УДК: 621.74

DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-33-38

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ШИХТОВЫХ ЗАГОТОВОК, ПЕРЕГРЕВА И ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ РАСПЛАВОВ НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al–5мас.%Cu В ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ

© 2015 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 (СГАУ)

им. акад. С.П. Королева (национальный исследовательский университет)

Статья поступила в редакцию 06.03.14 г., доработана 11.07.14 г., подписана в печать 18.07.14 г.

Исследовано влияние структуры шихтовых заготовок, температуры перегревов и времени изотермической выдержки расплавов Al–5мас.%Cu на их свойства в твердом и жидком состояниях. С использованием экспресс-метода выявлено, что плотность расплавов, полученных из мелкокристаллических шихтовых заготовок (М-шихта), имеет пониженные значения по сравнению с расплавами из крупнокристаллических шихтовых заготовок (К-шихта). Данная особенность сохраняется во всем изученном диапазоне температур перегревов (760–1060 °C). Влияние структуры исходных шихтовых заготовок проявляется во втором поколении (после расплавления и кристаллизации с соответствующих температур перегревов): сплавы, полученные из М-шихты, в твердом состоянии имеют меньший размер дендритного параметра α -Al, повышенные значения плотности и электропроводности по сравнению со сплавами из К-шихты. Показано, что вовлечение в состав шихты деформированных отходов алюминия и меди обеспечивает получение мелкодисперсной структуры и повышенной плотности сплавов Al–5мас.%Cu в твердом и жидком состояниях.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, плотность расплавов, сплавы системы Al–Cu, шихтовые металлы и сплавы, деформированные отходы, структурная наследственность.

The influence of the structure of charge bars, overheating temperatures, and isothermal holding time of Al–5 wt % Cu melts on their properties in solid and liquid states is investigated. It is revealed using the express method that the density of melts obtained from fine-crystalline charge bars (F-c charge) has reduced values compared with the melts from coarse-crystalline charge bars (C-c charge). This peculiarity is retained over the entire studied range of overheating temperatures (760–1060 °C). The influence of the structure of initial charge bars manifests itself in the second generation (after melting and crystallization from corresponding overheating temperatures): alloys fabricated from the F-c charge have the smaller dendritic parameter α -Al and increased density and electrical conductivity compared with the alloys made from the C-c charge. It is shown that the involvement of deformed aluminum and copper waste into the charge composition provides the finely dispersed structure and increased density of Al–5 wt % Cu alloys in the solid and liquid states.

Keywords: aluminum alloys, density of melts, Al–Cu system alloys, charge metals and alloys, deformed waste, structural heredity.

Введение

Изучение взаимосвязи структуры и свойств металлов и сплавов в системе «твердое—жидкое—твердое» дает большой объем научных данных, которые

успешно реализуются в технологиях получения мелкокристаллических лигатур и алюминиевых сплавов [1]. Наибольшее количество работ по данной

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

Никитин В.И. — докт. техн. наук, проф., заведующий этой кафедрой. Тел./факс: (846) 242-22-68. E-mail: tlp@samgtu.ru.

Тимошкин И.Ю. — канд. техн. наук, инженер Центра литейных технологий СамГТУ, ассистент той же кафедры. Тел.: (846) 333-61-01. Факс: (846) 242-22-68. E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Кривопапов Д.С. — аспирант, инженер-исследователь той же кафедры СамГТУ. Тел.: (846) 333-61-01. Факс: (846) 242-22-68.

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.

проблеме посвящено сплавам системы Al—Si [1, 2]. В связи с этим актуальными являются исследования по изучению влияния структуры шихтовых металлов и технологических факторов (перегрева, времени выдержки) на структурно-чувствительные свойства алюминиевых сплавов системы Al—Cu, которые используются для получения литых изделий и деформированных полуфабрикатов.

С применением усовершенствованного экспресс-метода [3] было исследовано влияние вышеуказанных факторов на плотность расплавов Al—5 мас.%Cu.

