УДК 669.715 (031)

Формування дрібнозернистої структури доевтектичних силумінів з добавками бору

К. В. Михаленков, доктор технічних наук

В. Г. Іванченко*, доктор технічних наук

В. Райф**, професор

В. В. Бойко

Національний технічний університет України „КПІ”, Київ

* Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

** Технічний університет, Берлін, Німеччина

Показано, що введення бору в доевтектичні силуміни призводить до зменшення розміру їх литого зерна. В сплавах промислової чистоти зменшення розмірів зерна відбувається за рахунок утворення часток дібориду титану і подальшого зародкоутворення за їхньою участю. Означені частки формуються в наслідок взаємодії бору і домішки титану, яка міститься в сплаві. В доевтектичних силумінах, виплавлених на основі матеріалів високої чистоти, зародкоутворення кристалів твердого розчину відбувається за участю часток дібориду алюмінію. На основі досліджень мікроструктури і морфології фазових складових доевтектичних силумінів з добавками бору побудовано алюмінієвий кут потрійної діаграми стану Al-Si-B.

Сплави системи Al – Si є базовою групою ливарних матеріалів. Це пов’язано із високим рівнем механічних властивостей цієї групи матеріалів, в поєднанні із хорошою рідкотекучістю. Найбільш поширеним і вивченим сплавом цієї групи є АК 7 (його зарубіжні аналоги A356, 226S, LM 25). До складу сплаву одночасно із кремнієм (приблизно 7 % [1]) входить 0,2 – 0,4 % магнію. За даними авторів, вирізані з виливка зразки АК 7 після лиття в металеву форму і термічної обробки за режимом Т6 (гомогенізація при 803 К ± 5 впродовж 6 годин, гартування у воду з подальшим штучним старінням при

[1] Тут і далі - %, мас. частка

температурі 448 К ± 5 впродовж 6 годин) мають поріг міцності σ_B на рівні 275 – 285 МПа і відносне подовження δ в межах 4,0 – 5,5 %.

Аналіз існуючих результатів досліджень структури і властивостей сплавів систем Al – Si і Al – Si – Mg показує, що оптимальним структурним станом цієї групи матеріалів з точки зору експлуатаційних характеристик є дрібнозерниста матриця на основі α - твердого розчину алюмінію з рівномірно розподіленими в ній включеннями кремнієвої евтектики зі стовбчастою морфологією [1 – 4].

Означену форму кремнієвої евтектики можна одержати модифікуванням добавками стронцію, натрію або калію. Механізми модифікування при введенні цих елементів детально вивчалися Ю. М. Тараном і В. І. Мазуром [1] та А. Хелавел [2] та інші [3, 4]. Детальний огляд існуючих сьогодні гіпотез, які пояснюють модифікуючу дію натрію або стронцію, було зроблено авторами [2, 5, 6].

Наступним аспектом впливу на утворення литої структури доевтектичних силумінів є формування дрібнозернистої матриці на основі твердого розчину алюмінію. Аналіз публікацій з цього питання показує, що у більшості випадків технологічні режими подрібнення зерна і склад додатків для ливарних силумінів обираються аналогічно до сплавів, що піддаються подальшому деформуванню [7 – 9]. Так, традиційно вважається, що за рахунок введення титану або цирконію можливо зменшити розмір литого зерна сплавів системи Al – Si [7]. За даними авторів [9] ефективним є введення лігатури AlTi5B1, а результати робіт [10, 11] свідчать, що найкращого подрібнення зерна можна досягти за рахунок введення бору.

Одне з головних протиріч, яке спостерігається при вивченні ефекту зменшення литого зерна алюмінієвих сплавів у присутності бору полягає у тому, що додавання бору до алюмінію не веде до формування рівновісної структури, в той час як в силумінах бор є найбільш ефективним подрібнювачем зерна. Виходячи з цього метою даної роботи було встановлення закономірностей формування структури алюмінію і сплавів системи алюміній – кремній з добавками бору.

