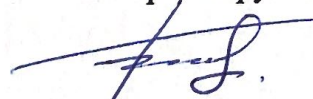


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



**БАШЕВ ВАСИЛИЙ СЕРГЕЕВИЧ**

**ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛУМИНА  
МАРКИ АК12 НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ ВОЛЬФРАМА И  
МЕДИ**

Специальность

Специальность 2.6.1. – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
к.т.н., доцент Н.В. Мартюшев

Новокузнецк 2021

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И СПОСОБЫ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ.....	12
1.1 Диаграмма состояния, структурно-фазовые превращения и свойства системы Al-Si.....	12
1.2 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства алюминиевых сплавов.....	20
1.3 Способы получения нанодисперсных порошков .....	29
1.4 Модифицирование алюминиевых сплавов ультрадисперсными порошками ...	47
2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.....	54
2.1 Выбор материала .....	54
2.2 Обработка нанопорошка W .....	56
2.3 Методика ведения плавки и заливки .....	58
2.4 Механические испытания .....	60
2.5 Структурные исследования .....	62
3. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ W НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИЛУМИНА.....	67
3.1 Влияние модифицирования ультрадисперсным порошком W на структуру силумина.....	67
3.2 Влияние времени выдержки расплава с модификатором на структуру силумина и процент усваиваемости модификатора расплавом .....	80
3.3 Влияние модифицирования ультрадисперсным порошком W на механические свойства силумина.....	87
3.4 Выводы .....	90
4. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ W+Cu НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИЛУМИНА.....	92
4.1 Влияние модифицирования ультрадисперсным порошком W+Cu на структуру силумина.....	92

4.2 Влияние модифицирования ультрадисперсным порошком W+Cu на механические свойства силумина .....	99
4.3 Выводы .....	103
5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПЫТАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ МОДИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА И МЕДИ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТА ОАО «ТОМСКИЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД ИМ. В.В. ВАХРУШЕВА» .....	104
5.1 Последовательность операций технологического процесса выплавки отливок .....	105
5.2 Микроструктура полученных отливок, механические свойства .....	107
5.3 Выводы .....	112
Заключение .....	113
Список литературы .....	115
Приложение А .....	131

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Силумины, сплавы алюминия с кремнием в количестве 4–22 %, составляют основную группу литейных алюминиевых сплавов; на их долю приходится более 90 % производства всех отливок. Это связано с их технологичностью практически во всех видах литья. Согласно отчету компании «РУСАЛ», производство алюминия в мире в 2019 году составило 63,7 млн тонн. По оценкам из-за кризиса в 2020 году падение производства алюминия составит приблизительно 6-10 %. Ограниченное распространение силуминов в промышленности связано в основном с их низкими прочностными характеристиками и пластичностью. Связано это как с грубыми хрупкими включениями кремния и интерметаллических фаз, так и с присутствием в сплавах  $\alpha$ -Al твердого раствора и скоплением эвтектических фаз. И если хрупкие включения кремния и интерметаллические фазы в большей степени можно удалить путем рафинирования и отфильтровки, то снизить влияние  $\alpha$  твердого раствора и эвтектических фаз значительно сложнее. В связи с постоянным повышением требований к качеству литых изделий, экологии и экономичности технологических процессов, как никогда становится актуальным поиски совершенствования уже имеющихся сплавов. Широко распространённым методом, оказывающим влияние на равномерное формирование микроструктуры и повышение прочностных свойств Al-Si сплавов, является модифицирование ультра- и нанодисперсными частицами различного химического состава. Имеющиеся исследования в основном посвящены влиянию добавок порошков оксидов и карбидов металлов на структуру и свойства силуминов.

В качестве модифицирующих добавок, которые позволяют измельчить структуру отливок и повысить их механические свойства используются соли

различных металлов, оксиды, карбиды, редкоземельные металлы, а также алюминиды различных металлов, таких как  $TiAl_3$  и  $ZrAl_3$ .

В настоящее время накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных по использованию оксидов металлов ( $\gamma-Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SrO$ ), редкоземельных элементов (Sr, Cr, Sm, Eu), карбидов ( $TiCN$ ), боридов (Nb-B, Ti-B), а также углеродосодержащих материалов ( $BaCO_3$ , C). Был получен положительный эффект при модифицировании алюминиевого сплава A356Al (маркировка США) карбидом вольфрама WC. Такие частицы не растворяются в расплаве и служат центрами кристаллизации. Аналогичным образом будут работать и частицы тугоплавких элементов (W, Ti, Mo и др.). Стоит отметить, что работ, посвященных модифицированию частицами чистых металлов, мало и зачастую они посвящены исследованию влияния редкоземельных элементов. Тем не менее действие частиц химических соединений несколько отличаются от действия чистых металлов, поэтому актуальным является исследование в области модифицирования алюминиевых сплавов чистыми тугоплавкими элементами. Одним из наиболее распространенных тугоплавких материалов, который используется для модифицирования других сплавов, является ультрадисперсный порошок W. Однако для практического применения W в качестве модифицирующей добавки необходимо изучение, так как влияние данного модификатора на силумины не изучено.

Данная диссертационная работа была выполнена в рамках повышения конкурентоспособности ТПУ среди ведущих мировых исследовательских центров, а также при поддержке и финансировании РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60146 мол\_а\_дк.

### **Степень разработанности темы исследования**

На сегодняшний день исследованию проблематики модифицирования алюминиевых сплавов посвящены работы зарубежных и российских ученых,

таких как: Цинлин Ли, Лу Фан, Тяньдун Ся, Эль-Махаллави И.С., А. Амер, А. Йехаи Саш, Молина С.М., Вальдес А.Ф., Торрес Ю.Т., Эстрада Р.Г., Виттхая Э., Чен Чонг, Лю Чжун Ся, Эн Бо, Ван Минь Син, П. Шумахер, Р. Юаньшэн, У.Д. Дин, М. Новак, Л. Больцони, П.С. Моханти, Ю.Е. Грузлеск, В.И. Никитин, К.В. Никитин, С.А. Акшин, А.Т. Волочко, Н.А. Белов, В.С. Золоторевский, С.В. Савченко, Крушенко Г.Г, Стеценко В.Ю, Марукович Е.И и др.

**Цель работы:** установить механизм и закономерности влияния модифицирующих добавок ультрадисперсных порошков вольфрама и меди на структуру и свойства отливок из силумина марки АК12.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Установить зависимости влияния различных концентраций модифицирующих добавок УДП W и смеси W+Cu на формирование структуры силумина марки АК12;
2. Исследовать влияние различных концентраций УДП W и W+Cu на механические свойства отливок силумина марки АК12;
3. Исследовать влияние времени выдержки расплава с модификатором в печи, во время его приготовления, на структуру и свойства получаемых отливок из силумина марки АК12;
4. Исследовать влияние параметров механической активации смеси порошков W и Cu на структуру модификатора и его усваиваемость расплавом силумина марки АК12;
5. Разработать технологию предварительной механической активации УДП W в смеси с УДП порошком Cu;
6. Разработать технологию получения отливок из силумина АК12 за счет модифицирования УДП W+Cu с повышенными механическими характеристиками;

**Научная новизна:**

1. Установлены закономерности влияния малых добавок в количестве 0,01–0,5 мас. % смеси ультрадисперсных порошков W+Cu на структуру и свойства отливок силумина марки АК12. Доказано, что внедрение малых добавок в количестве 0,01–0,5 мас. % оказывает существенное влияние на структуру и свойства отливок силумина.

2. Получены закономерности влияния времени выдержки расплава с модификатором в печи на структуру и свойства отливок силумина марки АК12. Установлено, что выдержка расплава с модификатором в печи в течение 10 мин при температуре  $840 \pm 5$  °С позволяет повысить механические характеристики отливок и снижает процент модификатора, выпадающего в осадок.

3. Установлено влияние времени механической активации и состава активируемой смеси порошков W и Cu в планетарно шаровой мельнице на структуру и свойства модифицированных отливок силумина марки АК12.

4. Раскрыт механизм формирования структуры отливок и влияние модификатора W на свойства модифицированных отливок из силумина марки АК12.

**Практическая значимость работы:**

1. Установленные и доказанные количественные значения содержания модификатора W+Cu в расплаве и время выдержки в расплаве на формирование микроструктуры и повышение механических свойств отливок из силумина марки АК12.

2. Разработана технология предварительной активации смеси порошков W+Cu в планетарно шаровой мельнице.

3. Разработана и внедрена технология модифицирования литейного силумина марки АК12 путем внедрения модификатора на основе смеси УДП порошков W+Cu.

## **Реализация результатов**

Отливки, изготовленные из силумина марки АК12, технология модификации которых описана в данной диссертационной работе, были апробированы и внедрены на предприятии ОАО «Томский электромеханический завод им. В.В. Вахрушева». Результаты промышленного внедрения экспериментальных данных подтверждены актом.

## **Методы исследования**

Исследования проводились в лабораторных условиях, в ходе проведения экспериментов использовалась анализ микроструктуры отливок при помощи компьютерных программ, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, оптической металлографии. Механические свойства оценивались по испытаниям на ударную вязкость, растяжение, твердость.

## **Положения, выносимые на защиту:**

1. Предварительная активация и перемешивание порошков W и Cu перед внедрением в расплав при помощи шаровой планетарной мельницы повышает усваиваемость расплавом силумина АК12 частиц порошка вольфрама до 94–97 % от изначально помещенного в расплав и приводит к равномерному распределению частиц модификатора по объему отливки, что в свою очередь увеличивает эффект от модифицирования.

2. Внедрение малых добавок (0,01–0,25 мас. %) ультрадисперсного порошка W в расплав силумина АК12 приводит к равномерному распределению эвтектики ( $\alpha$ -Al + Si), уменьшению пластин эвтектического Si в 1,5 раза, изменению формы грубых пластин на тонкую волокнистую форму и повышению ударной вязкости на 16 %, временного сопротивления на 24 %, относительного удлинения на 32 %.

3. Соотношение порошков 1:1 и время обработки 5 мин в планетарно шаровой мельнице при смешивании порошков W и Cu при дальнейшем



модифицировании позволяет получить максимальный прирост временного сопротивления в размере 23,3 %, ударной вязкости в размере 18 % и относительного удлинения в размере 46,4 % по сравнению с не модифицированными образцами и 3–20 % в сравнении с отливками, модифицированными чистым УДП W.

4. Время выдержки расплава с модификатором в печи позволяющее получить наиболее однородную и мелкодисперсную структуру отливок из силумина марки АК12, составляет 10 мин.

#### **Соответствие темы диссертации паспорту научной специальности**

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует паспорту специальности 2.6.1. по пунктам: 1. Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов; 3. Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обусловлена систематическим характером проведения экспериментальных исследований, их статистической обработкой, проведением измерений на сертифицированном оборудовании Томского политехнического института и Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, а также воспроизводимостью результатов, согласованностью полученных данных с результатами исследований авторов в смежных направлениях. Результаты данной диссертационной работы были доложены и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и

молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016); Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения» (Новокузнецк, 2017); VIII Международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении-2017» (Новосибирск, 2017); IV Всероссийской (национальной) научной конференции «Фундаментальные и прикладные исследования» (Новосибирск, 2018); V Всероссийской (национальной) научной конференции «Фундаментальные и прикладные исследования» (Новосибирск, 2019); XXI Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество «Металлургия – 2019» (Новокузнецк, 2019); Международной молодежной научной конференции «XXIV Туполевские чтения (школа молодых ученых)» (Казань, 2019); II Всероссийская научно-методическая конференция «Современные технологии, экономика и образование» (Томск, 2020).

### **Личный вклад автора**

Заключается в постановке задач исследования, анализе литературных источников проведения серии экспериментов по внедрению УДП W и W+Cu в расплав силумина марки АК12; дополнительной обработке УДП W и последующем анализе полученной смеси; изготовлении и анализе образцов из модифицированных отливок; анализе полученных статистических данных, обобщении и систематизации полученных результатов, формировании выводов и положений выносимых на защиту а так же написанию статей по теме диссертации.

### **Публикации**

Материалы, полученные в ходе подготовки данной диссертационной работы, были изложены и опубликованы в 12 научных статьях и докладах конференций, в том числе трех статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, трех статьях в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus.

### **Структура и объем работы**

Данная диссертационная работа изложена на 132 страницах, включает 30 рисунок и 8 таблиц. Состоит из введения, пяти разделов, выводов по данной работе, списка используемой литературы, состоящего из 137 источников и приложения на 2 страницах.

# **1. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И СПОСОБЫ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ**

## **1.1 Диаграмма состояния, структурно-фазовые превращения и свойства системы Al-Si**

На сегодняшний день в промышленности присутствует значительная доля оборудования, в котором существуют детали, изготовленные литейным способом. Стоит отметить, что детали, работающие в таких узлах, как правило, устанавливаются либо на длительный срок службы, либо на весь срок службы изделия, а также в момент эксплуатации подвергаются знакопеременным нагрузкам [1–3]. Поэтому материалы, из которых изготавливаются данные узлы, должны обладать не только хорошими литейными свойствами для изготовления деталей сложных конфигураций, но и обладать достаточно высокими прочностными характеристиками. Примером таких деталей могут служить блоки двигателей внутреннего сгорания, корпуса отбойных молотков, задвижки, применяемые в нефтегазовой отрасли, работающие в агрессивной и неагрессивной средах.

Оптимальным материалом для изготовления вышеперечисленных деталей с точки зрения соотношения цена–качество на сегодняшний день являются силумины. Однако данные материалы при повышенных нагрузках склонны к образованию трещин и последующему разрушению вследствие их низких прочностных характеристик. Путь, по которому может пойти производитель, – либо ограничение сферы применения конечных изделий, либо увеличение толщин рабочих частей изделия для повышения прочности, что в свою очередь влечет за собой увеличение требуемого материала для изготовления изделия, а также увеличение веса конечного изделия, что может привести к дополнительным трудностям при транспортировке, если изделие габаритное, или к трудностям при

монтаже на объекте. Увеличение толщины рабочей поверхности детали приводит к значительному удорожанию деталей [1].

Наиболее важными показателями металлических сплавов, которые определяют не только технологические (сварка, обработка давлением, поведение при литье), но и эксплуатационные свойства любого промышленного сплава, являются: фазовый состав, структурные составляющие и характер кристаллизации. Диаграммы состояния являются той самой научной основой анализа фазового состава и микроструктуры [1]. По своей природе силумины являются гетерофазными сплавами, большая часть кремния входит в состав фаз кристаллизационного происхождения, в первую очередь кремниевого твердого раствора – (Si), и примерно 1–1,5 % содержится в алюминиевой матрице [2].

В системе Al-Si отсутствуют промежуточные соединения, в равновесии между собой находятся твердые растворы на основе алюминия и кремния. Фазы Al и Si составляют основу силуминов. Диаграмма состояния Al-Si (рисунок 1.1) имеет простой эвтектический вид, реакция  $L \rightarrow (Al) + (Si)$  протекает при 577 °C и 11–12,5 % Si. Предельная растворимость Si в Al составляет 1,65 %, а Al в Si – менее 0,5 %. Эти две фазы при комнатной температуре представляют собой практически чистые компоненты. Солидус определяет эвтектическую температуру всех двойных силуминов, а ликвидус находится в диапазоне от 577 (эвтектический состав) до ~740 °C (при ~22 % Si).

Основой для выбора температуры литья, в зависимости от состава, является именно этот диапазон температур с учетом необходимого перегрева над линией ликвидуса ~50 °C. Во время выплавки заэвтектических силуминов очень опасен недогрев, так как это влечет за собой недорастворение кускового кремния из шихты или выпадение первичных кристаллов Si при выдержке перед литьем.

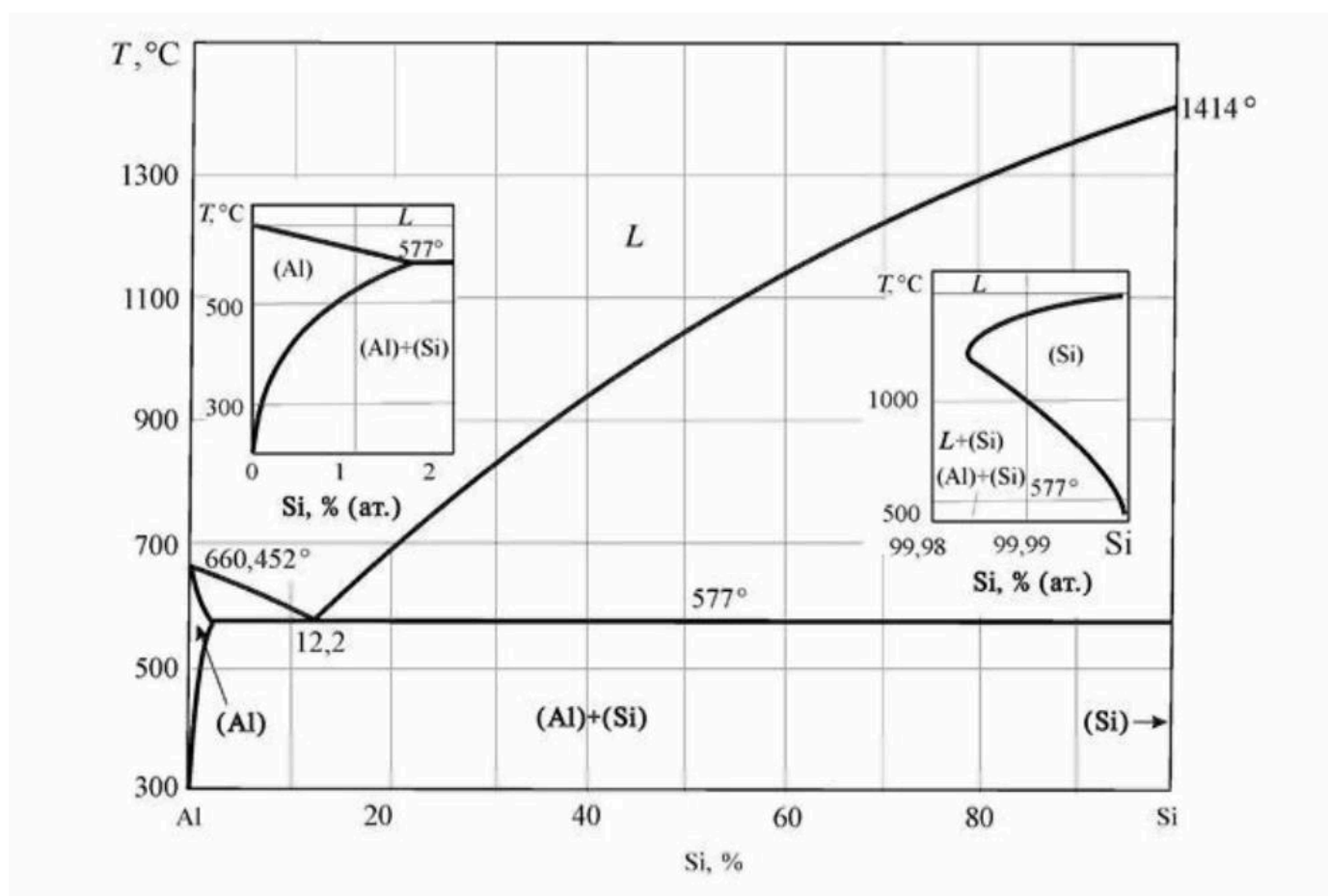


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Al-Si [3]

В последнем случае также очень вероятна ликвация по составу и структуре, так как кристаллы Si легче алюминиевого расплава [3].

К наиболее распространенным маркам силуминов относятся АК12, АК9, АК7, АК8л, АК12М2 и др. В таблице 1 представлен их химический состав. Все марки силуминов делятся на безмедистые, легированные медью и поршневые (с большим содержанием никеля). Как и любые другие материалы, силумины характеризуются комплексом различных свойств, которые определяют область применения данных марочных сплавов. Наиболее важными среди этих свойств являются механические и литейные. Согласно [4], основными механическими свойствами всех стандартных алюминиевых сплавов являются временное сопротивление на разрыв, относительное удлинение и твердость.

Таблица 1.1 – Химический состав силуминов [4]

Марка	Концентрация, % (Al – основа)						
	Si	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Другие
AK12	10–13	0,1	0,7–1,5	0,5	0,6	0,3	–
AK9	8–11	0,2–0,4	0,9–1,3	0,2–0,5	1	0,5	–
AK7	6–7	0,2–0,5	1,1–1,3	0,2–0,6	1,5	0,5	–
AK7Ц9	6–8	0,1–0,3	1,2	0,5	–	7–12	Ti
AK8	6,5–8,5	0,35–0,55	0,6–1,5	0,1	0,3	0,3	Ti, Be
AK12M2	11–13	–	0,6–1	0,5	1,8–2,5	0,8	–
AK9пч	9–10,5	0,23–0,3	0,3	0,2–0,35	0,1	0,3	–
AK5M	4,5–5,5	0,35–0,65	1	0,5	1–1,5	0,3	–

Все эти свойства для литых и термообработанных алюминиевых сплавов уже достаточно хорошо известны. В таблице 1.2 представлены гарантируемые механические свойства основных марочных силуминов.

Важнейшие технологические свойства силуминов – литейные. Их высокий уровень, по сравнению со свойствами других литейных алюминиевых сплавов, уже многие десятилетия сохраняет роль силуминов в промышленности как основных материалов для фасонного литья на алюминиевой основе.

Уровень литейных свойств определяется составом сплава и технологическими режимами литья. К основным литейным свойствам относят: жидкотекучесть, усадку, горячеломкость и макроликвацию. Литейные свойства, в отличие от механических, определяют по многочисленным пробам. Это делает оценки свойств очень приблизительными.

Наилучшими литейными свойствами обладают безмедистые силумины с очень узким эффективным интервалом кристаллизации. При этом уровень литейных свойств тем выше, чем ближе состав сплава к эвтектическому.

Таблица 1.2 – Гарантируемые механические свойства стандартных литейных алюминиевых сплавов [4]

Марка	Способ литья <sup>1</sup>	ТО	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	НВ
			Не менее		
АК12	ЗМ, ВМ, КМ	–	147	4,0	50
АК9	ЗМ, ВМ	Т6	235	1,0	80
АК7	З	–	127	0,5	60
АК7Ц9	З, В	–	196	2,0	80
АК8	З	Т4	255	4,0	70
АК12М2	Д	Т1	260	1,5	83,4
АК9пч	Д	Т2	176	2,5	60
АК5М	З, В, К	Т1	157	0,5	65
АК12	ЗМ, ВМ, КМ	Т2	137	4,0	50
<sup>1</sup> Условные обозначения способов литья: З – литье в песчаные формы; В – литье по выплавляемым моделям; К – литье в кокиль; Д – литье под давлением; М – сплав подвергается модифицированию. ТО – вид термической обработки					

Применение марочных силуминов в качестве конструкционных материалов связано с особым набором вышеперечисленных свойств. Отличные литейные свойства, относительно высокая механическая и хорошая коррозионная стойкость совместно с относительно небольшим удельным весом ставят силумины в особый ряд материалов, перспективных в части замены стали в различных конструкциях и агрегатах [3]. Все процессы, происходящие при кристаллизации в промышленных условиях, являются неравновесными.



Одним из наиболее распространённых способов по улучшению свойств алюминиевых сплавов – высокоскоростная кристаллизация непосредственно из расплава. Данный метод позволяет достичь высокого коэффициента рассеивания тепла с точки раздела жидкой и твердой фаз, а также обеспечить значительную степень переохлаждения, а соответственно, и скорость продвижения поверхности раздела границ. Все это обеспечивается путем увеличения коэффициента теплопередачи на поверхности охлаждаемой отливки, а также путем увеличения отношения поверхности отливки к ее объему, в итоге скорость охлаждения достигает значений от  $10^3$  до  $10^{10}$  °C/с. В совокупности с высокой теплопередачей высокоскоростная кристаллизация сплавов обеспечивает необходимую степень переохлаждения, выполняя роль поглотителя тепла до момента появления зародышей кристаллов. В данных условиях кристаллизация протекает в адиабатических условиях. Если повысить степень переохлаждения и скорость кристаллизации до таких величин, которые характерны для процессов разбрызгивания или распыления, можно существенно изменить, в лучшую сторону, микро- и макроструктуру полученной отливки в сравнении с традиционными способами литья.

Высокоскоростная кристаллизация алюминиевых сплавов приводит к таким положительным изменениям, как:

- 1) уменьшение размеров зерна, ветвей дендритов, а также эвтектических прослоек;
- 2) усваиваемость большего количества легирующих элементов первичным  $\alpha$ -Al, то есть увеличение предела растворимости, изменение формы их выделений, что влечет за собой уменьшение количества второй фазы, а в некоторых случаях ее полную ликвидацию;
- 3) изменение морфологии эвтектики и первичной фазы;
- 4) возникновение метастабильных фаз;
- 5) возрастание количества эвтектики в доэвтектических сплавах;
- 6) пересыщение вакансиями.

Для улучшения качества отливок так называемых полуфабрикатов наиболее важны первые четыре пункта, перечисленные выше, на данный момент они также являются наиболее изученными, тем не менее все вышеперечисленное в некоторых случаях можно наблюдать при скоростях охлаждения от 10 до  $10^3$  °C/с, что является средней скоростью охлаждения.

В подавляющем большинстве систем размер зерна алюминиевых сплавов, в которых протекает дендритная кристаллизация, связан с двумя факторами: средняя скорость охлаждения при кристаллизации ( $\epsilon_{\text{ср}}$ ) или локальное время кристаллизации (время, необходимое для укрупнения структуры)  $t_f$ , все это описывается в следующих зависимостях:

$$DAS = a \epsilon_{\text{ср}}^{-m} = b t_f^m \quad (1.1)$$

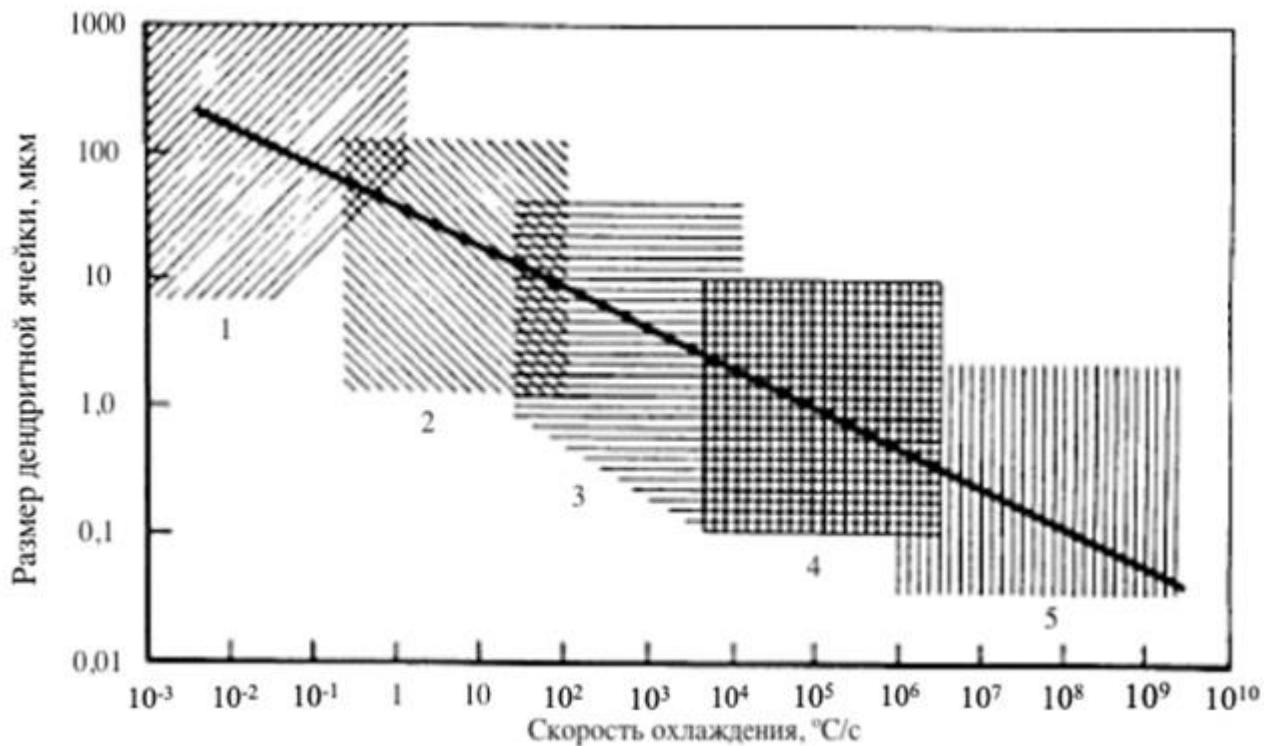
и

$$\epsilon_{\text{ср}} = \epsilon_{\text{ср}} \frac{(T_L - T_S)}{t_f} \quad (1.2)$$

где  $(T_L - T_S)$  – интервал кристаллизации сплава; DAS – размер дендрита; a, b и m – константы.

В частности, некоторые алюминиевые сплавы имеют экспериментальную зависимость, установленную между  $\epsilon_{\text{ср}}$  и размерами ветвей дендритов [6, 7]. Так, в работе [8] было проведено исследование размеров дендритов в сплаве Al – 10,5 % Si при средней скорости охлаждения и до скоростей, достигающих  $10^5$  °C/с. При помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) на репликах, используя в качестве подложки медь, было продемонстрировано, что ветви дендритов имели размеры в диапазоне 0,01–0,5 мкм [9, 10], а прослойка эвтектической составляющей имели сходные с ней величины [11]. Однако в большинстве исследований эксперименты были ограничены сложностью точных замеров скорости охлаждения при значениях последней менее  $10^3$  °C/с. На рисунке 1.2 показана эффективность различных методов кристаллизации с точки зрения улучшения микроструктуры при используемых в каждом методе скоростях

охлаждения и приведена зависимость размера ветвей дендрита, выраженная уравнением (1.1), для алюминиевых сплавов. Использование экспоненциальной зависимости уравнения (1.1) позволяет производить оценку влияния скорости охлаждения при быстрой кристаллизации на размер ветвей дендрита, но достоверность этой зависимости при больших значениях входящих в нее величин недостаточна, особенно если исследуемая микроструктура не имеет типично дендритной морфологии.



1 – охлаждение в слитке; 2 – газоструйное распыление расплава; 3 – распыление расплава с охлаждением водой; 4 – распыление на охлаждаемую металлическую подложку; 5 – плазменное распыление;

Рисунок 1.2 – Зависимость размера дендритных ячеек от скорости охлаждения при кристаллизации алюминия и алюминиевых сплавов [5]

Кроме того, константы в этом уравнении меняются в зависимости от состава сплава. Исследования влияния состава сплава на структуру при фиксированной средней скорости охлаждения в двойных сплавах Al–Cu, Al–Mg, Al–Si и Al–Zn

показали, что увеличение концентрации растворенного элемента вызывает уменьшение размеров ветвей дендрита, особенно в области низких концентраций [7, 5]. При увеличении скорости кристаллизации происходит также измельчение вторичных фаз, включая эвтектические составляющие.

Дисперсионное упрочнение, связанное с этим эффектом, авторы работы наблюдали в сплавах системы Al–Si. Быстрая кристаллизация может также вызывать измельчение зерен до 1 мкм, что значительно меньше, чем при обычных методах литья. И. Босуэлл и И. Чедвик провели количественный анализ измельчения зерен при кристаллизации алюминия с большими скоростями охлаждения ( $>10^5$  °C/c) при распылении; была получена хорошая сходимость результатов экспериментов с теоретически рассчитанными размерами зерен [5].

## **1.2 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства алюминиевых сплавов**

Легирующие элементы, которые используют для создания алюминиевых сплавов, можно разделить на три группы:

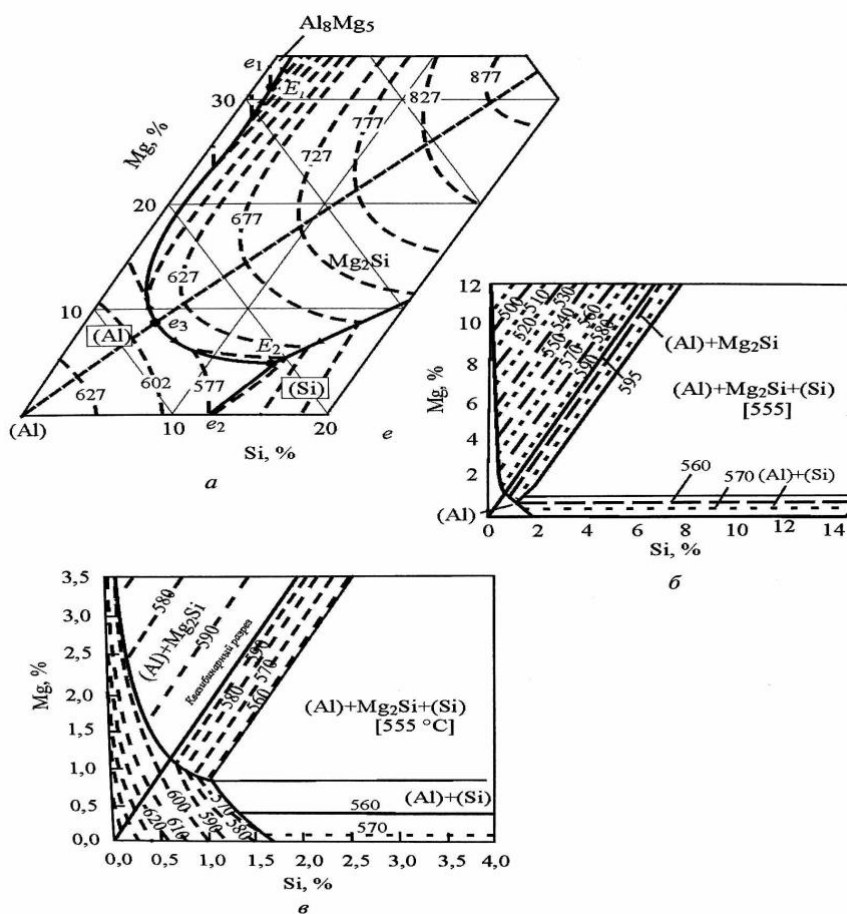
- 1) основные легирующие элементы;
- 2) малые добавки;
- 3) примеси;

Одни и те же элементы, в зависимости от сплава, могут относиться к разным группам [12, 14].

К основным легирующим элементам причисляют всего три металла – магний, медь, цинк. Реже применяют никель, марганец, магний и железо. Все эти элементы при взаимодействии с алюминием образуют диаграммы состояния эвтектического типа, а в тройных системах Al–Si–X, где X – основной легирующий элемент, соответствующий тройной эвтектики [12, 2, 3]. Эти элементы относят к основным, так как они вводятся в расплав в относительно

большом количестве и определяют особенности структуры и свойства полученного сплава. Вторым признаком является существенное.

