

внутрикристаллитной ликвации следует сопоставлять с характеристиками дендритной ликвации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Петров Д.А.* Вопросы теории сплавов алюминия. М.: Металлургиздат, 1952.
2. *Новиков И.И., Золоторевский В.С.* Дендритная ликвация в сплавах. М.: Наука, 1966.
3. *Сидоров Е.В., Пикунов М.В., Драпала Я.* // Изв. вуз. Чер. металлургия. 2007. № 5. С. 3.
4. *Пикунов М.В., Баженов В.Е., Сидоров Е.В.* // Там же. 2012. № 3. С. 55.
5. *Пикунов М.В., Баженов В.Е.* // Там же. 2010. № 11. С. 3.
6. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1975.
7. *Miettinen J.* // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2003. Vol. 27. P. 147.
8. *Wei Hua Sun, Hong Hui Xu, Yong Du et al.* // Ibid. 2009. Vol. 33. P. 642.
9. *Блощицина Ю.В.* Исследование закономерностей кристаллизации сплавов и затвердевания отливок с целью формирования требуемых структуры и свойств литых постоянных магнитов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2011.

УДК 669.01

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛИТКОВ ПРИПОЯ А34 НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ СВЯЗИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО МЕТАЛЛА

© 2013 г. А.Н. Константинов, О.А. Чикова, К.В. Никитин

Уральский государственный педагогический университет (УГПУ), г. Екатеринбург  
Уральский государственный федеральный университет  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург  
Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Проведен сравнительный анализ влияния способа модифицирования на строение и фазовый состав слитков припоя А34. Модифицирование осуществлялось путем перегрева расплава до 1000 °С и введения в него мелкокристаллического переплава в количестве 5 % от шихты. Исследование выполнено средствами ДТА и металлографического анализа. Дополнительно методом пк-АСМ с помощью зондовой нанолaborатории NTEGRA Thermo изучено строение поверхности слитка припоя А34 при повышенных температурах (150 и 300 °С) и даны технологические рекомендации по оптимизации режимов литья и термообработки.

**Ключевые слова:** модифицирование, микроструктура, фазовый состав, сканирующая зондовая микроскопия, дифференциальный термический анализ.

A comparative analysis of the effect of modification technique on the structure and phase composition of A34 solder ingots is presented. Modification has been performed by the melt overheating up to 1000 °C and introducing fine-crystalline remelt in quantity of 5 % of charge mixture. The research has been carried out with the differential thermal and metallographic analyses. Additionally we have studied the surface of A34 solder ingot by means of sc-AFM NTEGRA Thermo nanolaboratory at higher temperatures (150 and 300 °C). Technological recommendations on optimization of casting and heat treatment of A34 solder ingots are given.

**Key words:** inoculation, microstructure, phase composition, scanning probe microscopy, differential thermal analysis.

**Константинов А.Н.** – аспирант Института физики и технологии УГПУ (620000, г. Екатеринбург, ул. К.-Либкнехта, 9а). E-mail: himcity@mail.ru.

**Чикова О.А.** – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физики УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: chik63@mail.ru.

**Никитин К.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры литейных и высокоэффективных технологий СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Припой А34 широко применяется для пайки алюминиевых сплавов [1] и относится к тугоплавким. Швы из него характеризуются повышенной механической прочностью и стойкостью к атмосферной коррозии. Согласно ТУ 1-92-46-76 припой А34 имеет состав, мас. %: Al—(27÷29)Cu—(5,5÷6,5)Si;  $t_{пл} = 525$  °С. Его элементный состав близок к эвтектическому для системы Al—Cu—Si [2]: эвтектическое превращение  $Ж \rightarrow (Al) + CuAl_2 + (Si)$  происходит, по разным данным, при  $t = 520 \div 525$  °С; эвтектика содержит, мас. %: 26—31 Cu и 5,0—6,5 Si. В системе Al—Cu—Si тройные соединения не образуются, в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фазы  $CuAl_2$  и Si.

