

полуфабрикатов для горячей экструзии и последующего волочения проволоки.

2. Морфология стружковых отходов практически не влияет на технологические свойства брикетов, а также механические свойства прессованных прутков и получаемой волочением проволоки.

3. Механические свойства проволоки из стружковых отходов и получаемой по традиционной технологии, использующей литую заготовку, схожи и удовлетворяют требованиям ГОСТ 1066-90.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Биронт В.С., Аникина В.И., Загиров Н.Н.* Материаловедение. Формирование структуры нового класса стружковых материалов: Учеб. пос. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2005.
2. *Биронт В.С., Аникина В.И., Загиров Н.Н.* и др. Структуры гетерогенных стружковых материалов цветных сплавов. Новосибирск: Сибпринт, 2011.
3. *Загиров Н.Н., Константинов И.Л., Иванов Е.В.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2012. № 2. С. 36–41.
4. *Загиров Н.Н., Константинов И.Л., Иванов Е.В., Арефьев А.А.* // Цв. металлы. 2012. № 10. С. 94–97.
5. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / Под ред. И.М. Федорченко. Киев: Наук. думка, 1985.
6. *Колпашников А.И., Ефремов А.В.* Гранулированные материалы. М.: Металлургия, 1977.
7. *Горелов В.М.* Резание металлов. М.: Машиностроение, 1966.
8. *Райков Ю.Н., Ахшимин Г.В., Полухин В.П., Гуляев А.С.* Медные сплавы. Марки, свойства, применение: Справочник / Под общ. ред. Ю.Н. Райкова. М.: ОАО «Институт Цветметобработка», 2011.
9. *Шевакин Ю.Ф., Грабарник Л.М., Нагайцев А.А.* Прессование тяжелых цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1987.
10. *Брабец В.И.* Проволока из тяжелых цветных металлов и сплавов: Справ. изд. М.: Металлургия, 1984.

УДК 669.017

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВЫХ АЛЮМОФОСФОРИСТЫХ ЛИГАТУР

© 2014 г. **М.В. Главатских, А.В. Поздняков, С.В. Махов, В.И. Напалков**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 01.04.13 г., подписана в печать 04.04.13 г.

Разработаны порошковые алюмофосфористые лигатуры для модифицирования заэвтектических силуминов. Выбраны оптимальные режимы обработки порошковых смесей в высокоэнергетической планетарной мельнице, обеспечивающие минимальные потери исходного материала и микроструктуру с однородным и дисперсным распределением в алюминиевой матрице частиц избыточных фаз. Методом микрорентгеноспектрального анализа исследован фазовый состав полученных лигатур. Показана высокая эффективность модифицирования заэвтектического силумина Al–17мас.%Si введением фосфора (0,008 мас.%) полученными лигатурами.

Ключевые слова: модифицирование, порошковые лигатуры, фосфор, алюминиевые сплавы.

Главатских М.В. – магистрант кафедры металловедения цветных металлов МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: mariaglavatskih@yandex.ru

Поздняков А.В. – доцент той же кафедры. Тел.: (495) 955-01-34. E-mail: pozdniakov@misis.ru.

Махов С.В. – ст. науч. сотр. кафедры цветных металлов и золота МИСиС. E-mail: 7391680@mail.ru.

Напалков В.И. – зам. ген. директора ООО «Интермикс Мет» (119121, г. Москва, ул. Плющиха, 62, стр. 1). E-mail: 7391680@mail.ru.

There were developed powder aluminium-phosphorus master alloys for modification of hypereutectic silumins. There was selected the best performance processing of powder mixes in the high-energy planetary mill that ensured minimum losses of feed stock and microstructure with uniform and disperse distribution of the proeutectoid constituents' particles in aluminium matrix. By means of X-ray diffraction study was investigated phase composition of obtained master alloys. There was demonstrated high efficiency of the modification of hypereutectic silumins Al-17wt.%Si by alloying of phosphorus (0,008 wt.%) obtained master alloys.

