

УДК 621.745.55

**В. В. КАВЕРИНСКИЙ<sup>а</sup>, В. А. ВОРОНИЧ<sup>б</sup>, Г. А. ИВАНОВ<sup>б</sup>**<sup>а</sup> Институт проблем материаловедения НАН Украины, <sup>б</sup> ГБУЗ «Приазовский государственный технический университет»

## **МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9 ДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ МЕДИ**

Определен характер изменения структуры и свойств сплава АК9 при модифицировании дисперсным порошком меди, полученным осаждением из раствора сульфата меди. Экспериментально подтверждена теоретическая формула, описывающая зависимость степени измельчения зерен от расхода модификатора. Показано, что ввод дисперсного порошка меди фракцией 1–10 мкм с расходом 0,05–0,20 % обеспечивает уменьшение размеров зерен в 1,9...2,8 раза и, соответственно, повышение твердости по Бринеллю на 25...44 %.

**модифицирование, алюминий, медь, дисперсный порошок, отливка, кристаллизация, структурообразование, твердость**

### **ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ**

Разработка методов улучшения характеристик структуры и повышения механических свойств литейных сплавов путём ввода модификаторов является актуальной задачей современной металлургии и машиностроения [1–3]. На данный момент в литературе накоплен значительный опыт исследований управления первичным структурообразованием в алюминиевых сплавах, в том числе системы Al-Si. Однако вопросы закономерностей изменения структуры и механических свойств доэвтектических силуминов за счёт ввода в качестве инокулятора дисперсного порошка меди изучены недостаточно. Тем не менее, в силу хорошей смачиваемости и структуроподобия он может оказывать существенное влияние на показатели качества металла. Таким образом, целесообразной представляется задача экспериментального исследования влияния модифицирования дисперсным порошком меди на характеристики алюминиевых сплавов в литом состоянии.

### **АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

Существует немало работ, посвящённых вопросам структурообразования и модифицирования литейных алюминиевых сплавов [1–8]. Чаще для подобных материалов применяли модификаторы первого рода [6–8], которыми могли служить соли Na и K, а также более дорогие лигатуры, например на основе стронция [4, 5]. Известны примеры использования для этой цели и порошковых инокуляторов: интерметаллида TiAl<sub>3</sub> [2, 3], карбидов и нитридов SiC, TiN или TiC [3]. В данной работе рассмотрено применение в качестве модификатора порошка меди. Основными достоинством его является доступность и технологичность получения. Кроме того, введение в расплав металлических пластичных частиц, способных растворяться за счёт процессов диффузии, не приведёт к загрязнению сплава крупными вредными неметаллическими включениями.

### **ЦЕЛЬ СТАТЬИ**

Установление закономерностей изменения характеристик структуры и механических свойств алюминиевого сплава АК9 при вводе в качестве инокулятора дисперсного порошка меди.

### **МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Из алюминиевого сплава марки АК9 (состав приведен в таблице 1) было отлито 24 цилиндрических образца диаметром ~25 мм, высотой ~40 мм.

© В. В. Каверинский, В. А. Воронич, Г. А. Иванов, 2013

**Таблица 1** – Химический состав сплава АК9, %

Al	Si	Mn	Mg	Cu	Fe
основа	8,5	0,4	0,2	0,2	0,5

Плавление металла проводилось в стальном тигле емкостью 1,5 дм<sup>3</sup>. Разливка осуществлялась в толстостенные чугунные кокилы. Температура металла в разливочном ковше 750 °С. Изготовлено две группы образцов (по 12 штук), обработанных по двум вариантам. В первом дисперсный порошок меди размешивали вместе с олифой до получения равномерной суспензии и наносили на деревянную мешалку, при помощи которой модификатор вводился в разливочный ковш. Во втором варианте ввода навеска медного порошка заворачивалась в алюминиевую фольгу и помещалась внутрь перфорированного колокольчика, закрепленного на алюминиевом прутке, при помощи которого осуществлялось перемешивание и ввод модификатора.

Дисперсный порошок меди был получен в результате протекания реакции замещения в растворе сульфата меди; его дисперсность после просеивания составила 1...10 мкм.

Химический состав порошка представлен в таблице 2.