Основной проблемой при производстве слитков А34 является формирование в их структуре в немодифицированном состоянии грубой тройной эвтектики Al +  $CuAl_2$  + Si и первичных кристаллов кремния [3]. Данные структурные особенности существенно снижают технологические и эксплуатационные свойства этого припоя. С целью оптимизации технологии его производства средствами ДТА и металлографического анализа проведен сравнительный анализ влияния способа модифицирования на строение и фазовый состав слитков А34. Модифицирование осуществлялось двумя способами: путем перегрева расплава до 1000 °С и введением в него шихтовых материалов с мелкокристаллической структурой в количестве 5 %.

В практике литейного производства давно известно [4—10], что перегрев расплавов Al—Si до определенных для каждого состава температур необратимо переводит расплав в однородное на атомном уровне состояние (гомогенизирует), что при последующих охлаждении и кристаллизации даже с умеренными скоростями ( $\sim 1$  °С/с) приводит к существенному изменению строения и фазового состава твердого металла. Согласно [4, 10] температура гомогенизации жидкого металла ( $t^*$ ) определяется, как отвечающая началу высокотемпературного совпадающего участка политерма нагрева и охлаждения какого-либо структурно чувствительного свойства расплава, например вязкости.

Известно [5], что при перегреве силумина выше 900 °С и быстром охлаждении он имеет структуру, подобную модифицированному сплаву. Авторы [5, 6] это объяснили следующим. Обычно в жидком расплаве всегда имеются твердые частицы нерастворившегося кремния или каких-либо других примесей, которые с самого начала служат готовыми

центрами кристаллизации кремния, и в ходе этого процесса из них формируются большие иглы или пластины. Перегрев же до высоких температур приводит к разрушению этих центров, и в результате образуется структура, напоминающая таковую модифицированного силумина. Тот факт, что степень необходимого перегрева сплава для получения соответствующего измельчения частиц кремния зависит от чистоты применяемых металлов, подтверждает гипотезу [6] о микронеоднородном строении металлической жидкости.

Приведенные авторами [6] примеры показывают, что температурная обработка расплава — простой метод, не требующий никаких дополнительных приспособлений и доступный в любых условиях для повышения механических свойств материала. Актуальная производственная задача состоит в том, чтобы для каждого сплава определить оптимальные условия его температурной обработки в жидком состоянии. В работе [4] изложен научно обоснованный метод определения оптимальных условий температурной обработки металла в жидком состоянии. Ее эффективность применительно к промышленным силуминам АЛ4 и АЛ9 в жидком состоянии для повышения уровня механических свойств по данному способу описана в [11].

В настоящей работе с использованием метода [4] и на основе анализа температурных зависимостей кинематической вязкости расплава А34, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца, определена его температура гомогенизации, составившая 950 °С. Нагрев расплава А34 до  $t^* > 950$  °С рассматривается как новый самостоятельный способ улучшения структуры литого металла. Так как такой перегрев направлен на получение структуры слитка, подобной модифицированной, то следовало ожидать, что дополнительное модифицирование жидкого металла усилит данный эффект. В этих целях был избран известный метод — введение мелкокристаллического переплава (МКП) [12].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы для исследований отобраны от слитков припоя А34, полученных в Центре современных литейных технологий СамГТУ. Изучены четыре партии образцов, изготовленных разными методами:

1 — стандартный способ: температуры перегрева расплава ( $t_p$ ) и литья ( $t_l$ ) равны по 600 °С;

2 — перегрев расплава выше температуры гомогенизации  $t^* = 950$  °С при  $t_{\text{п}} = 1000$  °С и  $t_{\text{л}} = 600$  °С;

3 — то же + модифицирование добавками МКП в количестве 5 %;

4 — введение в расплав 5 % МКП при  $t_{\text{п}} = t_{\text{л}} = 600$  °С.

В качестве МКП использовалась лента из сплава А34 толщиной до 2 мм, полученная в валковом кристаллизаторе со скоростью охлаждения  $\sim 10^3$  °С/с. При плавках серий 2–4 осуществлялась выдержка расплава в течение 10 мин при  $t_{\text{п}} = 1000$  °С, далее он охлаждался в тигле на воздухе до  $t_{\text{л}} = 600$  °С со скоростью  $\sim 10$  °С/с. Модифицирующую добавку (ленту из сплава А34) вводили в расплав при температуре литья за 2 мин до заливки. Затем литьем в кокиль получали слитки припоя А34 диаметром 4 мм и длиной 150 мм.