Материалы и методика экспериментов

Исследовали влияние структуры шихтовых заготовок Al—5 мас.%Cu, температуры перегрева (t_n) расплавов перед кристаллизацией и их изотермической выдержки (τ_b) на плотность сплавов в жидком (ρ_L) и твердом (ρ_S) состояниях. Сплавы готовили с использованием чушкового алюминия технической чистоты марки А99 и катодной меди марки М0.

После растворения меди в расплаве алюминия при температуре 740—750 °С давали выдержку в течение 10 мин и выполняли дегазацию расплава гексахлорэтаном. Рафинирование проводили покровно-рафинирующим флюсом (производство НПП «Эвтектика», г. Минск, Респ. Беларусь, ТУ РБ 100196035.005-2000). После отстоя расплава в течение 15 мин убирали с поверхности образовавшийся шлак, осуществляли перемешивание и отбор проб на химический состав. Фактическое содержание меди в сплаве составляло $4,93 \pm 0,02$ %. Заливку проводили при температуре 700—710 °С в графитовый тигель в песчаной засыпке, получая крупнокристаллические шихтовые заготовки ($t_{\text{формы}} = 50$ °С, слиток Ø30 мм, $v_{\text{охл}} \sim 0,8 \div 1,0$ °С/с, К-шихта), и в валковый водоохлаждаемый кристаллизатор, получая мелкокристаллические шихтовые заготовки (лента толщиной 1,5—2,0 мм, $v_{\text{охл}} \sim 10^3$ °С/с, М-шихта).

Плотность в твердом состоянии (ρ_S) определяли методом гидростатического взвешивания, электропроводность (γ) — с помощью вихретокового структуроскопа ВС-30Н. Микроструктуру анализировали на программно-аппаратном комплексе SIAMS-700, оценивая дендритный параметр α -Al (под дендритным параметром в данном случае понимали размеры поперечного сечения дендритов и их ветвей).

В табл. 1 представлены параметры структуры и свойства исходных шихтовых заготовок.

Таблица 1

Характеристики исходных шихтовых заготовок Al—5 мас.%Cu в твердом состоянии

№	Вид шихтовой заготовки*	$v_{\text{охл}}$, °С/с	α -Al, мкм	ρ_S , г/см ³	γ , МСм/м
1	М-шихта	$\sim 10^3$	22,8	2,820	26,2
2	К-шихта	0,8—1,0	81,4	2,778	23,6

*М-шихта и К-шихта — мелкокристаллическая и крупнокристаллическая шихтовые заготовки соответственно.

Далее полученные шихтовые заготовки отдельно расплавляли и определяли плотность расплавов ρ_L в интервале температур 760—1060 °С по следующей методике. Пробоотборник специальной конструкции, выполненный из стали 40Х, нагревали до $t = 350$ °С в сушильном шкафу и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин. Для предотвращения теплотерь пробоотборник перед нагревом помещали в керамический кожух. Порция расплава при температуре испытания из тигля заливалась в полость пробоотборника. Избыток расплава удалялся крышкой-отсекателем, которая нагревалась вместе с пробоотборником. После затвердевания производилось точное взвешивание полученной пробы при комнатной температуре. Плотность расплава рассчитывалась как отношение массы пробы к объему залитого в кокиль расплава:

$$\rho_L = M_{\text{отл}}/V_L, \quad (1)$$

где $M_{\text{отл}}$ — масса пробы при комнатной температуре, г; V_L — объем расплава, залитого в полость формы при температуре испытания, см³. Объем полости пробоотборника при $t = 350$ °С по результатам предварительных обмеров составлял 37,044 см³. Согласно данной методике, объем расплава в полости пробоотборника приравнивали к объему самой полости. Фактические значения массы проб и объем полости пробоотборника подставляли в формулу (1), вычисляя плотность сплавов в жидком состоянии. По результатам экспериментов значения стандартных отклонений плотности расплавов находились в интервале $\pm 0,0036 \div 0,0044$ г/см³ с увеличением значений в области температур испытаний 860—1060 °С. На этих же пробах определяли плотность ρ_S , оценивая влияние структуры исходной шихты и температуры перегрева на указанное физическое свойство.