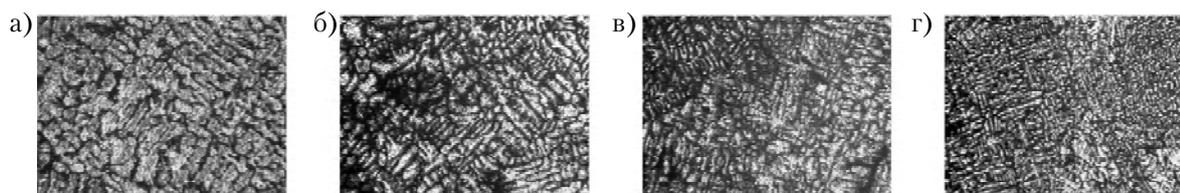
**Таблица 2** – Химический состав дисперсного медного порошка, %

Cu	Fe	Pb	As	Sb	O	SO <sub>4</sub>
основа	0,018	0,05	0,003	0,005	0,10	0,01

Для каждой группы было изготовлено 4 типа образцов (по 5 штук): без добавления модификатора, с добавлением 0,05; 0,10 и 0,20 % (по массе) дисперсного порошка. Микроструктура исследовалась на металлографическом микроскопе МИМ-8. Травление производилось в 7 % растворе КОН. Твёрдость измерялась по методу Бринелля на твердомере марки ТШ-2М.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены микроструктуры образцов, из которых видно заметное измельчение зерна при модифицировании. Характеристики микроструктуры даны в таблице 3. Значимых различий в параметрах структуры в образцах 1-й и 2-й группы (по способу ввода) не выявлено. Следовательно, в условиях данного эксперимента метод ввода не оказывал существенного влияния.

**Рисунок 1** – Микроструктуры опытных образцов, ×200; а – немодифицированный; б, в, г – модифицированный порошком Cu с расходом 0,05; 0,10 Cu; 0,20 % соответственно**Таблица 3** – Характеристики микроструктуры модифицированного металла

Тип обработки	Средний размер зерна, мкм
Без модифицирования	73
Модифицированный 0,05 % Cu	38
Модифицированный 0,1 % Cu	31
Модифицированный 0,2 % Cu	26

Размер зерна в модифицированных и немодифицированных образцах имеет сильный разброс. Тем не менее, можно утверждать о статистически значимой разнице средних значений (с надёжностью 95 %). Различия в структуре образцов, модифицированных 0,05; 0,10 и 0,20 % порошка меди, выражены слабее, что наглядно представлено на рисунке 2а.

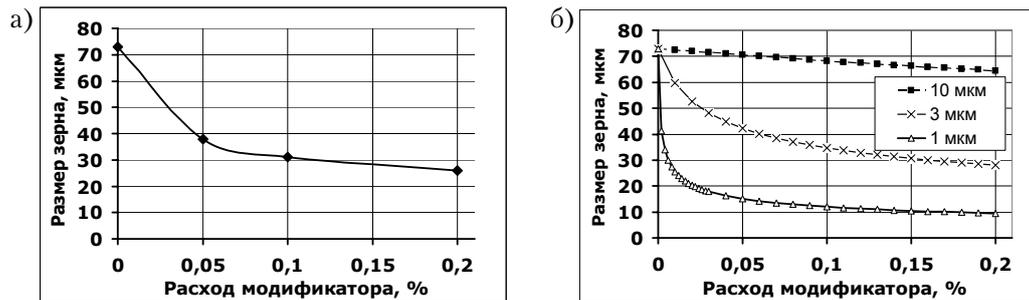


Рисунок 2 – Зависимости размера зерна от расхода модификатора: а – эксперимент; б – теоретическая зависимость для порошков различной дисперсности из работы [9].

Такой характер хода кривой в целом соответствует предсказанному в работе [9], согласно которой размер зерна в модифицированной отливке пропорционален соотношению:

$$d_m \sim \left( \frac{1}{d_{н.м.}^3} + \frac{\pi \cdot \rho \cdot n_d}{6 \cdot m} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

где  $d_m$  – размер зерна в модифицированной отливке;  
 $d_{н.м.}$  – размер зерна, получаемый без ввода модификаторов;  
 $\rho$  – плотность металла;  
 $n_d$  – количество введенных при помощи модификатора дополнительных центров кристаллизации (величина пропорциональна расходу модификатора);  
 $m$  – масса металла.