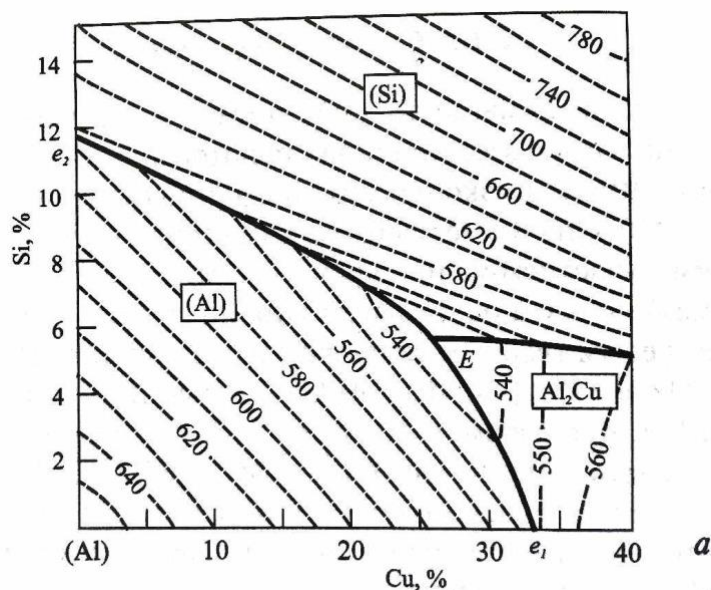
Магний в силуминах типа АК7 и АК9 составляет примерно 0,3 %, тем не менее именно магний в столь небольшом количестве определяет прочностные характеристики этих сплавов, тем самым является основным компонентом. Как правило, содержание магния составляет от 0,2 до 0,6 %, что видно из диаграммы состояния Al–Mg–Si (рисунок 1.3). Нижний предел в размере 0,2 % объясняется тем, что необходимо достичь дисперсионного упрочнения за счет выделения вторичных метастабильных фаз  $\beta'$  и  $\beta''$  ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ), а также  $Q'(\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_5)$ , верхний предел должен обеспечить максимальную пластичность путем предотвращения появлений эвтектических включений  $\text{Mg}_2\text{Si}$  после нагрева под закалку [1].

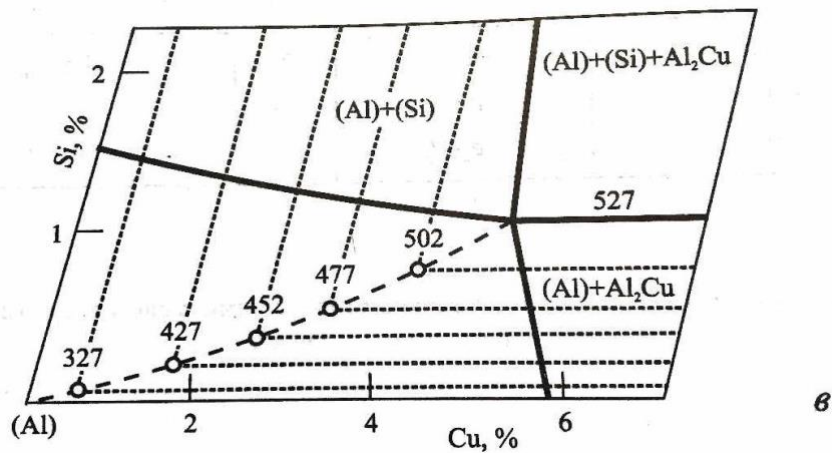
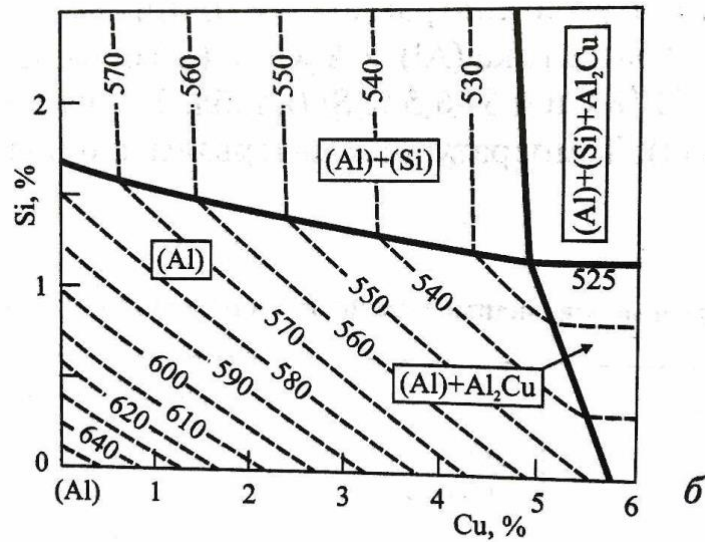


а – ликвидус; б, в – солидус

Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Al–Mg–Si [15]

Медь как основной легирующий элемент несет как пользу, так и вред для алюминиевых сплавов. Медь позволяет достичь гораздо большей прочности, в особенности пределов упругости и текучести, по сравнению с магнием. Также медь за счет того, что ее растворимость в (Al) с понижением температуры снижается, дает возможность для дисперсионного твердения в результате старения после закалки [17]. Концентрация меди в силуминах может достигать 7–8 %, хотя вводить ее в количестве больше 5 % нецелесообразно, так как предельная растворимость меди в (Al) чуть более 4 % (рисунок 1.4) [16]. Однако Cu-фазы эвтектического происхождения отрицательно влияют на пластичность и другие механические свойства. Более того, в сочетании с никелем, помимо  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фазы и  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  фазы, возникает два тройных соединения –  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$  и  $\text{Al}_3\text{CuNi}$ . Эти соединения усложняют анализ фазового состава, так как для этого требуются диаграммы состояния пятерных систем [16, 17].





а – ликвидус; б – солидус; в – сольвус

Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния Al-Si-Cu [3]

Цинк в чистом виде как основной легирующий компонент применяется крайне редко, хоть и предельная его растворимость составляет 12 %, так как его влияние на прочностные характеристики крайне малы из-за его малого размерного фактора [3]. Однако цинк в сочетании с другими элементами, в частности с медью и магнием, оказывает значительное влияние на свойства сплава. Диаграмма состояния Al-Si-Zn является основой для анализа цинковистых силуминов. В данной системе в равновесном состоянии с алюминием находятся только

низколегированные твердые растворы на основе кремния и цинка (рисунок 1.5) [18].

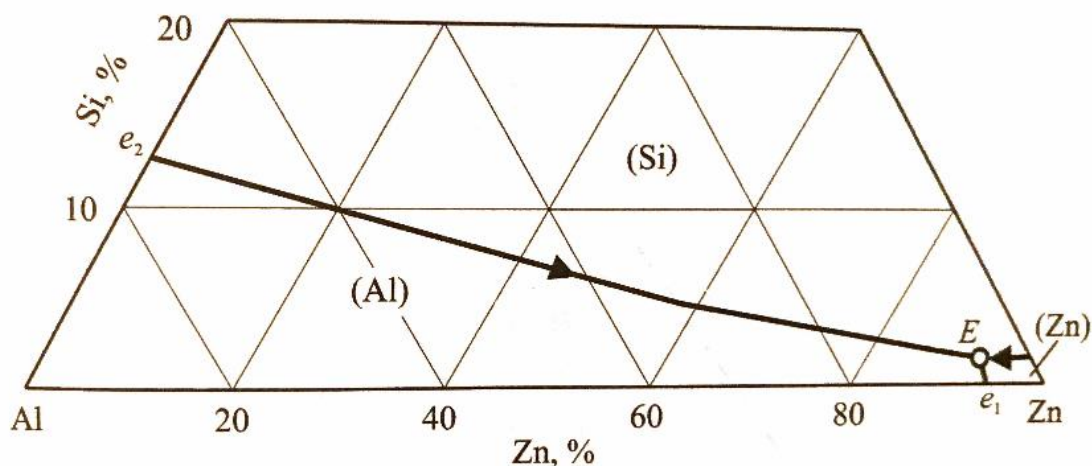


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния Al–Si–Zn ликвидус

Единственное влияние, которое оказывает цинк в тройной системе, – это снижение растворимости кремния в алюминии, при этом в силуминах он не образует других фаз, так как его концентрация значительна, вследствие чего реакция, которая заслуживает внимания в тройной системе, –  $L \rightarrow (Al) + (Zn)$ . При включении цинка в сплав Al–Si интервал кристаллизации эвтектики увеличивается, как видно из рисунка 1.4.

Никель в основном входит в состав поршневых силуминов, его концентрация варьируется примерно от 1 до 3 %. При высокой концентрации никель повышает жаропрочность и коэффициент термического расширения. Также никель оказывает большое влияние на фазовый состав поршневых силуминов, в зависимости от соотношения элементов возникают различные фазы [3]. Эти фазы могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние. Эвтектические включения фазы  $Al_9FeNi$  в зависимости от состава и скорости охлаждения сплава имеют различную морфологию: тонкодифференцированную и компактную, скелетную [16]. Из-за грубой морфологии первичные кристаллы



этого соединения крайне нежелательны, так как отрицательно влияют на прочностные характеристики. Для корректного анализа структуры силуминов, в которые входит никель, необходимы сложные фазовые диаграммы, поэтому систему Al–Si–Ni целесообразно рассматривать как составную часть четверных и более систем. В системе Al–Si–Ni не образуются тройные соединения. В твердом состоянии присутствуют три фазы: (Al),  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , (Si) (рисунок 1.6) [15, 17, 18].

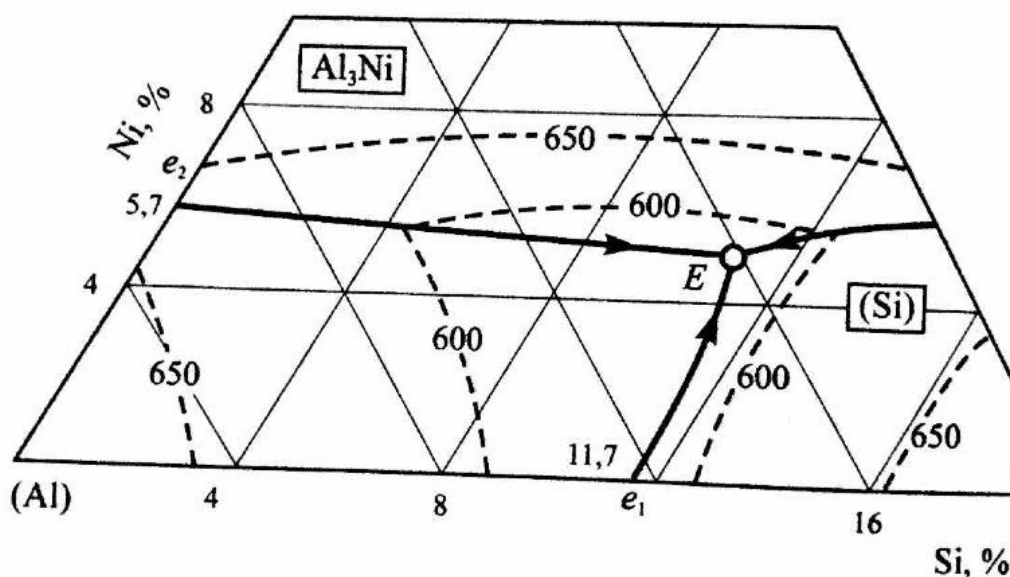
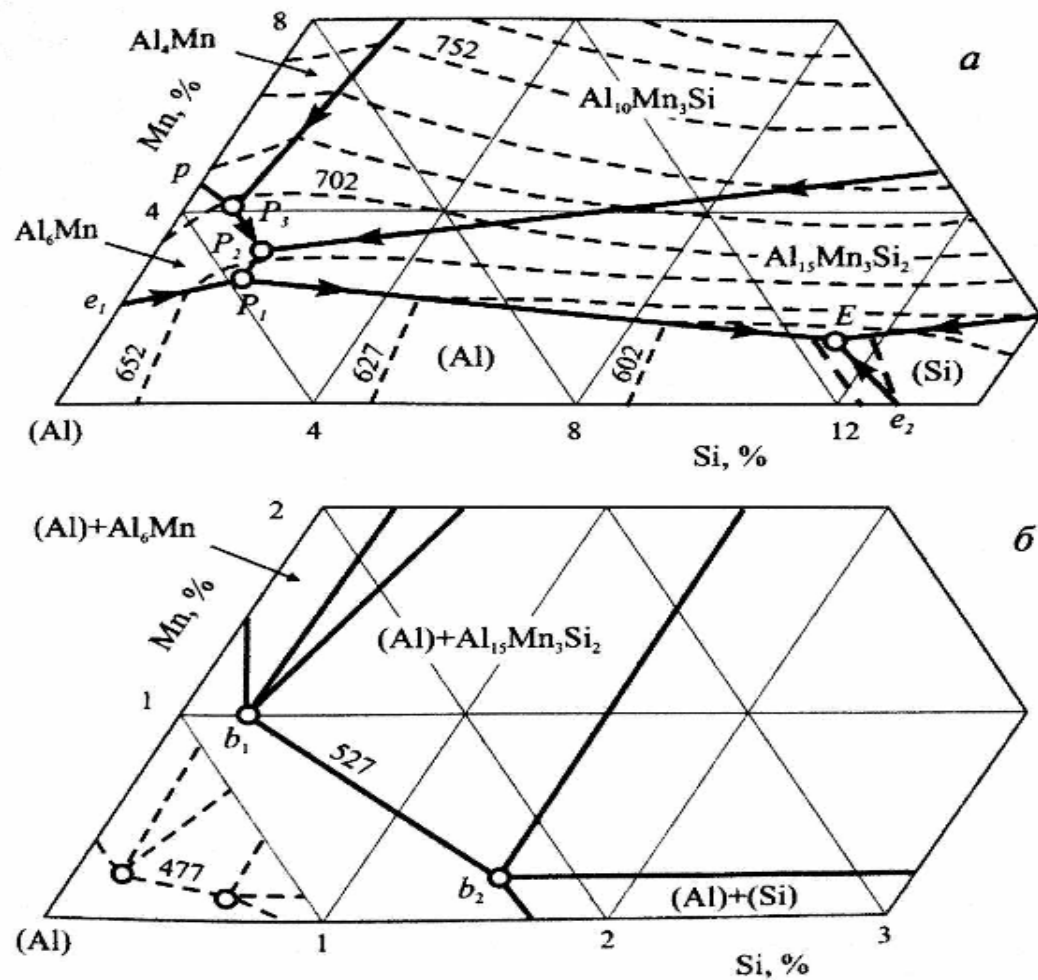


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния Al–Si–Ni ликвидус

Силумины с содержанием марганца в качестве единственного легирующего элемента встречаются крайне редко; рассмотрение этой системы необходимо для анализа более сложных систем с содержанием этого элемента. В частности, в Al–Fe–Mn–Si системах, диаграмма состояния Al–Si–Mn позволяет понять и объяснить влияние марганца на морфологию железосодержащей фазы [3]. Алюминиевый угол диаграммы состояния имеет достаточно сложное строение (рисунок 1.7).



а – ликвидус; б – изотермическое сечение 527 и 477 °С

Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния Al–Si–Mn

Кроме фаз из двойной системы ( $Al_6Mn$ ) и  $(Al)$  в равновесии с алюминий твердым раствором присутствует также и тройные соединения  $Al_{15}Mn_3Si_2$ . Также могут присутствовать фазы  $Al_4Mn$  и  $Al_{10}Mn_3Si$ , но в неравновесных условиях кристаллизации [12, 18, 15, 17].

Из всех марочных силуминов особо выделяется эвтектический силумин АК12, который содержит в качестве легирующего элемента только кремний (11–13 %), а его основная структурная составляющая – алюминиевокремниевая эвтектика [3]. В таблице 1.3 представлен фактический и марочный состав чушек

АК12. Силумин АК12 отличается от АК12пч предельно допустимым содержанием примесей (прежде всего железа).

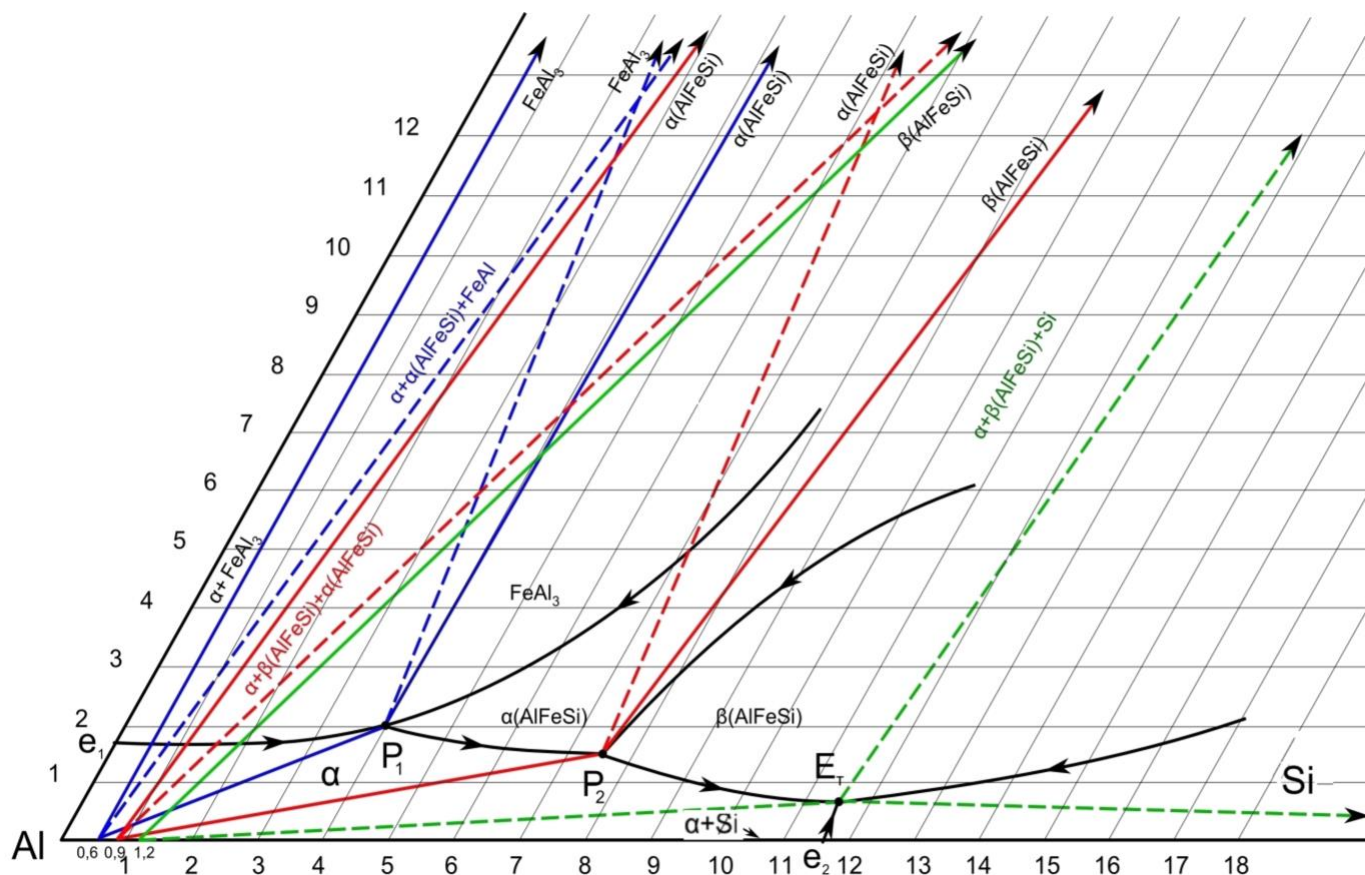
Таблица 1.3 – Фактический и марочный состав чушек сплава АК12

Сплав АК12	Марочный химический состав (не более)								
	Fe	Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti	Ni	Pb
	0,7	10–13	0,6	0,1	0,3	0,5	0,1	–	–
По ГОСТ 1583-93 (чушка).									

В чушках сплава АК12 содержание железа от 0,7 до 1,5 %. Это обуславливает значительное количество  $\beta$ -фазы ( $Al_5FeSi$ ). При наличии примеси марганца в структуре этого силумина следует также ожидать фазу  $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ . В связи с этим полноценный анализ фазового состава сплава АК12 без диаграмм невозможен (рисунок 1.8).

Сплав АК12 имеет примерно одинаковую прочность с АК12пч, но более низкую пластичность. Большим преимуществом силумина АК12 являются высокие литейные свойства, благодаря которым можно получать отливки наиболее сложной формы.

Также АК12 обладает хорошей коррозионной стойкостью. Сплав АК12 используется в различных отраслях машиностроения для получения герметичных отливок сложной конфигурации, работающих при температуре не выше 200 °С.



$e_1 - 655^\circ\text{C}$ ;  $P_1 - 629^\circ\text{C}$ ;  $P_2 - 611^\circ\text{C}$ ;  $e_2 - 577^\circ\text{C}$ ;  $E_T - 575^\circ\text{C}$

Рисунок 1.8 – Диаграмма состояния Al–Si–Fe

На сегодняшний день одним из наиболее эффективных методов который позволяет управлять структурой и свойствами силуминов является модифицирование различными ультра- и нанодисперсными порошками, а так же соединениями на их основе, при этом значительно не меняя состав сплава так как количество внедряемого модификатора в большинстве случаев не превышает 1 %. Данного количества хватает для того, чтобы оказать влияние на морфологию эвтектического кремния и на концентрацию железосодержащих фаз, которые формируются при эвтектической и вторичной кристаллизации расплавов.

Тем не менее для оказания максимального эффекта от внедрения модификатора необходим его правильный подбор и способ получения. На сегодняшний день в мире существует множество способов получения

наноразмерных частиц, которые позволяют изготовить как однокомпонентные модификатора, так и многокомпонентные состоящие из двух и более химических элементов с размерностью от 1 мкм и более. Каждый из способов получения имеет свои несомненные плюсы и минусы, начиная от простоты и экологичности в производстве и заканчивая экономической целесообразностью.

### **1.3 Способы получения нанодисперсных порошков**

На сегодняшний день разработано довольно большое количество способов получения нанодисперсных порошков. Основные способы получения магнитных наночастиц описаны в работе [41], тем не менее те же методы применимы для получения любых нанопорошков.

В работе [41] описаны основные способы, которые применяются на сегодняшний день для получения наночастиц.

Получения нанопорошков из пересыщенных паров металлов. Данный способ базируется на теории нуклеации. Исходя из этой теории зарождение кластера наночастицы объясняется при помощи модели сферической жидкой капли. Для того чтобы получить ультрадисперсный порошок какого-либо металла, применяется один из способов испарения: дуговой разряд, лазерное или термическое испарение, плазма, лазерный фотолиз легко летучих металлосодержащих соединений. Таким образом можно получить беспористые наночастицы, однородные по морфологическому и химическому составу.

Термическое испарение — данный метод заключается в том, что необходимый металл или сплав подвергают нагреву в вольфрамовой лодочке в токе газов аргона или гелия (инертные газы). В ходе испарения происходит столкновение атомов металла и атомов инертного газа, при данном взаимодействии происходит потеря кинетической энергии, в результате чего идет конденсация нанодисперсного порошка на подложке. Одним из неоспоримых

плюсов данного метода является способность контроля размера получаемых частиц в пределе 3...100 нм, при помощи изменения температуры подложки, скорости испарения металла, давления и химического состава используемого газа.

Осаждение из атомного пучка путем использования незаряженных частиц с предельно низкой энергией позволяет произвести осаждение частиц на подложку, что в свою очередь приводит к образованию наночастиц. В данном методе частицы необходимого металла могут внедряться в разные подложки, которые способны к одновременному формированию в результате произведённого испарения из различного независимого источника. При помощи масс-анализирующих систем разных типов можно контролировать размер и состав наночастиц в газовой фазе до осаждения последних путем вмешательства на пути движения наночастиц от источника до подложки. В данном методе происходит диспергирование частиц различных металлов до нанометрового значения при помощи электроэрозии. Весь процесс происходит в диэлектрической жидкости, в результате трансформации полученные продукты покрывают полученные наночастицы. Данный способ подразумевает получение частиц 2,5...20 нм, но не исключает выпада отдельных частиц размером до 100 нм. Это явление объясняется тем, что частицы до 20 нм получают из паров металла, а крупные – от 20 нм до 100 нм – из расплавленных капель металла.

Метод электрохимического генерирования подразумевает собой получение наночастиц размером 1...2 нм. В результате взаимодействия электрохимической ячейки и раствора тетраалкиламмония галогенида в спирте под воздействием электрического тока идет растворение анода с последующим образованием наночастиц в приэлектродном слое катода. При электролизе получается коллоидная смесь наночастиц, срок хранения в инертной атмосфере которой достигает нескольких месяцев. В данном методе также можно регулировать размер наночастиц, так как средний размер обратно пропорционален плотности тока.

В ходе получения наночастиц из химических соединений применяют: соли карбоновых кислот, карбонилы металлов, металлоорганические соединения и другие металлосодержащие соединения. Для разложения соединений в основном применяют метод термической обработки.

Синтез наночастиц на границе раздела фаз протекает в ходе окислительно-восстановительных реакции в мономолекулярном слое на границе раздела двух фаз, где образуется Ленгмюровский монослой, который содержит разные соединения. Данные соединения принимают непосредственное участие в формировании и росте наночастиц. В ходе разложения металлосодержащей фазы в монослое происходит инициация возникновения активных интермедиатов, а также процесса образования зародышей с последующим ростом наночастиц на поверхности жидкой фазы. Так как в монослое присутствуют поверхностно-активные вещества, они могут влиять на процесс роста наночастиц, тем самым оказывая регуляторное влияние на размер и форму наночастиц. Еще одним способом влияния на процесс роста наночастиц является изменение химического состава одной из взаимодействующих фаз. Более того, можно изменить температуру протекания реакции, оказать воздействие электрическими и магнитными полями, что в свою очередь повлияет на процесс синтеза.

Для получения наночастиц оксидов металлов, металлов и сплавов используют золь-гель метод.

Синтез гетерометаллических наночастиц протекает в ходе одновременного термораспада двух металлосодержащих соединений разного состава. Применяя данный метод для синтеза наночастиц, можно повлиять на характеристики последних, если прибегнуть к изменению их морфологии [41]: размера и формы, соотношение ядро–оболочка, состава, а также координат частиц в матрице. В работе [41] авторы описывают и предлагают перспективные и на данный момент только осваиваемые способы направленного изменения свойств наночастиц. Один из таких способов – создание сложных наночастиц с характерно выраженными

разделенными частями, каждая из которых отвечает за свои свойства или частицы с четко заданной пространственной характеристикой (нанопровода).

Плазмохимический синтез – данный метод получения наночастиц обладает, возможно, самыми большими потенциалом с точки зрения регуляторных возможностей за счет того, что можно подобрать оптимальную энергию конденсирующихся заряженных частиц [42-45]. В качестве источника плазмы может подойти практически любое вещество.

Исходя из результатов исследования в работах [46-48, 51] можно сделать вывод, что при получении наночастиц из плазменной фазы на их структуру влияет степень ионизации и энергия конденсирующих частиц. Для того чтобы получить аморфную или кристаллическую структуры данным методом, достаточно подвергнуть изменению энергию частиц при конденсации.

Метод плазмохимического синтеза позволяет получить большое количество разнообразных нано- и ультрадисперсных порошков, которые могут применяться в качестве бедующих модификаторов.

Метод механохимической обработки. Механохимический метод, или так называемый метод получения в активаторах нано- и ультрадисперстных частиц, является альтернативным методом получения нанопорошков различной энергонапряженности и конструкции. Исходный материал (порошка) или смесь материалов обрабатываются путем дробления и измельчения, возникает пластическая деформация, и ускоряется процесс массопереноса из-за большой интенсивности взаимодействия компонентов. В ходе работы активатора возможно перемешивание порошков на атомарном уровне, что в свою очередь увеличивает химическую активность смеси [49, 50]. При воздействии стальных шаров (мелющих тел) на обрабатываемый материал в зонах контакта у последних возникает поле напряжения. Последующая релаксация возникшего поля может протекать последующими способами: возникновение дефектов в кристаллах, выделение тепла, слияние частиц и образование поверхности, протекание



химической реакции в твёрдой фазе. Протекание последующей релаксации после механического воздействия будет зависеть от следующих факторов: свойства вещества, химические и физические (форма, размер и т. д.); условия обработки (количество энергии, подведенное при обработке и время воздействия). С постепенным увеличением мощности и времени механического воздействия будет происходить смена пути релаксации – от релаксации посредством выделения тепловой энергии до релаксации, связанной с диспергированием (измельчением), пластической деформацией и возникновением аморфных структур. Более того, напряжение и последующая релаксация обрабатываемого материала в активаторе происходит в течение небольшого времени, так как воздействие мелющими частицами имеет импульсный характер, то есть в момент непосредственного соударения [46]. При помощи активаторов можно получить обширное количество нанокристаллических материалов. При достаточно длительном воздействии на исходный материал достигается необходимый уровень напряжения дислокаций, которое может привести к аннигиляции и рекомбинированию с малоугловыми границами, вследствие данного механического истирания можно получить частицы с размером 20...30 нм. Не все материалы можно измельчить до наноразмерного уровня, так как у каждого твердого тела имеется свой предел измельчения. Кроме того, высокие энергетические нагрузки могут привести к интенсивному взаимодействию полученных наночастиц между собой, вследствие чего может произойти агломерация частиц. Сотрудники ИХТТМ СО РАН (Н.З. Ляхов и Г.Р. Карагедов [51], В.А. Полубояров [47, 48]) разработали методики механохимической обработки материалов с применением поверхностно-активных веществ, которая предотвращает агломерацию частиц. Данная методика подразумевает возможность получения нанопорошков с размерами частиц ~20 нм. Вследствие обработки наночастиц в активаторах получают дефекты различного типа на поверхности и в объеме, химическая активация и зарядка частиц, что в свою очередь повышает качество модификаторов, полученных данным способом.

Наночастицы, полученные другими способами, как правило, подвергаются дополнительной активации для лучшего усвоения.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – в основе данного метода лежит экзотермическая химическая реакция материалов (реагентов) в форме горения. Так называемый процесс получения нано- и ультрадисперсных порошков методом СВС не совсем корректно относить к обычной реакции горения, в результате которой протекает окисление порошков кислородом с последующим образованием оксидов. Более корректно данный метод отнести к сильной или крайне сильной экзотермической реакции, в ходе которой порошки (порошкообразные вещества) взаимодействуют между собой, а также с газообразными и жидкими средами, в которых производится синтез с последующим получением твердых химических соединений. Данный метод идеально подходит для синтеза боридов, карбидов и других тугоплавких неорганических соединений.

В [52] разработана теория процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а конкретно: протекание химических процессов, термодинамические реакции, механизмы и закономерности горения с последующим получением порошков методом СВС. Также были подробно разобраны типы технологий СВС: спекание, метод литья и наплавки, метод силового компактирования, реакторно-порошковая технология, сварка, а также технология газотранспортного покрытия; к каждому из этих методов разобрано и представлено оборудование. Кроме вышеперечисленного в данной работе были описаны основные свойства порошков, полученных СВС: пористые, компактированные твердосплавные, спеченные керамические, литые наплавки и покрытия. Одним из несомненных плюсов СВС, прежде всего, является низкое энергопотребление. Нагрев спирали-воспламенителя и последующее зажигание исходного порошка или смеси порошков требует сравнительно небольшого количества энергии. После воспламенения процесс СВС не требует

дополнительной энергии, так как в ходе сильной экзотермической реакции выделяется достаточно энергии для саморазогрева. Более того, процесс протекает настолько бурно, что необходимо производить охлаждение раскалённых продуктов синтеза. В данном методе применяется простое оборудование.

Так как в ходе синтеза саморазогрев дает крайне высокую температуру, значительно или кратно превышающую температуру нагрева в порошковой металлургии, метод СВС является на сегодняшний день самым высокопроизводительным для получения нано- и ультрадисперсных порошков. Так называемая волна синтеза в виде горения может достигать скорости от нескольких мм/с до десятка см/с, с продолжительностью синтеза в реакторе от нескольких секунд до нескольких минут, в то же время при использовании печного способа время синтеза порошка может достигать нескольких часов. Так как синтез протекает при высоких температурах, вредные примеси, которые присутствовали в продуктах реакции, испаряются и на выходе синтезируемый материал отличается крайне высокой степенью чистоты. Метод СВС является экологически безопасным.

Одним из несомненных плюсов метода СВС является то, что на одном оборудовании можно получить разную продукцию: пористые или беспористые материалы, порошки, композиционные наплавки, покрытия. Все вышеперечисленное достигается путем изменения исходного состава порошка, а также условий протекания реакции. При всех плюсах СВС у этого способа есть и недостаток – для того, чтобы синтез продуктов шел в виде горения, необходима высокая экзотермичность реагентов.

В конденсированной фазе до 1 с. реагент достигает высоких температур до 5000 К, а также крайне высокой скорости разогрева – до 1 млн К/с и резкий градиент температуры. В свою очередь реакция СВС дает возможность получать материалы с различными свойствами, в том числе от аналогичных материалов, которые были получены другими способами. Открытие и дальнейшее развитие

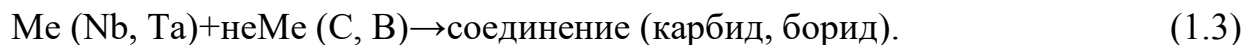
метода СВС позволило синтезировать сотни новых веществ и материалов. Из-за того, что синтез протекает при крайне высоких температурах, считается, что не всегда можно получить методом СВС порошки нано размеров.

На данный момент разработаны способы, которые позволяют управлять процессами СВС и отойти от крупнозернистой структуры к получению наноразмерных веществ [53]. Методики получения наноразмерных порошков регулированием их форм и структур, распределением по размерам описаны в работах [53, 54]. Описан и разобран процесс от зарождения до роста продуктов в волне горения, а также возможности по уменьшению зерен продукта СВС. В работе [55] описывается зависимость получения наноразмерных продуктов от характера горения в процессе СВС. На данный момент известны и разобраны основные классы СВС: система твёрдое–твёрдое; система твёрдое–газ (горение в газовзвесах, фильтрационное горение); газо-фазный СВС (горение конденсированной системы с промежуточной газофазной зоной). Исходя вышеперечисленных исследований, можно выделить основные способы уменьшения размеров конечного продукта СВС:

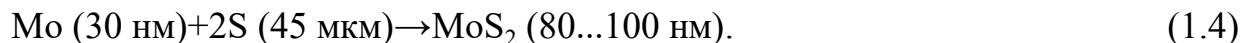
1. уменьшение исходных размеров частиц;
2. предотвращение или подавление роста частиц за счет снижения температуры горения, увеличения скорости охлаждения конечных продуктов, введения промежуточных слоев побочного продукта или разбавителя;
3. использование химических соединений вместо чистых элементов;
4. преобразование твердых компонентов в парогазовую смесь в ходе горения;
5. растворение реагентов с последующим проведением реакции СВС в жидкой фазе;
6. активация процесса СВС в ходе воздействия извне (механических, гравитационных, ударных волн, электромагнитных полей);
7. диспергирование продукта СВС химическим способом.

