

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИГАТУРОЙ МЕДЬ – ФОСФОР ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА

*Нгуен К.Х., Белов В.Д.*

*Национальный исследовательский институт «МИСиС», г.Москва*

**Ключевые слова:** заэвтектический сплав Al-Si, микроструктура, лигатура Cu-P, модифицирование, электронный микроскоп.

**Аннотация.** В данной докладе приводятся результаты исследования влияния технологических параметров на эффективность процесса модифицирования сплава Al-20% Si лигатурой Cu-P (МФ7). Наглядно показано, что размер кристаллов первичного кремния (КПК) в отливках без модифицирования фосфором не зависит от температуры литья. (Температурная область исследования: 700<sup>0</sup>С – 900<sup>0</sup>С). В тоже время размер КПК после модифицирования расплава фосфором существенно уменьшается и находится в прямой зависимости от этой температуры: чем выше температура литья, тем мельче кристаллы первичного кремния в структуре сплава. Максимальное уменьшение размеров КПК отмечается в интервале 15 - 20 мин выдержки расплава после ввода в него лигатуры Cu-P и сохраняется практически без изменения в течение 6 часов.

## THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE EFFICIENCY OF THE MODIFYING PROCESS BY LIGATURE COPPER – PHOSPHORUS OF THE HYPEREUTECTIC AL-SI

*Nguyen Q.H., Belov V.D.*

*National university of science and technology «MISIS», Moscow*

**Keywords:** hypereutectic Al-Si alloy, microstructure, ligature Cu-P, modification, electron microscope.

**Abstract.** This article presents the results of the studies of the influence of technological parameters on the efficiency of the modifying process of the Al-20% Si alloy with a Cu-P ligature (MF7). At the same time, the size of the PSC after modification of melting with phosphorus is significantly reduced and directly depends on this temperature: the higher the casting temperature, the smaller the primary silicon crystals in the alloy structure. The maximum decrease in the size of the PSC is observed in the range of 15–20 min of holding the melt after modifying the Cu-P ligature and remains almost unchanged for 6 hours.

В настоящее время основным модификатором для заэвтектических силуминов считается фосфор. Большинство исследователей объясняют модифицирующее действие фосфора на размер и форму КПК образованием в алюминиевых расплавах тугоплавких частиц фосфида алюминия (AlP) [1,2,4,6], которые, обладая сходным типом и близкими параметрами кристаллической решетки, являются центрами кристаллизации для первичного кремния.

Вместе с тем некоторые исследователи считают, что причиной измельчения КПК и изменения их формы после обработки заэвтектических силуминов фосфором является комплексное влияние частиц AlP, которые, с одной стороны, служат центрами кристаллизации для первичного кремния, а с другой – концентрируясь вокруг растущих кристаллов, ограничивают их рост [3-5,7].

Сведения по вопросу об оптимальном количестве фосфора, необходимом для проведения качественного модифицирования, имеющиеся в литературных источниках, также крайне разноречивы. Так, некоторые исследователи считают, что стабильный эффект модифицирования обеспечивает введение 0,05-0,1 масс. % фосфора, входящего в состав медно-фосфористой лигатуры, или красным фосфором в количестве 0,2-0,4 % от массы плавки [1-3,6] при температуре 800-850°C.

В качестве объекта исследования структуры и свойств сплава был выбран силумин Al-20% Si.

Шихту готовили из чушкового алюминия высокой чистоты (А7, А8) и кускового кремния (Кр0, Кр1). Плавку проводили в электрической печи сопротивления в шамотографитовом тигле. Рабочая температура расплава варьировалась от 700 °С до 900°C. Модификатор вводился в расплав в виде лигатуры Cu-P (МФ7). После ручного перемешивания и достижения заданных параметров по длительности выдержки и температуре с зеркала расплава удалялся шлак и осуществлялся его слив в стальной кокиль.

### 1. Влияние температуры литья на микроструктуру сплава Al - 20% Si

Ввод лигатуры Cu-P (МФ7) в расплав заэвтектического силумина осуществляли при температурах 700 °С, 800 °С и 900 °С. Фосфор добавляли в количествах 0,05% от массы плавки. После перемешивания, удаления шлака и выдержки расплава Al-20% Si в течение 20 минут его сливали в стальной кокиль и получали отливки диаметром 20 мм и высотой 90 мм. Исследование микроструктура сплава до и после модифицирования производили на образцах, вырезанных из полученных отливок.