Влияние τ_b на ρ_L расплавов, полученных из К- и

М-шихт, исследовали при температуре 710 °С, варьируя временем выдержки в диапазоне 5–35 мин.

Изучали влияние вида шихтовых металлов (Al и Cu) на величину ρ_L расплавов Al–5мас.%Cu. В экспериментах использовали чушковый алюминий технической чистоты марки А7 (99,7 % Al, остальные примеси, ГОСТ 11069-74) и его электротехнические отходы в виде проволоки, а также медь катодную марки М0 (99,97 % Cu, остальные примеси, ГОСТ 859-2001) и ее электротехнические отходы в виде сечки размером 3 мм. Электротехнические отходы, согласно [1], относятся к деформированной шихте (Д-шихта) и оказывают существенное наследственное влияние на структуру и свойства сплавов в системе «твердое–жидкое–твердое». Сплавы готовили по вышеописанной методике. Заливку осуществляли в чугунный кокиль ($t_{\text{формы}} = 50$ °С, прутки $\varnothing 20$ мм, $v_{\text{охл}} \sim 15 \pm 20$ °С/с).

Полученные шихтовые заготовки отдельно расплавляли и в диапазоне температур 760–1060 °С исследовали влияние вида шихтовых металлов и перегрева на плотность расплавов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

1. Влияние структуры шихтовых сплавов, параметров $t_{\text{п}}$ и $\tau_{\text{в}}$ расплавов на плотность в жидком (ρ_L) и твердом (ρ_S) состояниях

Применение повышенных скоростей охлаждения при изготовлении шихтовых заготовок способствует формированию более измельченной структуры. Так, шихтовая заготовка 1 (М-шихта), полученная при $v_{\text{охл}} \sim 10^3$ °С/с, в твердом состоянии характеризуется меньшими размерами дендритного параметра α -Al по сравнению с шихтовой заготовкой 2 (см. табл. 1). Структурные различия, в свою очередь, обуславливают повышенные значения плотности ρ_S и электропроводности γ шихтовой заготовки 1. На рис. 1, а показано влияние структуры шихтовых заготовок и температуры перегрева расплавов Al–5мас.%Cu на их плотность. Политерма ρ_L расплава из М-шихты располагается ниже политермы расплава из К-шихты (см. табл. 1, сплавы 1, 2).

Аналогичное влияние структуры исходной шихты на плотность расплавов системы Al–Cu было выявлено в работе [4]. На политермах плотности имеется участок при $t_{\text{п}} = 810 \pm 910$ °С с широким расхождением между значениями ρ_L расплавов из К- и М-шихт: $\Delta \rho_L = 0,05 \pm 0,03$ г/см³. При дальнейшем

повышении температуры перегрева (свыше 960 °С) значения плотностей сближаются (к уровню для М-шихтового расплава). Данный факт можно интерпретировать как нивелирование унаследованной структурной информации в расплаве, полученном из крупнокристаллической шихтовой заготовки. На политерме ρ_L расплава из К-шихты при $t_{\text{п}} = 960$ °С зафиксирован перегиб в монотонном снижении его плотности. Подобный перегиб имеется и на политерме плотности расплава из М-шихты, но при температуре перегрева 810 °С (см. стрелки на графиках).