Соотношение (1), являясь грубым приближением, лишь качественно описывает реальное измельчение литого зерна (не учитывает степень усвоения модификатора, эффект подстуживания расплава при вводе порошка, влияние модификатора на количество собственных центров кристаллизации). Кроме того, количество введенных частиц порошка зависит не только от его расхода, но и от ширины фракции. Тем не менее, теоретическое соотношение – обратная пропорциональность кубическому корню из суммы двух величин (одна связана с расходом модификатора, а другая пропорциональна размеру зерна в немодифицированной отливке) прослеживается достаточно четко, а именно: из сравнений кривых на рисунках 1а, 1б, можно отметить: наличие значительного измельчения размера зерна при повышении расхода модификатора до некоторого значения (в данном случае 0,05 %) и заметно меньший эффект при дальнейшем увеличении его расхода.

Полученная экспериментальная зависимость при сопоставлении с теоретической (рисунок 2б) позволяет сделать ряд заключений. Модифицирующая эффективность частиц меди в расплаве алюминия достаточно высока. Это объясняется рядом факторов. Имеет место хорошая смачиваемость частиц меди алюминием и структуроподобие этих металлов [2]. В отличие от карбидных или нитридных частиц в железоуглеродистых расплавах, рассмотренных в работе [9], порошок Си в расплаве Al не подвержен диссоциации, а процессы растворения носят чисто диффузионный характер, что повышает устойчивость взвеси. Морфология частиц медного порошка, получаемого методом осаждения из растворов солей, носит микродендритный характер [10], а как следует из работы [11], наличие нанопор и нановпадин имеет эффект эквивалентный наноразмерным подложкам. Поэтому даже относительно крупные частицы указанной конфигурации оказываются эффективными инокуляторами, более того, возможно, способными продуцировать несколько центров кристаллизации. Известно, что ввод большого количества гетерогенных подложек подавляет гомогенное зародышеобразование. В данном случае, ориентируясь на соотношение (1), можно отметить, что введенные частицы практически не препятствовали образованию кристаллитов, имевших место без ввода модификатора. Следовательно, кристаллизация немодифицированных отливок не являлась спонтанной. В противном случае, как показывает расчёт по компьютерной модели, размер зерна был бы значительно (в 2,0–2,5 раза) больше. Гетерогенная кристаллизация немодифицированных отливок объясняется, с одной стороны, высоким загрязнением неметаллическими включениями, полученного из вторичного сырья расплава, с другой стороны, согласно данным работы [12], расплавы системы Al-Si имеют микронеоднородный характер и их кристаллизация является квазигетерогенной. При вводе

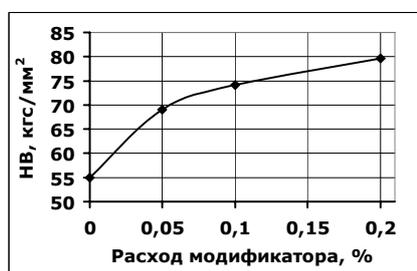
модификатора имеет место подстуживание расплава и эффект микрохолодильников, что также повышает дисперсность литой структуры.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что ввод данного порошка фракцией 1...10 мкм в расплав эквивалентен вводу порошка с эффективным размером частиц около 3–4 мкм (гипотетический случай при котором все частицы одинаковы по размеру и эффект микрохолодильников отсутствует) (рис. 2б). Это также позволяет предположить, что максимум функции распределения по размерам смещён в область более мелких частиц.

Результаты измерения твердости образцов приведены в таблице 4 и на рисунке 3.

**Таблица 4** – Результаты измерения твердости опытных образцов

Тип обработки	НВ, кгс/мм <sup>2</sup>
Без модифицирования	55
Модифицированный 0,05 % Cu	69
Модифицированный 0,1 % Cu	74
Модифицированный 0,2 % Cu	79



**Рисунок 3** – Зависимости твердости литого сплава АК9 от расхода модификатора.

Из приведенных данных видно, что в образцах сплава АК9, модифицированных дисперсным порошком меди, отмечается повышение твердости по Бринеллю на 25...44 % в зависимости от расхода модификатора. При этом графики зависимостей размера зерна (рисунок 2а) и твердости (рисунок 3) коррелируют между собой, что подтверждает достоверность полученных результатов.