Вихідними матеріалами були алюміній марки А99,99 (сума домішок 0,001 %), сплав Al – 7 % Si промислової чистоти (сума домішок 0,3 %), синтетичний сплав Al – 7 % Si виплавлений на основі А99,99 і подвійного сплаву Al – 11 % Si високої чистоти (сума домішок 0,035 % , вміст титану – 0,008 %). Введення бору здійснювалось за допомогою подвійної лігатури з номінальним складом Al – 4 % B.

Дослідні плавки проводили в печі опору із керамічним тиглем ємністю 250 гр. Кількість добавок змінювали в межах від 0 до 0,6 %. Умови кристалізації металу забезпечували швидкість охолодження на рівні 1 К/с в період до початку кристалізації.

Зразки для металографічних досліджень вирізали на висоті 20 мм від низу виливка. Підрахунки середнього розміру литого зерна проводили шляхом комп'ютерної обробки зображень. Дослідження морфології фазових складових проводилися на скануючому електронному мікроскопі „Zeiss DSM 950" обладнаним енергодисперсійним аналізатором. Безпосередньо перед дослідження всі зразки травилися у 6% водному розчині NaOH при температурі 300 К протягом 35 с.

Макроструктури алюмінію високого ступеню чистоти А99,99 і доевтектичних
Рис.1 силумінів у вихідному стані і з добавками бору представлено на рис. 1. Видно, що введення 0,38 % бору в алюміній марки А99,99 не призвело до формування структури, яка складається з рівновісних кристалів. З іншого боку, видно, що структура сплавів, що вміщують 5 та 7 % Si сама по собі складається з рівновісних зерен, а введення бору (0,1 %) веде до значного зменшення розміру литого зерна сплаву (з 880 до 140 мкм).

Рис.2 На рис. 2 представлено морфологію кристалів твердого розчину в сплавах Al -7 % Si і АК 7 у вихідному стані і після введення 0,1 % В. Морфологія зерен твердого розчину вихідних сплавів принципово не відрізняться одна від одної. Зерна мають форму дендритів з довгими гілками першого порядку, що мають гострі кінці і розвинутими гілками другого порядку. Введення бору призводить до радикальної зміни морфології. В сплаві з добавками бору кристали твердого розчину алюмінію мають листкову форму. Дендритні гілки першого порядку мають закруглені кінцівки, а гілки другого і третього порядків відсутні.

Дослідження частинок, які присутні в структурі алюмінію марки А99,99 з добавками
Рис.3 бору (рис. 3), а також сплавів Al – 7 % Si і АК 7 після введення лігатури AlB4 (рис. 4)
Рис.4 показали, що у випадку А99,99 в алюмінієвій матриці розміщено частки із чіткою гексагональною морфологією (рис. 3 б). За даними локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА) представлені частинки містять 34,6 % ат. Al і 65,1 % ат. В, що відповідає сполуці AlB_2. Дослідження мікроструктури сплаву Al – 7 % Si з добавками бору (рис. 4 б) показало, що в центрах зерен присутня фаза, частинки якої мають гексагональну морфологію. За допомогою ЛРСА встановлено, що вона складається з бору, алюмінію та титану. Легування бором сплаву Al – 7 % Si, виплавленого з матеріалів високої чистоти, приводить до появи в центрах зерен фази з гексагональною морфологією, яка за даними ЛРСА складається з бору та алюмінію (рис. 4 г).

Присутність частинок з бором в центрах зерен твердого розчину алюмінію у сплаві Al – 7 % Si, свідчить про те, що на їх поверхні можливе утворення зародків твердої фази при кристалізації. Відповідно, такі ж самі частки, які утворюються після додавання бору до чистого алюмінію, повинні відігравати таку ж роль. Але, структура зразків алюмінію марки

А99,99 з додатками бору, яка складається зі стовбчастих кристалів, свідчить про те, що не зважаючи на наявність AlB_2 в металі, зародкоутворення за участю цих частинок не відбулося.