Из всех перечисленных способов получения наноразмерных частиц наиболее оптимальным и перспективным является газофазный СВС. Данный процесс не требует дополнительного механического или иного воздействия на конечный продукт. В ходе горения газов происходит конденсация и выпадение его в твердом виде. В ходе агломерации частиц протекает зародышеобразование. Размер частиц растет, пока исходные реагенты не израсходуются. Данный метод позволяет в любой момент остановить рост частиц путем быстрого расширения реакционной смеси.

Автор [55] изложил и описал концепцию, что использование наноразмерных и субмикрометровых реагентов является единственным способом, в ходе которого можно получить нано- и ультрадисперсные порошки в результате твердопламенного горения в системе твердое–твердое (1.3):

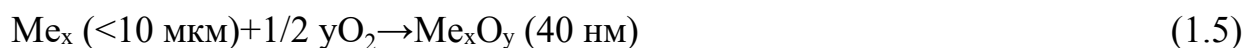


Скорость реакционной диффузии определяется как диффузия первого (одного) реагента через слой продукта, возникающего на поверхности частиц второго (другого) реагента. В результате прошедшей реакции горения зерна продукта не будут сильно отличаться в размерах от частиц последнего исходного реагента. В данном способе практически отсутствует рекристаллизационный эффект из-за того, что частицы имеют большое сопротивление к диффузии. В [56] была рассмотрена реакция горения твердое–твердое с последующей газификацией неметаллического реагента (1.4):



В данном способе реакция горения протекает при температурах ( $T_{\text{г}} \leq 2200 \text{ K}$ ), которые несколько ниже температуры плавления металлического реагента ( $T_{\text{пл}}(\text{Mo}) = 2300 \text{ K}$ ), но в значительной степени превышают температуру плавления ( $T_{\text{к}}$

(S)=718 K) неметаллической составляющей реакции. В ходе реакции металлическая составляющая в достаточной степени разогревается, но остается в твердом виде в парах серы, в результате чего полученный нанопорошок имеет размеры, условно близкие к размерам исходной металлической составляющей. Нанопорошок также можно получить при горении системы твердое–газ, но при условии газификации твердого реагента. Для осуществления горения данной газовой системы необходимо, чтобы размер металлического реагента был крайне малым для обеспечения предварительной газификации [57, 58] (1.5):



где Me – Al, Fe, Zr.

Если использовать Si с крайне малыми частицами, способными к образованию с добавками летучих промежуточных соединений, можно получить высокодисперсный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при условии использования метода низкотемпературного фильтрационного горения в азоте с присутствием газифицирующих добавок ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) [59].

Исходя из вышеперечисленного в так называемых твердофазных системах с промежуточным расплавленным слоем размер получаемого продукта будет зависеть от множества факторов: режима нагрева, процесса кристаллизации и последующей рекристаллизации, горения и последующего охлаждения, а также от размеров исходных компонентов реакции. При добавлении инертных порошков в смесь перед началом реакции можно добиться эффекта препятствия роста кристаллов конечного продукта.

В работе [60] авторами была установлена закономерность, что внедрение  $\text{SiO}_2$  и алмаза в виде нанопорошка с размерами (40...50 нм) как дополнительного реагента в смесь реагентов Ni и Al уменьшает размеры полученного интерметаллида NiAl в несколько раз – до 30...50 мкм. Такое же внедрение нано

частиц оксидов металла ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) карбида вольфрама (WC) или «чистого» W NbC позволяет снизить размеры полученных частиц боридов титана ( $TiB_2$ ) и карбида титана (TiC) в 5...10 раз [61].

Методика применения оксидов вместо чистых элементов применяется в основном для получения микроматериала по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с магниитермическим восстановлением (СВС-М) оксидов [65]. Данный способ заключается в том, что оксиды разрушаются в момент горения, в результате чего чистые элементы как отдельные атомы вступают в реакцию в СВС. Так же как в методике получения нанопорошка с методом разбавления шихты, конечный продукт не получается чистым и требует дальнейшей очистки при помощи кислоты. По данной методике получают микропорошки боридов, карбидов, нитридов. Для управления размером частиц в качестве восстановителя могут применяться магний (Mg) или цинк (Zn) [66].

В качестве разбавителя для получения нанопорошков тугоплавких соединений без последующей механической обработки используют ферросплавы, пример данного эксперимента описан в работе [64]. Эксперимент разобран на примере порошка феррокремния (Fe-Si), горение которого протекает в азоте ( $N_2$ ), в результате чего выпадает продукт, состоящий из  $Si_3N_4$  и Fe. Последующее очищение  $Si_3N_4$  происходит при помощи серной кислоты ( $H_2SO_4$ ). Нано- и ультрадисперсные порошки тугоплавких металлов получают путем восстановления переходных металлов в расплавах солей щелочных или щелочноземельных металлов [67]. Так, в процессе реакции (горения) соль защищает нано структуру чистого восстановленного металла путем создания вокруг него защитного барьера. Соль добавляют в исходную шихту либо непосредственно в момент синтеза (горения). Данный метод позволяет получить нано размерный материал в диапазоне 20...50 нм. Существует также метод,

сочетающий СВС с применением и металла, и его оксидов, как исходных реагентов [68].

Широко используются неорганические азиды в твердом виде ( $\text{NH}_4\text{N}_3$ ,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{BaN}_6$ ) для получения нитридов при СВС, они замещают газообразный азот на этапе синтеза [69, 70, 73, 74]. В момент реакции азиды разлагаются под воздействием температуры и выделяют атомарный азот, который вступает в реакции с исходным веществом и азотирует его. Данный метод можно отнести к условно низкотемпературному, в процессе синтеза выделяется водород ( $\text{H}_2$ ) в виде побочного продукта. Азиды предотвращают спекание порошка, вследствие чего продукт синтеза близок по размерам к исходному. При помощи данной методики синтезируют nano порошки с волокнистой структурой.

В работах [62, 69, 70] разобрано применение галоидных солей аммония как газифицирующих добавок. Эти соли чаще всего используют в данной методике. Внедрение добавок на основе галоидных солей имеет ряд преимуществ, таких как: снижение температуры горения; предотвращение спекания частиц из-за избытка газа; образование летучих соединений (воплощение механизма газофазного синтеза); изменение морфологии полученных частиц. Авторы работы [62] представили подробный пример влияния газифицирующих добавок на синтез нитрида алюминия ( $\text{AlN}$ ). Опытным путем была установлена зависимость размера, морфологии частиц и температуры горения от количества газифицирующей добавки (таблица 1.4). Более того, было выявлено, что при смене добавки кардинальным образом изменялась морфология – если при использовании  $\text{NH}_4\text{F}$  нитрид алюминия имел шаровидную форму, то при замене на  $\text{NH}_4\text{Cl}$  форма менялась на волокнистую.

Вышеперечисленные способности газифицирующих добавок не являются окончательными, все теми же авторами, но в работе [59] было установлено, что при синтезе нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) можно оказать влияние на количество и соотношение  $\alpha$ - или  $\beta$ -фаз.



Таблица 1.4 – Влияние добавок на температуру горения и удельную поверхность AlN [62]

№	Добавка	Мас. %	T <sub>г</sub> , К	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
1	NH <sub>4</sub> Cl	3	2430	0,5
2	NH <sub>4</sub> Cl	5	2130	0,75
3	NH <sub>4</sub> Cl	10	2100	1,5
4	NH <sub>4</sub> Cl	15	1870	2,2
5	NH <sub>4</sub> F	1	–	1,1
6	NH <sub>4</sub> F	3	–	1,4
7	NH <sub>4</sub> F	4	–	0,8

При протекании синтеза кремний (Si) может перейти в газовую фазу при размере  $\leq 1$  мкм, а образование  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> возможно только в условиях низкотемпературного горения, то есть синтеза по газофазному механизму. После чего на основе  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и добавок получается промежуточный газофазный продукт – имидридкремния (Si(NH)<sub>2</sub>) [59].

Метод химического диспергирования заключается в последующей обработке полученного спека методом СВС в растворах кислот или щелочей, в результате чего происходит распад поликристаллов спека на отдельные кристаллы, размер которых близок к исходным размерам первичных кристаллитов, образовавшихся в волне горения [80, 81]. Обработка приводит к дополнительному диспергированию конечных продуктов, вследствие чего происходит рост удельной поверхности продукта [82].

Получение карбида титана (TiC) возможно путем метода гранулирования шихты. Данный способ был описан в работе [71] и в дальнейшем запатентован [72] авторами. Методика заключается в получении высокопористого спека TiC при помощи нитрита, целлюлозы, которая служит связкой при СВС в режиме с фильтрацией примесных газов водорода и углекислого газа (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) через

пористую гранулированную насыпь с последующей механической обработкой для получения порошка.

Редокс-соединения или редокс-смеси ( $\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), которые являются производным продуктом гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Редоксы состоят из нитрата или перхлората металла (окислителя) и соединения гидразина. При низкотемпературном горении, а по сути, тлении, редоксы проходят этап разложения с выделением большого количества газов, в результате которого получают тонкие порошки сложных оксидов [75, 76]. Одним из примеров использования редокс-смесей является получение наноразмерного оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  путем самовоспламенения редокса в режиме теплого взрыва [77], после чего формируется порошок со вспененной структурой. При помощи дальнейшей механической обработки можно получить нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размерами  $\sim 100$  нм. Чаще всего в данном методе металл претерпевает окислительную реакцию как индивидуальный атом, который возникает в ходе разложения химического соединения, а не как частицы конденсированного вещества.

Метод получения наноразмерных порошков простых и сложных оксидов металла из жидких растворов соединяет метод СВС и метод, описанный в [77, 78]. Метод жидких растворов заключается в самоподдерживающейся реакции между растворами нитратов металлов и горючими органическими материалами, которые содержат амино-, гидроксил-, карбоксил-реакционную группу. В ходе разложения нитратов происходит реакция между кислородосодержащей группой и горючим веществом, которое обеспечивает быстрое взаимодействие при высоких температурах. Жидкая смесь для реакции предварительно нагревается до температуры  $\sim 200$  °С, после чего производится воспламенение и синтез протекает в самоподдерживающемся режиме по всей системе, по окончании реакции выходит продукт требуемого состава. Использование жидких растворов для получения наноразмерных порошков обладает несомненным плюсом в виде возможности

смешивания реагентов на молекулярном уровне и протекании реакции при довольно низких температурах, по сравнению с другими методами, когда реакция протекает при  $\sim 800$  °С. Газы, которые выделяются в момент экзотермической реакции, оказывают защитные свойства частицам и предотвращают их рост.

Для того чтобы повысить реакционную способность, увеличить тепловыделение, дополнительно повысить энергию исходных компонентов перед реакцией, прибегают к так называемой механической активации (МА). Данный метод заключается в том, чтобы обработать порошки в активаторах, в планетарно шаровых мельницах. Данный способ позволяет снизить температуру для СВС реакции и уменьшить размеры получаемых продуктов реакции [83–86]. На данный момент этот способ широко применяется в мировой практике, вот несколько из них:

1. Авторы [90] установили, что дополнительная механическая обработка продуктов синтеза методом СВС позволяет получить монофазные порошки с размерами  $\sim 10$  нм.
2. При помощи дополнительной активации в планетарно шаровой мельнице в работе [89] порошки титана (Ti) с размерами  $\sim 27$  мкм и кремния (Si) с размером  $\sim 42$  мкм перемешивались в разных пропорциях, в ходе чего произошло дополнительное уменьшение частиц. Вследствие синтеза данной смеси методом СВС силициды имели размер  $< 100$  нм, так как тепловыделение инициировалось тепловым взрывом при содержании кремния в смеси от 34 до 60 % (ат).
3. Авторами [88] был получен сверхстехиометрический карбид титана ( $\text{TiC}_{1,27}$  и  $\text{Ti}_{0,79}\text{C}$ ). Зерна карбида титана ( $\text{TiC}$ ) размером  $\sim 0,5$  мкм имели кристаллиты с размерами  $\sim 3$  нм [87].  $\text{TiC}$ , имеющий размер частиц порядка 30 нм, был синтезирован авторами [88].

Дополнительно воздействие на ход процесса СВС можно оказать при помощи электрических и магнитных полей. Эффект воздействия можно многократно увеличить, если предварительно произвести дополнительную механическую обработку. При помощи электромагнитных полей можно производить регулировку структуры продукта, а также проводить СВС в низкокалорийных системах. Проводя эксперимент в работе [99, 100] с применением тантала (Ta) и сажи (C), имеющих исходные размеры 45 и 13 мкм, соответственно, авторы произвели синтез путем СВС в электрическом поле с предварительной механической обработкой. Изменяя напряженность ( $E$ ) электрического поля им удалось изменить форму и фазовый состав конечного продукта. При  $E=6,92$  В/см форма преимущественно продолговатая, а при  $E=30,33$  В/см форма менялась на сферическую. В работе [91] рассмотрели и описали эффект ударно-волнового воздействия на компоненты реакции в момент СВС и на конечный продукт синтеза. Было установлено, что ударно-волновое воздействие приводит к сжатию и деформации с последующим разрушением и перемешиванием компонентов, в результате передачи энергии происходит нагрев и инициируется химическая реакция. В следствии такого воздействия образуются тонкие частицы с размерами, не превышающими 1 мкм [92]. Однако получить нано структуру в данном режиме воздействия во время СВС на данный момент не получается [53].

Сильное гравитационное воздействие с перегрузками 100g и 1000g, где  $g$  – ускорение свободного падения, приводит к измельчению зерна композитов продукта СВС [93]. Однако как сверхперегрузки, так и микрогравитация способны к уменьшению продуктов СВС, что было показано в работе [94], причем микроструктура зависит от величины  $g$ . При микрогравитации можно достичь пористости продукта СВС 96 % для пенокерамики [95], с последующим измельчением можно получить довольно тонкий порошок.

Размеры синтезируемых частиц можно уменьшить путем разбавления шихты. В качестве разбавителя используют конечный продукт, для того чтобы обеспечить чистоту реакции [62]. Разбавитель играет роль инструмента по снижению температуры горения, разделению частиц продукта и увеличению скорости охлаждения продукта, но при этом не участвуя в самой химической реакции СВС. В результате компоненты разбавителя замедляют рост первичных зерен в продукте горения. Метод разбавления также влияет на размер и форму синтезируемого продукта.

В работе [63] описан метод разбавления шихты с применением так называемого разбавителя низкотемпературного плавления на примере борида титана ( $\text{TiB}_2$ ). В качестве разбавителя выступает хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ). В ходе эксперимента установлена зависимость размера синтезируемых частиц борида титана от количества разбавителя низкотемпературно плавления хлорида натрия. Синтезирование и последующая кристаллизация продукта проходит в жидкой фазе разбавителя.

Методика подогрева шихты, которая в основном применима к низкокалорийным системам, карбид кремния ( $\text{SiC}$ ), в режиме объемного теплового взрыва или послойное горение. При применении объемного теплового взрыва горелка имеет скоростью, равную скорости фронта горения, и движется вдоль образца [96]. В данном способе вне зависимости от размера исходного реагента продукт имел размеры  $<200$  нм. Послойное горение заключается в прямом синтезе в режиме теплового взрыва [97]. На выходе синтезированный данным способом карбид кремния имел иглообразную форму с длиной игл от 360 нм до 1,5 мкм при диаметре 36...76 нм, размеры кремния и углерода до синтеза составляли  $\sim 43$  мкм. В работе [98] авторы выразили мнение, что метод послойного горения на сегодняшний день — один из самых дешевых и простых методов для синтеза нанопорошков размерами 10...15 нм, чистых металлов Co, Fe, Ni, Mo и оксидов металлов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При помощи газозвесей и СВС также можно получать нанопорошки. Данный метод заключается в том, что реагенты предварительно газифицируются до той поры, пока частицы не приобретут достаточно малые размеры. Далее происходит реакция горения частиц металлов с размерами  $d < 10$  мкм. Применяя диффузионное или гомогенное пламя на выходе, можно получить сферические частицы оксидов металла ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) с размерами  $\sim 40$  нм [57, 58]. Если подвергнуть горению газовую взвесь алюминиевого порошка, используя в качестве места проведения реакции камеру сгорания реактивного двигателя, можно достичь газофазного режима горения, что обеспечит получение порошка оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с размерами от 0,03 до 0,3 мкм [101]. СВС, в котором реагенты представлены в виде газов, но в конечном итоге получается твердый продукт, называется газофазным. Этот метод исключает механическое воздействие на продукт синтеза, а газовая взвесь возникает в результате химической конденсации. Наночастицы тугоплавких соединений и металлов получают при натриетермическом восстановлении хлоридов в газовой фазе [102-104]. Наноразмерные оксиды можно получить путем окисления легковоспламеняющихся (горючих) газов [105, 106]. Наноразмерные порошки кремния (Si), германия (Ge), а также их тугоплавкие вариации синтезируются в результате пиролиза и окисления силана ( $\text{SiH}_4$ ) и германа ( $\text{GeH}_4$ ) [107, 108]. Исходя из вышеперечисленного можно сделать вывод, что СВС является одним из наиболее изученных методов, который позволяет получить обширную гамму наноразмерных материалов с возможностью регулировки размеров, морфологии, фазового и химического состава продукта синтеза, что открывает большие перспективы для дальнейшего использования полученных продуктов как материала для модификаторов в промышленности.

## **1.4 Модифицирование алюминиевых сплавов ультрадисперсными порошками**

Исходя из обзора литературных источников [109], можно сделать вывод, что под модификацией макроструктуры металлов и сплавов понимается получение мелкозернистого строения металла. Задачей модификатора при внедрении является повышение технологических, механических и эксплуатационных свойств отливки, а в дальнейшем и изделия путем измельчения структуры литого материала.

Дисперсность структуры – это размер литого зерна, который можно определить как расстояние между осями первого порядка. Литое зерно – это область шлифа, которая образуется вследствие роста одно или нескольких дендритов и имеет ярко выраженную границу, которая отличается цветовым оттенком на шлифе. Граница литого зерна проходит по межосному участку одного или нескольких дендритов. В пределах одного дендрита может сформироваться только одно зерно. Границы зерен не пересекают дендрит, который их сформировал. Различие теплофизических условий определяет формирование литого зерна, которое в свою очередь определяет рост твердой фазы. В стыке участков в ходе кристаллизации образуется большое число ликватов и дефектов, что позволяет качественно протравить данные места с последующей идентификацией при помощи микроскопа [109-111].

Дисперсность структуры определяется размером литого зерна, который в свою очередь зависит от скорости образования зародышей кристалла и их роста. При помощи модифицирования можно изменить параметры кристаллизации, сделать структуру более мелкодисперсной, путем снижения роста кристаллов и увеличения скорости образования новых зародышей кристаллов. Исходя из теории кристаллизации с самопроизвольным зарождением кристаллов, на скорость роста и зарождения зерна влияет переохлаждение, энергия активации атома в расплаве и

поверхностное натяжение на границе расплава и кристаллов. Под действием модификатора, который вводится в расплав, увеличивается скорость зарождения новых центров кристаллизации из-за возросшего переохлаждения.

На сегодняшний день модификаторы, которые применяют для улучшения механических свойств алюминиевых сплавов, можно разделить на две группы. Первая группа – вещества, которые образуют в расплаве высокодисперсную взвесь, так называемый интерметаллид, который в дальнейшем служит подложкой для образования кристаллов расплава. Вторая группа – поверхностно активные вещества [110, 111].

Широко распространённым методом, оказывающим влияние на формирование микроструктуры и повышение механических свойств Al-Si сплавов, является введение в расплав добавок ультра- и нанодисперсных частиц различного химического состава. В настоящее время накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных по использованию оксидов металлов ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ) [19, 20-22] данные модификатора были получены методом СВС, редкоземельных элементов (Sr, Cr, Sm, Eu) [23-25, 26, 27], карбидов ( $\text{TiCN}$ ) [28], боридов (Nb-B, Ti-B) [29, 30], а также углеродосодержащих материалов ( $\text{BaCO}_3$ , C) [31] для изменения дендритов  $\alpha$ -Al, морфологии, размера эвтектического Si и Fe-содержащих фаз. Также на сегодняшний день изучено влияние Ti, B, Sb и Zn на структуру и свойства алюминиевых сплавов. Активно ведутся исследования по изучению влияния тугоплавких металлов в качестве модификатора, таких как V, Hf, Sc и Ta полученных методом электрического взрыва проводника. Так, в работе [112] был описан результат внедрения в расплав  $\text{Al}_{12}\text{B}_4\text{C}$  в качестве модификатора. По результатам эксперимента удалось достичь повышения пластичности на 7 %, а прочности на 2,5 %. В работе [113] авторами был проведен эксперимент по внедрению в алюминиевый сплав нитрида титана ( $\text{TiN}$ ) в концентрации 0,015 мас. %. Результаты показали, что нитрид титана оказывает влияние на измельчение эвтектической составляющей доэвтектических



силуминов и оказывает положительное влияние на структуру и свойства полученных отливок. Д.Ф. Чернега в своей работе [114] изучила влияние малых добавок (0,01–0,02 мас. %) нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , который по своей природе является тугоплавким модификатором, на литейный алюминиевый сплав АК7. В результате проделанной работы удалось достичь повышения временного сопротивления на разрыв на ~13 % а относительное удлинение возросло на ~30 %.

В работе [115] авторы изучили влияние малых добавок оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на структуру и свойства чистого алюминия и алюминия с добавкой 1,5 % меди. И установили, что при внедрении малых добавок, до 0,1 мас. %, имеет место существенный прирост характеристик матрицы, что в свою очередь подтвердило гипотезу авторов о перспективе подхода по внедрению тугоплавких частиц для повышения механических свойств алюминия и других сплавов.

В настоящее время стремительное развитие по получению наноразмерных модификаторов привело к тому, что появилась новое направление в исследовании модифицирования. Так как наноразмерные порошки обладают разительными свойствами, в отличие от других материалов, ученые всего мира проводят большое количество исследований на тему процессов кристаллизации различных расплавов при их внедрении. Для изучения процессов модифицирования применяются как промышленные модификаторы, так и модификаторы, изготовленные для опытного применения. В частности, в работе Э.А. Попова и П.В. Котенков изучили влияние модифицирования алюминиевого сплава Al–4 % Си путем внедрения в расплав опытных бинарных и тройных лигатур на основе алюминидов переходных металлов и доказали, что такие добавки позволяют значительно улучшить структуру и свойства отливок.

Так в работе [128] был описан эффект от лазерного легирования поверхностного слоя алюминиевого сплава A356Al (маркировка США) порошком карбидов вольфрама. Результаты работы показали значительное измельчение зерен расплава и как следствие повышению износостойкости поверхностного

слоя.

В работе [129] авторами которой являются Крушенко Г.Г, Назаров В.П и Резанова М.В были представлены результаты по модифицированию силуминов малым количеством нанопорошка карбида бора ( $B_4C$ ). Количество вводимого в расплав модификатора составляло 0,05-0,08 мас. %, при этом в расплав так же вводился стандартный тройной натрийсодержащий модификатор (50 %  $NaCl$ , 30 %  $NaF$ , 10%  $Na_3AlF_6$ ). Последующие механические испытания полученных модифицированных отливок показали повышение  $\sigma_b$  до 230 МПа, что является безусловно замечательными показателями. Тем не менее сам процесс введения в расплав модификатора, разработанный авторами, представляется крайне сложным и затратным для применения в производственных условиях. Для того чтобы внедрить в расплав модификатор карбида бора необходимо: на токарном станке изготовить тонкостенный алюминиевый контейнер далее методом центробежного литья приготовить гранулы размером 1,5-3,0 мм из сплавов Д1 или Д16 либо использовать крупки АКП (ТУ 48-5-38-78) приготовленные из алюминия марки А5 с размерностью 0,02-0,04 мм. После этого производилось загрузка модификатора карбида бора и гранул алюминия в контейнер с последующим запечатыванием контейнера алюминиевой крышкой и завальцовкой. Далее контейнер с содержимым помещали под пресс.

По мнению автора описанная выше технология по подготовке модификатора для введения в расплав является довольно сложной и не технологичной, что в свою очередь приведет к удорожанию модифицирования в случае применения на производстве. Так же остается открытым вопрос целесообразности применения нанопорошка карбида бора в качестве модифицирующей добавки в производственных условиях, ведь синтез данного модификатора является сложным физическим процессом, для которого необходим вакуум или специальная защитная среда в противном случае будет образовываться оксид углерода, который блокирует получение порошка карбида бора [130,131].

Проблемой модифицирования силуминов так же занимались Стеценко В.Ю., Марукович Е.И с соавторами. В своих трудах [132-138] авторы утверждают, что главной проблемой модифицирования структуры отливок является то, что на данный момент отсутствует универсальный модификатор, а так же то что модификаторы имеют ограниченность действия и зачастую приводят к насыщению силумина водородом а так же скачку содержания оксида алюминия. Авторы склоняются к тому, что улучшить микроструктуру и как следствие повысить механические характеристики можно путем модифицирования способов литья.

Одним из таких способов является механизм наследственного модифицирования. Данная методика модифицирования базируется на том, что получаемые отливки имеют структурную наследственность, что имеет под собой научную обоснованность. Микроструктура силумина наследуется, то есть при использовании в качестве возврата шихту с крупнокристаллической структурой получаемые отливки унаследуют такую же структуру, для предотвращения этого применяется модификатор того или иного рода. Авторы предлагают в качестве возврата использовать мелкокристаллический силумин, это позволит отойти от использования модификаторов так как отливки унаследуют мелкодисперсную структуру. Тем не менее встает вопрос что делать с крупнокристаллическим возвратом его все равно придется переплавлять с использованием модификатора или утилизировать что приведет к убыткам.

Второй метод, описанный в трудах, заключается в литье с повышенной скоростью кристаллизации. Основанный на использовании в процессе литья затоплено-струйного метода охлаждения. Продуктами которой являются отливки с ультрамелкокристаллической структурой. Данный метод был опробован на сплаве  $\text{Al} + 12\% \text{Si} + 3\% \text{Cu}$ . При использовании данного метода литья с последующей термической обработкой по режиму T5 удалось достичь показателей временного сопротивления на разрыв порядка 350-450 МПа. Однако в

своих трудах авторы указали что размерность получаемых отливок не велика и составляет 50-150 мм в диаметре и до 300 мм высотой, что накладывает ограничение в применяемости.

Существенно влияет на процесс модифицирование, а так же на конечный результат способ получения модификатора. Так как на процесс модифицирование влияет морфология и размер полученных частиц модификатора. В зависимости от выбранного способа производства модификатора возможно достичь разных результатов. Так же способ получения модификатора влияет и на конечную стоимость изделия, ведь чем меньше размер частиц модификатора, тем сложнее и энергозатратней способ его получения. На сегодняшний день существует большое количество способов получения nano размерных модификаторов, каждый из которых имеет свои безусловные плюсы и минусы. Исходя из задач, поставленных перед модификатором, можно выбрать необходимый способ получения.

### **1.5 Выводы и постановка задачи исследования**

Проанализировав литературные источники, можно сделать вывод, что применение модифицирующих добавок в малом количестве в виде nano- и ультрадисперсных порошков для повышения скорости кристаллизации и как следствие улучшения качества микроструктуры отливок алюминиевых сплавов имеет большие перспективы для применения в промышленности. Данный способ имеет ряд преимуществ перед легированием, так как не требует большого количества оборудования, дорогостоящих легирующих компонентов, что в свою очередь не сказывается на стоимости конечного продукта.

Внедрение модификаторов влечет за собой не только изменение макро- и микроструктуры, но и оказывает существенное влияние на форму и расположение неметаллических включений.

На качество получаемых отливок при модифицировании влияет размер исходных частиц модификатора и их количество. При внедрении большого количества модификатора в расплав, он может оказать негативное влияние на микроструктуру, так как частицы будут сбиваться в агломерации, что в дальнейшем приведет к образованию зародышей по пути, который описывается в теории линейного напряжения.

Актуальность настоящей работы обусловлена тем, что, несмотря на значительные успехи в исследованиях влияния различных модифицирующих составов на структуру и механические свойства литых силуминов, в литературе отсутствуют данные о влиянии nano дисперсного порошка W на формирование структурно-фазового состояния и механические свойства Al–Si сплавов. Это связано с тем, что в основном для модифицирования силуминов используют лигатуры и спеченные брикеты порошков различных химических элементов (B, W, Ta, Zr, V, Mo, Cr, P, Be, S, Ce и т. д. [32, 33]. Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния добавок nano порошка W на микроструктуру и механические свойства силуминов.

## 2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

### 2.1 Выбор материала

Объектом модифицирования выступал силумин марки АК12 (ГОСТ 1583-93) (таблица 2).

Таблица 2.1 – Фактический и марочный состав чушек сплава АК12

Сплав	Фактический химический состав <sup>1</sup>								
АК12	Fe	Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti	Ni	Pb
	0,543	10,483	0,165	0,008	0,109	0,036	0,068	0,009	0,028
	Марочный химический состав <sup>2</sup> (не более)								
	Fe	Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti	Ni	Pb
	0,7	10–13	0,6	0,1	0,3	0,5	0,1	–	–
<sup>1</sup> По данным спектрального анализа [2]. <sup>2</sup> По ГОСТ 1583-93 (чушка).									

В качестве модифицирующей добавки использовали нанопорошок W (ТУ 1791-003-36280340-2008), полученный методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона и затем упакован в инертной атмосфере, имеющий средний размер частиц порядка 240...380 нм и площадь удельной поверхности БЭТ – 1,7–2,4 м<sup>2</sup>/г. По данным РФА (рисунок 2.1) и гранулометрического анализа частицы порошка вольфрама имеют сферическую форму (рисунок 2.2), состоят из 95 мас. % W и 5 мас. % W<sub>3</sub>O.

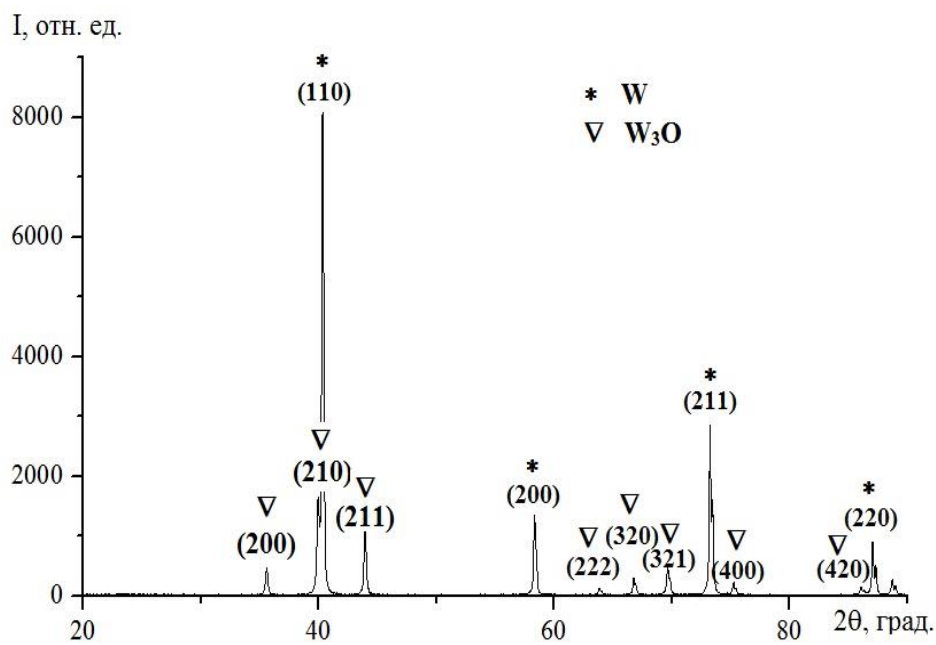


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма нанопорошка W

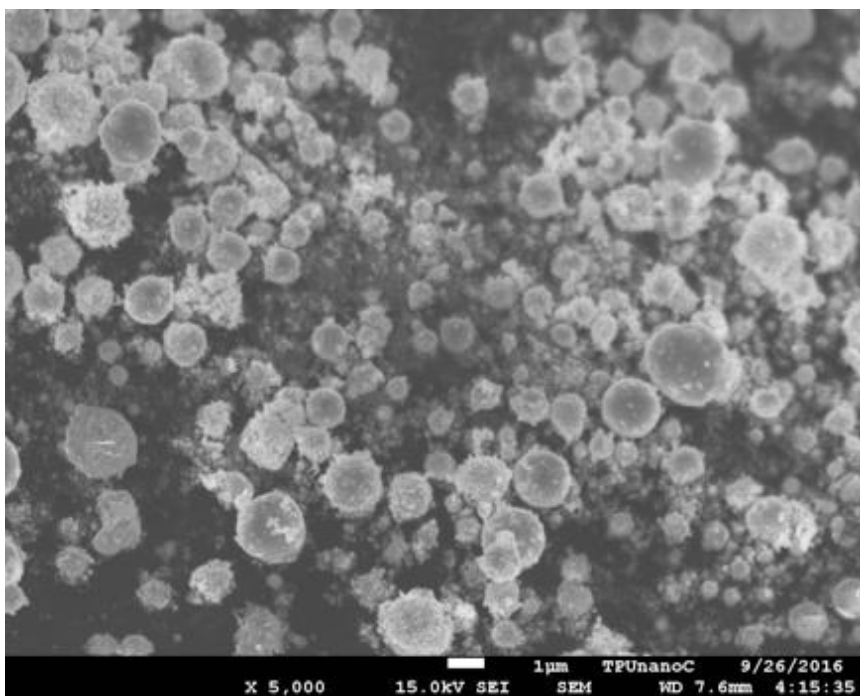


Рисунок 2.2 – Морфология частиц W с увеличением  $\times 5000$

В качестве второго модификатора использовался порошок медный ультрадисперсный (ПМУ) (ТУ-1793-011-50316079-2004), чистота не менее 99,999 %. Изотопная чистота порошка Cu 65–30,91 %, Cu 63–69,09 %, со сферической формой частиц, средний размер частиц 7 мкм.

## 2.2 Обработка нанопорошка W

Дополнительная механическая активация проводилась в планетарно шаровой мельнице типа «Активатор-2SL» (рисунок 2.3). Частота вращения планетарного диска, на котором установлены барабаны для загрузки обрабатываемого материала, составляла  $\sim 1000$  об/мин., что сопоставимо с ускорением мелющих тел в размере  $100 \pm 2$  G и относительной энергией шара в размере  $86,5 \pm 2$  ГН. При разовой загрузке барабанов вес обрабатываемого порошка составлял  $40 \pm 0,01$  г. В ходе МА изменению подвергалось время непосредственной обработки порошка в активаторе, а также соотношение W и Cu при загрузке.