Keywords: modification, powder master alloys, phosphorus, aluminium alloys.

ВВЕДЕНИЕ

В литейном производстве лигатуры занимают значительную долю в объеме шихтовых материалов, составляющую до 50 % в зависимости от химического состава сплавов. Необходимость их применения обусловлена малой скоростью растворения тугоплавких компонентов в чистом виде в расплаве, а также повышением степени усвоения легкоокисляющихся легирующих элементов. В производстве часто процессы легирования и модифицирования сплава не разделяются, хотя по сути это две разные технологические операции. Если для легирования нужно растворить в жидком алюминии вводимые элементы, то для модифицирования их нужно связать в тугоплавкие соединения. При этом все лигатуры должны отвечать следующим основным требованиям: максимальная дисперсность интерметаллических включений, их равномерное распределение по объему, отсутствие крупных неметаллических включений.

Лигатуры получают двумя способами: сплавлением чистых компонентов и восстановлением легирующего металла из его соединений [1]. Однако в последнее время все чаще применяют порошковые методы, которые позволяют удовлетворить основные требования, предъявляемые к таким материалам. В промышленности до недавнего времени для модифицирования заэвтектических силуминов использовали лигатуру Cu-P [2–5], но сегодня все чаще применяют фосфористые литые лигатуры на основе Al [6–11]. Производство их литьем весьма сложное и экологически вредное, поскольку чистый фосфор летуч и нестабилен. При этом в отличие от алюминиевых лигатура на основе меди достаточно долго растворяется [4], и фосфор с ее помощью вводят в количестве более 0,05 % [2, 3].

Таким образом, применение порошковых лигатур позволит значительно повысить эффективность модифицирования и сократить время их усвоения, а использование для получения лигатур фосфора в виде стабильных соединений (например, Fe₂P) снизит вредность производства.

Целями данной работы являются разработка порошковых алюмофосфористых лигатур, исследование их микроструктуры и фазового состава, а также оценка возможностей модифицирования ими заэвтектического силумина.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

С использованием исходных порошков алюминия А99, феррофосфора Fe₂P и стружки сплава Al-10Fe были получены порошковые смеси двух составов¹, мас. %: Al-16Fe-2P и Al-22Fe-4P. Для их приготовления использовали 4-барабанную планетарную центробежную мельницу (ПЦМ) Retsch PM 400 с воздушным охлаждением. Компоненты шихты загружали в барабаны ПЦМ объемом 500 мл каждый без предварительного перемешивания. Скорость их вращения составляла $v = 150$ и 250 об/мин, соотношения масс мелющих тел (стальные шары диаметром 10 мм) и обрабатываемого материала $q = 7 : 1$ и $10 : 1$. Обработку смесей проводили в воздушной атмосфере по режиму с повторяющимся циклом: 20 мин обработки — 10 мин перерыва.

На гидравлическом прессе СГУ160.00.00 с усилием 3 т из полученных порошковых смесей при свободной насыпке были спрессованы образцы — таблетки диаметром 25 мм. Прессование осуществляли в холодную.

Определение плотности проводили методом гидростатического взвешивания на аналитических весах, позволяющих определять массу с точностью до четвертого знака. Для того чтобы взвесить образец в жидкости, его предварительно покрывали тонким слоем воска во избежание проникновения воды в объем спрессованной порошковой таблетки. Ошибка при определении плотности исследуемых образцов не превышала $0,001$ г/см³.

¹ Здесь и далее составы композиций и сплавов приведены в мас. %.

В электрической печи сопротивления с использованием силумина АК12пч [12], кремния Кр0 [13] и полученных лигатур были выплавлены сплавы Al–17Si и Al–17Si–0,008P. Заливку проводили с температуры 750 °С в предварительно подогретую до 200 °С графитовую изложницу размером 15×30×200 мм.