Аналіз кристалічної будови AlB_2 і Al демонструє, що в кристалографічній площині $[110]\|_{AlB_2} \| [110]\|_{Al}$ ґратка бориду відрізняється від ґратки алюмінію лише на 4,2 %. Тобто, із суто геометричної точки зору не існує перешкоди для утворення зародків алюмінію на поверхні AlB_2 [12]. Необхідно також зазначити, що у бінарній системі Al – B у алюмінієвому куті подвійної діаграми стану Al – B існує евтектика Al + AlB_2 із вмістом бору 0,022 % (0,055 % ат.) при температурі 932,7 К [13, 14].

Результати досліджень мікроструктури сплаву Al – 7 % Si з добавками бору в поєднанні із ЛРСА частинок, що розміщуються в центрах кристалізації показали, що: центри кристалізації твердого розчину алюмінію складаються з декількох частинок, які розміщуються переважно в перпендикулярних одна до одної площинах (рис. 4 б); частинки в центрах кристалізації мають чітку кристалічну огранку, що свідчить про їх гексагональну структуру; за даними ЛРСА всі зародкоутворюючі частинки містять, окрім алюмінію і бору, додатково титан.

Виходячи з чисто морфологічних ознак частинок, які утворюються у легованих бором доевтектичних силумінах і спостерігаються у потрійної лігатурі Al – Ti – B, можна дійти висновку щодо їх однакової природи.

Спектри ЛРСА частинок в центрах кристалізації твердого розчину алюмінію в сплаві Al – 7 % Si подібні до спектрів зародкоутворюючих часток алюмінію високої чистоти з добавками AlTi5B1 і мають піки інтенсивності алюмінію, бору і титану. Наведені факти також підтверджують однаковість походження боридних частинок.

Дослідження мікроструктури сплаву Al – 7 % Si з добавками бору (рис. 4 а, б) показало, що у центрах зерен присутня фаза, частинки якої мають гексагональну морфологію. За допомогою ЛРСА встановлено, що вона складається з бору, алюмінію та титану.

Легування бором сплаву Al – 7 % Si, виплавленого з матеріалів високої чистоти, призводить до появи в центрах зерен фази з гексагональною морфологією, яка за даними ЛРСА складається з бору та алюмінію (рис. 4 г).

Виходячи з чисто морфологічних ознак частинок, які утворюються у легованих бором доевтектичних силумінах і спостерігаються у потрійній лігатурі Al – Ti – B, можна прийти до висновку про їх однакову природу.

Згідно з [15] у фазовий склад лігатури AlTi5B1 одночасно із кристалами триалюмініду титану (Al_3Ti) входять частки сполуки $Al_{1-X}Ti_XB_2$, де X змінюється в межах

$0 \leq X \leq 1$. Склад переважної більшості таких боридів, особливо із середнім розміром більше за 1,0 – 2,0 мкм, відповідає сполуці TiB_2 ($0{,}95 \leq X \leq 1$). Тобто із лігатури AlTi5B1 до алюмінієвого розплаву переходять переважно частинки дібориду титану, здатні до утворення зародків твердої фази при кристалізації алюмінію. Подібність складу і морфології боридної фази, яка утворюється в сплаві Al – 7 % Si після введення бору до частинок, які є центрами кристалізації алюмінію високої чистоти з додатками AlTi5B1 дає підстави ідентифікувати їх як TiB_2. Але, слід зробити наголос, що утворення частинок TiB_2 в силуміні після легування лише одним бором не повинно відбуватися.

Приймемо за початкову тезу те, що утворення частинок TiB_2 в силумінах після введення лише одного бору неможливе, так як джерело титану, необхідне для їхнього формування, є відсутнім. У цьому випадку у центрах кристалізації твердого розчину алюмінію повинні спостерігатися частинки гексагональної морфології, подібні до тих, що спостерігаються у легованому бором алюмінії, які за даними ЛРСА можуть бути ідентифіковані як AlB_2. У той же час, сплави Al – 7 % Si містять частинки такої ж самої гексагональної морфології, до складу яких входить титан. Тобто слід визначитися із можливим джерелом титану.