Для исследования строения и фазового состава образцов использовались следующие микроскопы: оптический Neophot-32; бинокулярный МБС-9; сканирующий зондовый NTEGRA Thermo, снабженный термостоликом; сканирующий электронный Zeiss AURIGA CrossBeam с функцией микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

Микротвердость измеряли с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузках 2Н, 5Н. Металлографические характеристики — объемная доля фаз, средние размеры зерна и первичных кристаллов — определялись по стандартным методикам.

Термограммы получали с использованием высокотемпературного дифференциального термоанализатора ВДТА-8МЗ [13]. Опыты проводили с образцами массой около 1 г в форме цилиндров диаметром  $\sim 7$  мм, высотой  $\sim 10$  мм. Применялись тигли, выполненные из оксида бериллия, с внутренним диаметром 7 мм и высотой 13 мм. Перед каждым измерением рабочую камеру термоанализатора предварительно вакуумировали до 0,001 Па, затем запускали гелий до установки давления  $\sim 10^5$  Па. Термограммы получали в режимах нагрева и последующего охлаждения образцов со скоростями 10, 20 и 40 °С/мин. В качестве эталонов были использованы зонно-очищенный монокристалл вольфрама (470–1100 °С) и алюминий марки А999 (470–610 °С). Температуры фазовых переходов определяли как точки пересечения нулевой линии термограммы ( $\Delta t = 0$ ) с продолжением прямолинейных участков эндо- и экзотермических пиков. Точность оценки значений критических точек составляла  $\pm 3$  °С.

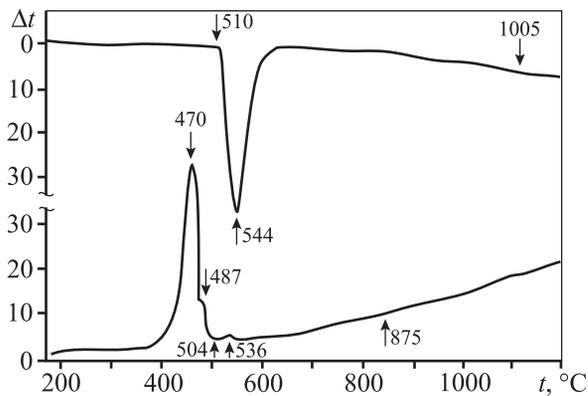
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ДТА образцов припоя А34 серий 1 и 2 представлены в табл. 1, а типичная термограмма сплава — на рис. 1.

Наблюдаемые на рис. 1 побочные пики, возможно, связаны с различными стадиями разрушения микронеоднородной структуры металлической жидкости [4]. Их площадь (см. табл. 1) несколько меняется у образцов всех четырех партий, что свидетельствует о незавершенности процесса гомогенизации.

Таблица 1  
Результаты ДТА

Параметры	Партия 1			Партия 2		
Эталон—алюминий						
Скорость нагрева, °С/мин	10	20	40	10	20	40
$t_S$ , °С	499	501	504	504	504	507
$t_L$ , °С	516	521	533	521	527	539
Площадь пика, мм <sup>2</sup>	57	126	216	51	106	233
Ширина пика, мм	6	8,5	17	6	8	12
Высота пика, мм	26	34	51	26	33,5	47
Скорость охлаждения, °С/мин	10	20	40	10	20	40
$t_S$ , °С	484	479	470	487	482	470
$t_L$ , °С	504	501	499	510	507	504
Площадь пика, мм <sup>2</sup>	53	106	201	40	90	214
Ширина пика, мм	7	9	13	7	8	12
Высота пика, мм	26	35	47	27	36	47
Эталон—вольфрам						
Скорость нагрева, °С/мин	40	80	40	80	—	—
$t_S$ , °С	504	518	510	—	—	—
$t_L$ , °С	541	562	544	—	—	—
Площадь пика, мм <sup>2</sup>	227	561	248	—	—	—
Ширина пика, мм	13	22	13	—	—	—
Высота пика, мм	43	65,5	50	—	—	—
Скорость охлаждения, °С/мин	40	80	40	80	—	—
$t_S$ , °С	468	462	470	—	—	—
$t_L$ , °С	499	496	504	—	—	—
Площадь пика, мм <sup>2</sup>	160	338	221	—	—	—
Ширина пика, мм	14	16	17	—	—	—
Высота пика, мм	50,5	69	52	—	—	—