Металлографические исследования проводили методами световой (СМ) (на микроскопе Neophot-30) и растровой ионно-электронной (РИЭМ) (Quanta 600 FEG) микроскопии. Объектами изучения служили шлифы, которые вырезали из полученных прессованных таблеток. Подготовку шлифов для микроструктурных экспериментов проводили на шлифовально-полировальных установках Struers Laborol-5 и Metkon. Применение СМ позволяет быстро провести анализ однородности, дисперсности микроструктуры, а при совмещении с электронной микроскопией (СЭМ) — качественно и количественно исследовать фазовый состав по фазовому контрасту. Средние размеры частиц в микроструктуре образцов измеряли с помощью системы анализа изображения Axiovert 200MMAT с программным обеспечением Axiovision 4.5. Идентификацию фаз проводили на СЭМ методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с использованием энергодисперсионного детектора X-Max 80. Химический состав порошковых лигатур определяли методом

«мокрой химии», а состав сплавов — на эмиссионном спектральном анализаторе Папуас-3 с точностью до 0,001 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

С использованием исходных порошков алюминия (А99), феррофосфора (Fe_2P) и стружки лигатуры Al–10Fe были получены порошковые смеси составов, представленных в табл. 1. Применение дополнительной лигатуры Al–10Fe обусловлено необходимостью снижения в исходной смеси содержания алюминия, который при обработке в ПЦМ в значительной степени приваривается к барабану и мелющим телам. Лигатурный сплав более хрупкий и твердый, что позволит уменьшить потери материала. Для смеси 1 был определен химический состав (см. табл. 1).

На первом этапе экспериментов необходимо было подобрать оптимальные режимы приготовления

Таблица 1

Составы полученных порошковых смесей

№ смеси	Состав смеси, мас. %	
	По шихте	По данным анализа
1	Al–16Fe–2P	Al–15Fe–1,7P
2	Al–22Fe–4P	Не определяли

