

УДК 621.74

НАСЛЕДСТВЕННОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ШИХТОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПЛОТНОСТЬ АЛЮМИНИЕВЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Si

© 2014 г. **К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин, Д.С. Кривопапов, Д.Г. Черников**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева (национальный исследовательский университет)

Статья поступила в редакцию 06.03.14 г., доработана 04.05.14 г., подписана в печать 11.07.14 г.

С использованием усовершенствованного экспресс-метода определения плотности расплавов выполнены исследования влияния дисперсности шихтового кремния и структуры исходных шихтовых сплавов на плотность силуминов системы Al-Si. Установлено, что структура шихтовых материалов оказывает существенное и устойчивое влияние на данный показатель, что необходимо учитывать в технологиях приготовления сплавов системы Al-Si.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, плотность расплавов, сплавы системы Al-Si, шихтовые металлы и сплавы, структурная наследственность.

The influence of dispersity of charge silicon and structure of initial charge alloys on density of silumins of the Al-Si system is investigated using the improved express-method for determining the melt density. It is established that the structure of charge materials substantially and stably affects this characteristic, which should be taken into account in preparation technologies of alloys of the Al-Si system.

Keywords: aluminum alloys, melt density, Al-Si system alloys, charge metals and alloys, structural heredity.

ВВЕДЕНИЕ

Сохранение структурной информации в системе твердое—жидкое—твердое обусловлено микроненормальным строением металлических расплавов, унаследованным от исходных шихтовых материалов. Известно, что структурная информация может устойчиво сохраняться при фазовых переходах металлических систем из одного конденсированного состояния в другое [1, 2]. В связи с этим вопросам изучения взаимосвязи структуры и свойств в системе твердое—жидкое—твердое уделяется большое внимание.

Наряду с вязкостью и поверхностным натяжением плотность металлических расплавов (ρ_L) является одной из наиболее структурно-чувствительных

характеристик [2, 3]. Наиболее старым и известным способом ее определения является метод «большой капли» [4] в сочетании с расчетом ρ_L по объему капли [5]. Разновидностью данной методики можно считать способ «сплюсненной капли» [6]. Однако оба они предполагают многооперационность и проведение сложных вычислений.

Современным и высокоточным является метод измерения плотности расплавов по ослаблению пучка γ -квантов в исследуемом образце, который реализован на установках Параболоид-3 и Параболоид-4м (УПИ, г. Екатеринбург) [2]. Но для получения собственно значений ρ_L необходимы сложные расчеты, учитывающие интенсивности пучка γ -кван-

Никитин К.В. – докт. техн. наук, доцент, гл. науч. сотр. кафедры литейных и высокоэффективных технологий СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, гл. корпус). Тел.: (846) 333-61-01. Факс: (846) 242-22-68. E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Никитин В.И. – докт. техн. наук, профессор, заведующий той же кафедрой. E-mail: filp@samgtu.ru.

Тимошкин И.Ю. – канд. техн. наук, ассистент той же кафедры, инженер Центра литейных технологий СамГТУ. E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Кривопапов Д.С. – аспирант, инженер-исследователь той же кафедры.

Черников Д.Г. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НИЛ-41, ассистент кафедры обработки металлов давлением СГАУ (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). Тел.: (846) 334-09-04. E-mail: omd@ssau.ru.

тов до и после поглотителя, длину пути γ -квантов в образце, массовый коэффициент ослабления, фактор накопления и т.д. Данный способ оценки плотности расплавов относится к прецизионным и позволяет фиксировать малейшие изменения этого показателя, что является неоспоримым преимуществом. Однако высокая стоимость оборудования и длительность выполнения измерений не позволяют его использовать для проведения исследований в опытно-экспериментальных и, тем более, в производственных условиях.

Авторами [7] предложен простой метод, который позволяет в опытных и производственных условиях достаточно быстро определять плотность реальных расплавов на основе алюминия и обеспечивает точность измерений $0,005 \text{ г/см}^3$. Суть его заключается в следующем. В стальной кокиль (пробоотборник) специальной конструкции, нагретый до температуры расплава, заливается определенная масса расплава; его избыток удаляется крышкой-отсекателем; после затвердевания производится точное взвешивание полученной пробы при комнатной температуре. Плотность определяется из отношения массы пробы к объему залитого в кокиль расплава:

$$\rho_L = M/V_L, \quad (1)$$

где M — масса пробы при комнатной температуре, г; V_L — объем расплава, залитого в полость формы, см^3 .