Результаты измерений размера кристаллов первичных кремния (КПК) приведены в таблице 1. Структура сплава Al-20% Si приведена на рис. 1.

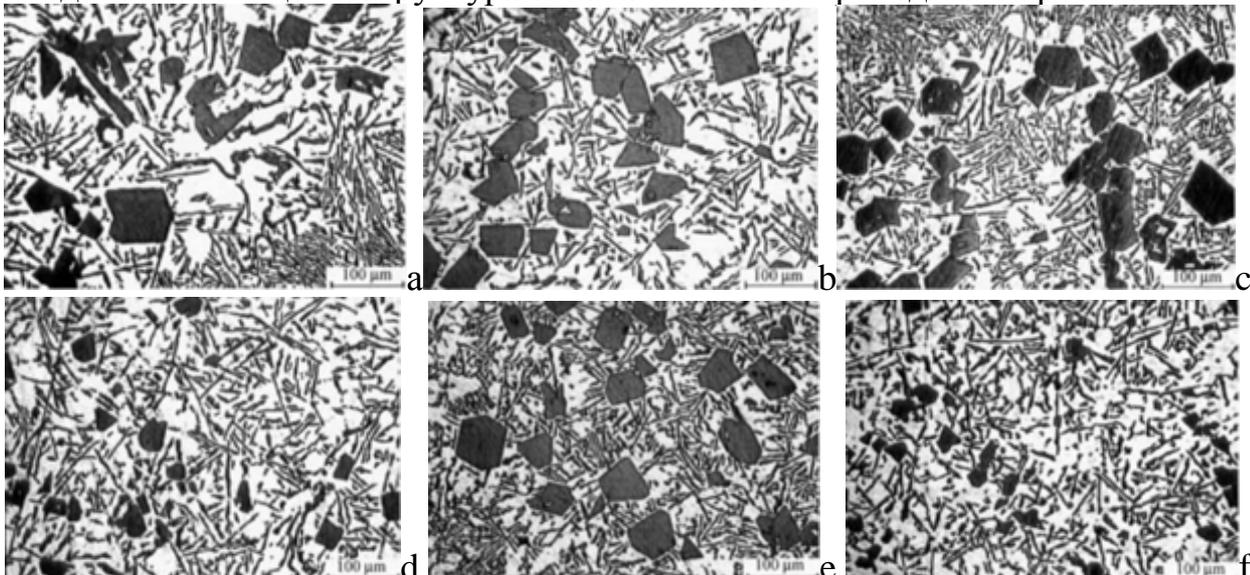


Рис. 1. Микроструктура заэвтектического силумина Al-20% Si в зависимости от температуры литья; длительность выдержки 20 мин; количество вводимого фосфора 0,05 масс %:

- 700 °С - без добавления фосфора (а), с добавлением - (b);
- 800°C - без добавления фосфора (с), с добавлением - (d);
- 900°C - без добавления фосфора (е), с добавлением - (f).

Табл. 1. Размер кристаллов первичного кремния (КПК) в структуре заэвтектического силумина Al-20% Si

Температура литья, °С	Количество вводимого фосфора, % массы	Размер КПК, мкм
700	0.00	78.0
	0.05	73.0
800	0.00	78.5
	0.05	21.0
900	0.00	77.5
	0.05	20.6

Следовательно, можно утверждать, что чем выше температура заэвтектического силуминового расплава в процессе 20 минутной выдержки после ввода в него лигатуры Cu-P (МФ7), тем больше образуется центров кристаллизации для КПК.

## 2. Влияние фосфора на микроструктуру сплава Al-20%Si

Как было отмечено выше, в проведённых экспериментах наиболее эффективно лигатура Cu-P влияет на структуру сплава Al-20% Si при температуре расплава 800°С и длительности выдержки 20 мин. В связи с этим, для оценки влияния фосфора на структуру сплава Al-20% Si, его вводили в расплав лигатурой Cu-P (МФ7) при указанных выше технологических параметрах. Результаты исследования приведены на рисунке 2, из которых можно видеть, что размер КПК заметно уменьшается с увеличением количества фосфора, вводимого в расплав. При этом отмечается максимальный модифицирующий эффект при его вводе в количестве (0,05-0,1) масс. % и снижение этого эффекта с последующим количеством его ввода от 0,1 до 0,4 масс. %. То есть наблюдается эффект «перемодифицирования», который требует дополнительных исследований.

