СЕКЦІЯ «КОЛЬОРОВЕ ЛИТВО ТА СПЕЦМЕТАЛУРГІЯ»

УДК 621.745.435
Каверинський В.В.[1], Троцан А.І.[2], Сухенко З.П.[2]
[1]канд. техн. наук, Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ
[2]д-р техн. наук, проф., Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ
[3]гол. костр., Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ

ПРО МОДИФІКУВАННЯ СПЛАВІВ СИСТЕМИ AL-SI ПОРОШКОМ $AGNO_3$

Вступ. Ливарні сплави системи Al-Si (силуміни) є матеріалом, що знаходить широке використання у різних сферах техніки через малу щільність, високу корозійну стійкість і відносно низьку вартість. За структурою силуміни є природною композицією алюмінієвої матриці і кремнієвих включень, за умов наявності домішок або легування можливі також інтерметалідні та силіцидні фази [1]. На структуру ливарного сплаву можна вплинути за рахунок модифікування – домішок, які впливають на процес кристалізації. Відомо, що такими домішками можуть слугувати тверді частинки, що за параметрами кристалічної гратки є близькими до основного матеріалу. Одним з таких металів, що потенційно може виступати модифікатором для алюмінію і його сплавів, є срібло.

Дисперсні та ультрадисперсні порошки є дорогим матеріалом, окрім того, при використанні у якості модифікаторів вони потребують особливої технології введення. Тому отримання дисперсних частинок модифікуючого матеріалу *in-situ* є бажаним та перспективним варіантом. У рамках даного дослідження такими частинками мають бути дисперсні частинки срібла. Сіль срібла $AgNO_3$ – азотнокисле срібло (відоме як ляпіс) здатне реагувати з алюмінієм, при реакції відновлюється срібло у вигляді дисперсних частинок, окрім того, при температурах, характерних для лиття сплавів алюмінію, $AgNO_3$ розпадається також з виділенням металічного срібла.

Постановка задачі дослідження: дослідити вплив додавання порошку $AgNO_3$ до розплаву силуміну на структуру литого металу у порівнянні з додаванням металічного срібла у вигляді лігатури; перевірити гіпотезу модифікуючого впливу дисперсних частинок срібла, що виділяються при розпаді $AgNO_3$ у розплаві на основі алюмінію; дослідити здатність модифікованого таким способом силуміну до деформаційно-термічної обробки і вплив такої обробки на морфологію включень кремнію.

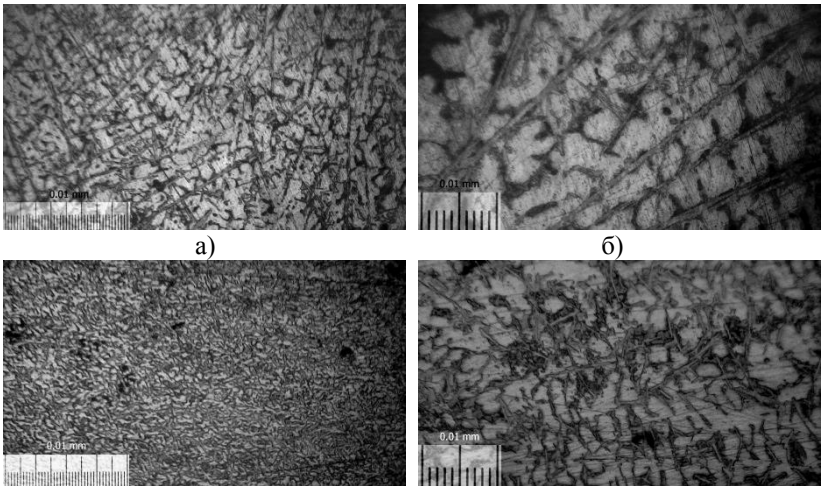
Методика експерименту. Матеріал дослідження - заевтектичні сплави системи Al-Si, що додатково містять Cu, Mn, Fe. Додаткове легування

сріблом таких сплавів відомо [2] і має позитивний характер. Дія срібла в сплавах на основі алюмінію доволі близька до міді – утворення інтерметаліду і суттєва зміна розчинності у твердому розчині залежно від температури, як наслідок – здатність подібних сплавів до гартування з послідуючим старінням. Але через досить високу вартість срібла використання таких сплавів є обмеженим.

У даному дослідженні до розплаву силуміну додавали ~ 5 % солі срібла $AgNO_3$ перед заливанням у форму. Окрім того, до вихідного сплаву було додано близько 2 % Cu для наближення хімічного складу з порівняльними зразками, в яких використовувалася Ag-Cu лігатура. Після введення капсули, що містила $AgNO_3$, у тиглі спостерігалася бурхлива реакція, яка, імовірно, сприяла більш рівномірному розповсюдженню і перемішуванню дисперсних частинок срібла, що виділяються. Після видимого завершення реакції відбувалося розливання розплаву у глиняну форму.