Если принять, что объем полости кокиля при температуре испытания является постоянным и равным объему залитого расплава, то плотность расплава будет определяться его строением и, как следствие, массой пробы. Предварительный нагрев пробоотборника необходим для предотвращения образования усадки и повышения точности определения ρ_L . Таким образом, наибольшее влияние на точность измерений будет оказывать знание объема рабочей полости кокиля (пробоотборника) при температуре испытаний.

Цель настоящей работы состояла в апробации и совершенствовании данного экспресс-метода, а также в исследовании наследственного влияния шихтовых металлов на плотность расплавов системы Al—Si.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для установления пригодности данного способа оценки плотности расплава был изготовлен пробоотборник из стали 40X и выполнен ряд эксперимен-

тов. Для отработки методики использовали алюминий высокой чистоты марки А995 по ГОСТ 11069-74 (99,995 % Al, остальное — примеси). Пробоотборник нагревали до $t = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу и выдерживали в течение 20 мин. Снижение величины t по сравнению с предлагаемой в работе [7] обусловлено в первую очередь тем, что при нагреве формы до температуры расплава происходит интенсивное образование окалины, что со временем может привести к изменению объема рабочей полости пробоотборника. Для предотвращения теплопотерь последний перед нагревом помещался в керамический кожух. Далее выполнялись обмеры рабочей полости пробоотборника при указанной ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) температуре, и в результате ее объем составил $37,044 \text{ см}^3$. Данное значение использовалось в дальнейших экспериментах. Плотность жидкого алюминия определялась в интервале $t = 700\div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Для объективности измерений при каждой температуре испытания производили по 3 заливки.

При получении модельных силуминов с содержанием кремния 0; 1,2; 6 и 20 мас.% использовали алюминий марки А995 и пластины кремния «солнечного» качества по ТУ 48-4174-77 марки КПС-1 (99,999 % Si, остальное — примеси). Алюминий перегревали до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ и замешивали навески кремния. Расплавы в зависимости от концентрации Si выдерживали 15—30 мин, тщательно перемешивали и заливали в мерные песчано-глинистые формы ($v_{\text{охл}} \sim 1,0 \text{ }^\circ\text{C/с}$) и кокили ($10 \text{ }^\circ\text{C/с}$), получая шихтовые заготовки массой 90—100 г. Таким образом моделировали различные скорости охлаждения. Далее каждый образец расплавляли, перегревали до температур $760 \text{ }^\circ\text{C}$ (0 % Si), $748 \text{ }^\circ\text{C}$ (1,2 % Si), $730 \text{ }^\circ\text{C}$ (6 % Si) и $783 \text{ }^\circ\text{C}$ (20 % Si), что соответствовало перегреву на $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ выше равновесного ликвидуса, и заливали в пробоотборник.

При исследовании влияния размера частиц шихтового кремния на плотность расплава Al—13мас.%Si в качестве шихты использовали отходы электротехнического алюминия и кремний марки Кр0 двух фракций: порошок ($d = 1\div 2 \text{ мм}$) и кристаллический (5—7 мм). Расплавы готовили отдельно в печи сопротивления. После замешивания и усвоения кремния их перегревали до $700 \text{ }^\circ\text{C}$, выдерживали 20 мин и тщательно перемешивали. Определение плотности расплавов производили в интервале $t = 700\div 1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

Влияние структуры шихтовых сплавов на плотность расплавов Al—13мас.%Si изучали в диапазоне

температур 700–1050 °С. С применением кристаллического кремния (размер фракции $d = 5\div 7$ мм) по вышеописанной методике готовили расплав, из которого получали шихтовые сплавы с кристаллизацией в песчано-глинистой форме (крупнокристаллическая — К-шихта), кокиле и водоохлаждаемом ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ °С/с) валковом кристаллизаторе (мелкокристаллическая — М-шихта).

