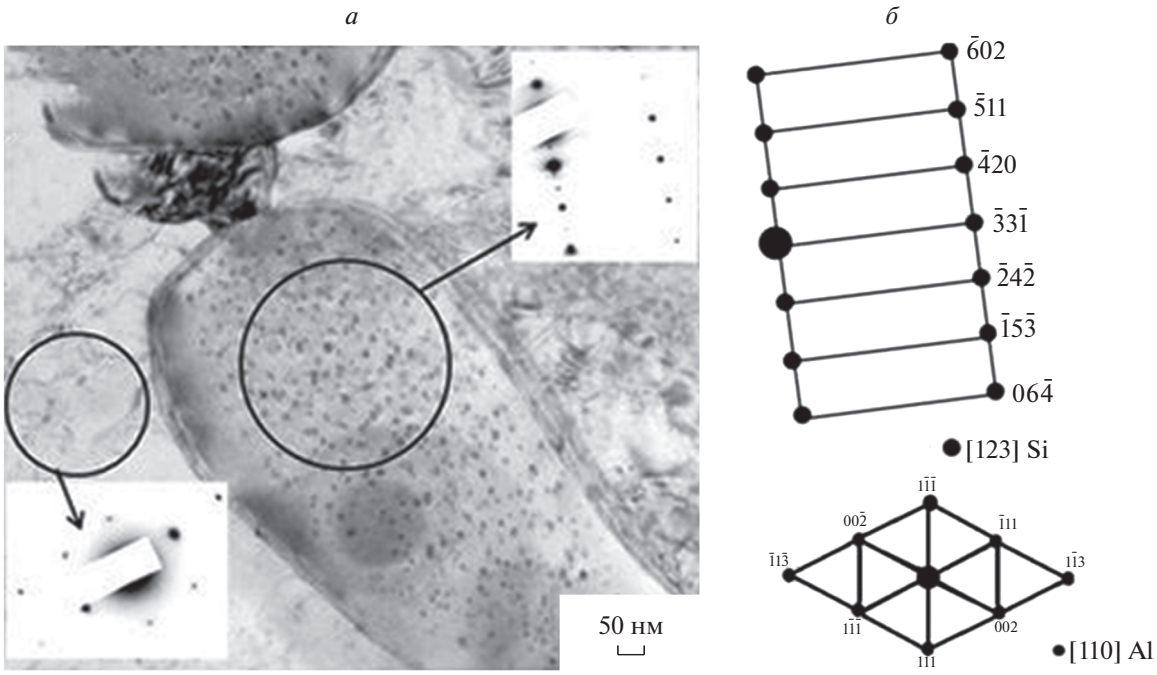


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры исследуемого модифицированного сплава 0.4 мас. % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита. Светлопольное изображение и микродифракции (*а*), индицированная дифракционная схема (*б*).

ний, в равновесии с алюминиевым твердым раствором в этой системе находятся две термодинамически стабильные тройные фазы Fe_2SiAl_8 (α) и $FeSiAl_5$ (β). При более высоком содержании железа и кремния образуется много других тройных фаз. По этой причине большинство промышленных сплавов находится в неравновесном состоянии, так что в них могут образовываться трехкомпонентные фазы различного состава ($FeSiAl_2$, Fe_2SiAl_8 (α-фазы), $FeSiAl_5$ (β-фаза), $FeSi_2Al_4$ (δ-фаза)).

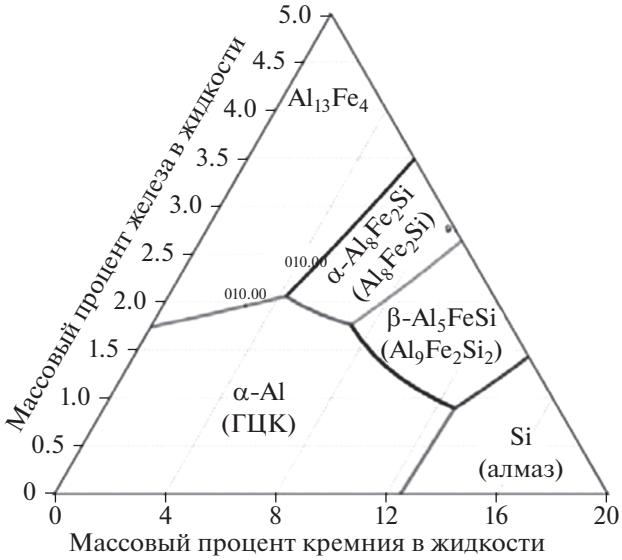


Рис. 7. Угол стабильной тройной фазовой диаграммы алюминий–железо–кремний [12].