Для оцінки модифікуючого ефекту частинок срібла, утворених у розплаві вказаним способом, проводився порівняльний експеримент, у якому срібло вводили до аналогічного сплаву у вигляді Ag-Cu лігатури у формі дроту діаметром 0,9 мм, що має знижену у порівнянні зі сріблом температуру плавлення (близько 780 ºС).

Результати експерименту. Структури відповідних сплавів у литому стані представлені на рисунку 1.



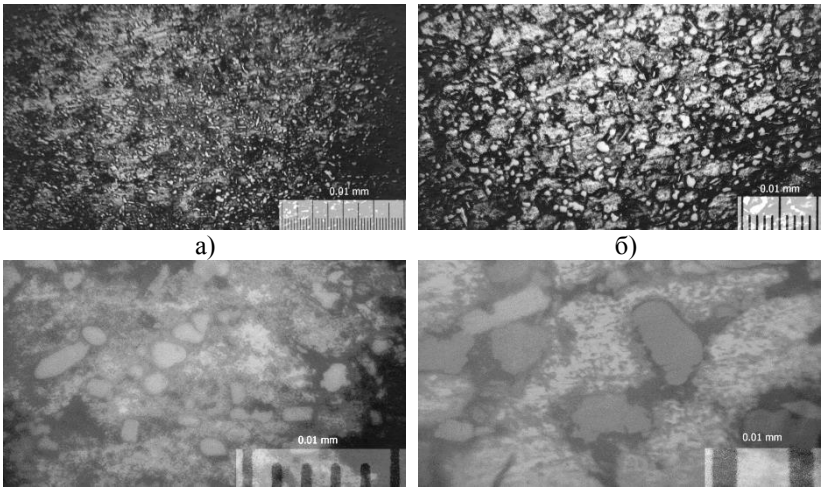
а) б)

в) г)

Рисунок 1 – Структури сплаву у литому стані: а) додавання лігатури, що розплавляється, х40; б) додавання лігатури, що розплавляється, х100; в) додавання порошку $AgNO_3$, х40; г) додавання порошку $AgNO_3$, х100.

Наведені на рисунку 1 типові мікроструктури зразків наочно підтверджують модифікуючий вплив $AgNO_3$ на подрібнення структури силуміну. Так, щільність дендритної литої структури у немодифікованому стані становить 228±63 $мм^{-1}$, а середній умовний розмір зерна 73±7,9 мкм. Для модифікованого матеріалу ці параметри становлять, відповідно, 848±291$мм^{-1}$ та 39,1±6,9 мкм.

Слід зазначити, що модифікований сплав виявив добру здатність до деформаційно-термічної обробки, яка, за результатами наших попередні досліджень [3], може сприяти значному підвищенню пластичності сплаву через подрібнення та сфероїдизацію включень кремнію. На рисунку 2 наведені мікроструктури модифікованого зазначеним способом силуміну після деформаційно-термічної обробки – серія деформацій при 500 – 400 ºС з охолодженням до кімнатної температури після кожної деформації, сумарний ступінь результуючої деформації ~ 47 %.



а) б)

в) г)

Рисунок 2 – Структури модифікованого Al-Si сплаву після деформаційно-термічної обробки: а) х40; б) х100; в) х400; г) х1000.

На рисунку 2 чітко видно змінення морфології включень кремнію у напрямку їх подрібнення і сфероїдизації. Сплав, що не піддавався модифікуванню зазначеним вище способом, а містив срібло, у близьких кількостях додане за допомогою лігатури, що плавиться, виявив меншу здатність до деформаційно-термічної обробки. Зокрема, у зразках, навіть при гарячому деформуванні за аналогічним режимом утворювалися тріщини.

Через відсутність зразків, що успішно витримали аналогічну ступінь деформації, мікроструктури немодифікованого сплаву після деформаційно-термічної обробки не приводяться. Це, в свою чергу, не виключає можливості деформаційно-термічної обробки немодифікованих сплавів системи Al-Si-Ag та Al-Si-Ag-Cu, але за іншим режимом.

Аналіз результатів дослідження. Проведене дослідження підтвердило гіпотезу про модифікуючий ефект додавання порошку $AgNO_3$ до розплаву на основі алюмінію. Наочно видно суттєве подрібнення дендритної структури литого сплаву, а також зміну форми включень кремнію, які набувають більш розгалуженої форми і дрібнішого розміру. Натомість у матеріалі, до якого срібло додавалося у вигляді лігатури, що плавиться, спостерігається доволі груба дендритна структура, а включення кремнію у площині шліфа мають вигляд рівних витягнутих кристалів. Очевидно, вони мають форму досить великих (сотні мкм) пластин.