За даними хімічного аналізу, досліджуваний сплав містить 0,04 % Ti. Вміст домішки титану у подвійній лігатурі AlB4, відповідно до сертифікату, складає 0,001 %. Розрахунки свідчать, що навіть у випадку відносно великої кількості введеної лігатури AlB4 загальний вміст титану в сплаві не перевищить 0,041 %. При додаванні 1,4 % лігатури AlB4 в сплаві буде міститись 0,041 % Ti і 0,004 % B. Якщо припустити, що весь титан буде зв’язано в TiB_2, то для досягнення стехіометричного складу дібориду в металі є дефіцит бору.

Відповідно до потрійної діаграми стану Al – Ti – B, опублікованої Ю. Штольц і Ф. Зоммером [16], в алюмінієвому куті при температурах вище 973 К в рівновазі знаходяться рідка фаза і частки TiB_2 за умови того, що вміст титану не перевищує вміст бору. Для сплаву, який розглядається, співвідношення титан/бор дорівнює 10/1, що задовольняє означеним умовам фазової рівноваги і є підтвердженням того, що частинки в центрах кристалізації сплаву Al – 7 % Si із додатками 1,4 % AlB4 (вміст бору 0,004 %) є діборидом титану. При підвищенні вмісту бору до 0,024 % співвідношення титан/бор досягне стехіометричного складу для частинок (2,2/1). Збільшення добавки AlB4 призведе до зміщення фазової рівноваги в бік утворення $Al_{1-X}Ti_XB_2$.

Таким чином, при обробці промислових силумінів (містять домішки титану) лігатурою AlB4 утворення твердої фази буде відбуватися за участю частинок TiB_2, які утворилися внаслідок реакції введеного бору і домішки титану, яка міститься в сплаві.

Проте, з’ясування ролі домішки титану в зародкоутворенні алюмінієвих сплавів з

добавками бору не розкриває можливість утворення частинок AlB_2 в сплавах системи Al – Si, а також їхньої участі в процесі кристалізації. Відомо, що TiB_2 і AlB_2 - ізоморфні сполуки [15]. Параметри кристалічної гратки бориду алюмінію не значно відрізняються від параметрів гратки Al, як було показано вище і, відповідно, є всі підстави вважати, що зародкоутворююча дія AlB_2 буде подібною до TiB_2. З іншого боку, зразки алюмінію високої чистоти із заевтектичним вмістом бору мають стовбчасту структуру (рис. 2). Це значить, що присутність часток AlB_2 не гарантує зародкоутворення алюмінію за їх участю.

Проведені дослідження, в яких до сплаву Al – 7 % Si, виплавленого на основі матеріалів високого ступеня чистоти (вміст Ti – 0,008 %), додавалася лігатура AlB4 показали, що в центрах кристалів твердого розчину алюмінію розміщуються частинки з гексагональної форми (рис. 4 г), середнім розміром 2 – 4 мкм. Особливістю цих частинок є те, що спектрах їх мікрорентгеноспектрального аналізу немає ніяких інших піків, ніж піки інтенсивності алюмінію і бору. Така комбінація піків дозволяє однозначно ідентифікувати ці частинки як діборид алюмінію. Відповідно, частки AlB_2, так само, як і TiB_2, здатні до утворення центрів кристалізації в сплавах.

Пояснення зерноподрібнюючої дії бору в доевтектичних силумінах може бути дано на основі аналізу діаграми стану Al–Si–B. Алюмінієвий кут означеної діаграми стану представлено на рис. 5. На початку охолодження з розплаву виділяються первинні кристали AlB_2 (точка 1). Морфологія цих кристалів (рис. 4) та їх розміщення в центрі зерен свідчать про те, що на поверхні цих часток можливе утворення зародків твердої фази. В процесі виділення таких кристалів, концентрація бору в рідкій фазі зменшується. При охолодженні склад сплаву буде відповідати точці 3, яка знаходиться на перетині коноди, що проходить крізь точки 1 і 2 в двофазній області $L+AlB_2$. Структура сплаву при цьому складається з кристалів алюмінію, всередині яких розміщені частки AlB_2, що підтверджується їх розташуванням в центрі зерен (рис. 3). Подальше зниження температури веде до зміни складу рідкої фази за бінодаллю E_1–U в процесі евтектичної реакції. Так як концентрація бору в евтектиці мала, евтектика Al – B буде виродженою, тобто буде складатися з практично чистого алюмінію і частинок AlB_2. Якщо припустити, що між кремнієвою евтектикою та AlB_2 існує двофазна ділянка, в якій присутня евтектична рівновага, то при перетині бінодалей E_1 – U и E_3 – U повинна відбутися реакція U-типу. В рівновазі за присутності алюмінію, рідкої фази L і кремнію існує AlB_2. Така рівновага за участю чотирьох фаз має назву евтектично – перетектичної, або U-реакції. Для системи, яка розглядається, U-реакцію можна записати у вигляді $L + AlB_2 \leftrightarrows (Al) + (Si)$. В наслідок цієї реакції певна кількість AlB_2 зникає і відбувається формування евтектики (Al) + (Si). Подальше зниження температури металу веде до