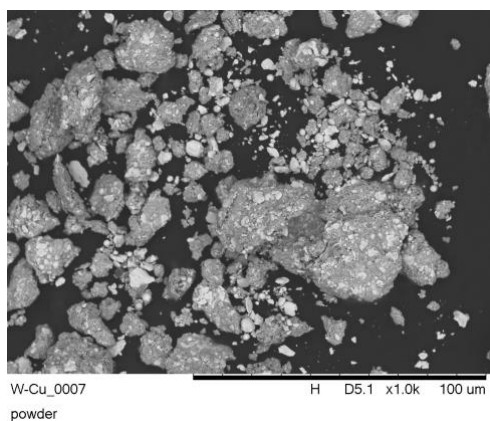


Рисунок 2.3 – Планетарно шаровая мельница «Активатор-2SL»

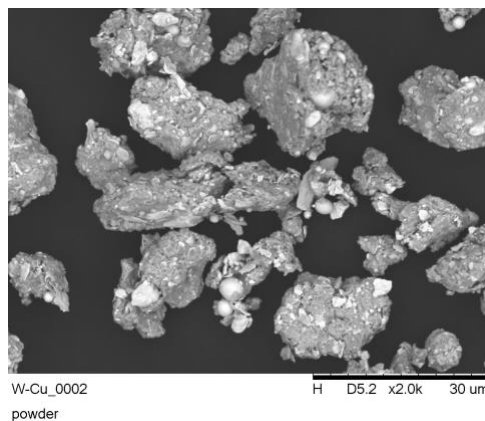
После плакирования полученная смесь подвергалась проверке на фазовый состав, размер и форму частиц. Чтобы изучить влияние режимов активатора на параметры и характеристики смеси порошков было приготовлено несколько смесей в соотношении 50/50, где 50 % составлял порошок W, а 50 % – порошок Cu, далее в соотношении 25/75 и 15/85 соответственно. Далее смеси



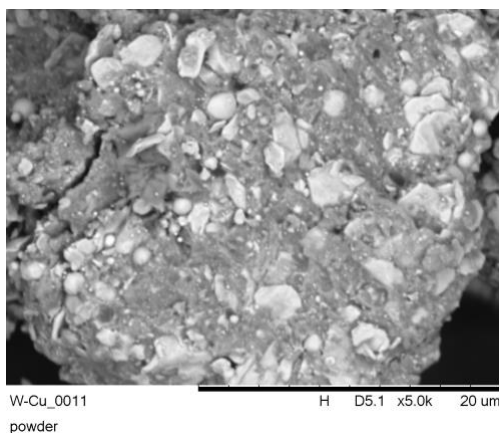
обрабатывались в активаторе в течение 1, 3 и 5 минут  $\pm 5$  с. В ходе увеличения времени свыше 5 минут  $\pm 5$  с. наблюдался эффект агломерации частиц, что в свою очередь приводило к невозможности и нецелесообразности использовать данные смеси как модификаторы при плавке. Анализ изображений, полученных при помощи, РЭМ (рисунок 2.4) показал, что в ходе плакирования и МА происходит изменение морфологии медных частиц, они также меняют свой оттенок на более темный. Частицы вольфрама остаются светло-серыми. В ходе обработки с продолжительностью 1 мин  $\pm 5$  с. частицы меди уменьшались в размере с  $\sim 7$  до  $\sim 5,3$  мкм.



а



б



в

а –  $\times 1000$ , б –  $\times 2000$ , в –  $\times 5000$

Рисунок 2.4 – Фотография смеси порошков W и Cu при различных увеличениях время обработки 5 мин  $\pm 5$  с

Последующее увеличение временного показателя до 3-х минут  $\pm 5$  с приводило к снижению размеров частиц до  $\sim 3,9$  мкм, а при 5-ти минутном  $\pm 5$  с нахождением в активаторе – до  $\sim 3,1$  мкм. Тем не менее изменений в морфологии и размере частиц вольфрама не было выявлено. Скорее всего это связано с его более высокими прочностными характеристиками вольфрама. В ходе минутной обработки наблюдалось равномерное покрытие вольфрамом более крупных частиц меди, при 3-х минутной обработке проходило внедрение частиц вольфрама в медь, с увеличением времени до 5-ти минут наблюдался значительный рост количества внедренных частиц вольфрама в медь.

### 2.3 Методика ведения плавки и заливки

Для изучения и определения закономерностей формирования структуры и свойств отливок чушкового силумина марки АК12 (ГОСТ 1583-93) были взяты чугунные (СЧ10-5) формы. Отливка в форме располагается горизонтально, сама форма состоит из двух частей.

На рисунке 2.5 показаны размеры чугунной формы для изготовления отливок, масса одной отливки составляет  $\sim 500 \pm 10$  г. Размеры чугунной формы были специально прочитаны с учетом припуска на дальнейшую механическую обработку полученных образцов. Масса чугунной формы имела соотношение 1:10 к массе отливки.

Экспериментальная составляющая данной работы имеет две части. В первой части подвергалось изменению количество порошка вольфрама от 0,01 до 0,5 мас. % , а во второй УДП предварительно подвергался дополнительной обработке. Плавку осуществляли в муфельных печах, контроль за температурой осуществлялся при помощи встроенной термопары. Для того чтобы форсировать плавку, печь предварительно нагревалась до  $840 \pm 5$  °С, затем уже

непосредственно в разогретую печь производилась загрузка стального тигеля с порцией шихты определенной массы.

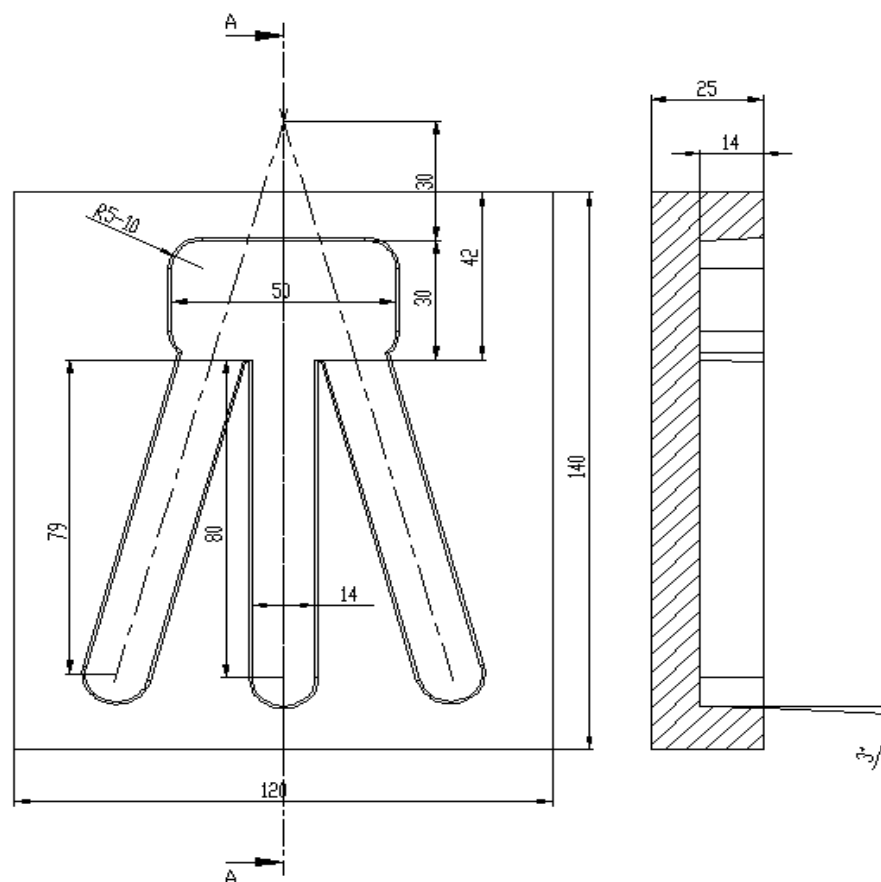


Рисунок 2.5 –Чертеж литейной формы

Масса шихты для плавки составляла  $500 \pm 10$  г. Масса шихты для загрузки и порошка для дальнейшей модификации контролировалась при помощи весов Shinko HJR-620CE. Точность загрузки составляла 0,01 г. После того как загруженная порция шихты силумина расплавлялась, тигель извлекался из печи для последующей очистки так называемого зеркала расплава от всплывшей на поверхность окисной пленки, которая снималась перед внедрением модификатора. Далее вводилась порция УДП определённой массы, которая зависела от масс шихты. Далее расплав с модификатором помещался обратно в печь и выдерживался там 10, 30, 60 и 120 мин  $\pm 30$  с при температуре  $840 \pm 5$  °С.

Последующая разливка расплава силумина марки АК12 осуществлялась со скоростью 0,06–0,09 л/с в чугунную форму. Скорость охлаждения в момент кристаллизации составляла порядка 80–90 °С/с, после чего полученные отливки извлекались из формы (рисунок 2.6) и подвергались анализу.



Рисунок 2.6 – Полученные отливки для проведения испытаний

Всего было проведено более 40 опытных плавов, получено более 500 образцов.

## 2.4 Механические испытания

По результатам проделанной работы производилась оценка полученных отливок. Оценка производилась по таким показателям, как: твердость, пластичность, ударная вязкость, растяжение. Для того чтобы произвести весь спектр перечисленных механических испытаний были подобраны соответствующие методики, которые соответствовали требованиям ГОСТ. Для выполнения данной работы автором было подготовлено порядка 150 образцов для проведения испытаний по оценке их механических характеристик.

Измерение твердости. Отлитые образцы подвергались испытанию на твердость согласно ГОСТ 9012-59 на твердомере Бринелля и нагрузке 250 кг, диаметр шарика составлял 5 мм. Измерение твердости проводилось на торцевых участках ударных образцов с предварительной шлифовкой для улучшения читаемости отпечатка стального шарика.

Расчет предела прочности при растяжении. При проведении испытания для определения механических характеристик, а именно предела прочности на растяжение ( $\sigma_B$ ) полученных образцов, условного предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), предела упругости ( $\sigma_{0,05}$ ), а также модуля Юнга ( $E$ ), были построены кривые растяжения. Кривые данных предела прочности при растяжении были получены при помощи испытательной машины МИРИ-100К. Испытания проводились по схеме одноосного растяжения. Для этого были изготовлены образцы цилиндрические, согласно ГОСТ 1497-84 тип III, с диаметром рабочей части  $6_{-0,05}$  мм. Все характеристики, которые передавала машина во время испытаний, обрабатывались в автоматическом порядке, а расчеты производились при помощи программы управления, погрешность при измерении составляла  $\pm 1\%$ .

Определение показателей ударной вязкости. Одной из характеристик, по которым определяют надежность того или иного материала, является показатель трещиностойкости. Наиболее эффективный метод, позволяющий достоверно и точно определить данный показатель – испытание на ударную вязкость.

Испытания образцов на ударную вязкость проводились на маятниковом копере 2130КМ-0,3, который имеет запас энергии 300 Дж. Образцы Шарпи для проведения испытаний были подготовлены согласно ГОСТ 9454-78 и имели размеры  $55_{-0,05} \times 10_{-0,05} \times 10_{-0,05}$  мм. Применяемые образцы не имели надрезов. Для каждой концентрации подготавливалось три образца.

## 2.5 Структурные исследования

В данной работе проводились такие исследования, как: металлографический анализ с применением оптической микроскопии, цифровая фотосъемка с дальнейшей обработкой в компьютерной программе по анализу изображений. Также была использована растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Металлографические исследования. Металлографический анализ структуры отливок силумина проводился с применением микроскопов оптических МИМ-8М, Zeiss Axio Observer.A1m, имеющих встроенную фотокамеру. В ходе проведенных исследований полученные изображения подвергались анализу разработанной в НИ ТПУ программы «Система КОИ», которая автоматически обрабатывает цифровые изображения [34]. Программа предназначена для проведения вычислений объемных включений, а также расчета средних размеров частиц по фотографии микроструктуры. Подробно работа программы изложена в [35, 36].

После загрузки изображения «Система КОИ» последовательно производит сканирование горизонтальных цепочек и извлекает коды цвета каждого пикселя. Далее происходит процесс сравнения полученных кодов с интервалами цветов, которые задает пользователь программы, и соотносит цепочки полученных пикселей с банком данных темной или светлой фазы. После завершения анализа и определения темной и светлой фазы программа приступает к определению объема так называемой серой фазы, определяется она как разность общего объема пикселей и пикселей темных и светлых фаз.

Программа «Система КОИ» имеет возможность построения гистограммы распределения частиц различных фаз по длине. Исходя из данных, выведенных в гистограмму, можно провести более детальное исследование и построить зависимость распределения включений различных фаз по размерам от вводимой концентраций модификатора. Сделать это можно путем выставления настроек уровня яркости фазы и непосредственного сканирования горизонтальных цепочек

пикселей заданной области изображения после попадания фазы в тот или иной интервал яркости, производится расчёт длины цепочки в пикселях. Изображения сканируется много раз, до нескольких сотен раз, в горизонтальном направлении. Обнаружив максимальное значение размеров частиц, интервал разбивается на десять равных отрезков. Следующий этап – расчет количества линейных цепочек, которые попали в заданный размерный интервал. Исходя из этих данных строится гистограмма. Получение линейных размеров из пикселей осуществляется путем перемножения полученных результатов на коэффициент преобразования системы, который задает пользователь.

Для расчёта параметров микроструктуры по полученным статистическим данным, из фотографий исследуемых образцов, применяются следующие формулы:

Для пространственной структуры реконструированное количество частиц [37] (2.1):

$$N_i = i^2 \left( \frac{n_i}{2 \cdot i - 1} - \frac{n_{i+1}}{2 \cdot i + 1} \right), \quad (2.1)$$

где  $n_i$  – число видимых рядов пикселей одного тона;  $i$  – размерная группа в распределении.

Средний размер частиц [38] (2.2):

$$d_{\text{ср}} = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i}{\sum_i n_i}, \quad (2.2)$$

где  $n_i$  – число частиц в  $i$ -м размерном интервале;  $l_i$  – средний размер частиц  $i$ -й размерной группы.

Отсюда среднеквадратичное отклонение среднего размера [37] определяется по формуле (2.3):

$$\sigma_D^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (D_{\text{ср}} - D_i)^2 \cdot N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (2.3)$$

где  $N_i$  – количество частиц в  $i$ -м интервале;  $D_{\text{ср}}$  – средний размер включений;  $D_i$  – размер включений в  $i$ -й размерной группе.

Разнозернистость структуры (коэффициент вариации) [39] рассчитывается по формуле (2.4):

$$K_p = \frac{\sigma_D}{D_{\text{ср}}}, \quad (2.4)$$

где  $D_{\text{ср}}$  – средний размер частиц;  $\sigma_D$  – среднеквадратичное отклонение среднего размера частиц.

Программа «Система КОИ» была апробирована в работе [39] с применением эталонных образцов и достигла высоких показателей точности. Погрешность, которую давала программа в результате проводимых измерений, в основном зависела от разрешения применяемых фотографий, контрастности и размеров объекта, который подвергался изучению. Если разбить обрабатываемую фигуру на большее количество участков, то программа дает более точный результаты. В данных исследованиях применялось оборудование: микроскоп ZEISS AXIO Observer A1m с камерой ZEISS AXIO CAM с разрешением 7 Мрх. На оборудовании с применением двухсоткратного увеличения и вытравленной микроструктуры программа «Система КОИ» дает погрешность не более 1,5 %. Настолько высокая точность расчетов при проведении исследований была достигнута путем использования микроскопа. Производилось увеличение, при котором изучаемые включения занимали не менее 0,5 % каждое от площади всей фотографии. Для получения в изображении необходимых показателей контраста и резкости, которые непосредственно влияют на точность проводимых анализов,



производилась предварительная обработка изображений с использованием программы Adobe PhotoShop CS.

После подготовки шлифов производилось их последующее травление реактивом № 2 [40], который состоит из 25–50 % азотной кислоты и воды для того, чтобы выявить структуру шлифа.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ). На данный момент в мире существует много способов изучения микроструктуры. Одним из наиболее важных является изучение связи механических свойств с их структурой при помощи фрактографии (анализ поверхности излома после разрушения) [120].

РЭМ помогает исследователям получить обширный кластер информации, так как имеет большой диапазон увеличения при проведении анализа поверхности излома, более того полученные фотографии имеют большую глубину резкости, что дает возможность сделать фото площади со сложным и развитым рельефом [121]. В данной работе для проведения такого типа исследования использовались два микроскопа: микроскоп фирмы «Hitachi» TM-3000 и микроскоп Carl Zeiss EVO 50, который обладает микроанализатором EDS X-Act фирмы «Oxford Instruments». Фрактограммы изломов, полученных в результате проведенных испытаний на ударную вязкость и растяжения, были сделаны с использованием режима отражённых электронов.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). На сегодняшний день является одним из самых современных спектроскопических методов анализа вещества для получения его элементарного состава. Метод базируется на сборе и дальнейшем анализе данных, полученных при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением. Анализ проводился на установке «Bruker» (производство Германия). В качестве стандартного материала анода применяется родий (*Rh*), так как излучение этого элемента одновременно подходит для возбуждения тяжелых и легких металлов.

Диаметр рентгеновского пучка, излучаемого родиевой трубкой, составляет 34 мм. Точность измерений при РФА составляет 0,001 %.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Один из методов термического анализа материала, применяемых для измерения энтальпии при отклонении в физических и химических характеристиках материала. Основан на регистрации тепловых эффектов. Данный метод термического анализа фиксирует кривые нагревания и охлаждения исследуемого материала и сравнивает их с эталоном. При обнаружении различий в фазовых превращениях в исследуемых образцах выделяется или поглощается теплота на термограмме будут отображены различия в виде площадок или изломов.

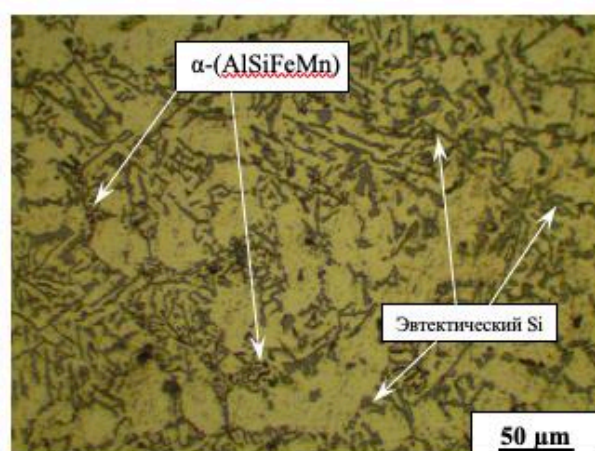
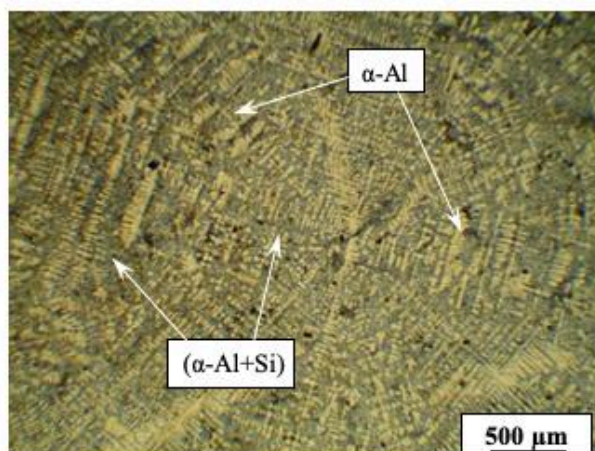
### 3. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ W НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИЛУМИНА

#### 3.1 Влияние модифицирования ультрадисперсным порошком W на структуру силумина

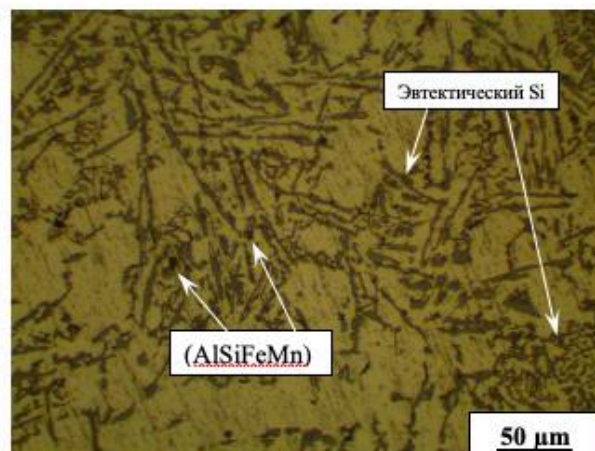
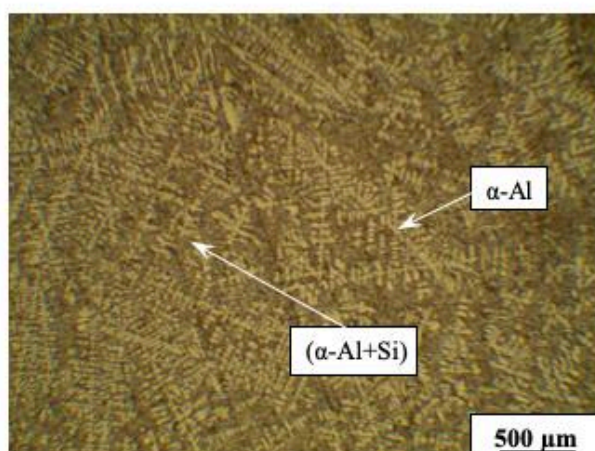
На полученных образцах модифицированных отливок проводился металлографический, рентгеноструктурный анализ, DSC-анализ, а также исследование механических свойств.

В первую очередь исследовалось влияние нанопорошка W на структуру и свойства отливок. Последующая оценка качества отливок силумина АК12 до и после внедрения нано порошка W анализировалась по следующим параметрам: морфология и размер кремниевых пластин, а также дендритная структура  $\alpha$ -Al (рисунок 3.1). Микроструктура силумина марки АК12 в исходном состоянии имеет дендриты  $\alpha$ -Al с осями третьего порядка и грубую эвтектику ( $\alpha$ -Al+Si) с крупными игольчатыми включениями (рисунок 3.1, а).

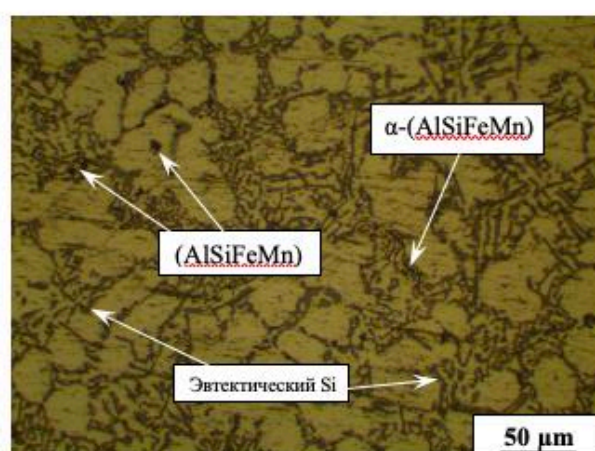
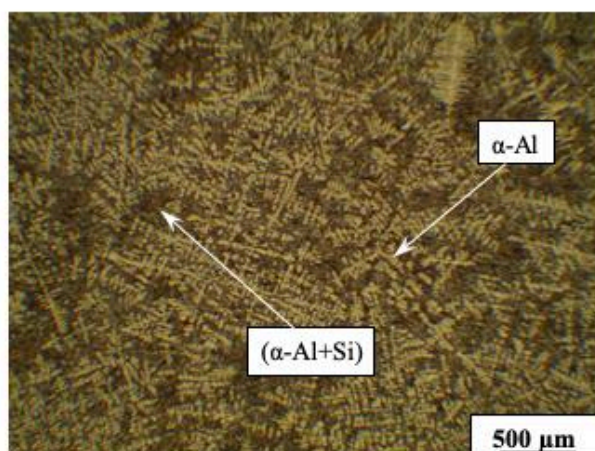
Для образцов, полученных в ходе проведения плавки и заливки без применения модификатора по данным оптической микроскопии (рисунок 3.1, а), расстояние между осями  $\alpha$ -Al второго порядка составляет 28–32 мкм, при этом длина осей первого порядка отдельных кристаллов достигает 2,5–3 мм. Морфология эвтектического Si характеризуется грубым игольчатым строением: вытянутые длинные иглы, объединённые в группы, длина игл превышает ширину в 5–15 раз. Форма кристаллов кремния после кристаллизации расплава напрямую связана с его кристаллохимическим строением. Исходя из того, что кристаллы кремния обладают кристаллической решеткой типа алмаза, а данная решетка обладает ковалентной химической связью, которая реализуется по плоскостям  $\{111\}$  [1]. Отсюда следует, что в момент кристаллизации из расплава данные плоскости имеют приоритетное развитие, что объясняет наличие в структуре отливок силумина большого количества кремниевых пластин. Средний размер пластин Si составляет 12,3 мкм (рисунок 3.1, а).



a

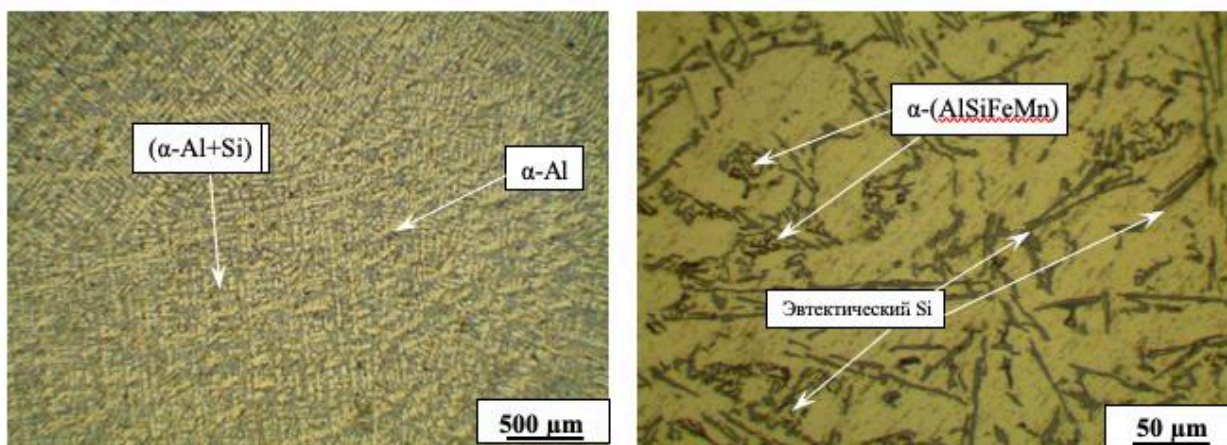


б

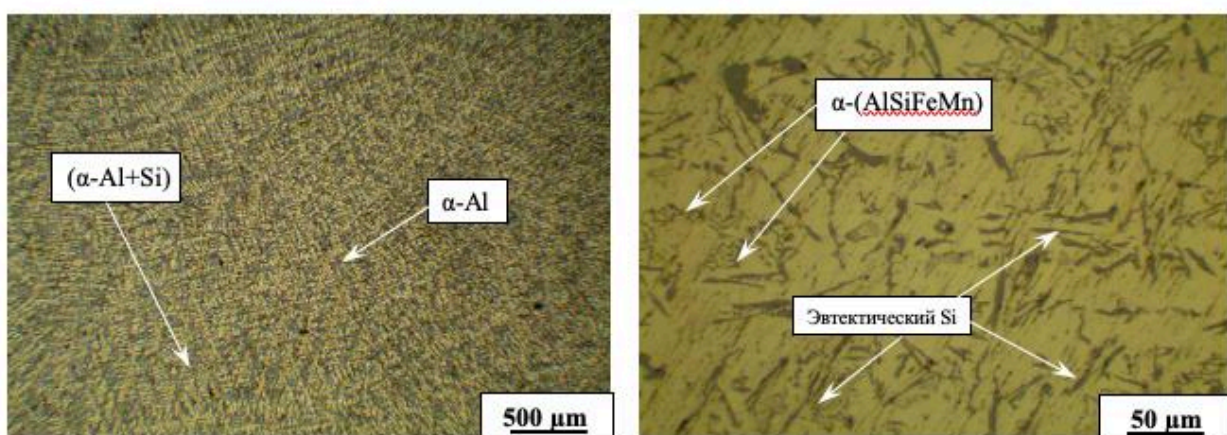


в

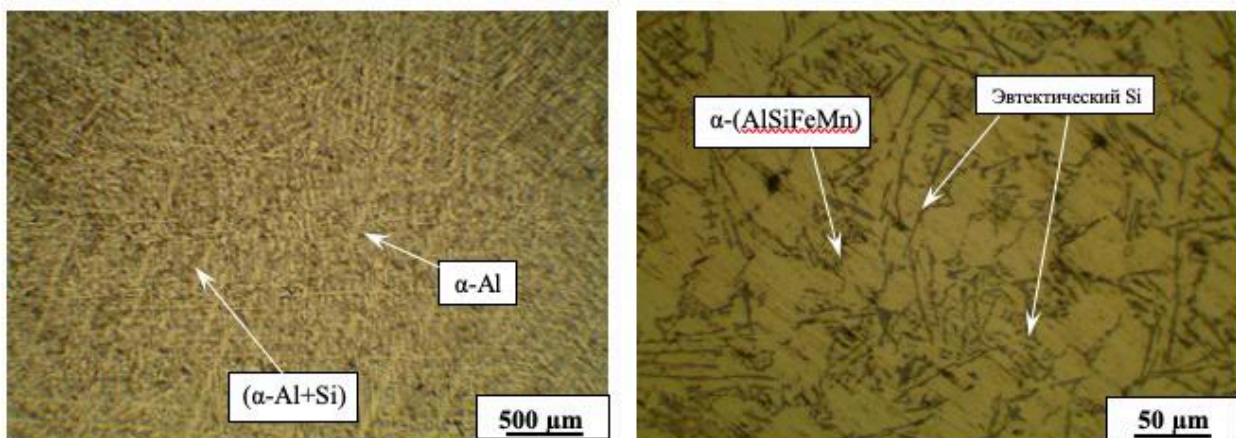




Г



Д



е

Содержание W (мас. %): а – 0; б – 0,01; в – 0,05; г – 0,1; д – 0,25; е – 0,5

Рисунок 3.1 – Микроструктура силумина марки АК12 с различным содержанием

W, выдержка 10 мин  $\pm$  30 с

В отливках исходного силумина марки АК12 наблюдаются области, содержащие большое количество эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si). Вольфрам в качестве модифицирующей добавки, как и другие тугоплавкие материалы, применяемые для модифицирования, должен оказать влияние на процессы кристаллизации расплава [19, 20, 23, 24, 1]. Именно вольфрам, обладающий значительно большей температурой плавления по сравнению с силумином ( $\sim 3400$  °С против  $\sim 600$  °С), должен увеличить скорость кристаллизации, его частицы послужат дополнительными центрами образования зародышей кристаллов [136], тем самым измельчив структуру полученных модифицированных отливок.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что введение в расплав силумина марки АК12 nano дисперсного порошка вольфрама в количестве 0,01–0,5 мас. % оказало влияние на микроструктуру отливок, тем не менее после разливки расплава в формы в тигле остается от 25 до 30 % модификатора от исходно внедренного. После внедрения вольфрама в количестве 0,01 и 0,05 мас. % в расплав микроструктура сплава имела развитую дендритную структуру  $\alpha$ -Al с осями второго порядка, аналогично расплаву по ГОСТ, но при этом оси третьего порядка практически отсутствовали, что нехарактерно для исходного расплава. Более того, расстояние между осями второго порядка уменьшилось до 18–22 мкм (рисунок 3.1, б, в). В полученных отливках все так же присутствуют скопления эвтектики ( $\alpha$ -Al + Si) и грубодисперсные пластины Si, по границам которых располагаются мелкие частицы Si размером  $\sim 1$  мкм. При внедрении 0,01 мас. % вольфрама средний размер пластин Si в эвтектике составлял 9,6 мкм, а при внедрении 0,05 мас. % W – 6,5–8,2 мкм, это существенно меньше по сравнению с исходными отливками по ГОСТ (рисунок 3.1, а–в).

Более того, в расплаве с содержанием W 0,1, 0,25 и 0,5 мас. % наблюдается более равномерное распределение дендритов  $\alpha$ -Al первого порядка, а также эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si) по всему сечению отливки (рисунок 3.1, г–е). При изучении исходного расплава по ГОСТ можно утверждать, что расстояние между осями

второго порядка составляет примерно 25–35 мкм, при введении W в количестве 0,1, 0,25 и 0,5 мас. % это значение снижается до 15–25 мкм. Также наблюдается изменение морфологии эвтектического кремния: с грубых пластин форма меняется на тонкую, волокнистую. Средний размер пластин Si в эвтектике составляет ~6–8 мкм (рисунок 3.1, г–е). Стоит отметить, что уменьшения размера пластин Si происходит каждый раз при увеличении концентрации модификатора, минимальные размеры достигаются при содержании нанопорошка W в количестве 0,1 мас. %. В дальнейшем при увеличении концентрации модификатора размер пластин не меняется и остается на уровне 6 мкм. Что косвенно указывает на то, что увеличение концентрации модификатора дальнейшее увеличение концентрации модификатора, выше 0,1 мас. %, не приведет к повышению механических характеристик. При изучении микроструктуры отливок без модификатора и с модифицирующей добавкой, а также при последующем сравнительном анализе данных можно утверждать, что внедрение модификатора в расплав позволяет измельчить все компоненты структуры отливки, в частности эвтектики (таблица 3.1).

Присутствующие в структуре компоненты «иероглифической» формы уменьшились в размерах, стали менее выраженными и тонкими.

На сегодняшний день нет единого общепринятого объяснения действию модификатора на расплав, так как природа воздействий малых добавок на структуру неодинакова, более того, присутствует воздействие внешних факторов [126, 127]. Автор придерживается одной из двух основных теорий модифицирования силуминов, которые на сегодняшний день существуют, а именно той, согласно которой нанопорошок вольфрама послужил модификатором второй группы. К данному типу модификаторов относятся неограниченно растворимые вещества в жидкой фазе и достаточно малорастворимые в твердой фазе.