Металлографический анализ образцов осуществляли с помощью программно-аппаратного комплекса SIAMS 700 (компания «СИАМС», г. Екатеринбург), определяя ячеичные размеры кристаллов эвтектического кремния и дендритный параметр алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры перегрева на плотность жидкого алюминия марки А995

На основании экспериментов с использованием метода большой капли (МБК) авторами [8] предложена зависимость плотности от температуры для алюминия АВ000 в интервале температур от $t_{\text{пл}}$ до 1200 °С:

$$\rho_L = 2,37 - 0,28 \cdot 10^{-2}(t - 660). \quad (2)$$

По результатам опытов по методу лежащей капли (МЛК), выполненных при $t = 660\div 800$ °С (марка алюминия не указана), выведена формула [9]

$$\rho_L = 2,375 - 5,4 \cdot 10^{-4}(t - 660). \quad (3)$$

В работе [10] для алюминия электролитической чистоты представлена следующая зависимость:

$$\rho_L = 2,6356 - 0,2791 \cdot 10^{-2}(t + 273). \quad (4)$$

Автором [11] на основе экспериментальных данных по оценке плотности 35 жидких металлов предложено обобщенное уравнение

$$\rho_L = \rho_{\text{пл}} \left[\frac{27}{25} - \frac{2}{25} \left(\frac{t}{t_{\text{пл}}} \right) \right], \quad (5)$$

где $\rho_{\text{пл}} = 2,368$ г/см³ — плотность алюминия при температуре плавления ($t_{\text{пл}} = 660$ °С); t — температура расплава, °С.

По результатам опытов значения стандартных отклонений находились в интервале $\pm 0,0036\div 0,0044$ с увеличением значений в области $t = 850\div 1000$ °С.

Из рис. 1 видно, что для расплава алюминия вы-

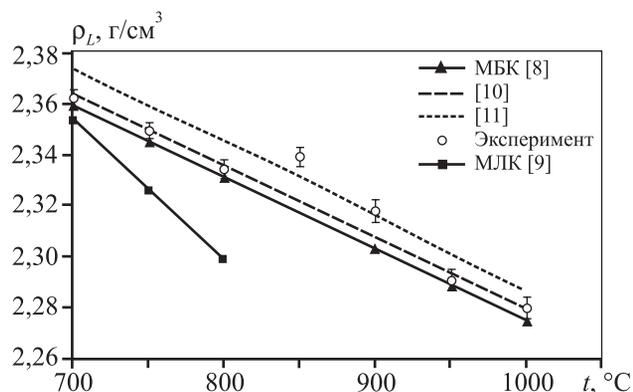


Рис. 1. Влияние температуры на плотность жидкого алюминия марки А995

сокой чистоты экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными, которые получены в [8] и [10], за исключением результатов по МЛК [9]. Кроме того, в интервале температур 850–900 °С отмечено увеличение плотности жидкого алюминия, выходящее за пределы стандартных отклонений, установленных опытным путем. При этом экспериментальные данные приближаются к расчетным значениям, полученным автором [11], который отмечает, что плотность жидкого алюминия меняется по «сложному закону в зависимости от температуры». В работах [11–14] установлены аномальные изменения кинематической вязкости и плотности в интервалах температур 800–900 и 960–1000 °С, которые могут быть обусловлены размыванием ГЦК-подобного строения кластеров с уменьшением координационного числа до 9 и переходом в ОЦК-подобное строение [15].

Влияние содержания кремния и структуры шихтовых сплавов на плотность расплавов системы Al—Si

На рис. 2 представлены результаты по влиянию содержания кремния и структуры шихтовых сплавов на плотность расплавов системы Al—Si. Видно, что характер изменения величины ρ_L , определенной по усовершенствованному экспресс-методу, в целом совпадает с литературными данными, которые были получены разными способами, но при такой же температуре перегрева над ликвидусами. Абсолютные значения ρ_L несколько ниже величин, определенных γ -методом на установке Параболлоид-4м [1], но они хорошо согласуются с результатами, полученными методом лежащей капли [16]. Эти различия могут быть обусловлены наряду с особенностями методик как степенью чистоты при-

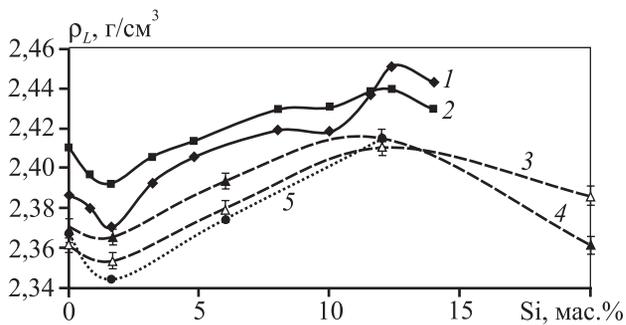


Рис. 2. Влияние концентрации кремния на плотность модельных силуминов

1 и 2 – расплавы из М- и К-шихты соответственно [1];
3 и 4 – расплавы из М- и К-шихты (экспресс-метод); 5 – [16]

меняемых материалов, так и структурой исходных шихтовых заготовок.