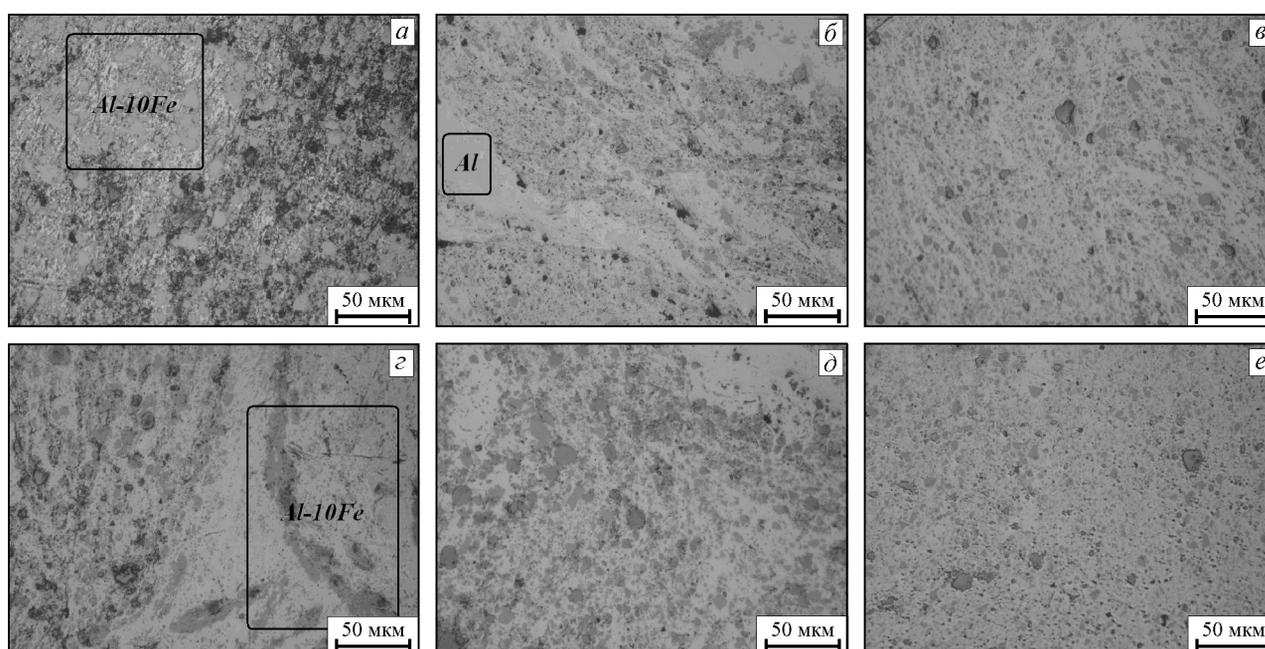


Рис. 1. Микроструктуры исследуемых прессованных таблеток состава, мас. %: Al–16Fe–2P (СМ)

$q = 7$ (а–в) и 10 (г–е); $\tau = 2$ ч (а, г), 3,5 ч (б, д) и 5 ч (в, е)

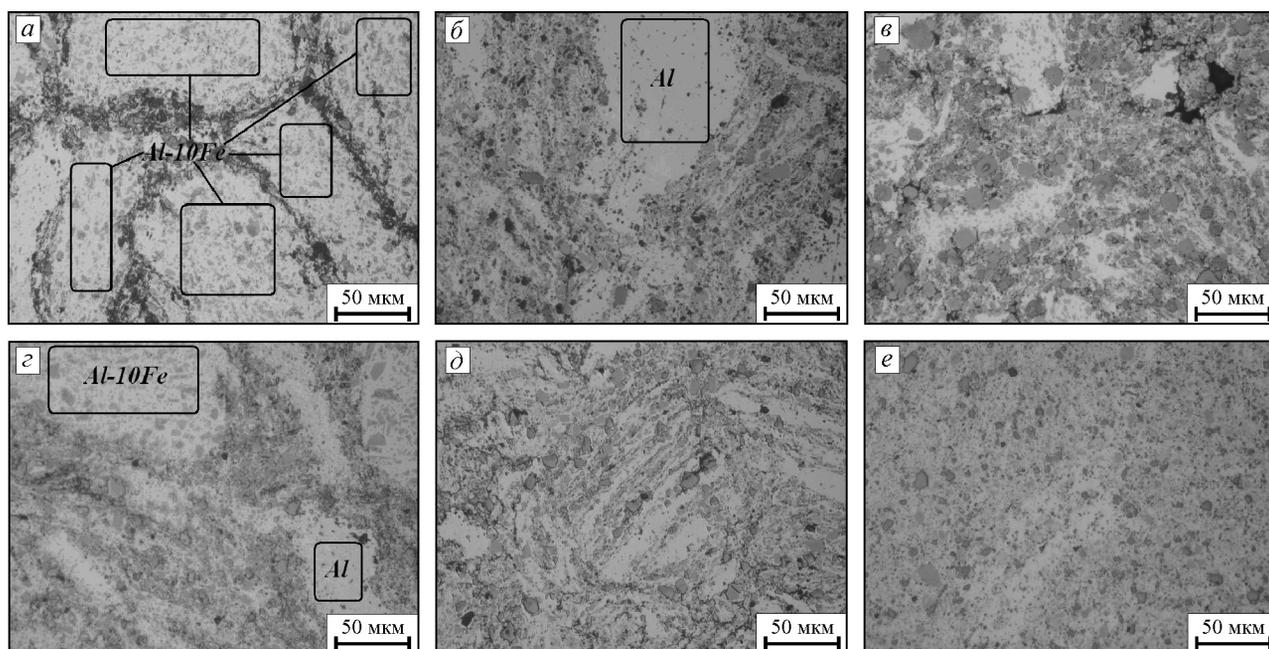


Рис. 2. Микроструктуры исследуемых прессованных таблеток состава, мас. %: Al–22Fe–4P(СМ) $q = 7$ (а–в) и 10 (г–е); $\tau = 2$ ч (а, г), 3,5 ч (б, д) и 5 ч (в, е)