Рис.5

завершення кристалізації евтектики (Al) + (Si).

Висновки. Введення бору в доевтектичні силуміни призводить до суттєвого зменшення розмірів їх литого зерна і впливає на морфологію кристалів твердого розчину алюмінію. В присутності бору кристали твердого розчину набувають специфічну форму, а кінцівки дендритних гілок мають великий радіус закруглення, що принципово відрізняється від вихідного сплаву; Зародкоутворення кристалів твердого розчину в силумінах промислової чистоти з добавками бору відбувається за участю частинок дібориду титану, які утворюються внаслідок взаємодії бору і домішок титану; Формування зародків твердої фази за участю дібориду алюмінію має місце лише в сплавах, які було виплавлено з матеріалів високої чистоти (з мінімальною кількістю домішок титану).

Література

1. Таран Ю. Н., Мазур В.И. Эвтектическая кристаллизация. – М.: Наука, 1981. – 256 с.
2. Hanna M. D., Shu-Zu Lu, Hellawell A.// Met. Transact. – 1984. – 15A, 3. –P. 459 – 469.
3. Mohanty P.S., Gruzlesky J.E. //Acta Mater. – 1996. – 44, 9. –P. 3749 – 3760.
4. Young D.K., Dunville B.T., Setzer W.C. Light Metals. – 1991.-P. 1115 – 1121
5. Muller K.//Erstarrung metallischer Schmelzen in Forschung und Gießereipraxis. – Edit. A.Ludwig. – 1999. – P. 199 – 204.
6. Paray F., Gruzlesky J. E. // Mater. Sci. Techn. – 1994. – 10, 9. – P. 757 – 761.
7. Михаленков К. В., Лысенко С. И. // Процессы литья. – 2002. – 1. – С. 44 – 52.
8. Simensen C.J. Light Metals, Edit. C.E.Eckert.-1999.–P. 679 – 684.
9. Dahle A.K., Tondel P.A., Paradies C.J. // Metall. and Mater. Transact. A.–1996.-27A, 8.-P. 2305 – 2313.
10. Spittle J.A., Keeble J.M .Light Metals. – Edit. C.E.Eckert, 1999. – P. 673 – 678.
11. Куцова В. З., Швец О. В., Аюпова Т. А. // Металознавство та обробка металів. – 2001. - 2 . – С. 99 – 104.
12. Johnsson M., Eriksson L. // Z. Metallkd. – 1998. – 89, 7. – P. 478 – 480.
13. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.1 – М.: ГИФМЛ, 1959. – 756 с.
14. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
15. Johnsson M., Backerud L.// Z.Metallkd. – 1992. – 83, 11. – P. 774 – 779.
16. Stolz U.K., Sommer F., Predel B. // Aluminium. – 1995. – 71, 3. – P. 350 – 355.