Сопоставление полученных данных показывает их хорошее совпадение с результатами работы [17], в которой влияние содержания кремния на плотность расплавов Al–Si исследовалось бесконтактным методом в электромагнитном поле с помощью оптической дилатометрии и было установлено, что с увеличением концентрации Si значения ρ_L повышаются по сравнению с чистым алюминием. Однако по отношению к эвтектическому составу авторами [17] тоже зафиксировано снижение плотности расплавов, содержащих 20 и 30 мас.% Si.

Влияние структуры исходной шихты проявляется в том, что при доэвтектической концентрации кремния в расплавах, полученных из М-шихты, плотность имеет пониженные значения по сравнению с расплавами из К-шихты. При переходе точки эвтектики зависимость меняется на противоположную.

Влияние размера частиц шихтового кремния на плотность расплава Al–13мас.%Si

Полученные экспериментальные результаты показали, что размер частиц шихтового кремния оказывает влияние на характер изменения плотности расплавов в широком диапазоне температур (рис. 3). На политермах имеются участки повышения ρ_L при $t = 850$ и 1000 °C для расплава, приготовленного на кристаллическом кремнии, и при 800 и 900 °C – на порошковом. Немонотонный характер изменения плотности, вероятно, является следствием микрон неоднородности первородных расплавов, которая обусловлена следующими основными факторами: растворением частиц кремния, структурными перестройками в строении дисперсионной среды (Al) и в

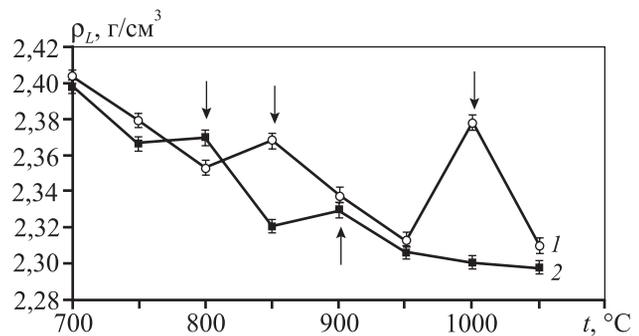


Рис. 3. Политермы плотности расплавов Al–13мас.%Si с добавлением кристаллического (1) и порошкового (2) кремния

дисперсной фазе (Si). Причем по максимумам на политермах плотности расплава, полученного с применением порошкового кремния, видно, что структурные перестройки протекают при пониженных на 50 – 100 °C температурах. Следовательно, приготовление расплавов системы Al–Si можно проводить при более низких значениях t .

Влияние структуры шихтовых сплавов на плотность расплавов Al–13мас.% Si

Шихтовые сплавы, полученные при различных скоростях охлаждения (К- и М-шихта), расплавляли отдельно и в одинаковых условиях определяли их плотность. На рис. 4 четко выделяются 2 характерных участка: I – $(\rho_L^M - \rho_L^K) > 0$ при $t = 700 \div 850$ °C; II – $(\rho_L^M - \rho_L^K) < 0$ при $850 \div 1050$ °C с максимумами ρ_L^M при $t = 950$ °C (см. кр. 2 и 3 на рис. 4) и ρ_L^K при $t = 1000$ °C (кр. 1 на рис. 4).

В работе [1] были установлены следующие особенности в изменении плотности жидких двойных силуминов в зависимости от структуры исходной шихты и содержания кремния: для доэвтектических концентраций кремния разность $(\rho_L^M - \rho_L^K) < 0$, а с переходом точки эвтектики ($11,6$ % Si) она меняла знак, т.е. $(\rho_L^M - \rho_L^K) > 0$. Обратимость данной зависимости при перегревах жидких заэвтектических силуминов выявлена впервые.