Влияние структуры исходных шихтовых сплавов отчетливо сохраняется после их расплавления, перегревов в жидком состоянии до 760–1060 °С и повторной кристаллизации (см. рис. 1, б). Плотность ρ_S сплава, полученного из М-шихты, имеет повышенные значения по сравнению со сплавом из К-шихты после аналогичных переделов. Кроме того, зафиксированы устойчивые максимумы плотностей сплавов в твердом состоянии, соответствующие

Рис. 1. Влияние структуры шихтовых сплавов Al–5мас.%Cu и температур перегревов на их плотность в жидком (а) и твердом (б) состояниях

1 – К-шихта, 2 – М-шихта

температурам перегревов, при которых отмечались перегибы на политермах плотностей ρ_L (на графиках отмечены стрелками). Однако перегрев расплавов свыше 960°C приводит к снижению плотностей ρ_S . Исследования микроструктуры и электропроводности сплавов в твердом состоянии также подтвердили устойчивое сохранение структурной информации, унаследованной от исходных шихтовых заготовок, даже после перегревов расплавов до 1060°C и повторной кристаллизации (табл. 2).

Видно, что перегревы расплавов в целом способствуют снижению дендритного параметра сплавов в твердом состоянии. Однако его абсолютные значения для сплавов из М-шихты меньше по сравнению со сплавами из К-шихты во всем исследованном интервале температур перегревов. С уменьшением размеров дендритного параметра отмечается незначительный рост электропро-

Таблица 2

Влияние структуры шихтовых заготовок и температуры перегрева расплавов на дендритный параметр ($\alpha\text{-Al}$) и электропроводность (γ) сплавов $\text{Al-5мас.}\%\text{Cu}$ в твердом состоянии

Вид шихтовой заготовки	$\alpha\text{-Al}$, мкм (числитель) и γ , МСм/м (знаменатель) при $t_{\text{п}}$, $^\circ\text{C}$						
	760	810	860	910	960	1010	1060
К-шихта	$\frac{77,8}{24,9}$	$\frac{68,1}{25,6}$	$\frac{63,5}{25,8}$	$\frac{57,2}{25,8}$	$\frac{38,5}{25,3}$	$\frac{42,4}{25,1}$	$\frac{41,3}{25,4}$
М-шихта	$\frac{21,6}{26,5}$	$\frac{18,2}{26,7}$	$\frac{18,3}{26,8}$	$\frac{18,4}{26,6}$	$\frac{18,4}{26,4}$	$\frac{19,8}{26,4}$	$\frac{20,3}{26,3}$

Примечание. Приведены средние значения показателей.

Рис. 2. Влияние структуры шихтовых сплавов и времени изотермической выдержки (τ_v) на плотность расплавов $\text{Al-5мас.}\%\text{Cu}$
1 – К-шихта, 2 – М-шихта

водности сплавов. При этом во всем рассмотренном интервале сплавы, полученные из М-шихты, имеют повышенные значения γ по сравнению со сплавами из К-шихты. Перегрев расплавов свыше 960°C и последующая кристаллизация приводят к незначительному увеличению дендритного параметра и снижению электропроводности сплавов в твердом состоянии, что совпадает с характером изменения ρ_S .

Далее исследовали влияние времени изотермической выдержки (τ_v) при температуре 710°C на изменение плотности расплавов, полученных из шихтовых заготовок 1 и 2 (см. табл. 1, рис. 2). Выдержку осуществляли под слоем покровного флюса, который перед заливкой сдвигали с поверхности расплава в сторону во избежание его попадания в пробу.

Характер взаимного расположения графиков плотностей расплавов, полученных из шихтовых заготовок с различной структурой, сохраняет тенденцию, установленную в экспериментах по влиянию температур перегрева (см. рис. 1, а). Обращает внимание более резкое снижение плотности расплава, полученного из К-шихты, при его выдержке в интервале 5–25 мин. Далее, с увеличением τ_v до 35 мин, происходит незначительный рост плотности данного расплава, что требует дополнительных исследований.

Плотность расплава из М-шихты остается практически неизменной при его выдержке во всем исследованном временном диапазоне. При $\tau_v = 25 \div 30$ мин плотности расплавов из К- и М-шихт имеют близкие значения. Однако далее опять отмечается расхождение графиков за счет незначительного увеличения плотности расплава из К-шихты.