**Рис. 1.** Термограмма сплава А34

Партия 2, эталон – вольфрам, скорость нагрева 20 °С/мин

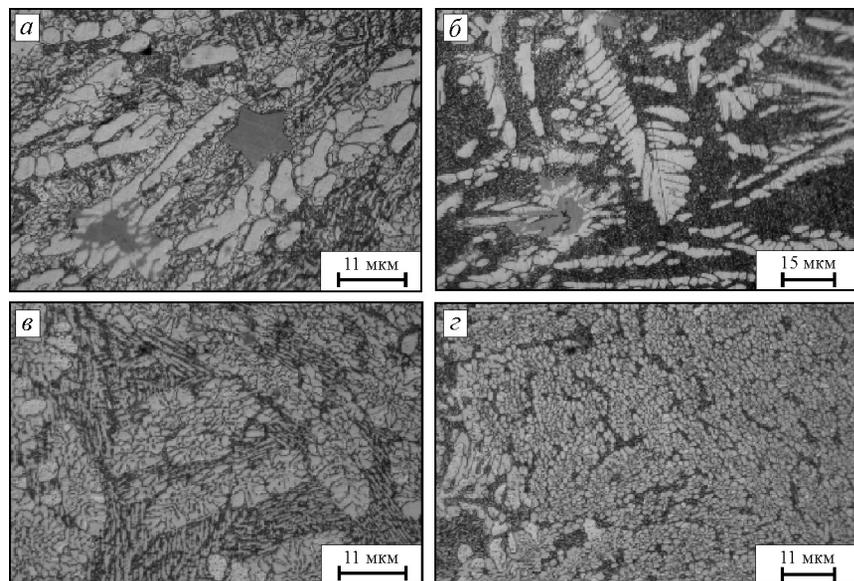
генизации при нагреве расплава выше  $t^* = 950$  °С. Согласно [14–16], площадь пика термограммы определяет величину теплоты фазового перехода при плавлении и кристаллизации образца. Уменьшение теплового эффекта при кристаллизации сплава, согласно теории гомогенного зародышеобразования Гиббса-Фольмера, означает увеличение величины потенциального барьера и критического радиуса зародыша твердой фазы [17], что выражается в повышении переохлаждения жидкого металла на фронте кристаллизации и приводит к модифицированию структуры литого металла даже при охлаждении с медленными скоростями [8–10].

Результаты металлографического исследования микроструктуры образцов припоя А34, полученных различными способами, представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Образец партии 1 обладает структурой, соответствующей эвтектическому составу: имеются первичные кристаллы Si, первичные дендриты  $\text{CuAl}_2$  и многофазная эвтектика, основу которой составляют  $\alpha_{\text{т.р}} + \text{Si} + \text{CuAl}_2$ . Первичные кристаллы Si имеют гранную морфологию, встречаются сложные формы роста, например пятилучевая звезда. Их распределение по сечению равномерное, объемная доля составляет 5,5 %, средний размер ~20 мкм. Кристаллы интерметаллида  $\text{CuAl}_2$  растут преимущественно в виде дендритов с округлым сечением ветвей. Расположение по сечению

равномерное. Эта фаза характеризуется постоянством углов между ветвями смежных порядков и анизотропией скорости роста, проявляющейся в преимущественном развитии стволов первого порядка. Тройная эвтектика имеет ячеистое строение (см. рис. 2, а). По границам ячеек расположены темные прослойки, содержащие кристаллы Si. По-видимому, в расплаве наблюдалась сегрегация по кремнию, он затвердевал в последнюю очередь, и образующиеся сегрегационные зоны подчеркивают субзеренные границы. Такую эвтектику можно отнести к «розеточному» типу с зернистыми выделениями по границам ячеек.