Таблица 3.1 – Показатели размеров компонентов микроструктуры отливок из силумина АК12 в зависимости от концентрации модификатора

мас. % W	Оси третьего порядка	Расстояние между осями $\alpha$ -Al второго порядка, мкм	Длина осей первого порядка, мкм	Средний размер пластин Si в эвтектике, мкм	Морфология эвтектического кремния
0	Присутствуют в значительной степени	~28–32	500–800 (отдельные кристаллы ~2500–3000)	~12,3	Грубое игольчатое строение
0,01	Присутствуют в незначительной степени	~18–22	~500–600	~9,6	Грубодисперсные пластины
0,05	Присутствуют в незначительной степени	~18–22	~300–500	~6,5–8,2	Грубодисперсные пластины
0,1	Присутствуют в незначительной степени	~15–25	~200	~6–8	Тонкая, волокнистая
0,25	Присутствуют в незначительной степени	~15–25	~200–250	~6–8	Тонкая, волокнистая
0,5	Присутствуют в незначительной степени	~15–25	~220–270	~6–8	Тонкая, волокнистая

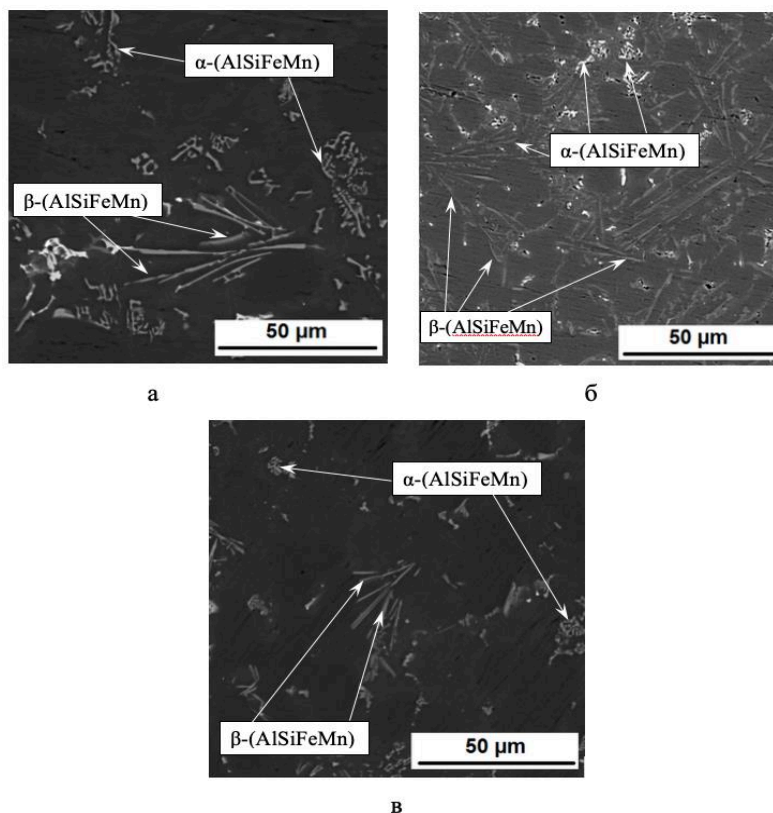
Один из важнейших критериев, которому должен соответствовать модификатор второго рода, – либо обладать высокой температурой плавления и создавать твердые частицы, которые в свою очередь вызывают гетерогенные образования зародышей, либо способностью к образованию с компонентами расплава тугоплавких соединений, выступающих в той же роли. Модификатор же первого рода должен являться поверхностно активным веществом. В момент начала кристаллизации данная добавка адсорбируется на поверхности растущих кристаллов и снижает скорость роста последних [126]. Установлено, что в роли



модификаторов первого рода целесообразней использовать щелочные и щелочноземельные металлы.

Нанопорошок вольфрама удовлетворяет требованию к обладанию значительно большей температурой плавления по сравнению с основной сплава. Он выступил в качестве дополнительного центра кристаллизации. В момент охлаждения частица вольфрама из-за своей более высокой температуры плавления послужили многочисленными точками начала кристаллизации расплава, что в свою очередь привело к сильным изменениям структуры модифицированных отливок.

Исходя из данных оптической микроскопии видно, что в структуре АК12 обнаружены железомарганцовистые фазы скелетообразной и иглообразной формы, которые расположены в эвтектике ( $\alpha$ -Al+Si) и по границам зерен  $\alpha$ -Al (рисунок 3.2).



W (мас. %): а – 0; б – 0,01; в – 0,1

Рисунок 3.2 – РЭМ-изображения АК12 в режиме отраженных электронов

Размер фазы  $\alpha$ -(AlSiFeMn) составляет  $\sim 5\text{--}40$  мкм, фазы  $\beta$ -(AlSiFeMn) –  $38\text{--}45$  мкм. Эти данные подтверждаются литературными источниками, в которых указывается, что при концентрации Fe в достаточном количестве возможно появление первичных кристаллов  $\text{Al}_5\text{FeSi}$  и двойных эвтектик  $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_5\text{FeSi}$ , а также  $L \rightarrow (\text{Si}) + \text{Al}_5\text{FeSi}$  [1]. Присутствие марганца в количестве более 0,1 мас. % влечет за собой появление железомарганцовистых фаз, что подтверждается данными на рисунке 3.2.

После внедрения 0,01 мас. % нанопорошка W наблюдается значительная трансформация морфологии фаз  $\alpha$ -(AlSiFeMn) и  $\beta$ -(AlSiFeMn). Железомарганцовистые фазы  $\alpha$ -(AlSiFeMn) и  $\beta$ -(AlSiFeMn) претерпевают изменения и становятся более компактной формы размером  $\sim 8\text{--}10$  мкм (рисунок 3.2, б).

Исходя из проведенного рентгенофлуоресцентного анализа можно утверждать, что АК12 до и после введения нанопорошка W характеризуется исключительно твердым раствором  $\alpha$ -Al и фазой Si, других фаз данным методом не обнаружено (рисунок 3.3).

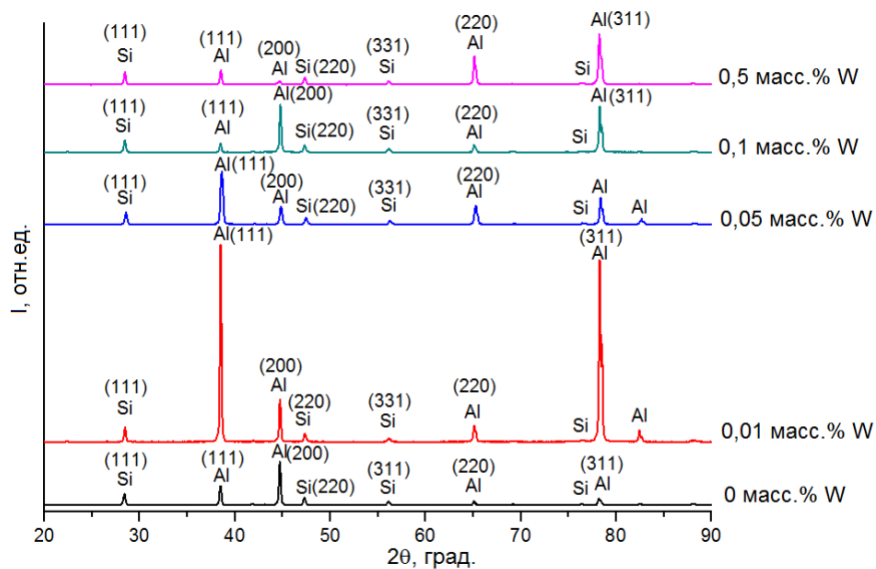


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы сплава АК12 с различным содержанием W

Если изучить рентгенограмму, приведенную на рисунке 3.3, то после введения нанопорошка W произошли лишь изменения в ориентации зерен, а объемная доля железомарганцовистых фаз  $\alpha$ -(AlSiFeMn) и  $\beta$ -(AlSiFeMn) в АК12 настолько мала, что не идентифицируется на фоне основных пиков. Это связано с тем, что силумин марки АК12 хоть и относится к условно двойным силуминам, по сути своей таким и является, а железо и марганец в нем не являются легирующими элементами, а лишь примесными составляющими данного сплава [2, 3]. В чушках сплава АК12, согласно ГОСТ, допускается до 0,7 % железа и до 0,5 % марганца. Количество внедренного порошка вольфрама в максимальном количестве достигало 0,5 мас. %, что сопоставимо с пиковым допустимым количеством марганца в отливке, а данный элемент не индуцируется на рентгенограмме. Поэтому не следовало ожидать появления новых пиков на рентгенограмме, это маловероятно.

Исходя из проведенного DSC-анализа (рисунок 3.4) исходного расплава по ГОСТ и расплава с модификатором можно утверждать, что при внедрении нанопорошка W происходит изменение в процессах кристаллизации, что подтверждает предположение, высказанное ранее при анализе данных, полученных при помощи, РЭМ.

Было установлено, что кристаллизация эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si) в силумине марки АК12 без внедрения модификатора начинает протекать при температурах  $\sim 590$  °С. При внедрении модификатора в расплав наблюдается изменение начала выделения эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si) на  $\sim 9$ – $10$  °С в область более высоких температурных значений и начинает соответствовать температурам  $\sim 598$ – $600$  °С. Изменение температуры ликвидуса на  $\sim 8$ – $9$  °С, а также смещения интервала кристаллизации на  $\sim 5$  °С привело к разительным изменениям в кристаллизации эвтектического кремния и железомарганцовистых фаз.

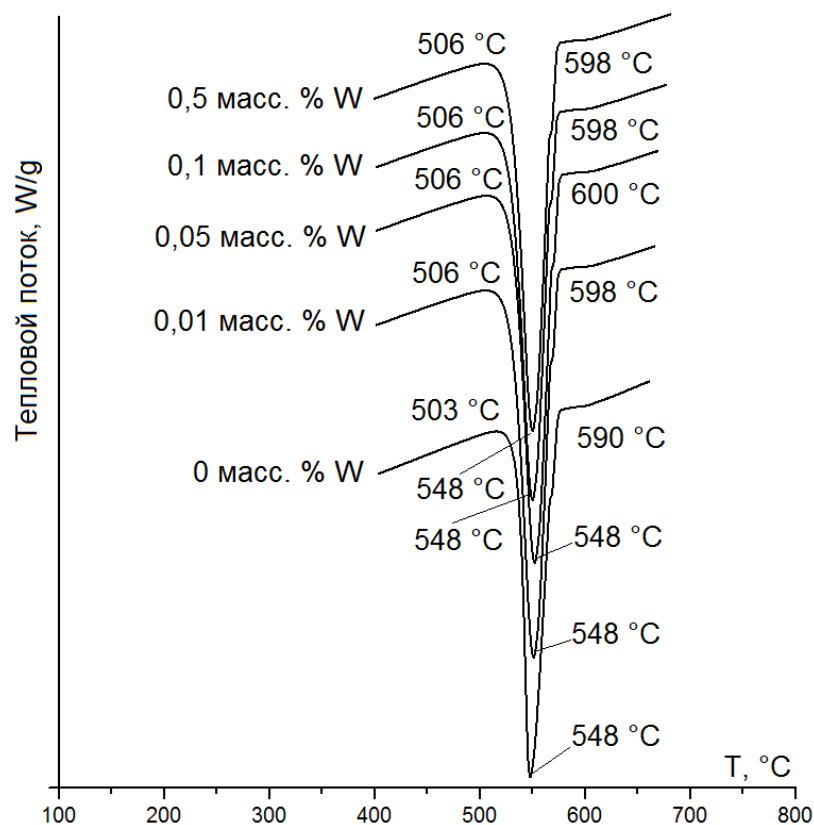


Рисунок 3.4 – DSC-анализ АК12 с различным содержанием W

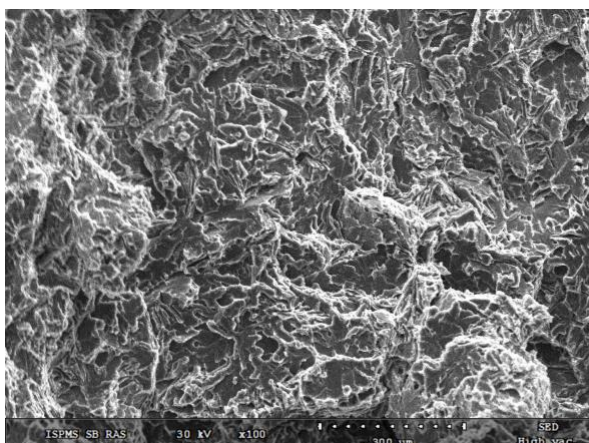
Это связано с тем, что процесс кристаллизация расплава происходит быстрее и степень переохлаждения возрастает, в итоге железомарганцевые фазы не успевают вырасти, их количество и концентрация сокращается по сечению отливки, а также данные фазы изменяют свою морфологию с грубого строения на более плавное, а существенное количество кремния остается растворенным в алюминиевой матрице. При этом не происходит существенного пресыщения, так как ГЦК решетка алюминия позволяет растворить в себе значительное количество кремния без изменения параметров решетки [124]. Необходимо отметить, что описанные выше температурные смещения характерны для каждой концентрации вводимого модификатора.

На рисунке 3.5 представлена фрактограмма поверхности излома образцов, отлитых с различным содержанием модификатора нанопорошка W. Из

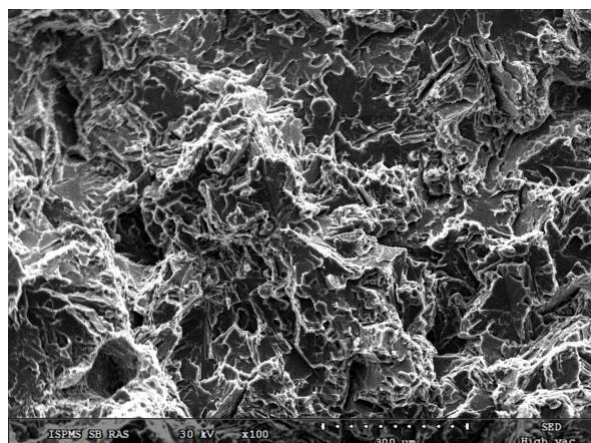
фотографий видно, что полученная поверхность разрушения образцов имеет довольно сложный характер строения. На фотографиях изломов наблюдаются следы серпентинного скольжения, которые характерны для алюминиевых сплавов. Фотографии изломов отливок обладают характерным ямочным рельефом, так называемым сотовым рельефом. Наличие такого строения излома чаще всего связывают с вязким пластичным разрушением, однако данный вид рельефа правильнее отнести к определенному типу механического разрушения образцов (изделий), а не причислять к характерному признаку пластичности [117]. Поскольку размер и протяжённость ямок напрямую зависит от размера и количества хрупких включений железомарганцовистых фаз, которые инициируют разрушение при механическом воздействии, можно наблюдать уменьшение размеров и протяженности ямок с увеличением количества модификатора в расплаве (рисунок 3.5, г, д). Связано это с тем, что при внедрении модификатора наблюдается общее уменьшение количества железомарганцовистых фаз, сокращение их размеров, а также более равномерное их распределение по сечению отливки. В литературе, посвящённой анализу фрактограмм, принято подразделять тип разрушения при однократной нагрузке на пластическое и хрупкое разрушение, тем не менее полного разрушения металлов, сопровождающегося исключительно одним видом разрушения, нет [117, 119].

Фотографии изломов образцов, представленных на рисунке 3.5, были получены после испытания на ударную вязкость (по данной характеристике принято оценивать материал на сопротивление хрупкому разрушению). Данный вид нагрузки можно отнести к так называемому взрывному виду, так как нагрузка прикладывалась не постепенно [118], а при взрывной нагрузке характерен хрупкий вид разрушения, подтверждающийся наличием кристаллической фасетки.

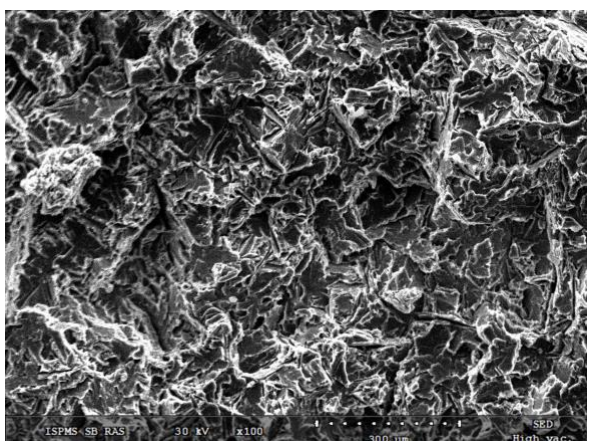




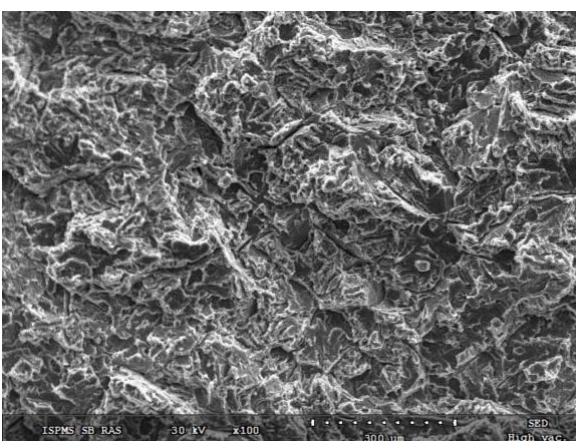
а



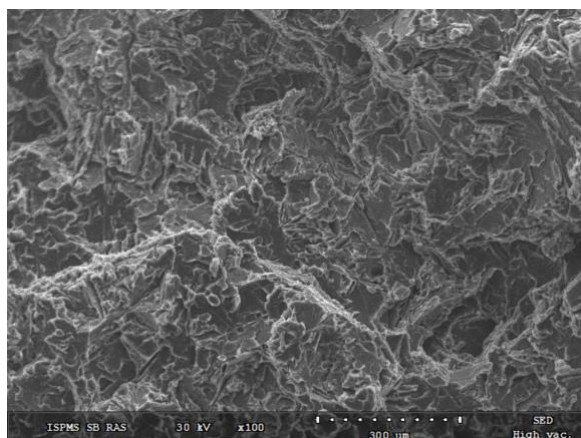
б



в



г



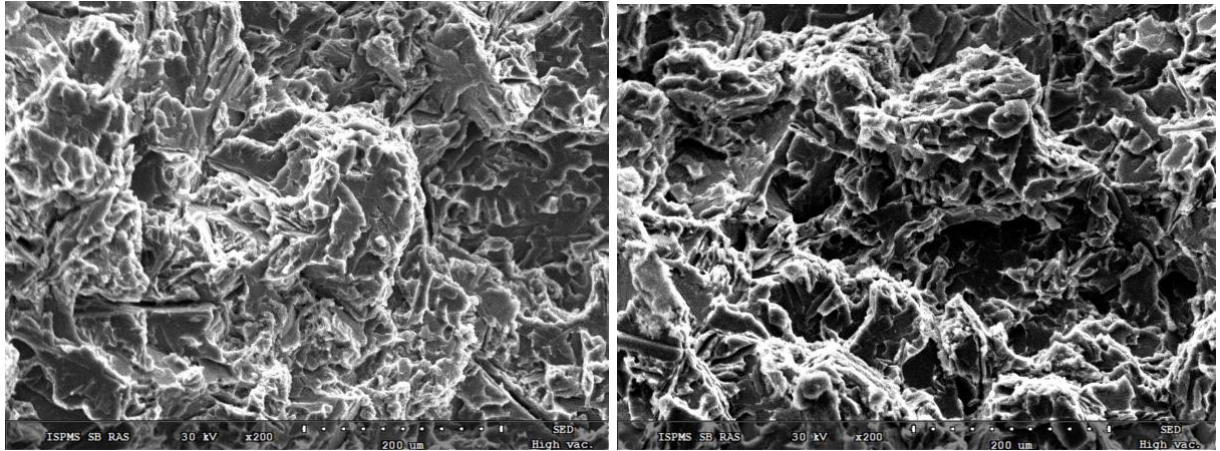
д

W (мас. %): а – 0; б – 0,01; в – 0,05; г – 0,1; д – 0,5

Рисунок 3.5 – Фрактограмма изломов образцов АК12 с различным содержанием

W,  $\times 100$

На рисунке 3.6 при большом увеличении можно наблюдать характерные признаки квазиотрыва [117], такие как наличие ступенек в виде гребней и язычков. Таким образом, можно утверждать, что образцы имеют характерные признаки хрупкого излома в виде фасеток квазиотрыва.



а

б

W (мас. %): а – 0,1; б – 0,5

Рисунок 3.6 – Фрактограмма изломов образцов АК12 с различным содержанием W,  $\times 200$

Образцы также имеют признаки пластической деформации. Однако с практической точки зрения можно утверждать, что был реализован смешанный тип разрушения, с преобладанием хрупких черт. Как было упомянуто выше, разрушение, охарактеризованное только одним видом, практически не встречается. Более того, сплавы на основе алюминия склонны к хрупким типам разрушения, но с локальным проявлением пластичности.

В связи с тем, что двойные силумины являются термически не упрочняемыми сплавами, дополнительная термическая обработка полученных отливок не производилась, хотя в некоторых случаях рекомендуется, согласно ГОСТ 1583-93, произвести термическую обработку по режиму T2 для снятия литейных и термических напряжений [1, 3]. В результате данной термической

обработки происходит лишь частичная фрагментация и сфероидизация кремниевой фазы. Морфология же и концентрация железосодержащих фаз остается неизменной.

Таким образом, можно утверждать, что введение в расплав силумина марки АК12 нанопорошка W в количестве 0,01–0,5 мас. % оказывает влияние, в отличие от исходного расплава, на формирование эвтектического Si: уменьшает размер и форму пластин в 1,5–2 раза с грубодисперсных пластин на тонкую волокнистую соответственно. Введение W в количестве 0,01–0,05 мас. % не влияет на скопления эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si) и их неравномерное распределение по сечению отливки, а приводит только к уменьшению пластин эвтектического кремния по сравнению с исходным расплавом.

### **3.2 Влияние времени выдержки расплава с модификатором на структуру силумина и процент усваиваемости модификатора расплавом**

Как было описано выше, при внедрении модификатора в расплав с последующей выдержкой его в течении 10 мин  $\pm 30$  с при температуре  $840 \pm 5^\circ\text{C}$  происходит его частичное усвоение. Процент не усвоенного модификатора значителен и составляет 25...30 % от исходно внедренного. После проведения плавки и заливки в литейную форму, отливка извлекалась из формы и на внутренней поверхности литейной формы и тигля оставались частицы порошка. Проведенный анализ данных частиц показал, что это исходный порошок W (рисунок 3.7).

Исходя из данных XDR, не усвоившийся расплавом порошок W состоит из остатков металлического W, а также оксидов разной модификации ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_3\text{O}$ ). После проведения плавки изменилась объемная доля металлического W и стала составлять ~72 % по объему,  $\text{W}_3\text{O}$  ~8 % и  $\text{WO}_3$  ~20 % по объему, что немного отличается от исходного состава (Глава 2).



Возможно, это связано с тем, что вольфрам обладает большей атомной массой и плотностью по сравнению с алюминием, 183,84 г/моль и 19,25 г/см<sup>3</sup> против 26,98 г/моль и 2,69 г/см<sup>3</sup> соответственно. В связи с этим часть порошка не усваивается и оседает на дне тигля.

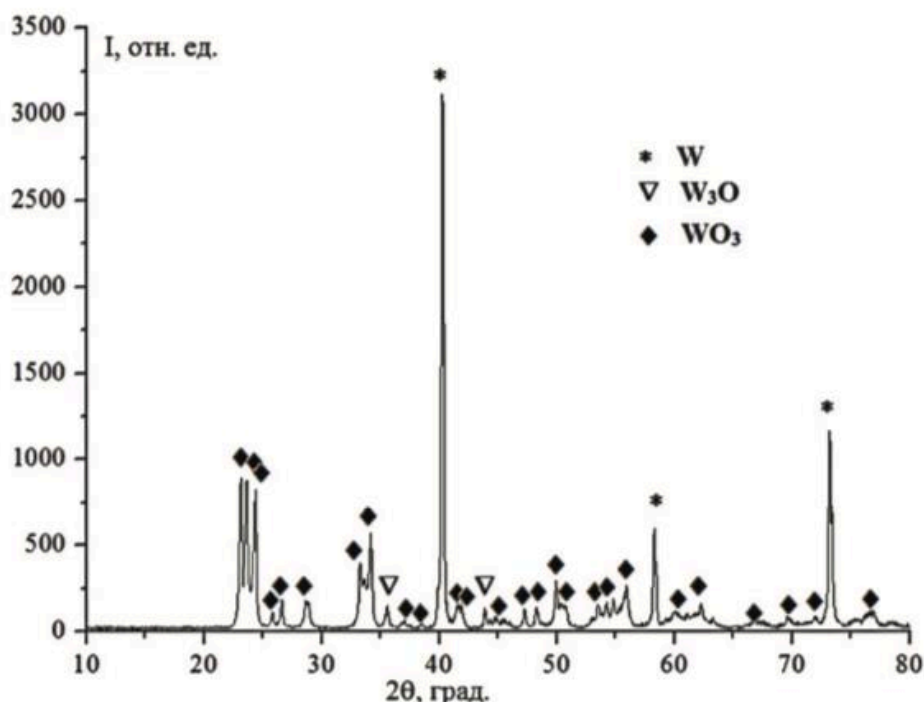


Рисунок 3.7 – Рентгенограмма остатков порошка W

Хотя, согласно диаграмме состояния Al-W (рисунок 3.8), растворимость вольфрама в алюминии при температуре ~800 °C должна достигать порядка 0,5 %. Поднятие температуры, при которой происходит внедрение вольфрама в расплав, до 1100–1300 °C для повышения процента усваиваемости расплавом может вызвать трудности в связи с разницей в атомных радиусах и электроотрицательности вольфрама и алюминия [122, 123, 125]. Более того при увеличении температуры плавления будет более интенсивное образование окисной пленки на поверхности расплава и так же происходить потеря металла в виду его интенсивного угара.

Для того чтобы повысить усвояемость было принято решение увеличить время выдержки расплава с модификатором в печи с 10 мин  $\pm 30$  с до 30, 60 и 120 мин  $\pm 30$  с соответственно. Выдержка расплава с модификатором в печи в течении 30 мин не дала никакого положительного эффекта по сравнению с 10-ю мин. Количество не усвоившегося модификатора осталось на прежнем уровне  $\sim 30$  %. Тем не менее дальнейшее увеличение времени приводит к тому, что модификатор усваивается практически полностью. При выдержке в течении 60 мин  $\pm 30$  с количество не усвоенного порошка снижается до 10...15 %. А при выдержке с продолжительностью 120 мин  $\pm 30$  с модификатор усваивается расплавом целиком.

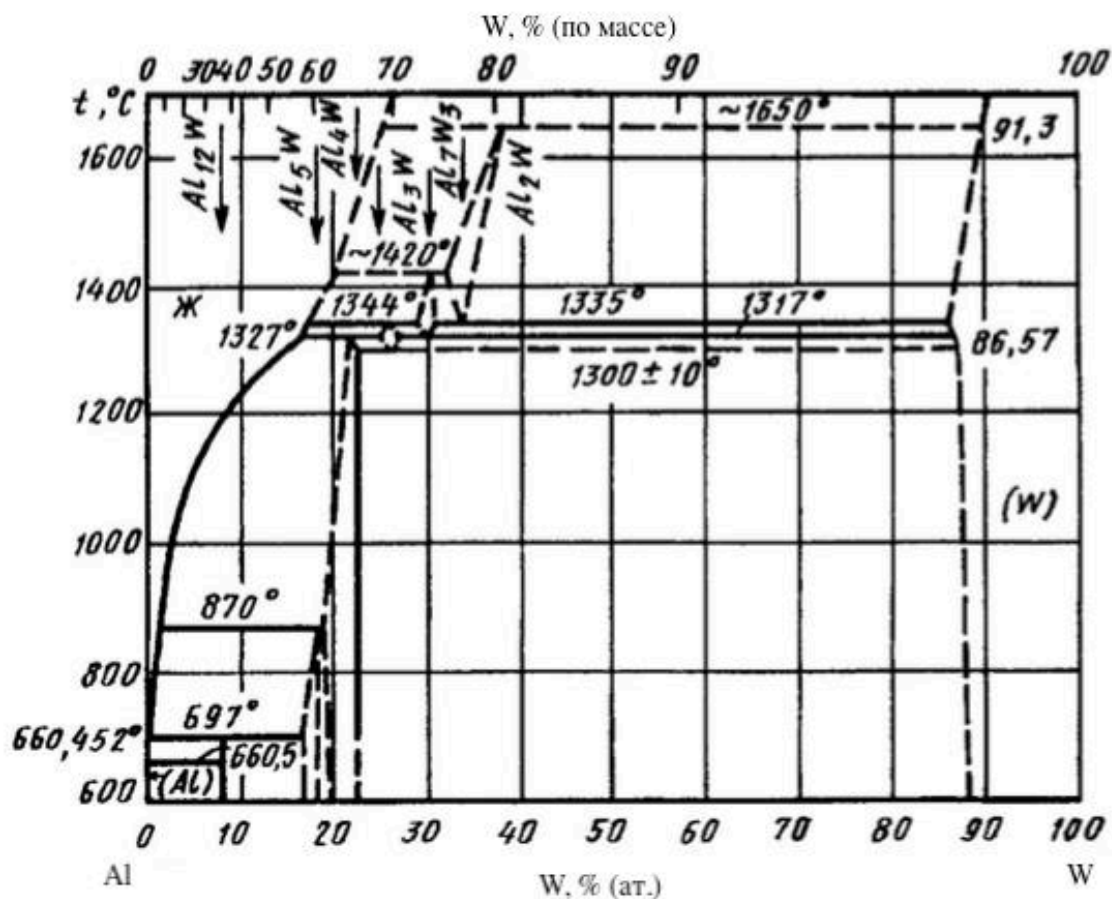


Рисунок 3.8 – Диаграмма состояния Al-W [122]

В связи с тем, что модификатор, введенный в расплав при увеличении времени выдержки, усваивается в значительной степени или полностью, это влечет за собой существенное изменение в микроструктуре полученных отливок. Исходя из данных оптической микроскопии видно (рисунок 3.9) что в образцах без модификатора оси первого порядка имеют длину в диапазоне от 500 до 800 мкм (рисунок 3.9, а). При выдержке расплава с модификатором, перед заливкой в формы, с продолжительностью 10 мин  $\pm 30$  с при температуре  $840 \pm 5$  °C происходит существенное измельчение дендритов твердого раствора, уменьшаются пластины кремния, образуются оси первого порядка длиной  $\leq 200$  мкм, а также короткие оси второго порядка длиной  $\sim 35$  мкм (рисунок 3.9, б).

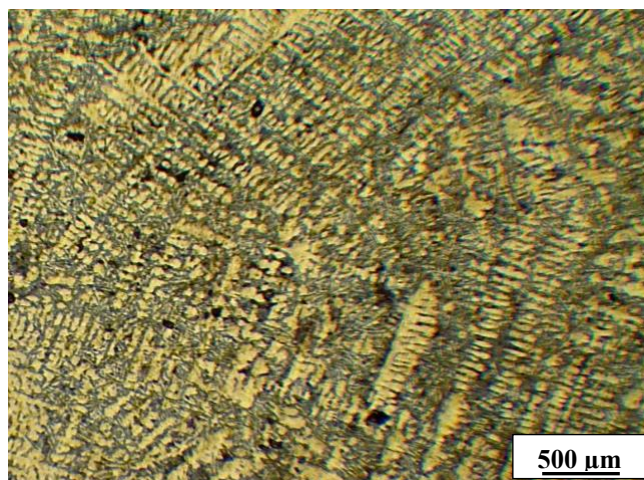
При изменении времени выдержки до 30 мин в показателях микроструктуры не происходит практически никаких изменений по сравнению с 10-ю мин (рисунок 3.9, в). Тем не менее такое продолжительное выстаивание расплава с модификатором в печи при температуре  $840 \pm 5$  °C может повлечь за собой нежелательное образование окислов, угару материала, а так же насыщению силумина водородом.

Увеличение времени до 60 мин  $\pm 30$  с приводит к формированию развитых дендритов твердого раствора кремния в алюминии, как видно из рисунка 3.9, г. Дендриты с осями первого порядка увеличиваются в размерах до 500 мкм, происходит значительное увеличение осей второго порядка. Также при увеличении времени до 60 мин  $\pm 30$  с происходит увеличение расстояния между осями дендритов второго порядка с 18–22 мкм до  $\sim 34$  мкм соответственно, что в конечном итоге скорее всего отрицательно отразится на механических свойствах полученных отливок.

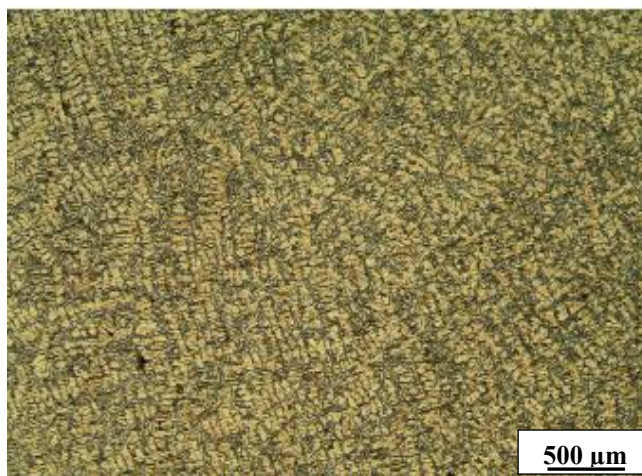
Данные оптической микроскопии отливок, полученных с выдержкой расплава в печи в течение 120 мин  $\pm 30$  с и усвояемостью модификатора практически на 100 %, сильно отличались от предыдущих. Следовало ожидать

дальнейшего увеличения длины осей первого порядка, так как эта тенденция прослеживалась в сравнении с выдержкой 10 мин  $\pm 30$  с и 60 мин  $\pm 30$  с.

Тем не менее длина осей первого порядка уменьшилась и достигла 300...400 мкм, вследствие чего также в размерах уменьшались и оси второго порядка (рисунок 3.9, д), сокращалось расстояние между осями дендритов второго порядка до значений  $\sim 29$  мкм. Значительное увеличение времени выдержки также приводит к изменениям в пластинах кремния – они уменьшаются в длине, но при этом их толщина возрастает. На основании проделанной работы можно утверждать, что на формирование структуры отливок и усваиваемость модификатора, введенного в расплав, будет влиять не только количество, но и время выдержки расплава с модификатором. При выдержке расплава в течение 10 мин  $\pm 30$  с в печи после разливки в формы в тигле остается до 1/3 вводимого модификатора. Повысить усваиваемость модификатора расплавом можно путем увеличения времени выдержки до 60 и 120 мин  $\pm 30$  с соответственно.