Вплив на литу структуру, що спостерігається у даному експерименті, можна поясними виділенням дисперсних частинок срібла, які потрапляють безпосередньо до розплаву на основі алюмінію перед кристалізацією. Вони мають більш високу температуру плавлення, ніж наявна температура розплаву, тому є відносно стабільними, окрім того за типом і параметрами кристалічної гратки вони досить близькі до алюмінію. Названі фактори сприяють їх впливу як модифікаторів другого роду. Модифікуючий вплив саме дисперсних частинок, що виділяються, додатково підтверджується тим фактом, що введення у розплав металічного срібла у вигляді лігатури, що плавиться, не чинило ніякого видимого впливу на литу дендритну структуру.

Використання солі срібла (в даному випадку $AgNO_3$, але перспективним є дослідження і інших сполук) у якості модифікуючої присадки має ряд переваг над використанням безпосередньо ультрадисперсних порошків: частинки виділяються безпосередньо в ході реакції у розплаві (in-situ), що знімає проблеми окремого отримання і зберігання дисперсного порошку, консолідації (злипання) частинок і, в деякій мірі, їх рівномірного розподілення в об'ємі розплаву – бурхливість реакції сприяє перемішуванню. Окрім того, солі срібла технічної якості є значно дешевшим матеріалом, ніж ультрадисперсні порошки металічного срібла.

Структурні зміни у модифікованому металі – подрібнення дендритів і зміна форми включень кремнію є позитивними, так як сприяють одночасному збільшенню міцності, пластичності і ударної в'язкості матеріалу. Окрім того, привнесені домішки срібла і міді можуть сприяти можливості додаткового зміцнення сплаву шляхом гартування з послідуючим старінням. Але, чи достатньою є кількість цих домішок, привнесених при модифікуванні, для отримання суттєвого ефекту від додаткового зміцнення після такої термічної обробки є предметом подальших досліджень. Підвищення пластичності і

ударної в'язкості модифікованого сплаву посприяло його здатності до деформаційно-термічної обробки, спрямованої на подрібнення і сфероїдизацію включень кремнію. Як було встановлено у наших попередніх роботах [3], гаряче багатоетапне кування з охолодженнями і короткими проміжними відпалами між деформаціями значно підвищує пластичність силуміну. Але там нами у якості зразків використовувалися сплави з меншим вмістом кремнію. Збільшений вміст кремнію, що мав місце у даній роботі, значно знижує пластичність. Тому параметри вихідної литої структури починають відігравати важливішу роль. Це підтверджують проведені експерименти. А саме, модифікований матеріал виявився успішно здатним до проходження вищевказаної деформаційно-термічної обробки. Спостерігається радикальна зміна морфології включень кремнію – вони набувають форму дрібних округлих уламків. В свою чергу, немодифікований матеріал виявив схильність до утворення тріщин підчас деформаційно-термічної обробки за аналогічним режимом (особливо у кутових областях зразка). Це свідчить про його значно нижчу пластичність та ударну в'язкість, навіть у гарячому стані.

Висновки. Запропоновано метод модифікування сплавів на основі алюмінію, зокрема силуміну, з використанням у якості присадки порошку $AgNO_3$. Даний спосіб виявив високу ефективність у сенсі впливу на структури литого металу, зокрема підвищення щільності дендритної структури у ~ 1,9…6,9 разів і зменшення середнього умовного розміру дендритного зерна у ~ 1,7 – 2,0 рази. Імовірний механізм впливу модифікатора – виділення дисперсних частинок срібла у розплаві у ході реакції, які стають додатковими центрами кристалізації основного металу.

Модифікований вказаним способом силумін виявив добру здатність до деформаційно-термічної обробки, яка сприяє подрібненню і сфероїдизації включень кремнію, що додатково значно підвищує пластичність даного матеріалу.

Запропонований спосіб може бути більш ефективним і економічним у порівнянні з використанням безпосередньо дисперсних порошків срібла.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ. - М.: Металургия, 1979. - 640 с.

2. Qing-kun X. Microstructure and properties of Al-Cu-Mg-Ag alloy exposed at 200 ºC with and without stress / X. Qing-kun, L. Zhi-yi, L. Yun-tao // Transactions of nonferrous metals society of China. – Vol. 18, No. 4. – 2008. – P. 789 – 794.

3. Каверинский В. В. Повышение пластичности доэвтектического сиумина за счёт деформационно-термической обработки / В. В. Каверинский, А. И. Троцан, З. П. Сухенко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2020. – № 3. – С. 48 – 58.