Образец партии 2 имеет фазовый состав, полностью идентичный негомогенизированному образцу 1-й серии. Его структура соответствует эвтектическому составу с присутствием кристаллов Si, дендритов  $\text{CuAl}_2$  и многофазной эвтектики. У этого образца видна дефектность в виде пор. Согласно [5, 7] способ измельчения структуры силуминов перегревом, как правило, приводит к насыщению расплава газами. Кристаллы Si по сечению образца расположены неравномерно: их больше в центральной области, где они крупнее. Объемная доля этих кристаллов несколько меньше, т.е. сплав имеет состав ближе к эвтектическому, что указывает на сдвиг эвтектической точки в область меньших значений Si и Cu. Кристаллы  $\text{CuAl}_2$  сохраняют свою дендритную морфологию, однако дендриты имеют более тонкие стволы и их количество меньше, чем в образце пар-



**Рис. 2.** Микроструктура образцов сплава А34 (оптическая микроскопия)

а – партия 1, б – 2, в – 3, г – 4

Таблица 2  
Металлографические характеристики образцов припоя А34

№ партии	Технология изготовления образца	Размер дендритов $\alpha$ -Al, мкм	Микротвердость эвтектики, МПа	Размер кристаллов Si, мкм	Объемная доля Si, %
1	$t_{\text{п}} = t_{\text{л}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$	327	2158	20	5,5
2	$t_{\text{п}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_{\text{л}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$	200	2020	17	4,3
3	$t_{\text{п}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_{\text{л}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}, 5 \text{ мас.}\% \text{ МКП}$	300	2530	14	6,9
4	$t_{\text{п}} = t_{\text{л}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}, 5 \text{ мас.}\% \text{ МКП}$	310	2059	17	5,8

тии 1. Такие структуры характерны для большего переохлаждения на фронте кристаллизации.

Фазовый состав всех изучаемых образцов схож. Значения микротвердости эвтектик образцов партий 1, 2 и 4 близки, как и размер зерен ( $d = 200 \div \pm 300$  мкм). Образец серии 3 обладает повышенной по сравнению с другими микротвердостью: 2530 против  $\sim 2000$  МПа (см. табл. 2).

В структуре образца партии 4 (гомогенизация + модифицирование) кристаллы первичного кремния преимущественно дендритной формы, что характерно для высокотемпературных перегревов расплава. Фиксируются незначительное измельчение первичной фазы Si и увеличение ее объемной доли.

Таким образом, в результате сравнительного металлографического анализа образцов припоя А34, полученных различными способами, установлено, что их фазовый состав не изменяется. Гомогенизация расплава повлияла на объемную долю, размеры и морфологию выделений первичных кристаллов Si. Наблюдается переход от гранных к дендритным формам этих кристаллов.

Данные МРСА образцов припоя А34 (партия 2), полученных с перегревом расплава свидетельствуют об аномально высоком пересыщении  $\alpha$ -твердого раствора медью и кремнием. Дополнительное модифицирование МКП незначительно усиливает указанное влияние гомогенизации металлической жидкости на строение и фазовый состав закристаллизованных образцов припоя А34.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен новый способ получения сплава А34, основанный на перегреве жидкого металла выше определенной ранее (по измерениям вязкости) температуры гомогенизации  $t^* = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