## ВЫВОДЫ

1. Показана эффективность применения дисперсного порошка меди, полученного осаждением из раствора сульфата меди, для модифицирования литейных алюминиевых сплавов системы Al-Si, в частности АК9.

2. Экспериментально подтверждена теоретическая зависимость, описывающая степень измельчения структуры отливок от расхода модификатора: размер зерна в модифицированном металле обратно пропорционален кубическому корню из суммы некоторого числа, связанного с размером немодифицированного зерна, и величины, прямо пропорциональной расходу модификатора.

3. Установлено, что ввод дисперсного порошка меди фракцией 1...10 мкм в количестве от 0,05 до 0,20 % в сплав АК9 перед кристаллизацией позволяет измельчить структуру литого металла в 1,9–2,8 раза и, соответственно, повысить твердость на 25–44 %, причем максимальный эффект достигается уже при 0,05 % Cu и значительно снижается при дальнейшем увеличении массы модификатора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О модифицировании литых алюмоматричных композиционных материалов тугоплавкими наноразмерными частицами [Текст] / Т. А. Чернышева, Л. И. Кобелева, И. Е. Калашников, Л. К. Болотова // Металлы. – 2009. – № 1. – С. 79–87.
2. Напалков, В. И. Легирование и модифицирование алюминия и магния [Текст] / В. И. Напалков, С. В. Махов. – М. : МИСиС, 2002. – 237 с.
3. Калинина, Н. Е. Модифицирующая обработка литейных сплавов дисперсными композициями [Текст] / Н. Е. Калинина, А. О. Кавац, В. Т. Калинин // Авиационно-космическая техника и технология. – 2008. – № 7. – С. 16–19.

4. Jenkinson, D. C. The modification of aluminium-silicon alloys with strontium [Текст] / D. C. Jenkinson\*, L. M. Hogan // Journal of Crystal Growth. – 1975. – Vol. 28 (2). – P. 171–187.
5. Eutectic grains in unmodified and strontium-modified hypoeutectic aluminum-silicon alloys [Текст] / S. D. McDonald, A. K. Dahle, J. A. Taylor, D. H. Taylor // Metallurgical & Materials Transactions. – 2004. – Vol. 35. – P. 1829–1835.
6. Djurdjevic, M. On-line prediction of aluminum-silicon eutectic modification level using thermal analysis [Текст] / M. Djurdjevic, H. Jiang, J. H. Sokolowski // Materials Characterization. – 2001. – Vol. 46. – P. 31–38.
7. Modification of a hypereutectic aluminum silicon alloy under the influence of intensive melt shearing [Текст] / [Y. B. Zuo, Z. Fan, Q. F. Zhu, L. Lei, J. Z. Cui] // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 765. – P. 140–144.
8. Guthy, H. V. Evolution of the eutectic microstructure in chemically modified and unmodified aluminum silicon alloys [Текст] : Doctoral dissertation / Worcester polytechnic institute. – Worcester, 2002. – 121 p.
9. Троцан, А. И. Модифікування железуголеродистих расплавов дисперсними порошками [Текст] / А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, В. В. Каверинский. – Саарбрюккен : Международный издательский дом «LAP Lambert Academic Publishing.GmbH &Co.KG», 2012. – 182 с.
10. Внуков, А. А. Оптимизация факторов процесса электролиза с целью получения ультрадисперсного медного электролитического порошка [Текст] / А. А. Внуков, И. Г. Рослик, Е. Э. Чигиринец // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка. 2011 г. Часть 1 / ред. кол. : П. А. Витязь [и др.]. – Мн. : ГНУ «Институт порошковой металлургии», 2011. – С. 87–92.
11. Стеценко, В. Ю. Активизация процессов модифікування металлов и сплавов [Текст] / В. Ю. Стеценко, Е. И. Марукович // Литейное производство. – 2006. – № 11. – С. 2–6.
12. Дмитришина, Я. Ю. Анализ кинетики роста и прогнозирование размеров кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах [Текст] / Я. Ю. Дмитришина // Процессы литья. – 2013. – № 2. – С. 24–31.