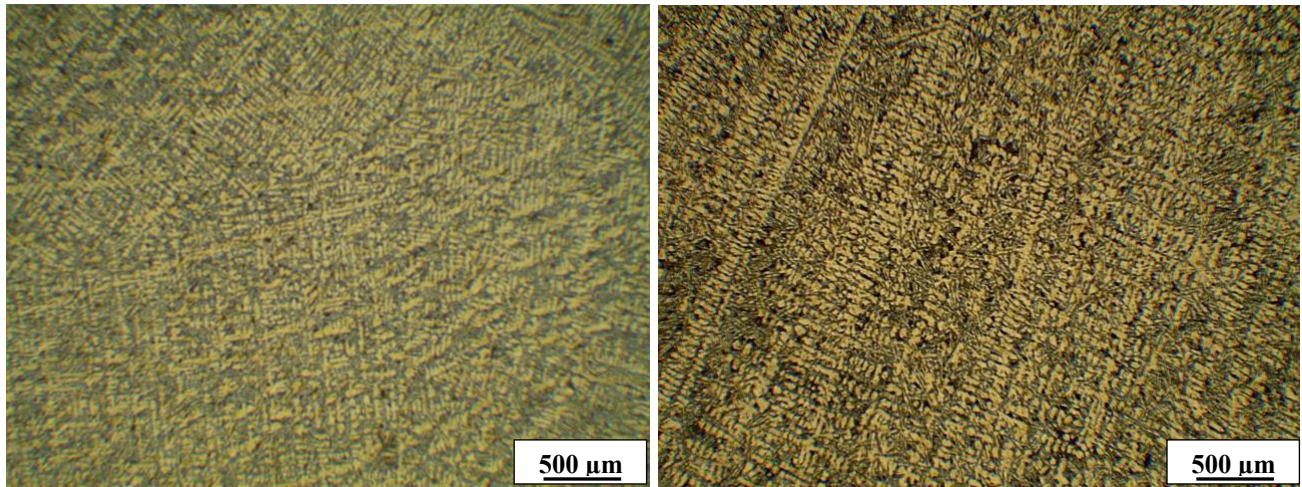


а



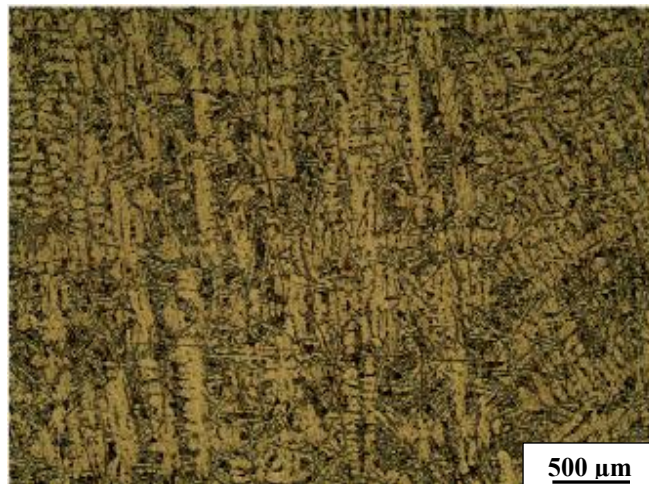
б





В

Г



Д

а – без модификатора; б – выдержка 10 мин  $\pm 30$  с; в – выдержка 30 мин  $\pm 30$  с;  
 г – выдержка 60 мин  $\pm 30$  с; д – выдержка 120 мин  $\pm 30$  с

Рисунок 3.9 – Микроструктура силумина марки АК12 с различным временем выдержки W 0,1 мас. %

Но это отрицательно сказывается на микроструктуре получаемых отливок, как видно из данных (таблица 3.2) и оптической микроскопии, вследствие чего также может отрицательно повлиять на механические характеристики модифицированного сплава.

Таблица 3.2 – Параметры микроструктуры отливок из силумина АК12 в зависимости от времени выдержки, концентрация модификатора 0,1 мас. % W

Время выдержки расплава с модификатором перед заливкой, мин $\pm 30$ с	Длина дендритов первого порядка, мкм	Расстояние между осями дендритов второго порядка, мкм
Без модификатора	500–800	~32
10	~200	~17
30	~210	~18
60	500–700	~34
120	300–400	~29

Оптимальной с точки зрения оптической микроскопии является выдержка 10 мин  $\pm 30$  с. При данной выдержке микроструктура имеет измельченную и не развитую дендритную структуру, а также короткими пластинами кремния, что в свою очередь окажет положительное влияние на механические свойства модифицированного сплава.

Исследование влияния длительных выдержек расплава с модификатором в печи (свыше 10 мин) связано с дополнительными трудностями. В результате такой длительной выдержки происходит остывание расплава, для избежание которого печь приходится постоянно подогревать, так же идет значительный угар как легких легирующих компонентов, так и самого расплава. В связи с чем исследование времени выдержки носит научный характер так как в практической части трудно применим и нецелесообразен.

Выдержка расплава с модификатором в печи с продолжительностью менее 10 мин так же не является целесообразным, так как значительная часть модификатора не усваивается (более 60 %) расплавом.

### 3.3 Влияние модифицирования ультрадисперсным порошком W на механические свойства силумина

Исходя из литературных данных [1–3], а также из данных, полученных опытным путем, известно, что структура немодифицированных силуминов состоит из дендритов  $\alpha$ -твердого раствора Al и эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si), в составе которой кремний имеет грубое игольчатое строение. В добавок к этому силумин марки АК12 из-за содержания Fe и Mn обладает хрупкими включениями железомарганцовистых фаз скелетообразной и иглообразной формы, которые также расположены в эвтектике ( $\alpha$ -Al+Si) и по границам зерен  $\alpha$ -Al. Более того, данные включения неравномерно распределены по сечению отливки, что создает неоднородность механических характеристик и дополнительные концентраторы напряжения в местах их наиболее высокой агломерации. Все это приводит к низким механическим свойствам, которые ограничивают использование данного сплава. Имея низкие прочностные характеристики, силумин марки АК12 обладает высокими литейными свойствами и коррозионностойкостью. Как было установлено ранее, введение в расплав силумина марки АК12 W в количестве 0,01–0,5 мас. % измельчило микроструктуру расплава, что в свою очередь оказало влияние на предел прочности, относительное удлинение и ударную вязкость полученного сплава. Данные по влиянию добавок нанопорошка W на механические свойства АК12 приведены на рисунке 3.8. Введение в расплав нанопорошка W в количестве 0,01–0,05 мас. % оказывает неоднозначное влияние на механические свойства полученного модифицированного сплава. При внедрении в расплав АК12 W в количестве 0,01 мас. % наблюдается уменьшение относительного удлинения на 0,5–0,6 % и увеличение ударной вязкости на 15–16 %, при этом изменение предела прочности лежит в пределах статистической погрешности измерений. Тем не менее при увеличении концентрации W до 0,05 мас. % происходит скачок предела прочности на ~18–20 %, при этом относительное удлинение и ударная вязкость

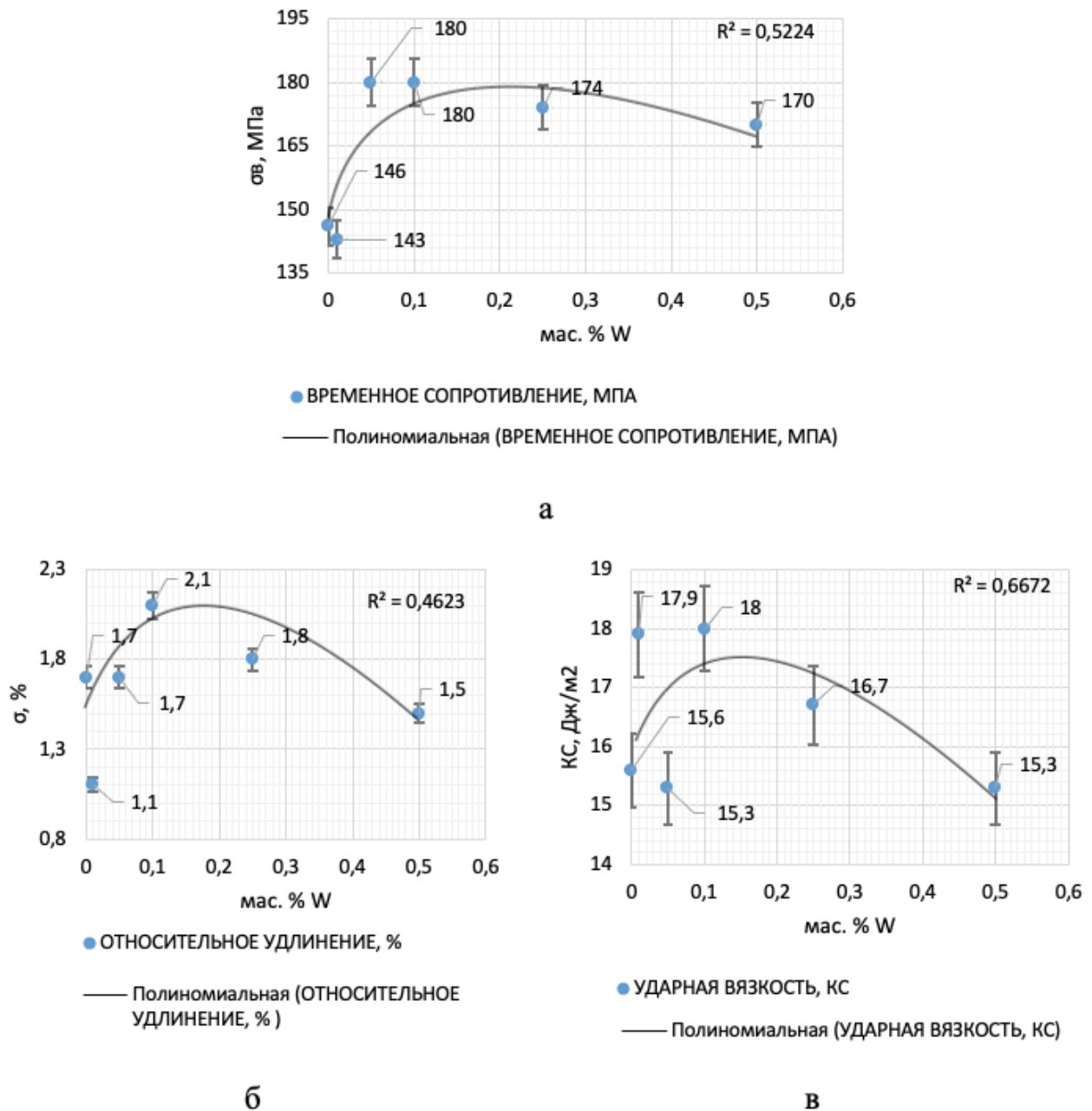
остаются без изменений. Эти данные хорошо коррелируются и подтверждаются данными, полученными при анализе микроструктуры, так как при внедрении модификатора в такой концентрации микроструктура отливок претерпевает слабые изменения. Она по-прежнему характеризуется теми же грубыми включениями эвтектического кремния, довольно большим размером пластин  $\text{Si}$ , а также длинными осями первого порядка, хоть и не в такой степени, как отливки без модификатора (таблица 5).

Напротив, показатели механических характеристик при концентрации 0,1 мас. % возрастают, как видно из данных, приведенных на рисунке 3.10. Это хорошо согласуется с данными микроскопии исследованных образцов модифицированного сплава и объясняется, если проанализировать полученную информацию на рисунке 3.1, 3.2, а также сводную информацию из таблицы 5. Видно, что модифицированная микроструктура получила разительные изменения в сравнении с не модифицированной. Происходит изменение в морфологии хрупкого эвтектического кремния – он становится тонким и волокнистым. Сокращается и размер самих пластин  $\text{Si}$  в эвтектике. Также стоит обратить внимание на то, что железомарганцовистые фазы, которые присутствуют в отливках, хоть и не исчезают, что не следовало ожидать, но претерпевают изменения в размерах и морфологии, а также более равномерно распределяются по сечению отливки.

В итоге после модифицирования мы получаем более мелкое и равномерное распределение кремниевых пластин и железомарганцовистых фаз, которые по своей природе являются хрупкими включениям и негативно влияют на механические характеристики. Полученные трансформации в микроструктуре влекут за собой повышение механических свойств полученного модифицированного сплава силумина марки АК12.

Стоит обратить внимание на показатели механических характеристик, приведенных на рисунке 3.10, для концентраций модификатора выше 0,1 мас. %.





а – временное сопротивление, МПа; б – относительное удлинение, %;

в – ударная вязкость КС

Рисунок 3.10 – Влияние нанопорошка W на свойства АК12

А именно, на то, что они, начинают снижаться относительно пиковых показателей при концентрации 0,1 мас. %, хоть и остаются выше, чем показатели в отливках, которые не подвергались модифицированию.

Если обратиться к данным показателей микроструктуры из рисунка 3.1 и данных из таблице 3.1, видно, что отличий не так уж и много, даже можно сказать, что они минимальны. Но показатели характеристик снижались. Это связано с эффектом агломерации частиц порошка.

С использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что с повышением концентрации модификатора более 0,1 мас. % начинают протекать процессы коагуляции частиц порошка. При увеличении концентрации из-за чрезмерного количества модификатора частицы порошка притягиваются друг к другу и создают микроагломерации в объеме отливки, тем самым служат не центрами кристаллизации, а центрами концентрации напряжений при дальнейших механических испытаниях и снижают механические показатели полученных модифицированных отливок.

Суммируя вышеизложенное, можно сделать вывод, что введение модификатора в количестве 0,1 мас. % является оптимальным с целью повышения механических свойств силумина марки АК12, так как это приводит к увеличению временного сопротивления, относительного удлинения и ударной вязкости на 16–20 %. Увеличение содержания нанопорошка вольфрама выше 0,1 мас. % также приводит к повышению предела прочности, относительного удлинения и ударной вязкости относительно не модифицированных отливок, но эффект агломераций частиц модификатора, ухудшению механических характеристик. Попутно с измерением показателей предела прочности, относительного удлинения и ударной вязкости проводилось измерение твердости полученного расплава, и оно показало, что при любом количестве введенного модификатора величина составляет НВ 50–55.

### 3.4 Выводы

1. Слабое влияние малых добавок порошка можно объяснить его плохой смачиваемостью. При заливке расплава сразу после модифицирования до 30 %

введенного порошка выпадает в осадок на дне тигля. При этом увеличение времени выдержки расплава с порошком до 60 мин  $\pm 30$  с приводит к более полному усвоению порошка. Количество порошка, остающегося в тигле, составляет в таком случае не более 10 %. При увеличении времени выдержки до 120 мин  $\pm 30$  с порошок усваивается полностью, но это отрицательно сказывается на микроструктуре, и как следствие и на механических свойствах получаемых отливок.

2. Введение порошка в количестве более 0,1 мас. % снижает эффект модифицирования. Причина – агломерирование частиц порошка между собой. Итоговое число центров кристаллизации в результате агломерации становится меньше, чем при введении малого количества порошка (0,01–0,1 мас. %), также агломерации служат центрами концентраций напряжений.
3. Оптимальной концентрацией для получения высоких механических характеристик является 0,1 мас. %. При данном количестве нанопорошка вольфрама идет измельчение структуры (уменьшение размера дендритов  $\alpha$ -Al твердого раствора), уменьшаются размеры игольчатых включений кремния, что благоприятно сказывается на механических свойствах модифицированного силумина марки АК12. Установлено, что 0,1 мас. % W является оптимальной добавкой, так как приводит к равномерному распределению эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si), уменьшению пластин эвтектического Si в 1,5 раза и изменению формы грубых пластин на тонкую волокнистую форму. При таком изменении в структуре отливок происходит повышение временного сопротивления, относительного удлинения и ударной вязкости на 16–20 %.
4. Повышение содержания нанопорошка вольфрама до 0,5 мас. % приводит к уменьшению размеров пластин Si в 1,5 раза, при этом предел прочности увеличивается на 10 %, но относительное удлинение и ударная вязкость остаются без изменений.

#### **4. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ W+Cu НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИЛУМИНА**

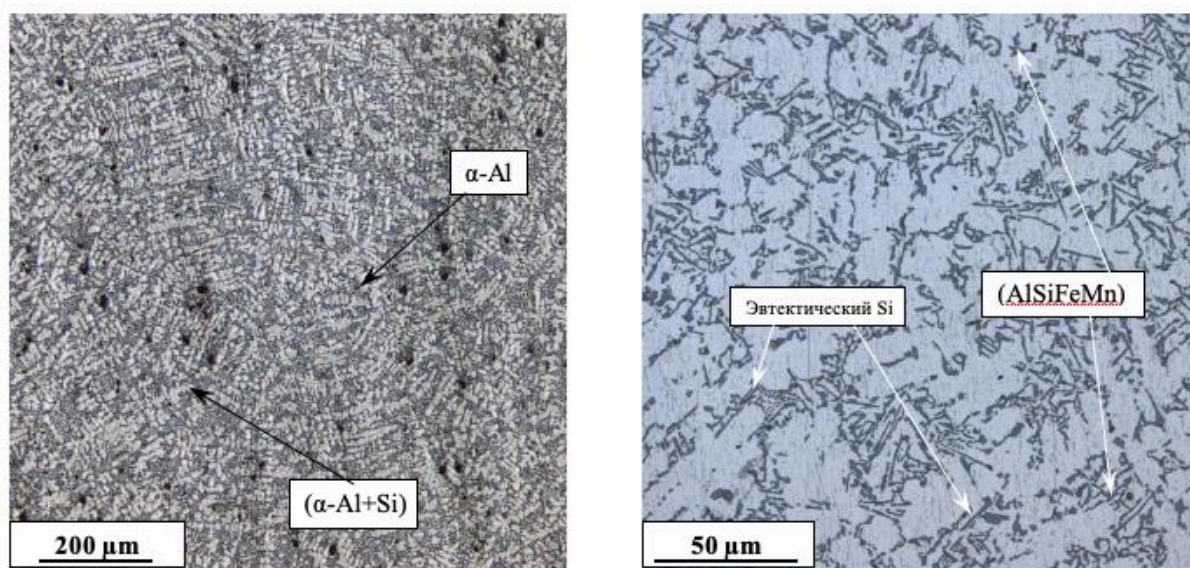
##### **4.1 Влияние модифицирования ультрадисперсным порошком W+Cu на структуру силумина**

Для повышения усвояемости порошка вольфрама было принято решение дополнительно обработать тугоплавкие частицы вольфрама в планетарно шаровой мельнице в смеси с порошком меди. Такая дополнительная обработка позволяет плакировать частицы W частицами Cu. Медь в данном случае не позволит частицам вольфрама оседать на дне тигля и будет служить средством доставки в расплав. Тем более медь обладает хорошей растворимостью в силуминах, ее концентрация может достигать 7...8 % [1] а ее предельная растворимость в (Al) составляет ~4 %. В то же время силумин марки АК12 считается безмедистым. Данный элемент считается примесным, и содержание меди в сплаве может достигать 0,6 % (таблица 1). Внедрение в расплав модификатора W+Cu в максимальном количестве 0,5 мас. % привнесет в расплав еще ~0,25 % меди. Тем не менее для оказания на отливки какого-нибудь упрочняющего воздействия и влияния на результаты проведенной работы концентрация меди должна достигать ~2...3 % [1, 2]. Более того, дополнительная механическая обработка позволит увеличить поверхностную энергию за счёт образования линейных и точечных дефектов (атомных и ионных вакансий, дислокаций), а также создаст положительный заряд на поверхности частиц модификатора, что должно благоприятно сказаться на процессе модифицирования.

Результаты эксперимента по улучшению усвояемости порошка W путем смачивания последнего в планетарно шаровой мельнице с добавлением порошка Cu показали, что после проведения плавки при температуре  $840 \pm 5$  °C и последующей выдержки в течении 10 мин  $\pm 30$  с количество порошка, оставшегося на стенках тигля, снижается с 25–30 до 6–11 %. Факт уменьшения остатков порошка на стенках тигля после разливки является косвенным показателем

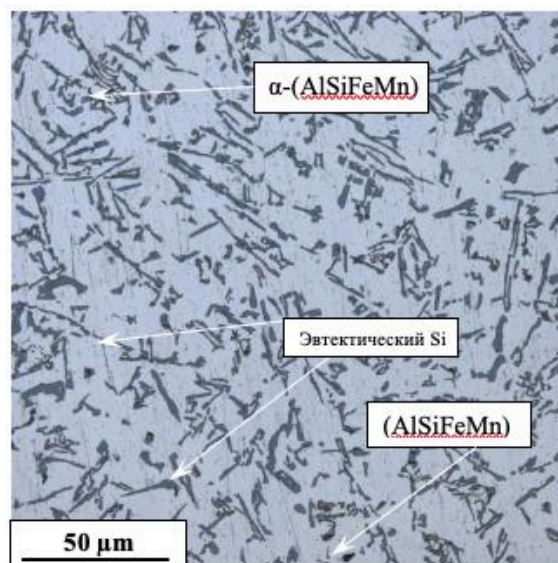
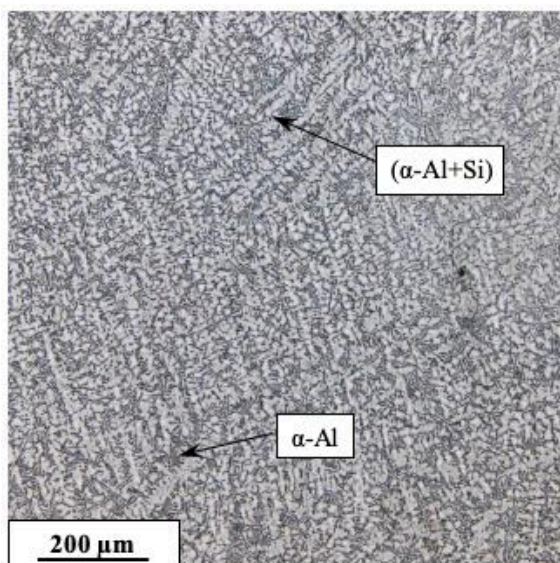
достижения относительного успеха по внедрению ультрадисперсного порошка W. Тем не менее улучшение показателей усвоения ультрадисперсного W не означает, что произошло значительное изменение в качестве отливок, поэтому были произведены аналогичные анализы отливок для того, чтобы оценить и проанализировать изменения и дать оценку о целесообразности проведения данной работы по дополнительной обработке нанопорошка W.

Было проведено исследование микроструктуры полученных отливок силумина марки АК12 после внедрения модифицированного нанопорошка W+Cu по морфологии, размеру кремниевых пластин и дендритной структуре  $\alpha$ -Al (рисунок 4.1) по аналогии с анализом в Главе 3 данной работы.

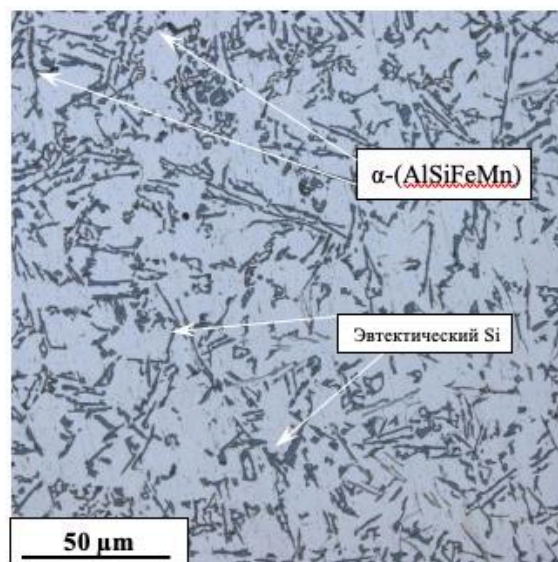
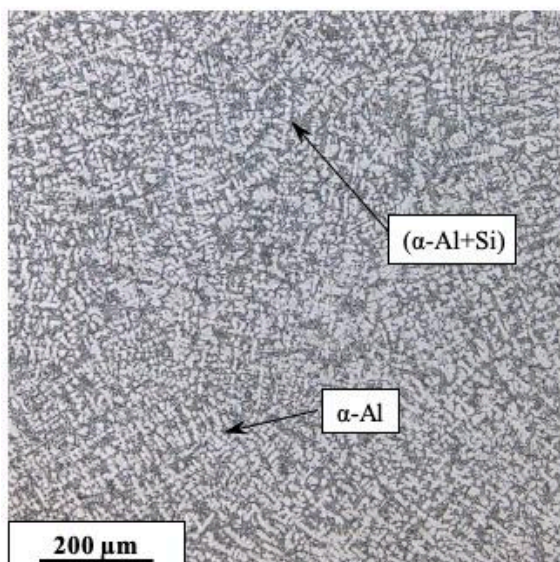


a



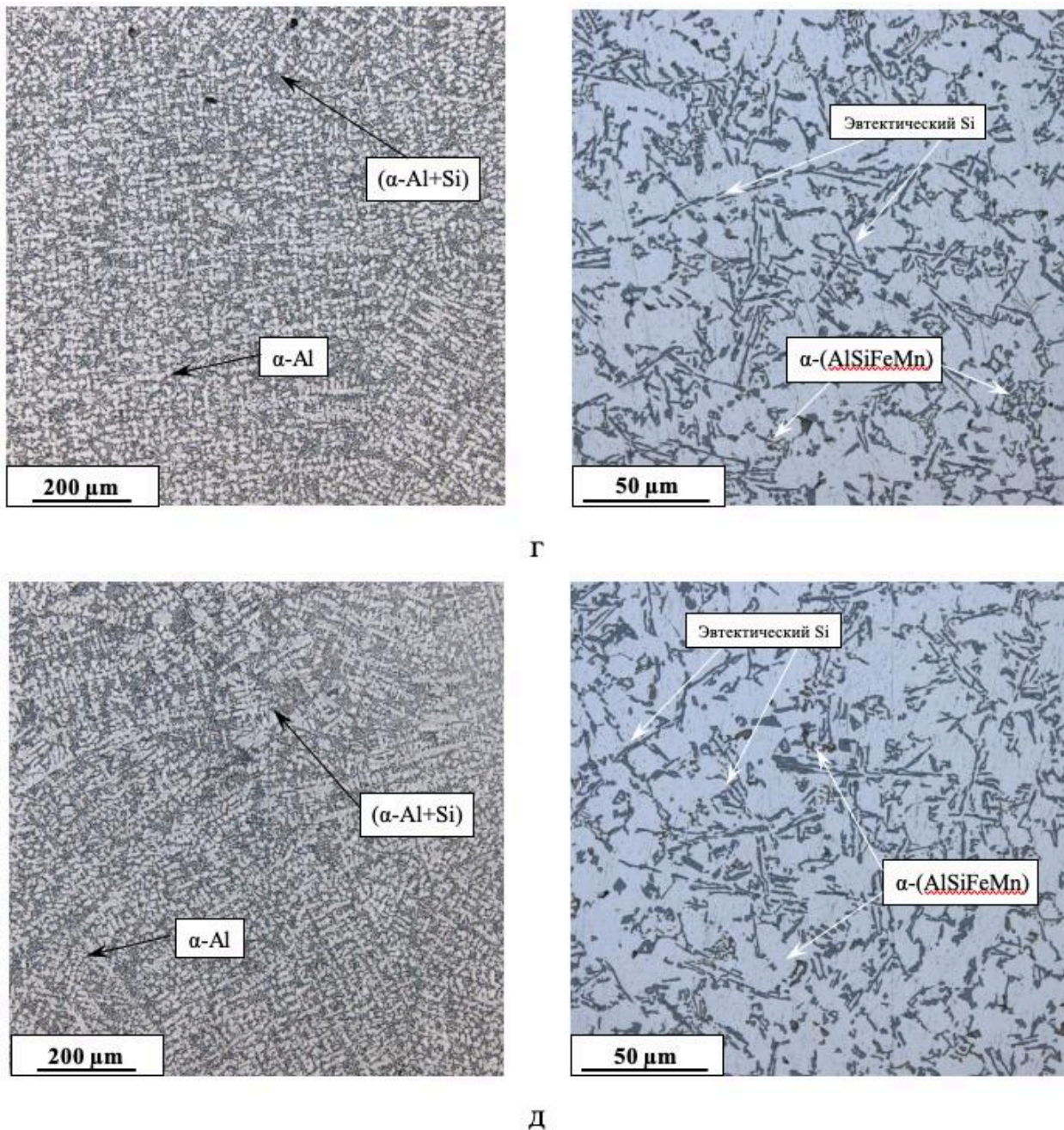


6



B





W+Cu (мас. %): а– 0,01; б– 0,05; в– 0,1; г– 0,25; д– 0,5

Рисунок 4.1 – Микроструктура силумина марки АК12 с различным содержанием W+Cu

Исходя из данных оптической микроскопии можно сделать вывод: введение в расплав предварительно обработанного порошка W+Cu в планетарно шаровой мельнице марки «Активатор 2SL» в количестве 0,01–0,5 мас. % оказывает влияние

на микроструктуру получаемых отливок. Отливки с концентрацией модификатора W+Cu 0,01 и 0,05 мас. % обладают довольно развитой дендритной структурой  $\alpha$ -Al с осями второго порядка. Аналогичным образом, что и при внедрении чистого порошка W, произошло уменьшение расстояния между осями второго порядка до значений  $\sim 17\text{--}21$  мкм (рисунок 4.1, а, б), то есть произошло смещение значений по сравнению со значениями при введении в расплав чистого порошка W. Оси третьего порядка практически отсутствуют. В полученных модифицированных отливках можно наблюдать скопления эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si) и пластины Si, которые по морфологии обладают довольно грубыми чертами. В границах этих пластин можно наблюдать частицы Si с размерами  $\sim 0,8\text{--}1$  мкм. Также произошло уменьшение среднего размера пластин Si в эвтектике. При концентрации модификатора 0,01 мас. % произошло уменьшение средних значений с  $\sim 9,6$  до  $\sim 8,5$  мкм и с  $\sim 6,5$  до  $\sim 5,9$  мкм при 0,05 мас. % по сравнению со значениями, полученными при модифицировании чистым W. Столь небольшие изменения при внедрении модификатора можно объяснить тем, что вольфрам внедрялся в соотношении 1/1 с порошком меди. То есть в чистом виде нанопорошка вольфрама, который участвовал в модифицировании отливок, был  $\sim 0,005$  и 0,025 мас. % соответственно. Данного объема порошка недостаточно для оказания значительных изменений в показателях микроструктуры.

При анализе данных, полученных при введении в расплав модификатора в концентрации 0,1; 0,25 и 0,5 мас. %, можно утверждать, что происходят такие же изменения, что и при внедрении чистого порошка W. Можно увидеть изменение в морфологии эвтектического Si, он приобретает более плавное очертание, становится волокнистым и тонким. Тем не менее расстояние между осями второго порядка сокращаются, хоть и незначительно. Расстояние сокращается со средних значений  $\sim 15\text{--}25$  до  $\sim 13\text{--}16$  мкм при концентрации 0,1 мас. % и  $\sim 15\text{--}22$  мкм при концентрации 0,5 мас. % (рисунок 4.1, в–д). Размер пластин эвтектического Si составляет  $\sim 5,7$ ,  $\sim 6$  и  $\sim 6,3$  мкм соответственно.



Если проанализировать и сравнить средние размеры пластин Si в эвтектике (таблица 4.1) при внедрении чистого нанопорошка W и нанопорошка W, подвергнутого дополнительной обработке в смеси с порошком Cu, можно увидеть уменьшение средних размеров кремниевых пластин. Сокращение размеров происходит ~ на 5–30 %. Данное уменьшение размеров связано с более полным усвоением порошка в объеме отливки и как следствие с образованием большего количества центров кристаллизации расплава.

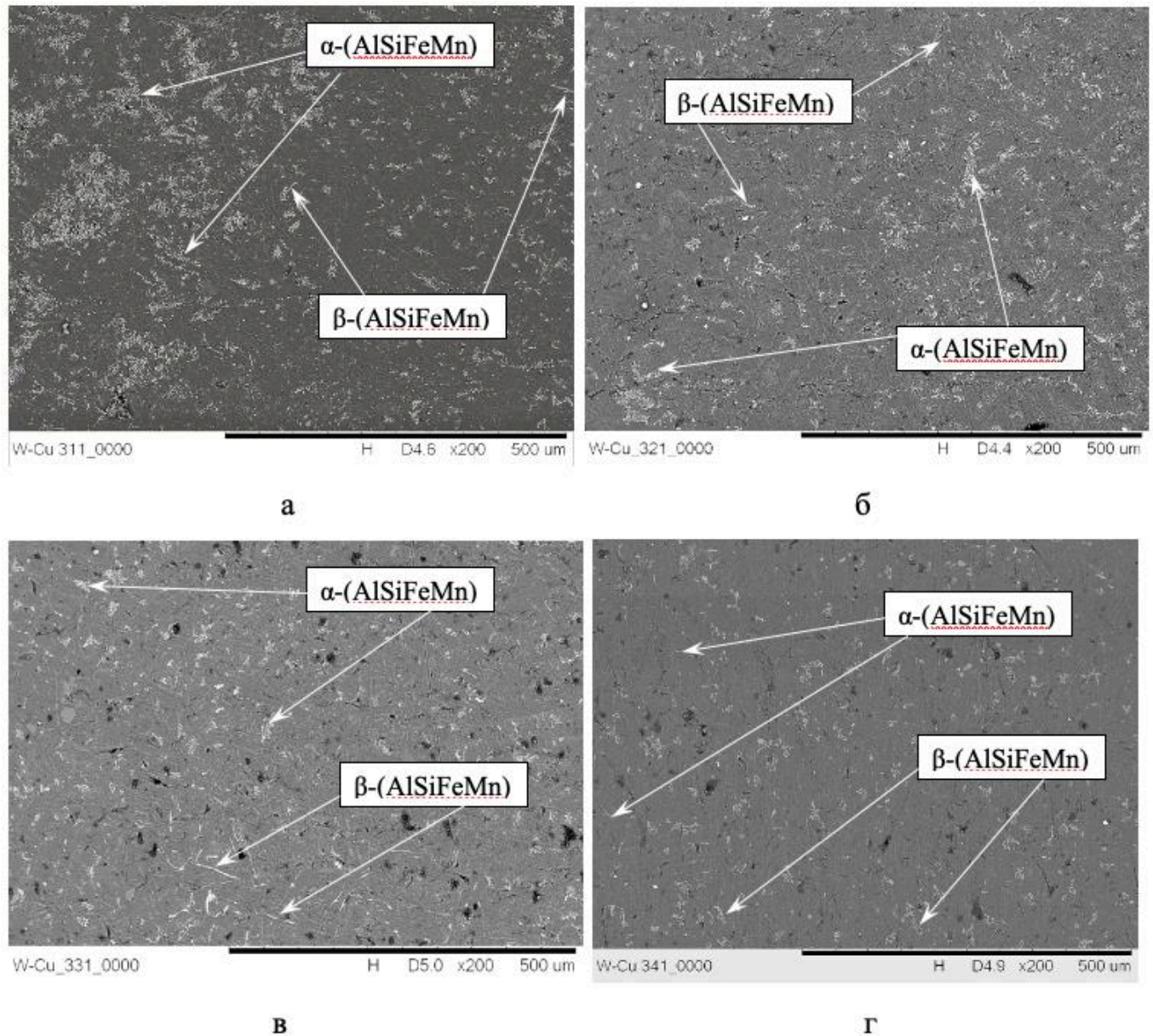
Таблица 4.1 – Показатели размеров пластин Si в отливке из силумина АК12 в зависимости от концентрации модификатора

мас. % W	Средний размер пластин Si в эвтектике, мкм	мас. % W+Cu	Средний размер пластин Si в эвтектике, мкм	Морфология эвтектического кремния
0	~ 12,3	0	//	Грубое игольчатое строение
0,01	~ 9,6	0,01	~8,5	Грубодисперсные пластины
0,05	~ 6,5–8,2	0,05	~5,9	Грубодисперсные пластины
0,1	~ 6–8	0,1	~5,7	Тонкая, волокнистая
0,25	~ 6–8	0,25	~6	Тонкая, волокнистая
0,5	~ 6–8	0,5	~6,3	Тонкая, волокнистая

Для образцов, в которые внедрились модификатор с дополнительной обработкой, аналогичным образом был проведен анализ данных, полученных при помощи оптической микроскопии. На рисунке 4.2 видно наличие железомарганцовистых фаз скелетообразной и иглообразных форм.