К.В.Михаленков, В.Г.Иванченко, В.Райф, В.В.Бойко

Формирование мелкозернистой структуры доэвтектических силуминов с добавками бора

Резюме

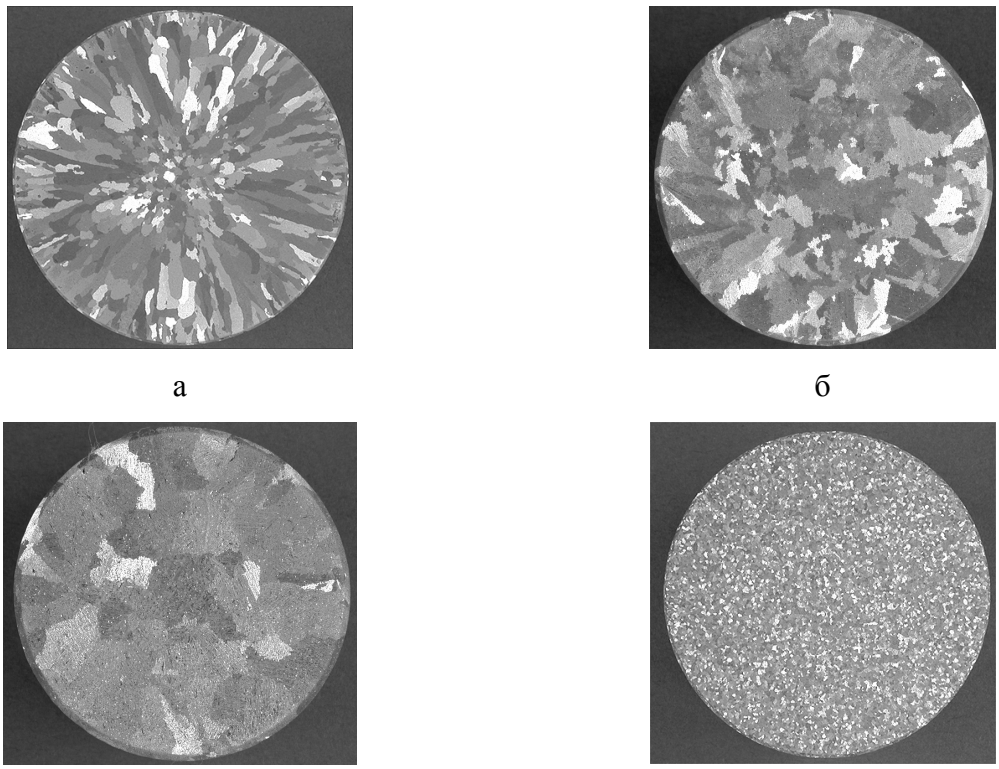
В работе показано, что введение бора в доэвтектические силумины способствует формированию их мелкозернистой структуры. В сплавах промышленной чистоты уменьшение размеров литого зерна происходит за счет формирования частиц диборида титана и последующего зародышеобразования с их участием. Эти частицы формируются в результате взаимодействия введенного бора и примеси титана, которая содержится в сплаве. В доэвтектических силуминах, выплавленных на основе материалов высокой чистоты, зародышеобразование кристаллов твердого раствора происходит с участием частиц диборида алюминия. На основе исследований микроструктуры и морфологии фазовых составляющих построен алюминиевый угол тройной диаграммы состояния Al-Si-B.

K. V. Mykhalenkov, V. G. Ivanchenko, W.Reif, V. V. Boyko

On the grain refinement of hypoeutectic Al-Si alloys with B-containing additives

Summary

Addition of boron to the Al-Si hypoeutectic alloys decreases the final grin size of castings. In case of commercial purity alloys, decreasing of grain size related to the formation of titanium diboride particles and subsequent nucleation of α–Al grains using this particle. Titanium diboride particles are forms due to the interaction of boron with titanium present as impurities in the alloy composition. Nucleation of solid solution crystals in hypoeutectic Al-Si alloys prepared on the base of high purity materials occurs on the surface of the particles of aluminum diboride. On the base of microstructure and phase morphology, investigation Al-rich corner of ternary Al-Si-B phase diagram been created.