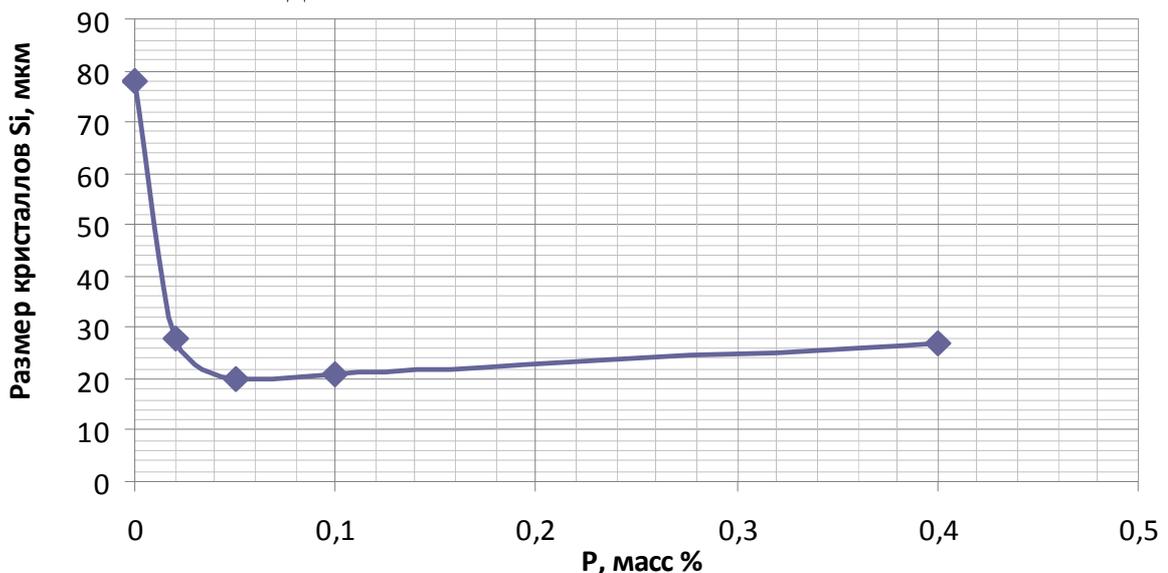


Рис. 2. Размер КПК в структуре сплава Al-20%Si в зависимости от количества фосфора, вводимого в расплав; температура формы - 100 °С

### 3. Влияние длительности выдержки расплава после ввода лигатуры Cu-P на микроструктуру заэвтектического силумина

Исследования по влиянию на эффект модифицирования заэвтектического силумина длительности выдержки расплава, после ввода из лигатуры Cu-P в него фосфора в количестве 0,05 масс %, проводили на сплаве Al-20%Si при температуре 800 °С. Результаты проведённых экспериментов приведены на рисунках 3, 4 и 5.

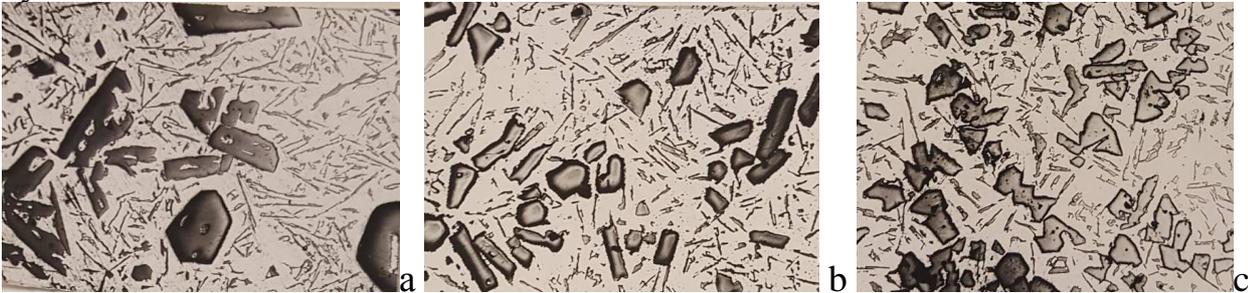


Рис. 3. Микроструктура сплава Al-20%Si. а) Без выдержки (Сразу после ввода лигатуры Cu-P); б) Выдержка расплава - 20 мин; с) Выдержка расплава - 6 часов