Исходя из полученных данных видно, что после внедрения модификатора W+Cu протекают изменения в микроструктуре. Наблюдается аналогичная (рисунок 3.2) трансформация морфологии фаз, уменьшение в размерах, а также сокращение их количества и более равномерное распределение по сечению отливок, как видно из рисунка 4.2. Наиболее характерно это видно при анализе и

сравнении данных РЭМ при концентрации W+Cu 0,01 мас. % и концентрации модификатора W+Cu 0,1 и 0,5 мас. % (рисунок 4.2, а, в, г).



W+Cu (мас. %): а – 0,01; б – 0,05; в – 0,1; г – 0,5

Рисунок 4.2 – РЭМ-изображения силумина марки АК12 с различным содержанием W+Cu

Наблюдается более равномерное распределение железомарганцовистых фаз, сокращение их концентрации в сечении отливки. Сокращение интерметаллидных соединений состава Al–Si–Fe–Mn сказывается благоприятным образом на механических характеристиках получаемых отливок из силумина марки АК12, так как данные включения, имеющие иглообразную и скелетообразную форму, достаточно хрупкие и могут послужить источниками трещин при дальнейших механических испытаниях, что неблагоприятно скажется на механических характеристиках модифицированных отливок.

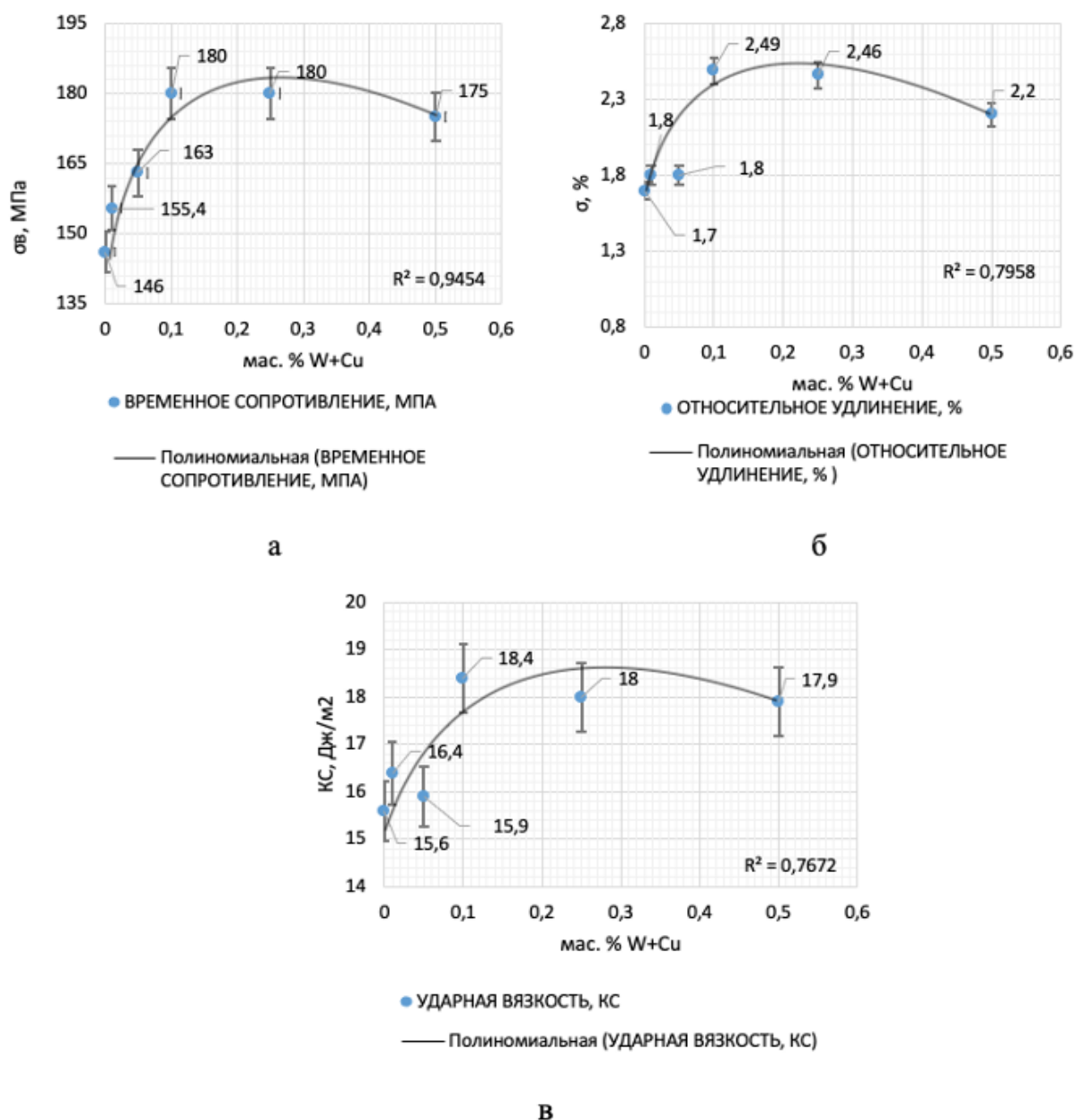
Таким образом, можно утверждать, что дополнительная обработка нанопорошка W в планетарно шаровой мельнице Активатор 2SL с ультрадисперсным порошком Cu благоприятно сказывается на микроструктуре получаемых отливок. Аналогично с отливками с внедренным необработанным нанопорошком W. Нанопорошок W+Cu с дополнительной МА изменяет морфологию эвтектического Si, приводит к уменьшению количества, размеров и более равномерному распределению интерметаллидных соединений Al–Si–Fe–Mn по сечению отливки. Дополнительная МА нанопорошка W в смеси с УДП порошком Cu позволяет увеличить процент усвояемости модификатора расплавом, что не только благоприятно сказывается на структуре отливок, но и целесообразно с экономической точки зрения. МА позволяет сократить процент выброса нанопорошка W с 30 % (без дополнительной обработки) до 3–5,5 % при дополнительной обработке с УДП Cu.

#### **4.2 Влияние модифицирования ультрадисперсным порошком W+Cu на механические свойства силумина**

Внедрения модифицированного порошка W+Cu привело к измельчению структуры отливок силумина и оказало благоприятное воздействие на микро- и макроструктуру в целом. Отливки АК12 с добавлением порошка W+Cu

подвергались аналогичной, как образцы модифицированные чистым нанопорошком W, серии испытаний на предел прочности, относительное удлинение и ударную вязкость. Полученные данные с применением модифицированной добавки на механические свойства АК12 приведены на рисунке 4.3. Исходя из полученных данных наблюдается, что при внедрении модификатора в расплав в количестве 0,01 мас. % наблюдается увеличение относительного удлинения на 5–6 % и увеличение ударной вязкости на 6–7 %, предел прочности увеличивается на 6–7 %. С увеличением концентрации модификатора в расплаве происходят более значительные изменения в механических свойствах отливок силумина. Так, с поднятием концентрации до 0,05 мас. % предел прочности увеличивается на ~12 %, при этом характеристики относительного удлинения остаются на уровне концентрации модификатора в 0,01 мас. %, а ударная вязкость показывает прирост в скромные 2 % относительно отливок без модификатора и падение на ~3 % относительно характеристики отливок с концентрацией модификатора 0,01 мас. %.

Продолжая анализ полученных данных, можно утверждать, что с увеличением концентрации модификатора происходит рост всех трех показателей механических характеристик модифицированных отливок. Тем не менее, если подводить итоги, проанализировав данные, представленные на рисунке 4.2, можно сделать вывод, что введение модификатора W+Cu в количестве 0,1 мас. % является более оптимальным для поднятия механических свойств силумина марки АК12. Стоит отметить, что при внедрении чистого нанопорошка W оптимальной концентрацией был также показатель на уровне 0,1 мас. %. В случае с порошком W, подвергнутым дополнительной активации и смачиванию порошком Cu в планетарно шаровой мельнице, оптимальная концентрация осталась такой же, как и при внедрении чистого нанопорошка W.



а – временное сопротивление, МПа; б – относительное сопротивление, %;

в – ударная вязкость КС

Рисунок 4.3 – Влияние нанопорошка W+Cu на свойства АК12

Это связано с тем, что в обоих случаях в конечном итоге участвовало примерно равное количество модификатора. При модифицировании чистым порошком W в осадок выпадало  $\sim 30 \pm 5$  % модификатора, то есть в модифицировании участвовало  $0,07 \text{ мас. \%} \pm 5$  % модификатора. В случае дополнительной обработки порошка W в смеси с порошком Cu в

модифицировании участвует до  $97 \pm 2 \%$ , а это составляет  $\sim 0,05\text{--}0,06$  мас. %. Но за счет более равномерного распределения модификатора при помощи УДП порошка меди показатели микроструктуры, а в конечном итоге и механических характеристик отливок силумина марки АК12 несколько лучше по сравнению с модифицированием чистым нанопорошком W. Так, при внедрении 0,1 мас. % все три вышеперечисленные показателя повышаются, временное сопротивление увеличивается на  $\sim 24 \%$ , относительное удлинение выше показателей не модифицированных отливок на  $\sim 46 \%$ , а ударная вязкость отличается от исходных показателей на 18 %. Чистая концентрация нанопорошка W находится на уровне  $\sim 0,05$  мас. %, так как при дополнительной обработке в планетарно шаровой мельнице происходит смешивание порошков W и Cu в соотношении 1:1. Более того описанная выше дополнительная обработка nano порошка W является также экономически целесообразным. Стоимость 1 кг модификатора W составляет 47 000 руб. (в ценах 2020 г.). Если не подвергать модификатора W дополнительной активации в смеси с порошком Cu, для модифицирования одной тонны силумина потребуется килограмм модификатора W. Из расчета что в осадок будет выпадать 30 % порошка, то на одной тонне экономические потери будут  $\sim 14\,000$  руб. Для предприятия со средним размером с объемами литья 3 тыс. тонн в год размеры недополученной прибыли составит приблизительно 42 млн. руб.

При дополнительной механической активации и смешивании порошков W и Cu, для модифицирования одной тонны силумина марки АК12 потребуется 500 грамм нанопорошка W и 500 грамм порошка Cu, в денежном выражении это составляет 23 500 руб. и 4000 руб. соответственно. Общая стоимость модификатора для одной тонны силумина марки АК12 составит 27 500 руб. Если принять в расчет что в осадок будет выпадать  $\sim 5 \%$  модификатора, то в экономическом выражении это составит 4 млн. 125 тысяч руб. (для предприятия со средним размером с объемами литья 3 тыс. тонн в год). Небольшие затраты на

приобретение планетарно шаровой мельницы для активации и смешивании порошком будет окуплен в первый год эксплуатации так как снизит потери на модификаторе в 9 раз. Объем потерь активированного модификатора будет кратно перекрыт экономическим эффектом от общего количества снижения брака при литье изделий, пересчета необходимого объема материала для изготовления изделий за счет повышения прочностных характеристик, а так же возможного расширения номенклатурной базы выпускаемой продукции.

### 4.3 Выводы

1. Дополнительная обработка нанопорошка W приводит к увеличению усвояемости модификатора расплавом и уменьшает остаточный процент модификатора в тигле с  $\sim 30$  до  $\sim 6-11$  %. А в пересчете на чистый W с  $\sim 30$  % (без дополнительной обработки) до  $\sim 3-5,5$  %.
2. Оптимальной концентрацией модификатора с дополнительной обработкой для повышения механических свойств является 0,1 мас. %. Данная концентрация оказывает наилучшее влияние на структуру полученных отливок. Происходит измельчение структуры, уменьшается размер и морфология эвтектического Si, происходит более равномерное распределение эвтектики ( $\alpha\text{-Al}+\text{Si}$ ), сокращается размер игольчатых включений кремния. При данной концентрации временное сопротивление увеличивается на  $\sim 24$  %, относительное удлинение выше на  $\sim 46$  %, ударная вязкость возрастает на 18 %.
3. Внедрение модификатора с дополнительной механической активацией в количестве 0,1 мас. % уменьшает количество и размер интерметаллидных соединений Al–Si–Fe–Mn и приводит к их более равномерному распределению по сечению отливки.



## **5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПЫТАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ МОДИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА И МЕДИ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ОАО «ТОМСКИЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД ИМ. В.В. ВАХРУШЕВА»**

Представленные в данной работе результаты исследований по внедрению и модификации силуминовых отливок наонопорошком позволяют решить проблему низких прочностных характеристик путем совершенствования технологического процесса литья заготовок.

В частности, в качестве практической реализации данной работы была поставлена задача решения проблемы низкой стойкости к ударным нагрузкам и комплексного повышения качества отливок для корпусов гидроблоков. Практическое внедрение работы было реализовано на производственных площадях ОАО «Томский электромеханический завод им. В.В. Вахрушева». На предприятии установлена производственная линия полного цикла по изготовлению данных изделий (рисунок 5.1).

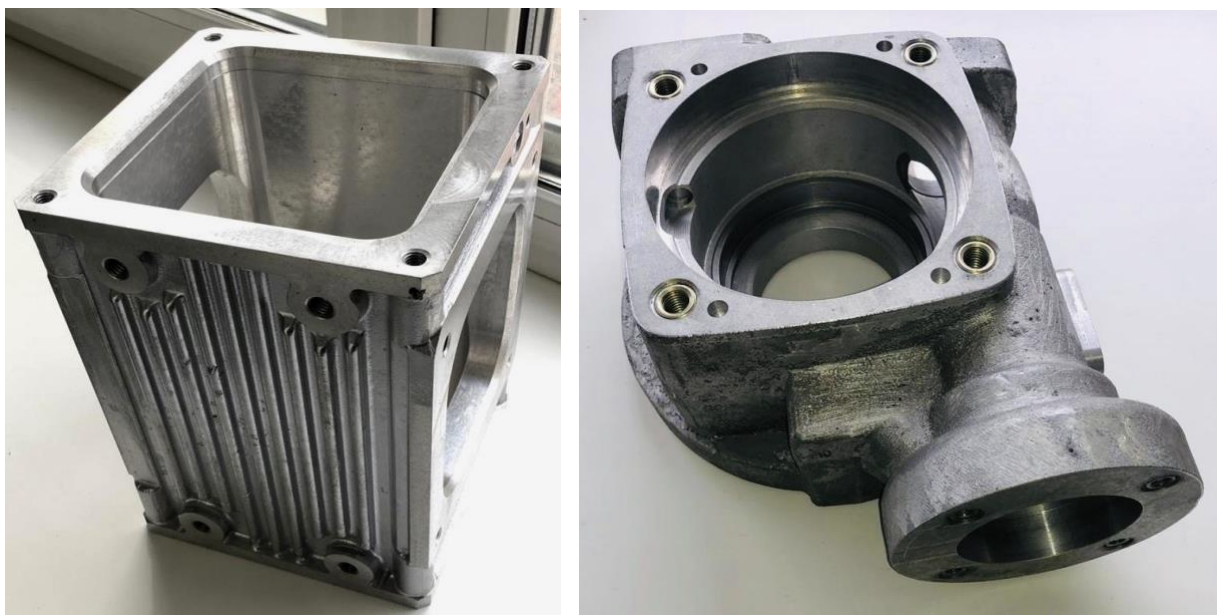


Рисунок 5.1 – Изделия изготавливаемые из силумина марки АК12



Для обеспечения улучшения механических характеристик изделий по предложенной технологии изготавливались литые заготовки. На предприятии заготовки в дальнейшем подвергались механической обработке и испытаниям.

Исходя из известных условий работы поставляемого оборудования, узел должен гарантированно обеспечить заявленный срок эксплуатации без выхода из строя и без разрушения. В случае преждевременного выхода из строя и остановки участка предприятия на ремонт происходили экономические потери предприятия за счет простоя оборудования и снижения выпуска продукции. Совокупный экономический ущерб может быть кратно выше стоимости ремонта и сменного узла.

Учитывая вышеизложенное, перед автором была поставлена задача получить отливки для корпусов, обладающих более высокими показателями механических характеристик, а также имеющих невысокую себестоимость.

### **5.1 Последовательность операций технологического процесса выплавки отливок**

1. Подготовить тигли, разливочные ковши, плавильный инструмент и шихтовые материалы (Согласно инструкциям, предусмотренным на предприятии, изготовители).
2. Изготовление литейной формы из песчано-глиняной смеси с припуском на дальнейшую механическую обработку. Приблизительный вес полученной отливки после удаления литниковой системы составляет 20 кг.
3. Включить печь САТ-250, задать температуру на терморегуляторе 830-840 °С.
4. Расплавить чушковой силумин, вводить в расплав возврат, в количестве 30 % от объема плавки, по мере расплавления чушкового силумина.

Примечание – Возврат сплава включает бракованные отливки, детали, сливы, прибыли

5. Провести с помощью мешалки интенсивное перемешивание сплава в течении 5-7 мин.
6. Снять с помощью ложки-счищальки с поверхности сплава образовавшийся шлак.
7. С помощью ложки-сито присыпать зеркало расплава флюсом Arsal в количестве 0,05 мас. % (для очистки от неметаллических включений и окислов, снижению содержания шлака).
8. Снять с помощью ложки-счищальки с поверхности шлак, провести рафинирование.
9. Завернуть в бумагу флюс Arsal в количестве 0,15 мас. % шихты, загрузить в колокольчик.
10. Погрузить колокольчик в сплав на половину глубины тигля, после прекращения бурления снять с поверхности шлак и провести интенсивное перемешивание, с помощью мешалки, сплава в течении 3-5 мин.
11. Произвести модифицирование смесью порошков вольфрама и меди приготовленными по описанной ниже технологии, обернув в алюминиевую фольгу и загрузив модификатор в колокольчик и медленно опустив его на половину глубины тигля. Произвести тщательное перемешивание в течении 5-7 мин.
12. Предварительная подготовка и обработка частиц нанопорошка вольфрама в смеси ПМУ (Порошок меди ультрадисперсный) в планетарно шаровой мельнице «Активатор-2SL» в соотношении 1/1. Для обработки в активаторе применялся нанопорошок W (ТУ 1791-003-36280340-2008), имеющий средний размер частиц порядка 240...380 нм и площадь удельной поверхности БЭТ – 1,7–2,4 м<sup>2</sup>/г, а также ультрадисперсный порошок меди ПМУ (ТУ-1793-011-50316079-2004) со сферической формой частиц и средним размером частиц 7 мкм. Вес порошков, обрабатываемых за одну загрузку, составлял 100 ±0,001 г. Частота вращения планетарного диска составляла ~1000 ±10 об/мин, что

сопоставимо с ускорением мелющих тел в размере  $100 \pm 2$  G и относительной энергией шара в размере  $86,5 \pm 2$  ГН. Вес шаров, применяемых для перемешивания,  $300 \pm 2$  г. Засыпка модифицированной смеси порошков в капсулу из алюминиевой фольги. Количество порошка для модифицирования  $200 \pm 0,5$  г, что составляет  $\sim 0,1$  мас. % от веса шихты.

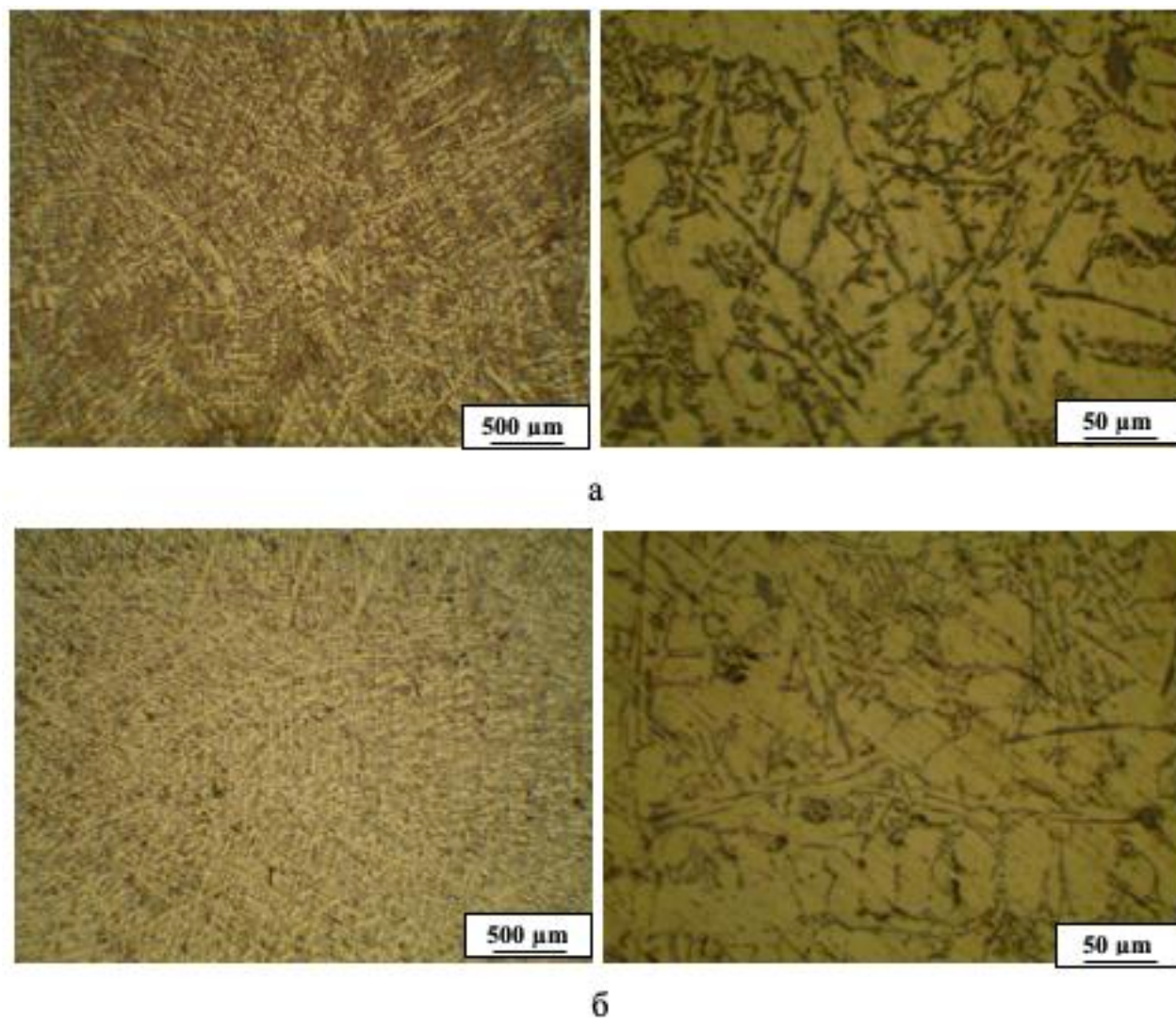
13. После перемешивания дать расплаву с модификатором отстояться в течении 10 мин  $\pm 30$  с при температуре  $840 \pm 5$  °C.
14. Перед заливкой сплава по формам ковш необходимо прогреть до температуры  $580 \pm 30$  °C, медленно погрузив его в расплавленный металл. Заливка расплава в заранее подготовленную литейную форму (перед заливкой расплав повторно перемешивался).

## **5.2 Микроструктура полученных отливок, механические свойства**

Для оценки полученных результатов влияния добавки модификатора в виде нанопорошка W с дополнительной обработкой на расплав силумина проводился анализ микроструктуры.

На рисунке 5.2 приведена микроструктура отливки заготовки для корпуса, которая была получена по описанной выше технологической цепочке с применением модификатора, а также без использования модифицирующей добавки. Видно, что применение модификатора способствует улучшению качества микроструктуры полученной отливки. По таким параметрам, как: морфология и размер кремниевых пластин, дендритная структура  $\alpha$ -Al.

Для отливок, полученных по стандартной технологии (без модификатора), характерна микроструктура сплава с развитой дендритной структурой  $\alpha$ -Al с крупными осями второго порядка и осями третьего порядка. Расстояние между осями второго порядка составляет  $\sim 30$ – $35$  мкм (рисунок 5.2, а). В данных отливках наблюдается скопление эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si) и грубодисперсные пластины Si.



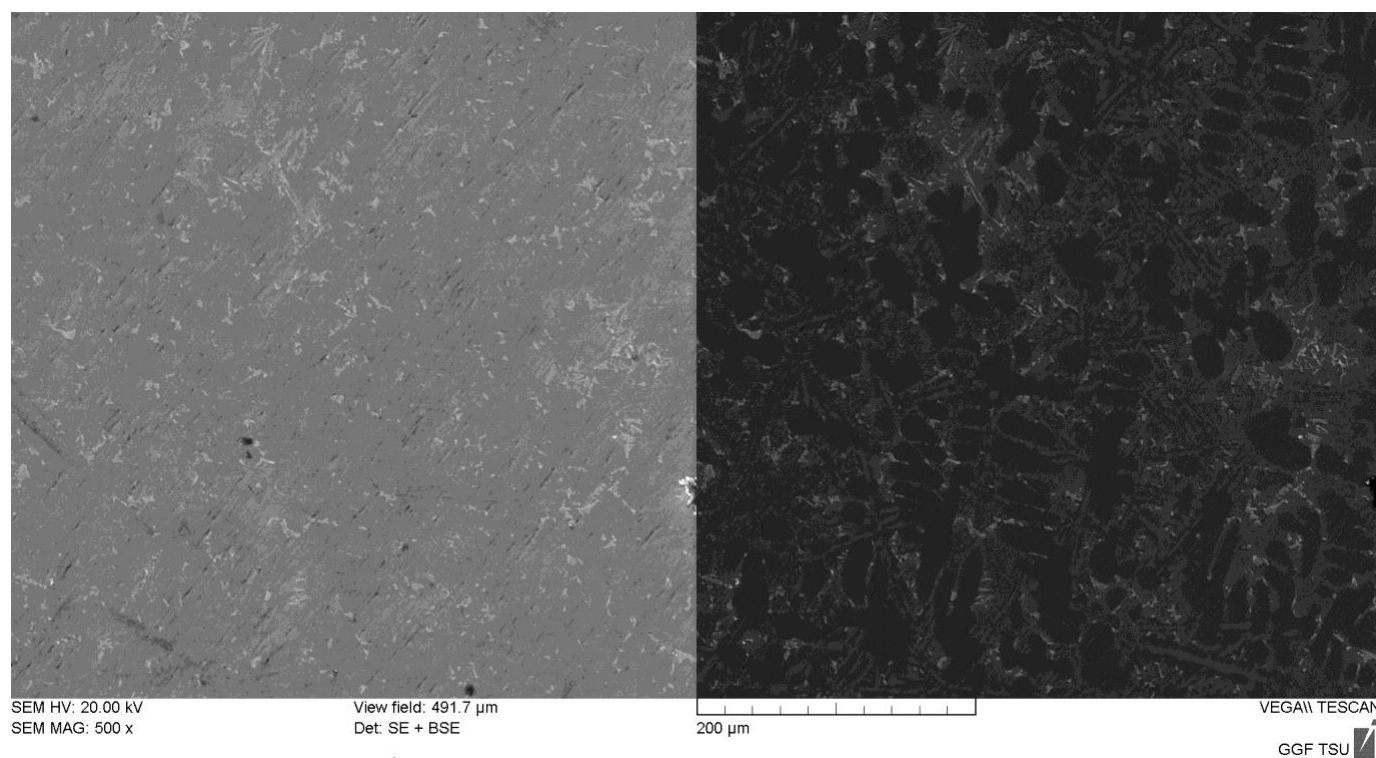
а – без модификатора; б – 0,1 мас. % W+Cu

Рисунок 5.2 – Микроструктура отливки из силумина марки АК12

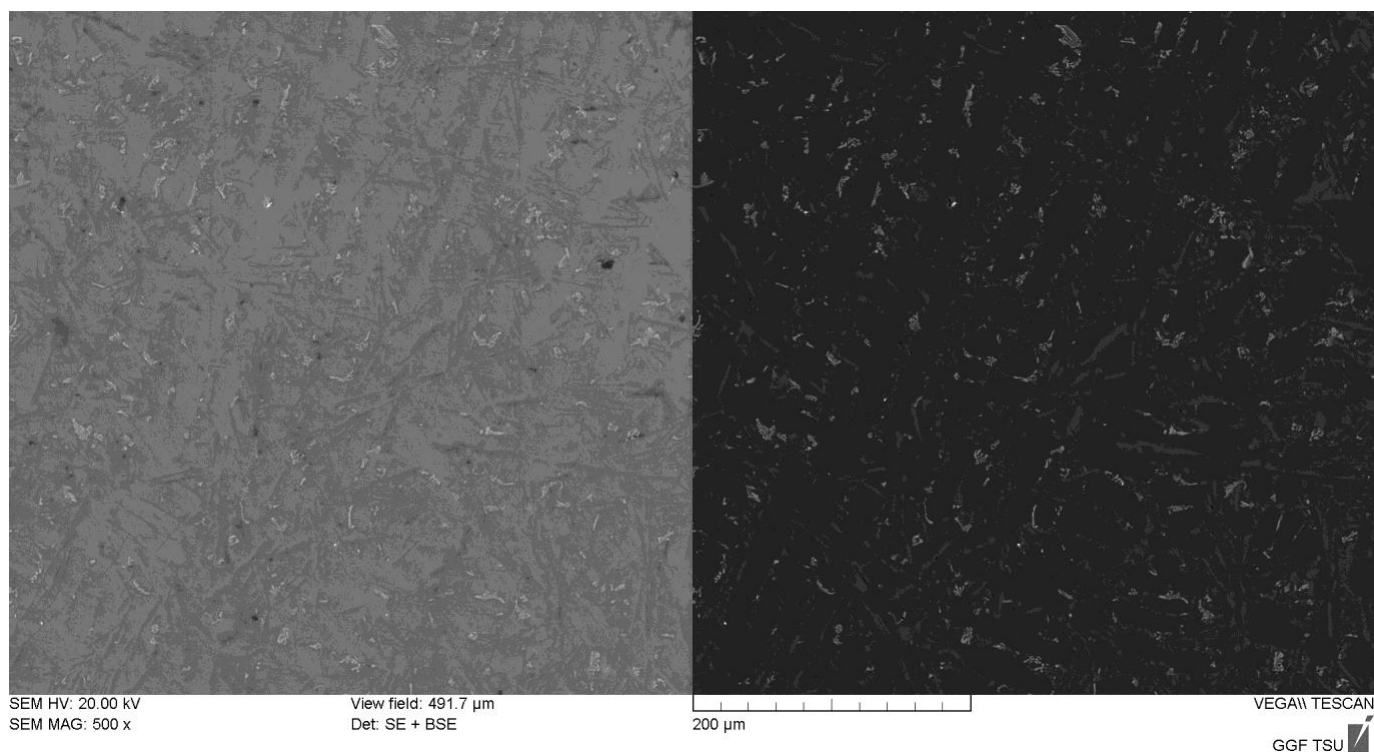
После проведения плавки по предложенной выше технологии модифицирования осуществлен сравнительный анализ отливки показал значительное улучшение качества микроструктуры. При анализе микроструктуры, представленной на рисунке 5.2, а, б, можно наблюдать более равномерное распределение дендритов  $\alpha$ -Al первого порядка, а также эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si) по

сечению отливки. Расстояние между осями второго порядка уменьшилось до значений примерно 14–23 мкм. Морфология эвтектического кремния поменялась с грубых пластин на тонкую волокнистую.

Анализируя, данные РЭМ, представленные на рисунке 5.3, можно утверждать, что происходит трансформация морфологии фаз, уменьшение их размеров и сокращение количества с более равномерным распределением по сечению отливки при внедрении модификатора. Сродная трансформация и изменения в морфологиях фаз наблюдались в Главах 3 и 4. Тогда наблюдаемые изменения в более равномерном распределении железомарганцовистых фаз, сокращении их концентрации в сечении отливки привели к повышению механических характеристик получаемых отливок, так как интерметаллидные соединения состава Al–Si–Fe–Mn являются хрупкими включениями по своей природе, как уже было описано в Главе 3 данной работы.



a



б

а – без модификатора; б – 0,1 мас. % W+Cu

Рисунок 5.3 – SEM отливки из силумина марки АК12

После изъятия контрольных образцов отливок для проведения механических испытаний было установлено, что изменения в структуре модифицированной отливки отражаются и на механических характеристиках. Сравнительный анализ механических характеристик отливок, изготовленных по стандартной технологии и по описанной выше технологии с применением модификатора, различны (таблица 5.1).

Наблюдается прирост ударной вязкости на ~22 % временного сопротивления – на ~25 % при использовании технологии модифицирования отливок, представленной в данной работе. Это связано с тем, что модификатор оказывает влияние на структуру и свойства силуминовых отливок.

Таблица 5.1 – Показатели механических свойств силумина АК12

Отливки силумина марки АК12	Характеристики		
	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	КС, Дж/м <sup>2</sup>
Без модификатора	147 ± 7	1,8 ± 0,04	15,4 ± 0,77
С применением модификатора W+Cu в количестве 0,1 мас. %	183 ± 8	2,7 ± 0,07	18,7 ± 1,1

Корпусные детали сложной конфигурации, изготавливаемые на предприятии ОАО «Томский электромеханический завод им. В.В. Вахрушева», обеспечили требуемые характеристики герметичности при гидроиспытаниях, а также повышенные механические свойства при механических испытаниях. При использовании данной возможно уменьшение себестоимости деталей, снизить процент брака, что окажет экономический эффект на экономику предприятия.

Так из расчета что отливка для одной детали весит 20 кг, а стоимость одного килограмма литья 1650 руб. (зависит от технологии литья, материала), цена отливки будет составлять 33 000 руб. Годовая партия гидроблоков в 2020 году составила 430 единиц, стоимость литья составила 14 190 000 руб. Процент брака отливок без модификатора составлял примерно 18 % в денежном выражении это составляло 2 554 200 руб.

При внедрении модификатора удалось снизить брак до 8 %, что составило 1 135 200 руб. в денежном эквиваленте. Стоимость модификатора для 1 кг отливки составляет 27,5 руб., что составляет 1,6 % стоимость литья на кг, стоимость модификатора на партию составило 227 040 руб. Отсюда следует что при внедрении модификатора в технологическую цепочку литья, только одного изделия, чистый экономический эффект составил 1 191 960 руб., без учета возможного уменьшения веса изделия за счет уменьшения толщины стенок

деталей. Если учесть уменьшения веса деталей на 5-7 % за счет увеличения прочностных характеристик, экономия на литье составит 851 400 руб. и суммировать с экономией от потери на браке, то чистый экономический эффект для предприятия составит 2 043 360 руб. при внедрении модификатора в технологическую цепочку одного выпускаемого изделия. Если распространить данную модификацию на остальную выпускаемую продукцию, то экономический эффект может кратно увеличиться. Результаты внедрения подтверждаются соответствующим актом, представленным в Приложении.