Изменение плотности расплавов, полученных из шихтовых заготовок с разной структурой, под влиянием перегрева носит немонотонный характер. Авторами [17] отмечается, что в целом характер изменения ρ_L жидких силуминов в зависимости от температуры перегрева может быть описан линейной функцией с отрицательным уклоном. Однако подробный анализ, например политермы плотности для расплава Al–12%мас.Si, выполненный в ука-

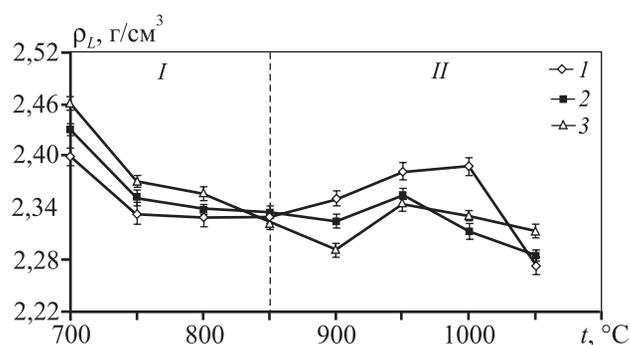


Рис. 4. Политермы плотности расплавов Al–13мас.%Si, полученных из шихтовых сплавов, предварительно закристаллизованных с разной скоростью охлаждения $I - v_{\text{охл}} \sim 1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$; $2 - 10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$; $3 - 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$

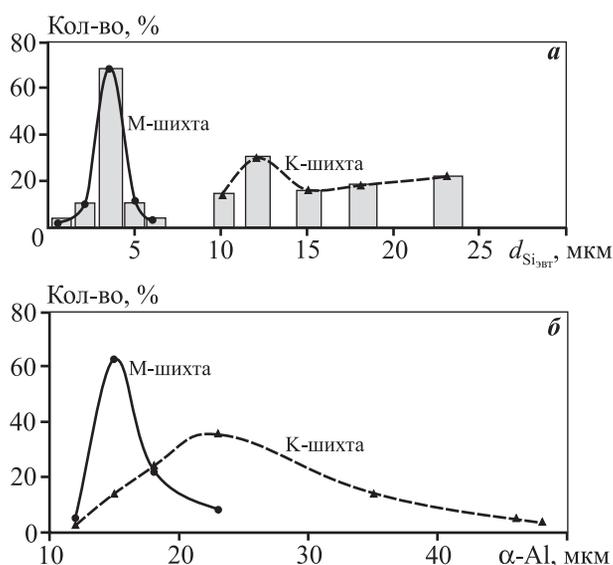


Рис. 5. Влияние структуры шихты на частотное распределение размеров фаз в бинарном силумине Al–6мас.%Si

a – размеры эвтектического кремния, *б* – дендритный параметр α -Al

занной работе, показывает наличие температурных участков в интервале 800–1000 °C, при которых наблюдаются отклонения от линейной зависимости.

В работе [18], посвященной исследованию дифракционным методом строения алюминиевого расплава с эвтектическим содержанием кремния, указывается, что после нагрева сплава выше линии ликвидуса в нем сохраняются частицы, обогащенные Al и Si, унаследованные от структуры исходного слитка. Это подтверждает вывод о том, что перегретые выше температуры ликвидуса расплавы сохраняют микронеоднородное строение в широком интервале t выше линии ликвидуса [18].

Влияние структуры исходных шихтовых металлов и сплавов на плотность жидких силуминов мо-

жет быть объяснено с позиции основных положений коллоидной химии для дисперсных систем [19–21]:

– с увеличением степени дисперсности частиц возрастают силы сцепления между ними, что приводит к образованию рыхлой пространственной структуры;

– крупные частицы менее склонны к сцеплению друг с другом, что способствует формированию более плотной структуры дисперсной системы;

– плотность полидисперсных систем выше за счет того, что в промежутках между относительно крупными частицами располагаются частицы меньших размеров;

– крупные частицы, присутствующие в полидисперсной системе, притягивают к себе из окружающего микрообъема более мелкие за счет большей стягивающей силы межфазного натяжения.

Металлографический анализ микроструктуры, например бинарных доэвтектических силуминов, полученных из М-шихты, показывает, что частотное распределение дендритного параметра α -Al и размеров кристаллов эвтектического кремния подчиняется нормальному закону, а наиболее характерные размеры данных фаз имеют близкие значения (рис. 5).

Крупнокристаллическая структура характеризуется повышенной разнородностью и большим разбросом по характерным размерам фаз. Кроме того, в ней имеется значительная междендритная газоусадочная пористость, обусловленная выделением молекулярного водорода в усадочные пустоты. Такой вид дефектов практически отсутствует в структуре М-шихты. Это объясняется тем, что при повышенных скоростях охлаждения водород не успевает выделяться из раствора и остается в алюминиевой матрице в атомарном виде. Данные особенности структуры объясняют повышенную плотность М-шихты в твердом состоянии.