порошковых смесей (скорость вращения барабанов, соотношение масс мелющих тел к обрабатываемому материалу, время обработки¹ в ПЦМ) в высокоэнергетической планетарной мельнице, обеспечивающие минимальные потери исходного материала и микроструктуру с однородным и дисперсным распределением в алюминиевой матрице частиц избыточных фаз, таких как Al_3Fe и Fe_2P .

Микроструктурный анализ образцов составов Al–16Fe–2P и Al–22Fe–4P в световом микроскопе показал равномерное распределение частиц вторых фаз по объему таблеток, спрессованных из смеси, полученной при $v = 150$ об/мин, $q = 7$ и времени обработки $\tau = 5$ ч, а также при увеличении q до 10 после 3,5 ч размол (рис. 1 и 2). Однако более дисперсная микроструктура для образца Al–22Fe–4P наблюдается после 5 ч обработки (см. рис. 2, е). Отметим, что показателем равномерности распределения частиц избыточных фаз служила однородность микроструктуры — отсутствие участков исходных порошков Al (см. рис. 1, б и 2, б, г) и сплава Al–10Fe (см. рис. 1, а, г и 2, а, г).

Для оценки дисперсности избыточных фаз по объему таблетки был определен их средний размер (d). Из табл. 2 видно, что наилучшие результаты ($d =$

¹ Здесь и далее под продолжительностью обработки (τ) подразумевается чистое время без перерывов.

Таблица 2
Средний размер частиц избыточных фаз в полученных лигатурах при разных режимах обработки в ПЦМ

Лигатура	Режим получения		d , мкм
	q	τ , ч	
Al–16Fe–2P	7	5,0	1,87±0,05
	10	3,5	1,95±0,05
	10	5,0	1,35±0,07
Al–22Fe–4P	7	5,0	2,85±0,12
	10	3,5	2,36±0,08
	10	5,0	1,47±0,07

$= 1,35$ и $1,47$ мкм) получены при $q = 10$ после 5 ч обработки в ПЦМ.

Для ускорения процесса размол была проведена обработка порошков при повышенной скорости вращения барабанов $v = 250$ об/мин и $q = 10$ в течение 1 ч, после которой все исследуемые лигатуры имели однородную и дисперсную микроструктуру. Однако при такой интенсивности процесса происходят очень большие потери лигатуры (более 50 %), в то время как при обработке по вышерассмотренным режимам ($v = 150$ об/мин, $q = 7$ и 10, $\tau = 3,5$ и 5,0 ч) они не превышали 5 %.

Методом МРСА был исследован фазовый состав полученных лигатур. На рис. 3 на примере образца