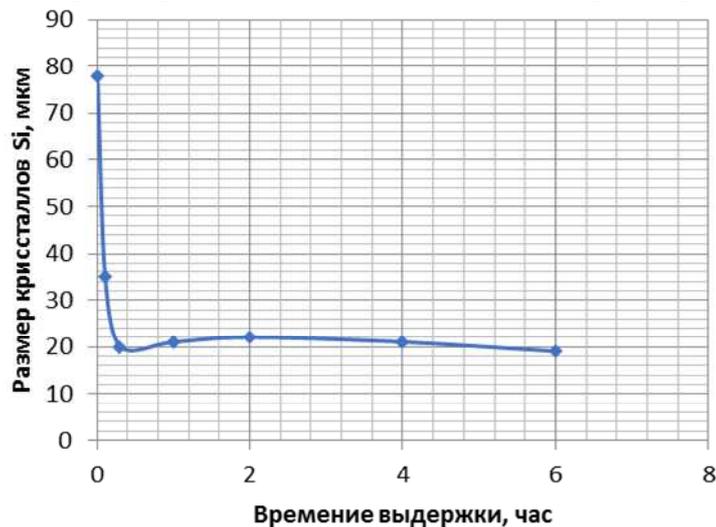


Рис. 4. Размер КПК в структуре сплава Al-20%Si в зависимости от длительности выдержки расплава после ввода лигатуры Cu-P; количество введённого фосфора - 0,05 масс.%; температура литья - 800 °С; температура формы - 100 °С

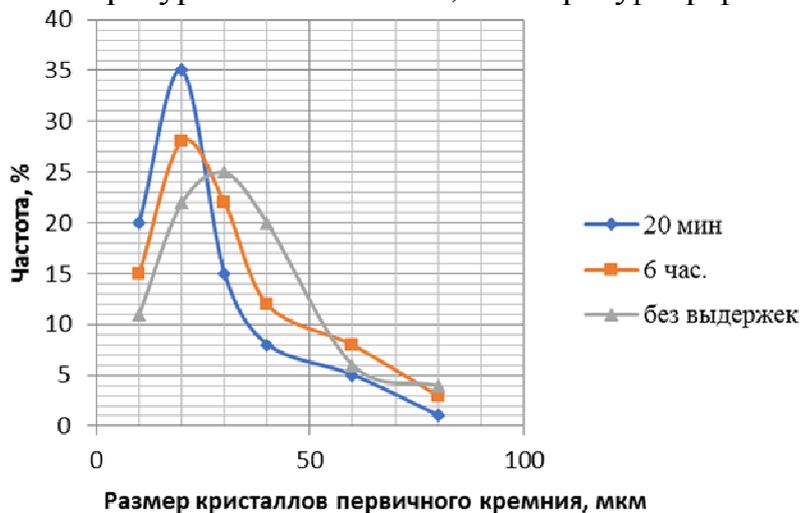


Рис. 5. Распределение по размерам КПК в структуре сплава Al-20%Si, модифицированного 0,05 масс % фосфора, в зависимости от выдержки расплава

Графики рис. 5 также показывают, что доля мелких КПК (10-20 мкм) при 20 мин. выдержки составляет 55 %, при 6 часовой - 43 %, а без выдержки расплава после ввода лигатуры Cu-P - 31 %. В первом случае уменьшение доли мелких кристаллов первичного кремния в структуре сплава может быть связано с угаром фосфора в процессе длительной выдержки силуминового расплава и, как следствие, с уменьшением количества образующихся в расплаве центров кристаллизации кремния - AlP, во втором - с медленным процессом протекания реакции взаимодействия растворённого фосфора в лигатуре Cu-P с алюминием в расплаве заэвтектического силумина.