2. Влияние состава шихты и температур перегрева на плотность ρ_L расплавов

Влияние составов шихт на свойства шихтовых сплавов в твердом состоянии показано в табл. 3. Видно, что сплавы 4 и 5, полученные с вовлечением в составы шихт 5 и 100 % деформированных отходов, характеризуются меньшими размерами дендритного параметра $\alpha\text{-Al}$ и повышенными значениями ρ_S и γ по сравнению со сплавом 3 (0 % Д-шихты).

Наследственное влияние деформированных отходов сохраняется после расплавления сплавов 3–5 и перегревов в диапазоне $760\text{--}1060^\circ\text{C}$ (рис. 3). Обращает внимание, что для расплавов, полученных из шихтовых сплавов 4 и 5 (5 и 100 % Д-шихты соответственно) в диапазоне $t_{\text{п}} = 760\div 910^\circ\text{C}$, измене-

Таблица 3

Составы шихт и свойства шихтовых сплавов Al–5мас.%Cu в твердом состоянии

№ плавки	Вид шихтовых металлов*		Доля Д-шихты, %	Содержание Cu в сплавах, %	α -Al, мкм	ρ_s , г/см ²	γ , МСм/м
	Al	Cu					
3	Ч	К	0	4,93	56,2	2,788	24,5
4	Ч	С	5	4,92	42,3	2,832	26,8
5	П	С	100	4,92	47,1	2,821	26,5

*Ч – чушка, К – катод, П – проволока, С – сечка.

ния ρ_L незначительны. С увеличением температуры перегрева выше 910 °С происходит резкое снижение плотности данных расплавов. Несмотря на то, что шихтовые сплавы 4 и 5 в твердом состоянии имели более мелкую литую структуру, в жидком состоянии их политермы плотности лежат выше, чем кривая ρ_L для расплава 3 (0 % Д-шихты). Вероятно, в данном случае проявляются особенности наследственного влияния деформированной шихты на структурно-чувствительное свойство расплава в отличие от зависимостей, полученных для расплавов из первичных металлов (см. рис. 1, а и 2). Подобное влияние деформированных отходов установлено впервые и требует дополнительных исследований.

Выявленные особенности в изменении плотности расплавов могут быть связаны с наличием кластеров, параметры которых наследуются от исходного твердого состояния. По данным [5] в алюминиево-медных расплавах существуют кластеры типа CuAl_n ($0,5 < n < 2$). Наличие таких кластеров предполагается и в работе [6]. Длительность существования кластеров CuAl_n в расплавах Al–Cu обусловлена сохранением сильного взаимодействия

между разнотипными атомами меди и алюминия, унаследованного от исходного твердого состояния [7, 8], что может объяснять передачу структурной информации в многофакторной системе «шихта—расплав—литое изделие». Однако автор [9] так определяет роль кластеров в генетической взаимосвязи твердого и жидкого состояний:

1. Кластеры являются носителями наследственной информации о типе кристаллической структуры и способе ее построения.

2. Кластеры не могут нести информацию о размерах и количестве кристаллических фаз в литом металле.

3. Носителями структурной информации от шихтовых металлов к литому изделию являются конгломераты кластеров и более крупные образования на их основе (коллоидные конгломераты кластеров и коллоидные микрокапли).

Следовательно, под воздействием температур перегрева в расплавах типа Al–Cu может происходить диспергирование конгломератов кластеров различных размеров до отдельных кластеров типа CuAl_2 . Такие изменения могут выражаться на перегибах политерм структурно-чувствительных свойств расплавов (в частности, на плотности). Такие перестройки в строении металлических расплавов могут происходить вплоть до полного разрушения кластеров, которое наступает при температурах, близких к температурам кипения [10].