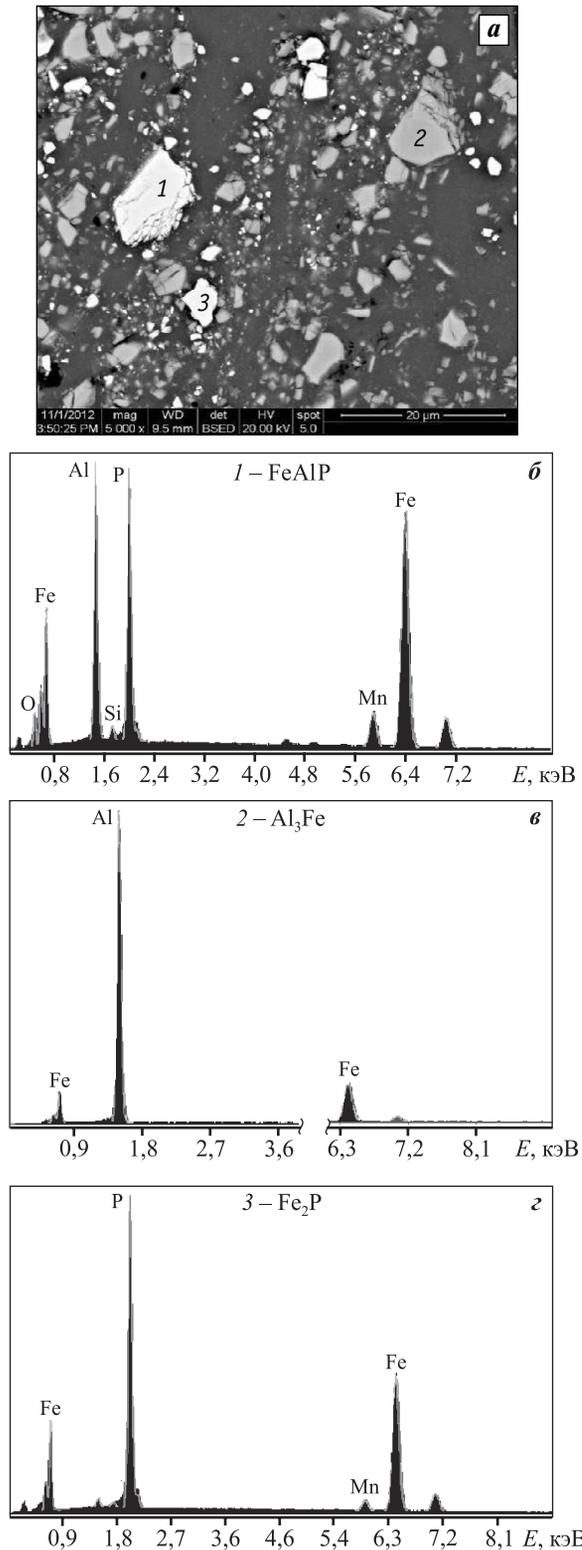


Рис. 3. Микроструктура лигатуры Al-16Fe-2P (РИЭМ) (а) и энергетические спектры фаз FeAlP (1), Al₃Fe (2) и Fe₂P (3) (МРСА) (б-д)

Al-16Fe-2P показано, что в его микроструктуре помимо алюминиевого твердого раствора присутствуют фазы Al₃Fe, Fe₂P и FeAlP, причем последняя образуется в процессе обработки в ПЦМ, поскольку в исходных порошках ее не было.

Важным показателем, определяющим легкость введения лигатур в расплав, является их плотность, которая должна превышать плотность алюминиевого расплава (2,5 г/см³). Показано, что полученные лигатуры Al-16Fe-2P и Al-22Fe-4P имеют значения $\rho = 2,89$ и $2,96$ г/см³ соответственно, что отвечает этому условию.

Модифицирующая способность разработанных лигатур была проверена на сплаве Al-17Si, в который был введен фосфор в количестве 0,008%. В литой структуре немодифицированного силумина (рис. 4, а) первичные кристаллы кремния — грубые, неравномерно распределенные в плоскости шлифа. Их форма меняется от достаточно равноосной граненой до пластинчатой, а средний размер составляет ~50 мкм ($d_{\max} \sim 120$ мкм). При введении фосфора лигатурой Al-16Fe-2P в количестве 0,008% наблюдается значительный положительный эффект модифицирования (см. рис. 4, б): равноосные граненые