а б

в г

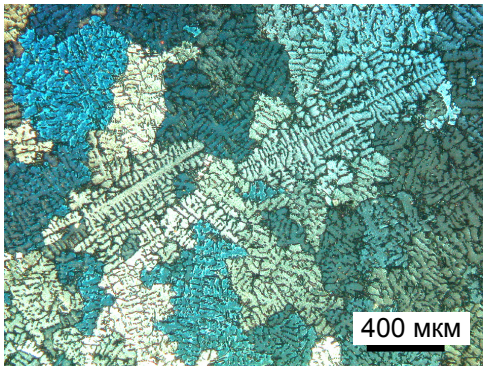
Рис. 1. Макроструктура алюмінію високої чистоти і сплавів Al – 5 % Si та Al – 7 % Si у вихідному стані і з додатками бору.

а - алюміній марки А99,99 з добавками 0,38 % В;

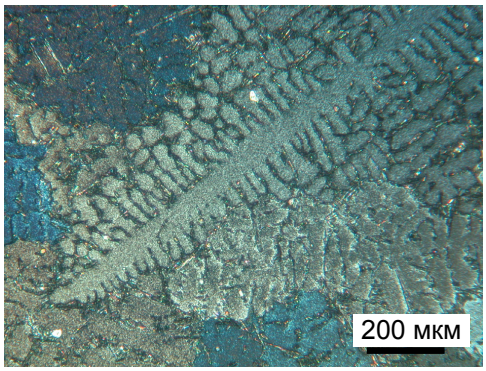
б. - вихідний сплав Al – 5 % Si;

в. - вихідний сплав Al – 7 % Si;

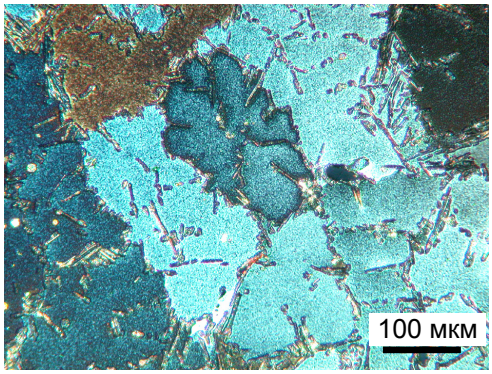
г. - сплав Al – 7 % Si з добавками 0,1 % В



а



б

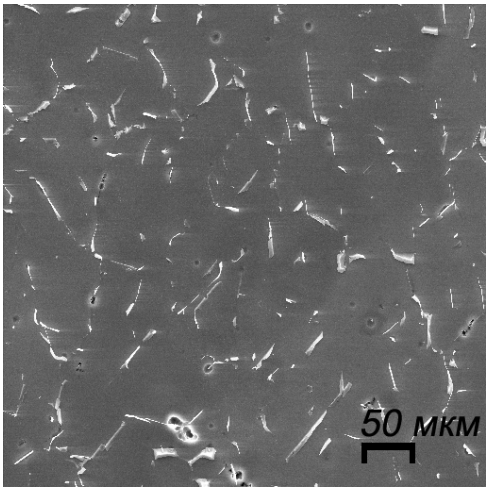


в

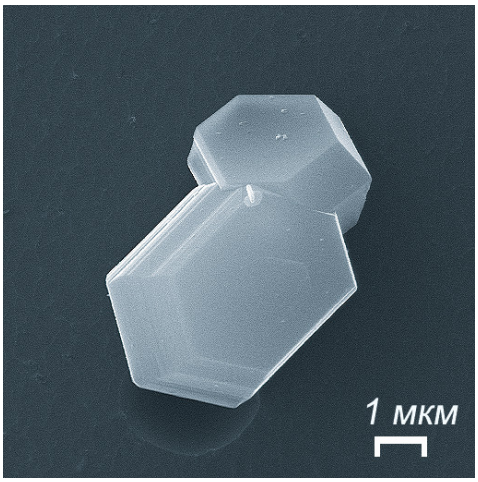
Рис. 2. Мікроструктура зразків вихідних сплавів Al – 7 % Si та АК 7 і після введення лігатури AlB4.

а. – мікроструктура вихідного сплаву Al – 7 % Si;

б. – мікроструктура сплаву АК 7, в. – мікроструктура сплаву АК 7 після введення 0,1 % B з лігатури AlB4.