При плавлении сплава компактные частицы кремния менее склонны к твердофазному диспергированию и уменьшают свои размеры в основном за счет контактного плавления по границам с алюминиевой матрицей и быстрого перехода в жидкое состояние. Следовательно, однородность кристаллической структуры оказывает наследственное влияние на строение расплава, который в результате вышеперечисленных процессов является монодисперсной коллоидной системой с пониженной плотностью. Плавление крупнокристаллического сплава на первых этапах сопровождается твердофазным

дроблением разветвленных кристаллов эвтектического кремния. При расплавлении алюминиевой матрицы в дисперсионной среде образуется взвесь в виде укрупненных остатков твердой фазы и коллоидных частиц кремния по типу эмульсии. Очевидно, что такая система может характеризоваться как полидисперсная и обладать повышенной плотностью по сравнению с расплавами из М-шихты.

С увеличением содержания кремния до заэвтектических концентраций на особенности изменения структурно-чувствительных свойств жидких силуминов существенное влияние оказывает дисперсная фаза, сформировавшаяся из кристаллов первичного кремния. Вероятно, этим и может объясняться смена знака в соотношениях плотностей жидких заэвтектических силуминов в зависимости от структуры исходной шихты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные эксперименты показали, что экспресс-метод для определения плотности алюминиевых расплавов адекватно отражает изменение данного структурно-чувствительного свойства в диапазоне температур 700—1050 °С и позволяет фиксировать влияние структуры шихтовых металлов на строение жидких силуминов. Разработана конструкция пробоотборника, позволяющая производить отбор фиксированной порции расплава непосредственно из тигля плавильной печи [22].

Установлено, что структура шихтовых материалов оказывает существенное и устойчивое влияние на плотность расплавов силуминов. Данный факт необходимо учитывать в технологиях приготовления сплавов системы Al—Si.

Работа выполнена в рамках тематического плана СамГТУ по заданию Минобрнауки РФ по теме «Исследование закономерностей и разработка технологий синтеза наноструктурированных алюминиевых сплавов для обеспечения повышенных эксплуатационных свойств литых изделий» (договор 507/14).

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
2. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
3. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов: Учеб. пос. для вузов. М.: МГВМИ, 2006.
4. Найдич Ю.В., Еременко В.Н. // Физика металлов и металловедение. 1961. Т. 11, № 6. С. 883.
5. Хантадзе Д.В. // Там же. 1963. Т. 15, № 3. С. 470.
6. Филиппов Е.С. // Теоретические и экспериментальные исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989. С. 20.
7. Ловцов Д.П., Абрамов А.А. // Литье, металловедение и обработка металлов давлением: Тр. КИЦМ. Красноярск: КИЦМ, 1965. С. 46.
8. Быкова Н.А., Шевченко В.Г. // Физико-химические исследования металлов и сплавов. Свердловск: Уральский рабочий, 1974. С. 42.
9. Wilson R.P. // High Temperature Sci. 1969. Vol. 10, № 6. P. 367.
10. Беляев А.И., Бочвар О.С. Металловедение алюминия и его сплавов: Справ. изд. М.: Металлургия, 1983.
11. Strayss S.W. // Nucl. Sci. Eng. 1964. Vol. 18, № 2. P. 280.
12. Кисунько В.З., Ладьянов В.И. // Физика металлов и металловедение. 1973. Т. 36, № 3. С. 529.
13. Кисунько В.З., Новохатский А.И., Погорелов И.А. // Тез. науч. сообщ. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. Ч. 2. С. 320.
14. Базин Ю.А., Замятин В.М. // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1985. №5. С. 28.
15. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988.
16. Кочегура Н.М., Казачков С.П. // Расплавы. 1987. Т. 1. № 2. С. 51.
17. Schmitz J., Hallstedt B., Brillo J. // J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. P. 3706—3712.
18. Dahlborg U., Kramer M.J., Besser M. et al. // J. Non-Crystal. Solids. 2013. Vol. 361. P. 63—69.
19. Песков Н.П. Физико-химические основы коллоидной науки. Л.: Госхимтехиздат, 1932.
20. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учеб. для вузов. Л.: Химия, 1984.
21. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учеб. для вузов. М.: Химия, 1988.
22. Пат. 131379 (РФ). Устройство для отбора алюминиевого расплава / К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин и др. 2013.