Выводы

1. Шихтовые заготовки Al–5мас.%Cu, полученные при скоростях охлаждения 10^3 °С/с, имеют в своей структуре меньший (практически в 3,6 раза) размер дендритного параметра α -Al, чем закристаллизованные при $v_{\text{охл}} = 0,8 \pm 1,0$ °С/с, что обуславливает более высокие значения плотности и электропроводности сплавов в твердом состоянии.

Рис. 3. Влияние состава шихты и температур перегрева на плотность расплавов Al–5мас.%Cu

Содержание Д-шихты в сплавах 3–5, %: 3 – 0, 4 – 5, 5 – 100

2. С повышением температуры перегрева (вплоть до 1060 °С) плотности расплавов, полученных из шихтовых заготовок с различной структурой, снижаются. Однако при этом различия в абсолютных значениях ρ_L сохраняются во всем исследованном интервале температур перегревов (760—1060 °С): плотность расплавов, полученных из мелкокристаллических шихтовых сплавов, меньше по сравнению с расплавами из К-шихты.

3. На политемах плотности выделяются характерные перегибы, соответствующие, вероятно, структурным перестройкам в расплавах: из К-шихты — при 960 и 1060 °С, из М-шихты — при 810 и 910 °С.

4. Влияние структуры исходных шихтовых заготовок проявляется во втором поколении (после расплавления и кристаллизации с соответствующих температур перегревов): сплавы из М-шихты имеют в твердом состоянии меньший размер дендритного параметра α -Al, повышенные значения плотности и электропроводности по сравнению со сплавами из К-шихты. При этом отмечено положительное влияние перегревов в жидком состоянии на дендритный параметр сплава, полученного из К-шихты: перегрев до температур 960 °С способствовал снижению размера α -Al почти в 2,0—2,5 раза. При этом увеличивалась и электропроводность сплавов. Однако перегревы свыше 960 °С приводили к незначительному укрупнению структуры и уменьшению γ . Аналогичное влияние перегревов установлено и на плотность сплавов в твердом состоянии.

5. При изотермической выдержке расплава из К-шихты на графике плотности имеется минимум при $\tau_b = 25$ мин с последующим незначительным повышением; плотность расплава из М-шихты практически не меняется во всем изученном диапазоне изотермических выдержек (5—35 мин).

6. Наличие в составе шихты деформированных шихтовых металлов (алюминия и меди) положительно влияет на структуру и свойства исходных сплавов, причем минимальный размер дендритного параметра α -Al и максимальные уровни плотности и электропроводности имеет сплав, полученный с добавлением 5 % Д-шихты (в виде медной сечки).

7. Состав шихты оказывает наследственное влияние на плотность расплавов в диапазоне температур 760—1060 °С: расплавы, полученные с применением

Д-шихты, имеют более высокие значения плотности по сравнению с расплавом из первичных металлов.

8. Результаты экспериментов позволяют сделать вывод о сильном наследственном влиянии структуры шихты на свойства сплавов в твердом и жидком состояниях. Следовательно, даже при перегревах до 1060 °С структурная наследственность исходного твердого состояния не устраняется полностью. Установленные особенности влияния структуры шихтовых металлов и сплавов необходимо учитывать в промышленных технологиях приготовления сплавов и получения литых изделий из них.

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. Никитин К.В. Повышение эффективности производства литых изделий из алюминиевых сплавов функционального и конструкционного назначений на основе управления структурой и свойствами шихтовых металлов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Красноярск: СФУ, 2013.
4. Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах. Самара: СамГТУ, 1995.
5. Петров И.Ю. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
6. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Metallurgia, 1979.
7. Филиппов Е.С. Строение, физика и химия металлургических расплавов. М.: Metallurgia, 1995.
8. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. М.: Metallurgia, 1983.
9. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владимир: ВГУ, 2000.
10. Дубровский С.А. // Вести высш. уч. зав. Черноземья. 2008. № 1. С. 89.