2. Показано, что перегрев расплава припоя А34 до  $t_{\text{п}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C} > t^*$  при охлаждении и кристаллизации даже с медленными скоростями исключает формирование в структуре сплава грубой тройной эвтектики (Al + CuAl<sub>2</sub> + Si) и первичных кристаллов кремния. Дополнительное модифицирование припоя А34 путем введения в расплав мелкокристаллического перепада несколько усиливает данный эффект, однако самостоятельное модифицирование сплава А34 добавками МКП неэффективно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по пайке / Под ред. И.Е. Петрунина. 3-е изд. М.: Машиностроение, 2003.
2. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005.
3. Никитин К.В., Щербакова Л.В. // Наследственность в литейных процессах: Тр. VII Междунар. науч.-техн. симп. / Отв. ред. В.И. Никитин. Самара: СамГТУ, 2008.
4. Баум Б.А., Замятин В.М. // Расплавы. 2010. № 3. С. 12–20.
5. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов М.: Металлургия, 1964.
6. Спасский А.Г., Фомин Б.А., Олейников С.И. // Лит. пр-во. 1959. № 10 С. 35–37.
7. Фомин Б.А., Спасский А.Г. // Там же. 1961. № 4. С. 24–25.
8. Бродова И.Г., Попель П.С., Есин В.О. и др. // ФММ. 1988. Т. 65, № 4. С. 1149–1154.
9. Коржавина О.А. и др. // Расплавы. 1991. № 1 С. 10–17.
10. Попель П.С., Никитин В.И., Бродова И.Г. и др. // Там же. 1987. Т. 1, № 3. С. 31–35.
11. Лыкасов Д.К., Чикова О.А. // Там же. 2009. № 1. С. 31–39.
12. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.

13. *Лепихин С.В., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В.* и др. // За- вод. лаб. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 4. С. 35–37.
14. *Шестак Я.* Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Пер. с англ. Под ред. И.В. Архангельского и др. М.: Мир, 1987.
15. *Уэндландт У.У.* Термические методы анализа / Пер. с англ. Под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштитне. М.: Мир, 1978.
16. *Пилюн Г.О.* Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964.
17. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.

УДК 534.14 : 669.35

## ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА НИЗКОЧАСТОТНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ

© 2013 г. И.Э. Игнатьев, Э.А. Пастухов, Л.Е. Бодрова,  
Е.В. Игнатьева, Э.Ю. Гойда

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Представлен метод получения литых композитов низкочастотным воздействием на расплав. Некоторые особенности процесса и результатов виброобработки не очевидны и требуют теоретического объяснения. Рассмотрены факторы, препятствующие введению порошков в объем расплава, и факторы, влияющие на изменение размеров структурных компонентов расплава в процессе низкочастотной обработки. Предложено новое толкование механизмов измельчения и коагуляции при низкочастотной обработке с математическим описанием и экспериментальным подтверждением.

**Ключевые слова:** низкочастотная обработка расплава, диспергирование, коагуляция, композиционный сплав, микро-структура, конгломерат.

A method of producing melted composites by low-frequency treatment is presented. Some distinctive features of the process and the results of vibration treatment are unevident and require theoretical explanation. The factors, which hinder powder introduction into the melt, as well as the factors that influence the change in sizes of structural components in the process of low-frequency treatment have been examined. A new interpretation of the grinding and coagulation mechanism at low-frequency treatment followed by mathematical description and experimental verification is presented.

**Key words:** low-frequency alloy treatment, dispersing, coagulation, composite alloy, conglomerate.

В Институте металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург) разработан и используется для получения композиционных сплавов и лигатур метод обработки расплава низкочастотными (до 100 Гц) колебаниями (НЧК). Он осуществляется воздействием НЧК как поршня на расплав в неподвижном тигле, так и тигля с расплавом при неподвижном поршне. В процессах низкочастотной обработки (НЧО) по этим вариантам имеются различия, но в том и дру-

гом случаях в объеме расплава под поршнем генерируется квазигармоническое изменение давления, а при определенных частотных и геометрических параметрах происходит турбулентное перемешивание всего расплава, что позволяет получать композиционные сплавы с высокой степенью однородности и измельчением структурных составляющих.

Некоторые особенности процесса и результатов виброобработки не очевидны и требуют теоретичес-

**Игнатьев И.Э.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амурдсена, 101). Тел.: (343) 232-90-14. E-mail: igx2@mail.ru.

**Пастухов Э.А.** – докт. хим. наук, чл.-кор. РАН, проф., заведующий той же лабораторией. E-mail: eduard.pastuhov.34@mail.ru.

**Бодрова Л.Е.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории. Тел.: (343) 232-90-35. E-mail: berseneval@mail.ru.

**Игнатьева Е.В.** – науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: l.ig\_a@mail.ru.

**Гойда Э.Ю.** – аспирант, сотр. той же лаборатории. E-mail: eddy-g0d@yandex.ru.