Области существования тройных фаз в твердом состоянии находятся преимущественно вне их полей первичной кристаллизации, поэтому для достижения равновесия необходимо полное завершение перитектических реакций. Рассмотрим процессы затвердевания фаз на основе трехфазной диаграммы Al–Fe–Si (рис. 7), можно утверждать, что по мере охлаждения расплава доэвтектического состава жидкость становится насыщенной к твердой фазе и происходит первичная кристаллизация фазы α-Al ($L \to$ α-Al + L), затем при дальнейшем охлаждении расплав обогащается Si и Fe и достигает эвтектической реакции ($L \to$ $\to$ α-Al + Si + L). Последующее затвердевание следует за эвтектической точкой, где происходит заключительная тройная эвтектическая реакция ($L \to$ α-Al + β-Al_5FeSi + Si). Таким образом, в междендритной области будет присутствовать целый комплекс различных фаз. Введение модификаторов в процессе кристаллизации приводит к локальному повышению концентрации зародышей кристаллизации и к смещению в сторону кристаллизации трехкомпонентных фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из перспективных направлений модификации микроструктуры для повышения однородности сплава АК7ч является модифицирование с применением МС на основе УДП оксидов и криолита. Применение такого модификатора позволяет получить структурные состояния с более однородным пространственным распределением мелкодисперсных частиц, обеспечивает возможность уменьшения размеров зерен и может способствовать изменению состава эвтектической области.

Установлено присутствие трехкомпонентных фаз, содержащих железо. Введение модификаторов приводит к увеличению доли железосодержащих фаз в образцах. Введение модифицирующей смеси также будет способствовать изменению размеров и доли кристаллов кремния в матричных зернах и в эвтектических областях. Формирование установленных в сплавах фаз связано со следующими процессами кристаллизации: по мере охлаждения начинается кристаллизация, и выпадают кристаллы α-Al, затем происходит кристаллизация двойной эвтектики состава (α-Al + + β-Si). Кристаллизация заканчивается с образованием многофазной эвтектики: Ж $\Rightarrow$ эвт. (β-Si + + $\beta(FeSiAl_5)$ + α-Al.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Даммер В.Х. к.т.н., главному металлургу Научно производственного центра “Полюс” г. Томск.

Результаты исследования получены при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ (проект № 8.2.02.2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В.* Промышленные цветные металлы и сплавы. 3-е изд. М.: Металлургия, 1974. 488 с.
2. *Крушенко Г.Г., Назаров В.П., Резанова М.В.* // Вестник СибГАУ Т. 16. № 1. С. 233.
3. *Бондарев Б.И., Напалков В.И., Тарарышкин В.И.* Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 224 с.
4. *Zykova A.P., Kazantseva L.A., Kurzina I.A., et al.* // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2015. V. 56. № 6. P. 593.
5. *Zykova A.P., Kazantseva L.A., Kurzina I.A.* // AIP Conf. Proc., 2016, V. 1772, p. 030020-1.
6. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Тех. условия. М.: Изд-во стандартов, 2003.
7. ГОСТ 11069-2001. Алюминий первичный. Марки. Минск: Изд-во стандартов, 2004.
8. Модификатор МС // Тех. условия 1760-001-64101572-2011.
9. Технолог. инструкция. Приготовление и разливка сплава АК7ч. Томск: ОАО “НПЦ “Полюс”, 2013.
10. *Марукович Е.Н., Борисов А.Г., Лебединский Ю.А.* // Литье и металлургия 2011. 4 (63). С. 40.
11. *Mikolajczak P., Ratke L.* // Arch. Foundry Eng. 2015. V. 15. P. 101.
12. *Moustafa M.A.* // J. of Mater. Process. Technol. 209. 2009. P. 605.