

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 621.74

Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П.

## КОМПЛЕКСНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛУМИНОВ

**Аннотация.** Обсуждается проблема повышения механических свойств литейных алюминиевых сплавов с помощью комплексного модифицирования их структуры. Широко используемые в промышленности флюсы преимущественно направлены на модифицирование только одной структурной составляющей Al-Si-сплавов, что не позволяет унифицировать процесс модифицирования в производственных условиях. Ввиду этого разработан новый модифицирующий флюс, оказывающий комплексное воздействие на структуру силуминов. В его состав входят:  $TiO_2$  – компонент, содержащий модификатор эвтектического кремния; KF – компонент, способствующий переходу титана и бария в расплав. Исследовано влияние комплексного модификатора на основе диоксида титана на макро-, микроструктуру и механические свойства литейных алюминиево-кремниевых сплавов: АК12, АК9ч, АК7ч, АК5М, АК18. Установлено, что предел прочности  $\sigma_b$  силуминов превышает аналогичные характеристики для сплавов, модифицированных стандартным натрийсодержащим флюсом до 32 %, относительное удлинение  $\delta$  увеличивается до 54 %. Показано, что повышение механических свойств сплавов является следствием комплексного влияния компонентов флюса на макро- и микроструктуру, заключающееся в одновременном измельчении зерна, измельчении и более равномерном распределении выделений  $\alpha$ -твердого раствора кремния в алюминии за счет титана, измельчении и облагораживании кремния в эвтектике с помощью бария и калия, измельчении первичного кремния. Достоверность исследований подтверждается использованием современных испытательных систем, существенным объемом экспериментальных данных и повторяемостью результатов на большом количестве образцов в идентичном исходном состоянии.

**Ключевые слова:** алюминиевые литейные сплавы, силумины, комплексное модифицирование, титан, барий, диоксид титана, механические свойства, микроструктура, макро-структура, расплав.

### Введение

Литейные алюминиево-кремниевые сплавы являются востребованными материалами ввиду исключительно благоприятного сочетания литейных, механических и ряда специальных эксплуатационных свойств [1]. В настоящее время существует несколько направлений по усовершенствованию свойств данных сплавов, но не теряет своей актуальности модифицирование расплава, благодаря чему достигается необходимый уровень механических свойств сплавов.

Модифицированию силуминов посвящено большое количество научно-исследовательских работ, но до сих пор не существует универсальных и надежных способов модифицирования. Большинство модификаторов не отвечает полностью требованиям производства. Так, широко используемые в промышленности флюсы преимущественно направлены на модифицирование только одной структурной составляющей Al-Si-сплавов, что не позволяет унифицировать процесс модифицирования в производственных условиях.

В последнее время особое внимание исследователей уделяется вопросам модифицирования силуминов путем комплексного воздействия на структуру сплавов [2-5]. Применение модификаторов, оказывающих модифицирующее воздействие на различные структурные составляющие сплава, оказывается эффективнее, чем использование модификатора одного типа. В результате расширяется область применения

модификатора. Однако такие комплексные составы часто состоят из дорогостоящих веществ, что является недостатком, ограничивающим масштабы применения существующих модификаторов.

Поэтому для понижения стоимости таких составов при сохранении их высокой эффективности необходим поиск новых, более доступных модификаторов, разработка технологий их производства и применения как модификаторов алюминиевого расплава.

В настоящей работе изложены результаты изменения механических свойств, макро- и микроструктуры различных силуминов за счет обработки расплава комплексным модифицирующим флюсом, состоящим из смеси  $TiO_2 + BaF_2 + KF$ . Данный флюс разработан в МАИ на кафедре «ТиСАПР МП» [6].

Для модифицирования эвтектики ( $\alpha+Si$ ) в состав флюса входит барий – поверхностно-активный элемент для эвтектического кремния, который вводится с помощью фтористой соли. При введении в расплав бария частицы эвтектического кремния измельчаются и принимают округлую форму. Основным достоинством использования бария является сохранение модифицирующей способности в течение длительного времени [7]. При этом фтористая соль бария является недефицитным веществом и имеет сравнительно не высокую стоимость.

Для модифицирования  $\alpha$ -твердого раствора предлагается использовать титан, являющийся наиболее эффективным модификатором зерна в алюминиевых сплавах и измельчающий дендриты  $\alpha$ -твердого раствора в силуминах [8]. Введение титана предлага-

ется с помощью его оксида, вместо традиционных лигатур и солей. Диоксид титана является наиболее доступным и недорогим соединением среди всех титаносодержащих веществ.

Для модифицирования силуминов необходимо обеспечить восстановление диоксида титана расплавом до титана с последующим образованием дополнительных центров кристаллизации  $TiAl_3$ . Поэтому в состав флюса входит фтористая соль калия, которая улучшает смачиваемость алюминием диоксида титана, растворяет оксид, тем самым способствуя алюминотермическому восстановлению оксида [9-11]. При этом фтористый калий имеет относительно низкую стоимость и повышает вероятность перехода бария из его фторида в расплав за счёт образования легкоплавкой эвтектики [12].