а

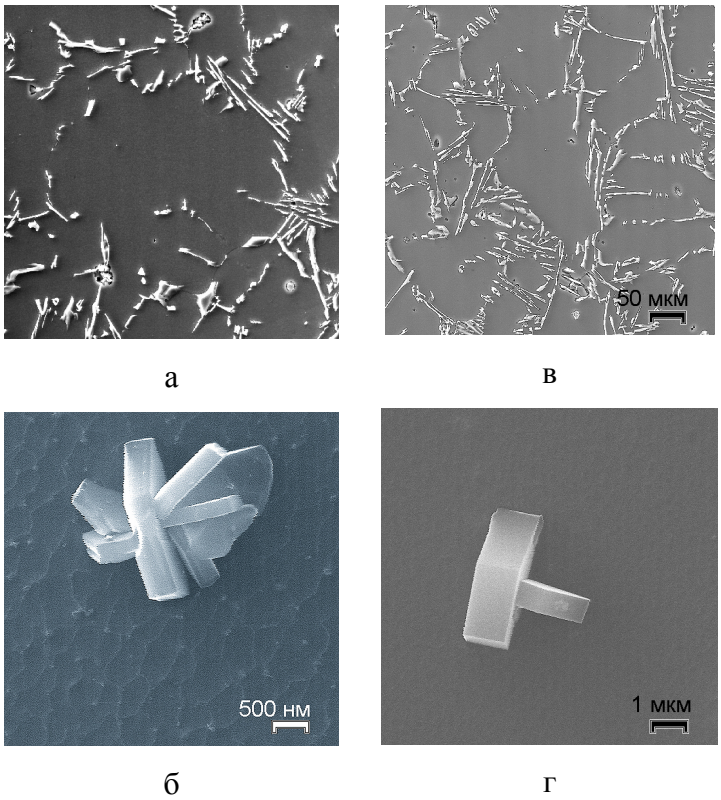


б

Рис. 3. Мікроструктура алюмінію марки А99,99 з добавками лігатури AlB4 і морфологія боридних частинок.

а. – Мікроструктура алюмінію марки А99,99 з добавками 0,3 % бору;

б. – морфологія боридних частинок.



а в

б г

Рис. 4. Мікроструктура сплаву Al – 7 % Si з добавками лігатури AlB4 (0,024 % B) і морфологія боридних частинок в центрах кристалізації.

а. – мікроструктура сплаву Al – 7 % Si виплавленого з матеріалів промислової чистоти з додатками лігатури AlB4 (0,6 % AlB4, відповідно 0,024 % B);

б. – морфологія боридних частинок в центрі кристалізації;

в. – мікроструктура сплаву Al – 7 % Si виплавленого із високочистих матеріалів з додатками лігатури AlB4;

г. – морфологія боридних частинок в центрі кристалізації.

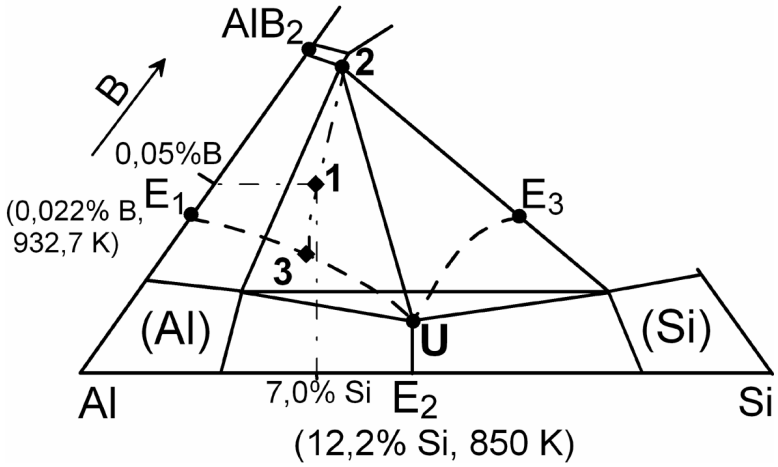


Рис. 5 Кут потрійної діаграми стану Al–Si–B.