Получено 16.05.2013

**В. В. КАВЕРИНСЬКИЙ<sup>a</sup>, В. О. ВОРОНИЧ<sup>b</sup>, Г. О. ІВАНОВ<sup>b</sup>  
МОДИФІКУВАННЯ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ АК9 ДИСПЕРСНИМ  
ПОРОШКОМ МІДІ**

<sup>a</sup> Інститут проблем матеріалознавства НАН України, <sup>b</sup> ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет»

Визначено характер зміни структури і властивостей сплаву АК9 при модифікуванні дисперсним порошком міді, отриманим осадженням з розчину сульфату міді. Експериментально підтверджена теоретична формула, що описує залежність ступеня подрібнення зерен від витрати модифікатора. Показано, що введення дисперсного порошку міді фракцією 1–10 мкм з витратою 0,05–0,20 % забезпечує зменшення розмірів зерен в 1,9...2,8 рази і, відповідно, підвищення твердості по Бринеллю на 25...44 %.  
**модифікування, алюміній, мідь, дисперсний порошок, вилівка, кристалізація, структуроутворення, твердість**

**VLADISLAV KAVERINSKY<sup>a</sup>, VYACHESLAV VORONICH<sup>b</sup>, GRIGORY IVANOV<sup>b</sup>  
MODIFYING OF ALUMINIUM ALLOY AK9 BY DISPERSE POWDER OF  
COPPER**

<sup>a</sup> Institute for Problems of Materials Science, <sup>b</sup> Department of the «Pryazovskyi State Technical University»

Nature of structure and properties change of alloy AK9 at modifying by a disperse powder of cuprum that received by settling from sulphate of cuprum solute is defined. The theoretical equation describing dependence of a size reduction of grains from consumption of the modifying agent is experimentally confirmed. It is shown, that input of a disperse powder of cuprum by fraction 1–10 microns with consumption of 0,05–0,20 % provides reduction of the sizes of grains in 1,9...2,8 times and, accordingly, Brinell hardness increase on 25 ... 44 %.  
**modifying, aluminium, cuprum, disperse powder, cast, crystallisation, structurization, hardness**

**Каверінський Владислав Володимирович** – аспірант, провідний інженер Інституту проблем матеріалознавства НАН України. Наукові інтереси: кристалізація металевих розплавів, модифікування, математичне комп'ютерне моделювання металургійних процесів.

**Воронич В'ячеслав Олексійович** – магістрант кафедри технології та комп'ютеризації ливарного виробництва ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет». Наукові інтереси: алюмінієве литво, модифікування, отримання дисперсних порошків з розчинів солей.

**Иванов Григорій Олексійович** – завідувач лабораторії ливарного виробництва ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет». Наукові інтереси: кристалізація металевих розплавів, теорія рідкого стану, прогресивні технології лиття.

**Каверинский Владислав Владимирович** – аспірант, ведучий інженер Інститута проблем матеріалознавства НАН України. Научні інтереси: кристаллізація металічних расплавов, модифікування, математичне комп'ютерне моделювання металургічних процесов.

**Воронич Вячеслав Алексеевич** – магістрант кафедри технології і комп'ютеризації литейного виробництва ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет». Научні інтереси: алюмінієве лиття, модифікування, отримання дисперсних порошків з розчинів солей.

**Иванов Григорий Алексеевич** – заведуючий лабораторією литейного виробництва ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет». Научні інтереси: кристаллізація металічних расплавов, теорія жидкого стану, прогресивні технології лиття.

**Kaverinsky Vladislav** – graduate student, lead engineer of the division of the Institute of Materials Science Problems of Materials. Scientific interests: the crystallization of molten metals, modification, mathematical computer modelling of metallurgical processes.

**Voronich Vyacheslav** – master, Technology and Computerization Foundry Department, metallurgical faculty Priazovsky State Technical University. Scientific interests: aluminium casting, modification, getting dispersed powders of salt solutions.

**Ivanov Grigory** – head of the Laboratory, Technology and Computerization Foundry Department, metallurgical faculty Priazovsky State Technical University. Scientific interests: the crystallization of molten metal, liquid state theory advanced casting technology.