Факт того, что фаза AlP является центром кристаллизации КПК наглядно подтверждён в данном исследовании (см. рис. 6). С помощью электронного сканирующего микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH в первичных кристаллах кремния заэвтектического силумина, модифицированного лигатурой Cu-P, отчётливо видно наличие фосфида алюминия (AlP). Механизм образования самого фосфида алюминия в процессе кристаллизации заэвтектического силумина обсуждается во многих научных работах, он до конца неясен и требует дополнительных исследований.

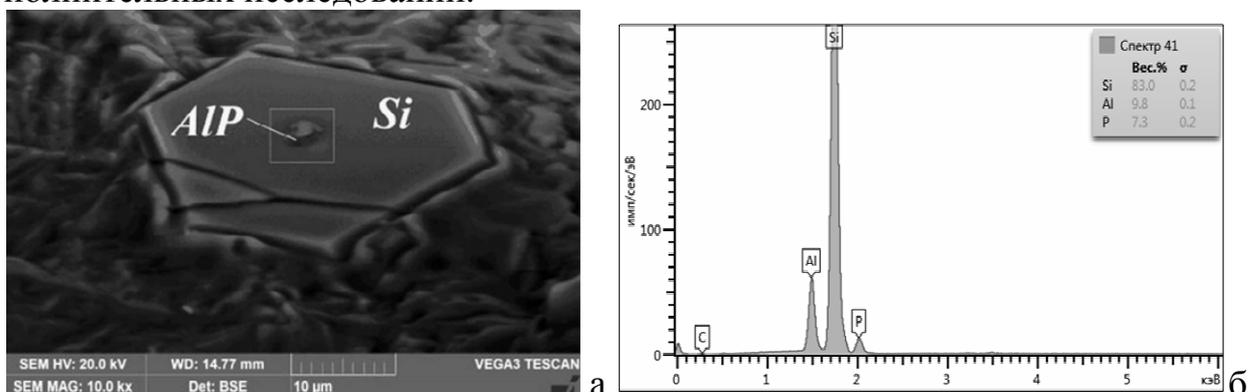


Рис. 6. Зародыши кристаллизации частиц первичного кремния в сплаве Al-Si:  
 а) СЭМ - изображение AlP находится в центре первичного Si;  
 б) СЭМ - изображение первичного Si в сплаве Al-Si, модифицированном 0,05% мас.

### Выводы

1. Модифицирующий эффект от ввода лигатуры Cu-P (МФ7) в заэвтектический сплав Al-20% Si возрастают с температурой литья и количеством вводимого фосфора от 0,05 до 0,1 масс %.
2. Длительность сохранения эффекта модифицирования сплава Al-20% Si, в условиях проведения данного исследования, достигает 6 часов.
3. Максимальный модифицирующий эффект в сплаве Al-20% Si от ввода в него лигатуры Cu-P наблюдается при 20 минутной выдержки расплава.
4. Металлографическим анализом наглядно подтверждён механизм гетерогенного зарождения кристаллов первичного кремния на частицах фосфида алюминия (AlP).

### Список литературы

1. Белов Н.А. Поршневые силумины. – М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2011. – 239 с.
2. Белов В.Д. Плавка и литье заэвтектических силуминов. – М.: Изд-во «Учеба», 2003. – 84 с.

3. Селиванов А.А. Влияние фосфора и церия на структуру эвтектического силумина АК12ММгН и разработка технологии изготовления из него поршней для автомобильных двигателей: Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2006.
4. Белов М.В. Исследование кристаллизации Al-Si сплавов и разработка легкоплавких фосфорсодержащих лигатур с целью повышения качества литых поршневых заготовок: Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2007.
5. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А. Сплавы алюминия с кремнием. – М.: Металлургия, 1977. – 270 с.
6. Никитин К.В. Модифицирование и комплексная обработка силуминов: учеб. пособие. – Самара, 2016. – 92 с.
7. Alessio Zambon. Phosphorus modification in Al-Si hypereutectic alloys. – Norwegian University of science and technology, 2016. – 55 p.

Сведения об авторах:

*Нгуен Куанг Хань* – аспирант кафедры литейные технологии и художественная обработка материалов, НИТУ «МИСиС», г. Москва;

*Белов Владимир Дмитриевич* – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии литейных процессов; НИТУ «МИСиС», г. Москва.