### 5.3 Выводы

1. По результатам исследований структуры и свойств отливок из силумина марки АК12 выработаны технологические рекомендации по изготовлению отливок, используемых для производства корпусных деталей сложной конфигурации. Определены характеристики параметров микроструктуры отливок, обеспечивающие повышенные механические характеристики модифицированных отливок.
2. Разработан состав и методика подготовки модификатора нанопорошка вольфрама для литья силумина марки АК12, позволяющие существенно повысить ряд механических свойств отливок.
3. Результаты испытаний корпусных деталей на производственных мощностях ОАО «Томский электромеханический завод им. В.В. Вахрушева» показали, что применение представленной технологии модифицирования позволяет удовлетворить необходимые производственные требования, сократить количество брака и снизить стоимость готовой продукции.



## Заключение

В ходе проведенных исследований были установлены качественные и количественные закономерности изменения структуры и свойств силумина в зависимости от количества модификатора нанопорошка вольфрама, его дополнительной обработки и времени выдержки расплава с модификатором в печи. Данные взаимосвязи изучались и анализировались на примере промышленной марки силумина АК12, тем не менее качественно они могут быть распространены и на другие марки силумина.

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие основные выводы:

1. Установлено, что применение чистого нанопорошка вольфрама в качестве модифицирующей добавки возможно, но не целесообразно. После модифицирования необработанным нанопорошком вольфрама до 30 % введенного порошка выпадает в осадок на дне и стенках тигля и непригодно для дальнейшего использования. Это обусловлено плохой смачиваемостью порошка расплавом. Увеличение времени выдержки расплава с порошком приводит к повышению усвояемости порошка, но это отрицательно сказывается на микроструктуре, и как следствие на механических свойствах получаемых отливок.
2. Выявлено, что введение нанопорошка в количестве, превышающем 0,1 мас. %, снижает эффект модифицирования. При увеличении содержания нанопорошка структура начинала постепенно укрупняться, при этом агломерирование частиц порошка между собой также оказывало негативный эффект на механические характеристики модифицированных отливок. Эффект коагуляции снижал число центров кристаллизации, а также служил центрами концентраций напряжений.
3. Разработана технология активации нанопорошка вольфрама в смеси с ультрадисперсным порошком меди в планетарно шаровой мельнице, которая

показала свою эффективность при достаточной простоте и низких энергетических затратах. Дополнительная обработка нанопорошка W приводит к увеличению усвояемости модификатора расплавом и уменьшает остаточный процент модификатора в тигле с  $\sim 30$  до  $\sim 6-11$  %, а в пересчете на чистый W с  $\sim 30$  % (без дополнительной обработки) до  $\sim 3-5,5$  %, что является экономически целесообразным ввиду высокой цены на нанопорошок вольфрама.

4. Доказано, что оптимальной концентрацией модификатора нанопорошка для получения высоких механических характеристик является 0,1 мас. %. При данном количестве модификатора нанопорошка W+Cu идет измельчение структуры (уменьшение размера дендритов  $\alpha$ -Al твердого раствора), уменьшаются размеры игольчатых включений кремния, что благоприятно сказывается на свойствах полученных отливок. Установлено, что 0,1 мас. % W+Cu является оптимальной добавкой, так как приводит к равномерному распределению эвтектики ( $\alpha$ -Al+Si), уменьшению пластин эвтектического Si в 1,5 раза и изменению формы грубых пластин на тонкую волокнистую форму. При данной концентрации временное сопротивление увеличивается на  $\sim 24$  %, относительное удлинение выше на  $\sim 46$  %, ударная вязкость возрастает на 18 %.

## Список литературы

1. Белов, Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов: моногр. / Н.А. Белов. – Москва: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 511 с.
2. Золоторевский, В.С. Metallovedenie liteynykh aluminievykh spлавov / В.С. Золоторевский, Н.А. Белов. – Москва: МИСиС, 2005. – 376 с.
3. Белов, Н.А. Фазовый состав и структура силуминов: справочное издание / Н.А. Белов, С.В. Савченко, А.В. Хван. – Москва: Изд-во МИСиС, 2007. – 283 с.
4. ГОСТ ИСО 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. – Минск, 1993. – 28 с.
5. Алюминий: свойства и физическое metallovedenie: справ / Пер. с англ. / под ред. Дж.Е. Хэтча. – Москва: Metallurgiya, 1989. – 422 с.
6. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis / Ed. by F.D. Snelland, C.L. Clinton. – New York: John Wiley & Sons, 1967. – Vol. 5. – 158 p.
7. Pearson, T.G. The production and properties of superpurity aluminum / T.G. Pearson, H.W.L. Phillips // Metallurgical Reviews. – 1957. – Vol. 2. – P. 305-360.
8. Deep, G. Yield point behavior in extruded aluminum rod / G. Deep, A. Plumtree // Metallurgical Transactions A. – 1975. – Vol. 6A. – P. 359-366.
9. Iida, F. Anomalous strain-rate sensitivity of flow stress in superconducting Al and Al–Mg alloys / F. Iida [et al.] // Acta Metallurgica. – 1979. – Vol. 27. – P. 647-653.
10. Davis, J.R. Aluminum and aluminum alloys / J.R. Davis // ASM International. – 1993. – 784 p.
11. Hatch, J.E. Aluminum: properties and physical metallurgy / J.E. Hatch // ASM International. – 1984. – 424 p.

12. Пригунова, А.Г. Силумины: атлас структур и фрактограмм: справ. изд. / А.Г. Пригунова, Н. А. Белов [и др.]; под ред. Ю.Н. Тарана, В.С. Золоторевского. – Москва: Металлургия, 1989. – 324 с.
13. Properties of aluminum alloys: tensile, creep and fatigue data at high and low temperatures / Ed. by J.G. Kaufman. – ASM International and the Aluminum Association, 1999.
14. Алиева, С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы: справ. изд. / С.Г. Алиева, М.Б. Альтман [и др.]. – Москва: Металлургия, 1984. – 528 с.
15. Дриц, М.Е. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справ. изд. / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар [и др.]. – Москва: Наука, 1977. – 228 с.
16. Белов, Н.А. Атлас микроструктур промышленных силуминов: справ. / Н.А. Белов, С.В. Савченко, В.Д. Белов. – Москва: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 204 с.
17. Belov, N.A. Multicomponent phase diagrams: applications for commercial aluminum alloys / N.A. Belov, D.G. Eskin, A.A. Aksenov. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 414 p.
18. Мондальфо, Л.Ф. Структура и свойства сплавов / Л.Ф. Мондальфо / Пер. с англ. – Москва: Металлургия, 1979. – 640 с.
19. Effect of in situ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles on the microstructure of hypereutectic Al-20%Si alloy / Q. Li, T. Xia, Y. Lan [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2013. – Vol. 4, № 577. – P. 232-236.
20. El-Mahallawi, I.S. Nanoreinforced cast Al-Si alloys with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles / I.S. El-Mahallawi, A. YehiaShash, A. Amer // Metals. – 2015. – № 5. – P. 802-821. DOI: 10.3390/met5020802.
21. Modification of Al-Si alloys by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection / C.M. Molina, A.F. Valdes, R.M. Valdez [et al.] // Mater. Lett. – 2009. – Vol. 63. – P. 815-820.

22. Zykova, A.P. The effect of ultrafine powders on the structural formation processes and mechanical properties of Al–7%Si alloy / A.P. Zykova, L.A. Kazantseva, I.A. Kurzina // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772. – P. 030020-1–030020-7.
23. Eidhed, W. Modification of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi Compound in Recycled Al-Si-Fe Cast Alloy by Using Sr, Mg and Cr Additions / W. Eidhed // J. Mater. Sci. Technol. – 2008. – V. 24, № 1. – P. 45-47.
24. Chong, C. Influences of complex modification of P and RE on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy / C. Chong, L. Zhong-xia, E. Bo [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2007. – Vol. 17. – P. 301-306.
25. Li, J.H. Modification of eutectic Si in Al–Si alloys with Eu addition / J.H. Li, X.D. Wang, T.H. Ludwig [et al.] // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 84. – P. 153-163.
26. Yuansheng, R. Modification of eutectic silicon and  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi phases in as-cast ADC12 alloys by using samarium addition / R. Yuansheng, Y. Hong, H. Zhi // J. Rare Earths. – 2013. – Vol. 31, № 9. – P. 916-922.
27. Li, Q. Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al–20%Si alloy / Q. Li, T. Xia, Y. Lan [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 24, № 562. – P. 25-32.
28. Wang, K. Nanoparticle-inhibited growth of primary aluminum in Al–10Si alloys / K. Wang, H.Y. Jiang, Y.W. Jia [et al.] // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 103. – P. 252-263.
29. Nowak, M. The effect of Nb–B inoculation on binary hypereutectic and neareutectic LM13 Al–Si cast alloys / M. Nowak, L. Bolzoni, N. HariBabu // Journal of alloys and compounds. – 2015. – Vol. 641. – P. 22-29.
30. Mohanty, P.S. Mechanism of grain refinement in aluminium / P.S. Mohanty, J.E. Gruzlesk // Actametall tater. – 1995. – Vol. 43, № 5. – P. 2001-2012.

31. Петров, И.А. Перспективы использования углеродсодержащего материала для обработки силуминов / И.А. Петров, А.П. Ряховский, В.С. Моисеев [и др.] // Литейщик России. – 2016. – № 1. – С. 28-32.
32. Никитин, В.И. О влиянии Sr, Ti и В на модифицируемость доэвтектических силуминов / В.И. Никитин, К.В. Никитин, С.А. Акишин [и др.] // Литейное производство. – 2012. – № 1. – С. 24-28.
33. Волочко, А.Т. Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития / А.Т. Волочко // Литье и металлургия. – 2015. – № 4 (81). – С. 38-45.
34. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2004610217. Система компьютерной обработки изображений (Система КОИ) / Ю.П. Егоров, Н.В. Мартюшев. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 19.01.2004.
35. Мартюшев, Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа [Электронный ресурс] / Н.В. Мартюшев // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – С. 1–6. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/105-r6745>.
36. Семенков, И.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа / И.В. Семенков // Молодежь и современные информационные технологии: сб. тр. XI Международной науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: Томск. политехн. ун-т, 2013. – С. 111-113.
37. Воронков, И.М. Курс теоретической механики / И.М. Воронков. – Москва: Наука, 1966. – 596 с.
38. Штремель, М.А. Лабораторный практикум по специальному курсу прочность сплавов / М.А. Штремель. – Москва: Изд-во: МИСИС, 1969. – 78 с.

39. Мартюшев, Н.В. Компьютерный анализ структуры материалов / Н.В. Мартюшев, Ю.П. Егоров, О.М. Утьев // Обработка металлов. – 2003. – № 3. – С. 32-34.
40. Металлографические реактивы: справ. / под ред. В.С. Коваленко. – Москва: Наука, 1981. – 121 с.
41. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства Электронный ресурс/ С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов [и др.]. – Режим доступа: <http://magneticliquid.narod.ru/authority/437.htm>.
42. Ушаков, А.В. Получение ультрадисперсных порошков металлов и их соединений вакуумным дуговым распылением / А.В. Ушаков, В.Е. Редькин, Г.Ф. Безруких // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр. Второй межрегион. конф. с международным участием. – Красноярск, 1999. – С. 46.
43. Ушаков, А.В. Оптимизация режимов распыления при получении ультрадисперсных порошков в дуговом разряде при низком давлении / А.В. Ушаков // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр. Второй межрегион. конф. с международным участием. – Красноярск, 1999. – С. 47-49.
44. Ушаков, А.В. Эффективность дуговых источников для получения ультрадисперсных порошков / А.В. Ушаков, В.Е. Редькин, Г.Ф. Безруких [и др.] // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Тр. Второй меж- регион. конф. с международным участием. – Красноярск, 1999. – С. 43-45.
45. Ушаков, А.В. Установка для получения высокодисперсных порошков / А.В. Ушаков, В.Е. Редькин, Г.Ф. Безруких // Физикохимия ультрадисперсных систем: Тез. докл. Пятой Всерос. конф. – Москва: МИФИ, 2000. – С. 86-87.
46. Avari, A.R. Mechanically driven alloying of immiscible elements / A.R. Avari, P.J. Desre, T. Benameur // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68, № 14. – P. 2235-2241.
47. Полубояров, В.А. Возможности метода механохимических воздействий для приготовления нанодисперсий и модифицирования ими

полимеров, металлов, а также для создания керамических материалов / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, Г.Е. Селютин [и др.] // Перспективные материалы. – 2009. – № 3. – С. 9-15.

48. Патент № 2344180 Российская Федерация, МПК C21C001/00, C21C007/00. Способ внепечного модифицирования чугунов и сталей: № 2007106678/02; заявл. 21.02.2007; опубл. 20.01.2009 / Полубояров В.А., Черепанов А.Н., Коротаева З.А., Ушакова Е.П.; заявитель и патентообладатель Полубояров В.А., Черепанов А.Н. – 8 с.

49. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1988. – 368 с.

50. Механический синтез в неорганической химии / под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 320 с.

51. Karagedov, G.R. Mechanochemical grinding of inorganic oxides / G. R. Karagedov, N. Z. Lyakhov // KONA Powder and Particles – 2003. – Vol. 21 –P. 76-87.

52. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. Пособие / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов; под науч. ред. В.Н. Анциферова. – Москва: Машиностроение, 2007. – 567 с.

53. Сычев, А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов / А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 157-170.

54. Амосов, А.П. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристаллических зерен до наноразмерных частиц / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.Е. Сычев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 128-134.



55. Боровинская, И.П. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / И.П. Боровинская. – Черноголовка: Территория, 2003. – 178 с.
56. Иванов, В.Г. СВС ультрадисперсного порошка молибдена / В.Г. Иванов, С.Н. Леонов, О.В. Гаврилюк, В.Н. Герасимова // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 54-58.
57. Агеев, Н.Д. Стационарное горение газовзвесей твердых горючих. Ламинарный диффузионный двухфазный факел / Н.Д. Агеев, Я.И. Вовчук, С.В. Горошин [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 6. – С. 54-62.
58. Золотко, А.Н. Синтез наноксидов в двухфазных ламинарных пламенах / А.Н. Золотко, Я.И. Вовчук, Н.И. Полетаев и др. // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 24-33.
59. Zakorzhevsky, V.V. Some Regularities of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / V.V. Zakorzhevsky, I.P. Borovinskaya // Int. J. SHS. – 2000. – Vol. 9, № 2. – P. 171-191.
60. Витязь, П.А. Модифицирование структуры СВС порошков нанодобавками / П.А. Витязь, Т.Л. Талако, А.В. Беляев и др. // Тез. докл. 1-й Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО-2004), Москва, 16–17 декабря 2004. – Москва: ИМЕТ, 2004. – С. 13.
61. Левашов, Е.А. Синтез нитрида карбада титана в режиме СВС-ФГ / Е.А. Левашов // Тез. докл. 1-й Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО-2004), Москва, 16–17 декабря 2004. – Москва: ИМЕТ, 2004. – С. 65.
62. Zakorzhevsky, V.V. Some specific features of synthesis of aluminum nitride powder / V.V. Zakorzhevsky, I.P. Borovinskaya // Polish Ceramic Bull. – 2002. – Vol. 69. – P. 109.
63. Сата, Н. Синтез тонкодисперсных порошков алюминия и ферритов / Н. Сата // Химия синтеза сжиганием: Сб. ст. / под ред. М. Коидзуми; пер. с яп. – Москва: Мир, 1998. – С. 100-109.

64. Chuhlomina, L.N. Synthesis of submicronic powders of silicon nitride with the use of acid enrichment of nitrated SHS ferroalloys / L.N. Chuhlomina, M.Kh. Ziatdinov, Yu.M. Maksimov // VII Intern. Symp. on SHS, Cracow, Poland, 6–9 July 2003.
65. Merzhanov, A.G. Combustion plasma synthesis of high temperature materials / A.G. Merzhanov // Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials / Eds. Z.A. Munir, J.B. Holt. – N.Y.: VCH Publ., 1990. – P. 1–53.
66. Боровинская, И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков тугоплавких соединений / И.П. Боровинская, Т.И. Игнатьева, М.Н. Цунцаева [и др.] // Тез. докл. 1-й Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО-2004), Москва, 16–17 декабря 2004. Москва: ИМЕТ, 2004. – С. 174.
67. Nersisyan, H.H. SHS for a Large-Scale Synthesis Method of Transition Metal Nanopowders / H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won // Int. J. SHS. – 2003. – Vol. 12, № 1. – P. 149.
68. Belov, D.Yu. Self-Propagating High Temperature Synthesis of finely dispersed Titanium Carbide / D.Yu. Belov, I.P. Borovinskaya, S.S. Mamyan // Int. J. SHS. – 2000. – Vol. 9, № 4. – P. 403-409.
69. Amosov, A.P. Azides as reagents in SHS processes / A.P. Amosov, G.V. Bichurov, N.F. Bolshova [et al.] // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1992. – Vol. 1, № 2. – P. 239-245.
70. Bichurov, G.V. The use of halides in SHS azide technology / G.V. Bichurov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2000. – Vol. 9, № 2. – P. 247-268.
71. Amosov, A.P. SHS filtration combustion techniques of ceramic powders / A.P. Amosov, A.G. Makarenko, A.R. Samboruk [et al.] // Int. J. SHS. – 1998. – Vol. 7, № 4. – P. 423-437.

72. Патент № 2161548 Российская Федерация. Способ получения тугоплавких соединений: № 98100315/02: заявл. 01.05.1998: опубл. 01.10.2001 / Амосов А.П., Закамов Д.В., Макаренко А.Г. и др.; заявитель Амосов А.П. – 10 с.
73. Pat. 4459363 (USA). Synthesis of refractory materials: 1983 / J.B. Holt. 10 Jul 1984.
74. Holt J.B. Combustion synthesis of transition metal nitrides / J.B. Holt, D.D. Kingman // Mater. Sci. Repts. – 1984. – Vol. 17. – P.167-175.
75. Sekar, M.A. Combustion synthesis and properties / M.A. Sekar, K.C. Patil // J. Mater. Sci. Lett. – 1992. – № 2. – P. 730-739.
76. Dhas, N.A. Synthesis and Properties of Fine-Particle cadmium Ferrite / N.A. Dhas, K.C. Patil // Int. J. SHS. – 1994. – Vol. 3, № 2. – P. 311-318.
77. Mukasyan, A. Self-Propagating High-Temperature Synthesis / A. Mukasyan // VIII Intern. Symp. on SHS, Quartu S. Elena, Italy, 21–24 June 2005. Abstracts. – P. 122–147.
78. Kingsley, J.J. Physics of Quantum Electronics / J.J. Kingsley, K.C. Patil // Mater. Lett. – 1988. – Vol. 6. – P. 427-432.
79. Yamada, O. Combustion Synthesis of Silicon Carbide in Nitrogen Atmosphere / O. Yamada, K. Hirao, M. Koizumi [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 1989. – Vol. 72, № 9. – P. 1735-1738.
80. Borovinskaya, I.P. Chemical classes of the SHS processes and materials / I.P. Borovinskaya // Pure and Appl. Chem. – 1992. – V. 64, № 7. – P. 919.
81. Borovinskaya, I. Chemical Dispersion as a Method for Segregation of Nanosized Powders of SHS Refractory Compounds / I. Borovinskaya, T. Ignatieva, M. Tsuntsaeveva [et al.] // VIII Intern. Symp. on SHS, Quartu S. Elena, Italy, 21–24 June 2005. Abstracts. – P. 15-16.
82. Боровинская, И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноразмерных тугоплавких соединений / И.П. Боровинская, Т.И. Игнатьева, В.И. Вершинников [и др.] // Процессы горения и взрыва в

физикохимии и технологии неорганических материалов: Матер. Всерос. конф., Москва, 24–27 июня 2002. – С. 154-158.

83. Aleksandrov, V.V. Mechanochemical synthesis in SHS systems / V.V. Aleksandrov, M.A. Korchagin // Int. J. SHS. – 1992. – Vol. 1, № 3. – P. 417-420.

84. Korchagin, M.A. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processe / M.A. Korchagin, T.E. Grigorieva, A.P. Barinova [et al.] // Int. J. SHS. – 2000. – Vol. 9, № 3. – P. 307-320.

85. Bernard, F. Mechanical a lloying in SHS. research / F. Bernard, E. Gaffet // Int. J. SHS. – 2001. – Vol. 10, № 2. – P. 109-131.

86. Kurbatkina, V.V. Wear-resistant Ti–Al–Ni–C–N coatings produced by magnetron sputtering of SHS-targets / V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, A.S. Rogachev [et al.] // VIII Intern. Symp. on SHS, Quartu S. Elena, Italy, 21–24 June 2005. – P. 96.

87. El-Eskandarany, M.S. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide alloy powders by mechanical solid state reactio / M.S. El-Eskandarany // Metal. Mater. Trans. – 1996. – Vol. A 27. – P. 2374-2382.

88. Wang, W. Microstructure study of TiB<sub>2</sub> / W. Wang, Z. Fu, R. Yuan // J. Ceram. – 1998. – Vol. 2, № 1. – P. 73-78.

89. Doppiu, S. Mechanochemistry of the titanium–silicon system: Compositional effects / S. Doppiu, M. Monagheddu, G. Cocco et al. // J. Mater. Res. – 2001. – Vol. 16, № 5. – P. 1266.

90. Grigoreva, T. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies / T. Grigoreva, M. Korchagin, N. Lyakhov // KONA. – 2002. – Vol. 20. – P. 144-158.

91. Gordopolov, Yu.A. Shock waves in the self-propagating high- temperature synthesis research / Yu.A. Gordopolov, A.G. Merzhanov // AIAA Progr. Astronaut. and Aeronaut. – 1993. – Vol. 154. – P. 539-559.

92. Lasalvia, J.C. Preparation of Boron Nitride by Enriching and plasma synthesis of high temperature materials / J.C. Lasalvia, L.W. Meyer, M.A. Meyers // J. Amer. Ceram. Soc. – 1992. – Vol. 75. – P. 592-600.
93. Merzhanov, A.G. The self-propagating high-temperature synthesis in the field of centrifugal forces, / A.G. Merzhanov, V.I. Yukhvid // Proc. 1-st US-Japanese Workshop on combustion synthesis. – Tokyo: Jap. Nat. Res. Inst. Metals Publ., 1990. – P. 1-22.
94. Odawara, O. Combustion synthesis GaP, InP and (Ga,In)P under a microgravity environment / O. Odawara, N. Kanamaru, R. Okutani [et al.] // Int. J. SHS. – 1995. – Vol. 4, № 2. – P. 117-122.
95. Shcherbakov, V.A. SHS of Cermet Foam Material / V.A. Shcherbakov, A.G. Merzhanov // J. Combust. Technol. – 1998. – Vol. 136. – P. 253-277.
96. Chen, C.C. A cost-effective process for large-scale production of submicron SiC by combustion synthesis / C.C. Chen, C.C. Li, K.Y. Liao // Mater. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 73. – P. 198-205.
97. Peng, J. Microwave initiated self-propagating high-temperature synthesis of SiC / J. Peng, J. Binner, S. Bradshaw // J. Mater. Synth. Process. – 2001. – Vol. 9. – P. 363-368.
98. Kalyanaraman, R. Synthesis and consolidation of iron nanopowders / R. Kalyanaraman, S. Yoo, M.S. Krushankara [et al.] // Nanostruct. Mater. – 1998. – Vol. 10. – P. 1379-1392.
99. Graeve, O.A. Electric Field Enhanced Synthesis of Nanostructured Tantalum Carbide / O.A. Graeve, Z.A. Munir // J. Mater. Res. – 2002. – Vol. 17. – P. 609-613.
100. Gras, C. Simultaneous Synthesis and Consolidation of Nanostructured MoSi<sub>2</sub> / C. Gras, F. Bernard, F. Charlot [et al.] // J. Mater. Res. P. – 2002. – Vol. 17, № 3. – P. 542-549.

101. Малинин, В.И. Воспламенение и горение аэрозвеси алюминия в реакторе высокотемпературного синтеза порошкообразного оксида алюминия / В.И. Малинин, Е.И. Коломин, И.С. Антипин // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38, № 5. – С. 41-51.

102. Calcott, N.F. A sodium flame process for synthesis of pure metals, alloys and ceramics / N.F. Calcott, W.A. Felder // 1-st Intern. Symp. on SHS, Alma-Ata, 23–28 September 1991. – P. 38.

103. Davis, K.A. Chemical equilibrium constraints in the high-temperature formation of metallic nitrides / K.A. Davis, K. Brezinsky, I. Glassman // Combust. Sci. Technol. – 1991. – Vol. 77. – P. 171-178.

104. Axelbaum, R.L. Gas-phase combustion synthesis of titanium boride (TiB<sub>2</sub>) nanocrystallites / R.L. Axelbaum, D.P. Du Faux, C.A. Frey et al. // J. Mater. Res. – 1996. – Vol. 11, № 4. – P. 948.

105. Yeh, C.L. Combustion and Plasmochemistry: Proc. of II Intern / C.L. Yeh, S.H. Yeh, H.K. Ma // Combustion and Plasmochemistry: Proc. of II Intern. Symp., Almaty, 17–19 September 2003. – Almaty: Kazakh Nat. Univ., 2003. – P. 299.

106. Woodridge M.S. // Progr. Energy Combust. Sci. – 1998. – V. 24. – P. 63-87.

107. Азатян, В.В. Кинетика закономерности окисления моногермана/ В.В. Азатян, Айвазян Р.Г. // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32, № 5. – С. 1031-1037.

108. Айвазян, Р.Г. Самораспространяющееся цепное горение с образованием ультрадисперсных порошков / Р.Г. Айвазян, В.В. Азатян, В.И. Калачев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 85-91.

109. Задиранов, А.Н. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов / А.Н. Задиранов, А.М. Кац. – Москва: Изд-во Российского Университета дружбы народов, 2007. – 228 с.

110. Калинина, Н.Е. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов порошковыми композициями [Электронный ресурс] / Н.Е. Калинина, В.П.

Белоярцева, О.А. Кавац // Вісник двигунобудування. – 2006. – № 2. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/modifitsirovanie-liteynyh-alyuminievyh-splavov-poroshkovymi-kompozitsiyami>.

111. Фридляндер, И.Н. Металловедение алюминия и его сплавов / И.Н. Фридляндер. – Москва: Металлургия, 1983. – 522 с.

112. Крушенко, Г.Г. Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов порошкообразными добавками / Г.Г. Крушенко // Материалы II Всесоюзной научной конференции «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа», 1982. – С. 137-138.

113. Михаленков, К.В. Формирование структуры алюминия, содержащего дисперсные частицы нитрида титана / К.В. Михаленков // Процессы литья. – 2001. – № 1. – С. 40-47.

114. Чернега, Д.Ф. Влияние дисперсных тугоплавких частиц в расплаве на кристаллизацию алюминия и силумина / Д.Ф. Чернега // Литейное производство. – 2002. – № 12. – С. 6-8.

115. Агуреев, Л.Е. Влияние малых добавок наночастиц оксида алюминия на прочностные характеристики алюминиевого материала [Электронный ресурс] / Л.Е. Агуреев, В.И. Костиков, Ж.В. Еремеева [и др.] // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 481, № 5. – С. 510-512. – Режим доступа: <http://ras.jes.su/dan/s207987840001349-2-1>. DOI: 10.31857/S086956520002130-6.

116. Попова, Э.А. Синергетический эффект при модифицировании лигатурными сплавами с кубической решеткой алюминидов / Э.А. Попова, П.В. Котенков, Э.А. Пастухов // Расплавы. – 2016. – № 2. – С. 185-191.

117. Балтер, М.А. Фрактография – средство диагностики разрушенных деталей / М.А. Балтер, А.П. Любченко, С.И. Аксенова; под ред. М.А. Балтер. – Москва: Машиностроение, 1987. – 160 с.

118. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. – Москва: Металлургия, 1977. – 271с.

119. Гордеева, Т.А. Анализ изломов при оценке надежности материалов / Т.А. Гордеева, И.П. Жегина. – Москва: Машиностроение, 1978. – 200 с.

120. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х кн. / [Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др.]; Пер. с англ. Р. С. Гвоздовер, Л. Ф. Комоловой. – М.: Мир, 1984. – Книга 1. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

121. Феллоуз, Дж. Фрактография и атлас фрактограмм / Дж. Феллоуз; пер. с англ., под ред. М.Л. Бернштейна. – Москва: Металлургия, 1982. – 489 с.

122. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник / Под ред. О. А. Банных, М.Е. Дрица. – Москва: Металлургия, 1986. – 439 с.

123. El-Mahallawi, I.S. Nanoreinforced cast Al-Si alloys with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles / I.S. El-Mahallawi, A.Y. Shash, A.E. Amer // Metals. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 802-821. DOI: 10.3390/met5020802.

124. Martyushev, N.V. Influence of soaking time of modifier in melt on microstructure of Al-12%Si alloys / N.V. Martyushev, V.S. Bashev, A.P. Zyкова // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 177. – P. 012118. DOI: 10.1088/1757- 899X/177/1/012118.

125. Мартюшев, Н.В. Модифицирование сплава марки АК12 частицами ультрадисперсного порошка вольфрама / Н.В. Мартюшев, А.П. Зыкова, В.С. Башев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2017. – № 3 (76). – С. 51-58. DOI: 10.17212/1994-6309-2017-3-51-58.

126. Ребиндер, П.А. Физико-химические основы модификации металлов и сплавов малыми поверхностно активными примесями / П.А. Ребиндер, М.С. Липман // Исследования в области прикладной физикохимии поверхностных явлений. – Москва, Ленинград: 1936. – С. 51-57.

127. Усманов, Р.Г. Мелкокристаллические быстроохлаждённые модификаторы: опыт применения при получении чугуна и стального литья / Р.Г. Усманов, В.А. Голубцов // Сб. докладов Литейного консилиума № 2 «Теория и



практика металлургических процессов при производстве отливок из чёрных сплавов». – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2007. – С. 124-128.

128. Сорокин Л.М., Ефименко Л.П., Калмыков А. Е., Смолин Ю.И. Электронно-микроскопическое исследование поверхностного слоя сплава алюминий-кремний после лазерного легирования карбидом вольфрама // Физика твердого тела. 2004. Т.46, №5. С. 953-958

129. Крушенко Г.Г., Назаров В. П., Резанова М. В. Применение нанопорошковых технологий при изготовлении из алюминиевых сплавов деталей транспортных средств // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16, № 1. – С. 233–240.

130. Мартынов Р. С. Влияние длительности горения разряда на фазовый состав порошкового карбида бора, полученного в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока / Р. С. Мартынов, А. Я. Пак // Инновационные технологии в машиностроении : сборник трудов X Международной научно-практической конференции, 23–25 мая 2019 г., Юрга. – Томск: Изд-во ТПУ, 2019. – С. 158-160.

131. Pak, Aleksandr Yakovlevich. Boron Carbide Synthesis in Low-Voltage DC Electric Arc Initiated in Open Air / A. Ya. Pak, G. Ya. Mamontov // Technical Physics Letters. – 2018. – Vol. 44, iss. 7. –P. 615-617

132. Марукович, Е. И. Технологические проблемы модифицирования структуры отливок из силуминов. Пути решения. / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2019. – № 2. – С. 19-22.

133. Марукович, Е. И. Научная проблема модифицирования первичных кристаллов  $\alpha$ -фазы отливок из силумина. Пути решения. / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2019. – № 2. – С. 28-31.

134. Стеценко, В. Ю. Определение механизмов литья алюминиево-кремниевых сплавов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой / В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2013. – № 2 (70). – С. 22 - 29.

135. Стеценко, В. Ю. Непрерывное литье эвтектических структурно-высокодисперсных слитков из силуминов без применения примесных модификаторов / В. Ю. Стеценко, А. М. Певнев, Suk-Bong Kang // Литье и металлургия. – 2010. – № 3 (57). – С. 13 - 15.

136. Марукович, Е. И. Производство и применение силумина с глобулярным кремнием / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. П. Гутев // Литье и металлургия. - 2017. – № 2 (87). - С. 15-19.

137. Стеценко, В. Ю. Модифицирование сплава АК12М2 без применения модифицирующих флюсов и лигатур / В. Ю. Стеценко, С. Л. Радько, С. В. Карписонов // Литье и металлургия. - 2004. – № 2 (30). - С. 129 - 130.

## Приложение А

### Акт о промышленном внедрении результатов



Открытое акционерное общество  
«Томский электромеханический завод  
им. В.В.Вахрушева»

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 28    Телефоны (3822) 42-08-56, 42-08-60    Факс (3822) 42-40-56.  
Internet: <http://www.temz.tomsk.ru>    E-mail: [pushkarev@temz.tomsk.ru](mailto:pushkarev@temz.tomsk.ru)

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

ОАО «Томский электромеханический  
завод им. В.В.Вахрушева»

Котельников А.А.

2020г.



### АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы аспиранта Национального исследовательского Томского политехнического университета Башева Василия Сергеевича на тему «Повышение эксплуатационных свойств силумина марки АК12 на основе модифицирования ультрадисперсными порошками» в ОАО «Томский электромеханический завод им. В.В. Вахрушева».

Диссертационная работа Башева В.С. «Повышение эксплуатационных свойств силумина марки АК12 на основе модифицирования ультрадисперсными порошками» рассмотрена на предприятии ОАО «Томский электромеханический завод им. В.В. Вахрушева». Разработанный и описанный в диссертационной работе модификатор на основе нанопорошка вольфрама апробирован при изготовлении литых корпусных деталей сложной формы. Исследование микроструктуры и свойств полученных модифицированных отливок показало, что применение модификатора позволяет измельчить структуру зерна сплава и обеспечить предусмотренные

технической документацией механические свойства. Гидроиспытания механически обработанных деталей на герметичность показали стабильный результат отлитых в землю отливок, технологические свойства сплава сохранились: хорошая жидкотекучесть, нет в наличии горячих трещин, повышенная плотность, допустимость местных утолщений литья.

В результате применения разработанной технологии модифицирования на производстве удалось повысить требуемые эксплуатационные характеристики литых изделий с техническими требованиями по гидроиспытаниям из алюминий-кремниевого сплава марки АК12 с повышенными механическими свойствами.

Таким образом, результаты диссертационной работы являются практически значимыми для применения на предприятии при изготовлении литейных заготовок и отливок с большими утолщениями, повышенной герметичностью, плотности и повышенными механическими свойствами.

Члены комиссии:

Заместитель главного технолога



Фролов В.А.

Ведущий инженер-технолог по  
литейному производству



Мухаметшин Н.М.

Заместитель начальник  
участка ХТС



Пушкарев М.И.