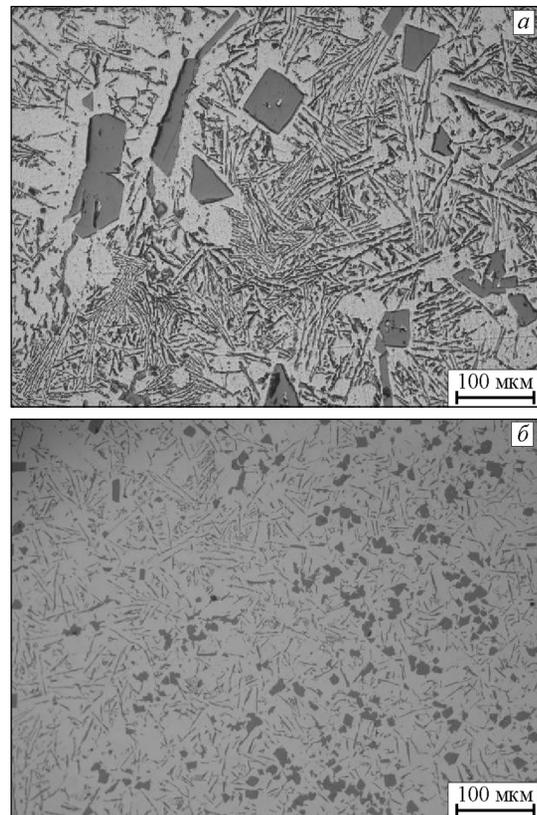


Рис. 4. Микроструктуры сплавов Al-17Si (а) и Al-17Si-0,008P (б) (СМ)

кристаллы кремния со средним размером 15 мкм ($d_{\max} \sim 30$ мкм) равномерно распределены в плоскости шлифа. Аналогичный результат отмечен и при использовании таблетки состава Al—22Fe—4P.

Полученные данные говорят о значительно более высокой эффективности порошковой алюмофосфористой лигатуры в сравнении с приготовленными металлургическим путем лигатурами Cu—P и Al—P [2—4]. При этом стоит отметить, что наличие в них большого количества железа несильно повысило его концентрацию в силумине, поскольку при введении 0,008 % P в сплав дополнительно переходит не более 0,064 % Fe. По результатам определения химического состава в модифицированном сплаве содержатся, мас. %: 17,5 Si, 0,25 Fe и 0,013 P.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований определены оптимальные режимы получения порошковых алюмофосфористых лигатур в высокоэнергетической планетарной мельнице, обеспечивающие минимальные потери исходного материала и однородную дисперсную микроструктуру. Методом МРСА исследован их фазовый состав. Показана высокая эффективность модифицирования заэвтектического силумина Al—17Si введением фосфора (в количестве 0,008 мас. %) полученными лигатурами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Напалков В.И., Махов С.В.* Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.
2. *Xiangfa Liu, Yuying Wu, Xiufang Bian* // J. Alloys and Compounds. 2005. Vol. 391. P. 90—94.
3. *Chen Chong, Liu Zhong-Xia, En Bo et al.* // Trans. of Nonferrous Metals Soc. China. 2007. Vol. 17. P. 301—306.
4. *Robles-Hernandez F.C., Sokolowski J.H.* // 2006. Vol. 426. P. 205—212.
5. *Maeng D.Y., Lee J.H., Won C.W et al.* // J. Mater. Process. Technol. 2000. Vol. 105. P. 196—203.
6. *Zuo M., Liu X.F., Sun Q.Q., Jiang K.* // J. Mater. Process. Technol. 2009. Vol. 209. P. 5504—5508
7. *Wang E.R., Hui X.D., Chen G.L.* // Mater. and Design. 2011. Vol. 32. P. 4333—4340.
8. *Kyffin W.J., Rainforth W.M., Jones H.* // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36. P. 2667—2672.
9. *Zuo M., Liu X.F., Sun Q.Q.* // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44. P. 1952—1958.
10. *Pozdniakov A.V., Glavatskikh M.V., Makhov S.V., Napal'kov V.I.* // Mater. Lett. 2014. Vol. 128. P. 325—328.
11. *Zuo M., Jiang K., Liu X.F.* // J. Alloys and Compounds. 2010. Vol. 503. P. 26—30.
12. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. ТУ. М.: Изд-во стандартов, 2000.
13. ГОСТ 2169-69. Кремний технический. ТУ. М.: Изд-во стандартов, 2001.