В работе изучали универсальность свойств комплексного флюса, то есть возможность применения модификатора для широкой группы силуминов. Исследовали влияние модифицирующего флюса на основе диоксида титана на силумины марок АК12, АК7ч, АК9ч, АК5М, АК18.

### Материалы и методы исследования

Для исследования были выбраны широко используемые сплавы: АК12, АК9ч, АК7ч, АК5М, АК18. Химический состав сплавов АК12, АК9ч, АК7ч, АК5М соответствует ГОСТ 1583-93, сплава АК18 – ГОСТ 30620-98.

Экспериментальные плавки силуминов проводились в муфельной электрической печи сопротивления. Вес одной плавки равнялся 900 г. Предварительно проводили дегазацию расплава с помощью продувки инертным газом (аргоном).

Исследуемый флюс засыпали ровным слоем на поверхность расплава при температуре 770–790°C. После выдержки флюса в течение 8–10 минут при данной температуре его тщательно замешивали вглубь расплава в течение 3–5 минут. Далее расплав выдерживали в течение 15–20 минут, после чего с поверхности расплава снимали шлак. Температуру расплава доводили до 710°C, затем производили заливку в подготовленную песчано-глинистую форму.

Обработку расплава стандартным флюсом, состава (25% NaF + 62,5% NaCl + 12,5% KCl [13]) производили при температуре 730-750°C. Флюс на поверхность расплава засыпался ровным слоем в количестве 1,5% от массы плавки. После выдержки расплава в течение 10 минут при данной температуре флюс тщательно замешивали вглубь расплава. После этого с поверхности расплава снимали шлак и выстаивали расплав.

Сплавы АК7ч, АК5М после модифицирования подвергались термообработке согласно ГОСТ 1583-93 по режиму T5, сплав АК9ч термообрабатывали по режиму T6.

Определение механических свойств сплавов – временное сопротивление разрыву (предел прочности)  $\sigma_B$  (МПа), относительное удлинение  $\delta$  (%) – проводили в соответствии с ГОСТом 1497-84 на испытательной машине модели Instron 5982.

Микроструктурные исследования проводили на универсальном исследовательском моторизованном микроскопе Carl Zeiss марки Imager.Z2m AXIO.

Для травления макроструктуры сплавов АК12, АК9ч, АК7ч, АК18 использовался реактив Юм-Розери (15 г  $CuCl_2$ , 100 мл  $H_2O$ ), сплава АК5М – реактив Келлера (2,5%  $HNO_3$ , 1,5%  $HCl$ , 0,5%  $HF$ ).

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты механических испытаний различных силуминов после их обработки разработанным флюсом и стандартным натрийсодержащим флюсом представлены в таблице. Экспериментально установлено, что обработка разработанным комплексным флюсом вызывает повышение механических свойств (предел прочности  $\sigma_B$  и относительное удлинение  $\delta$ ) эвтектических, доэвтектических и заэвтектических силуминов, превосходя аналогичные показатели для сплавов, обработанных стандартным флюсом, традиционно применяемым в промышленности.

Механические свойства сплавов системы Al-Si в зависимости от вида обработки

Сплав	Свойства	Без модифицирования	Стандартный флюс	Комплексный флюс
АК12	$\sigma_B$ , МПа	140	160	175
	$\delta$ , %	2,27	8,05	12,2
АК7ч (T5)	$\sigma_B$ , МПа	218	235	262
	$\delta$ , %	0,98	3,72	4,89
АК9ч (T6)	$\sigma_B$ , МПа	225	245	323
	$\delta$ , %	1,05	3,5	3,6
АК5М (T5)	$\sigma_B$ , МПа	316	317	317
	$\delta$ , %	0,67	1,25	1,92
АК18	$\sigma_B$ , МПа	150	–	182
	$\delta$ , %	0,38	–	0,74

Значительное повышение механических свойств сплавов при модифицировании опытным флюсом объясняется его комплексным влиянием на структуру сплава.

Так, для микроструктуры немодифицированного сплава АК12 характерна грубая эвтектика ( $\alpha+Si$ ) в форме игл и пластин с неравномерно распределенными выделениями  $\alpha$ -твердого раствора (рис. 1, а).

Обработка расплава АК12 рассмотренными флюсами вызывает измельчение эвтектического кремния, при этом частицы эвтектического кремния приобретают глобулярную форму (рис. 1, б, в). Однако при обработке комплексным флюсом эвтектика измельчена более однородно по площади шлифа (см. рис. 1, в), нежели при обработке стандартным флюсом (рис. 1, б). Разработанный флюс также оказывает влияние на дендриты  $\alpha$ -твердого раствора, измельчая и способствуя их более равномерному распределению. Титан в составе флюса способствует измельчению макрозерна сплава, что хорошо видно на фотографиях макроструктуры (рис. 2, в). При этом стандартный флюс не изменяет размер макрозерна (рис. 2, б) по сравнению с немодифицированным сплавом (рис. 2, а). Вследствие измельчения зерна также повышаются механические свойства сплава.

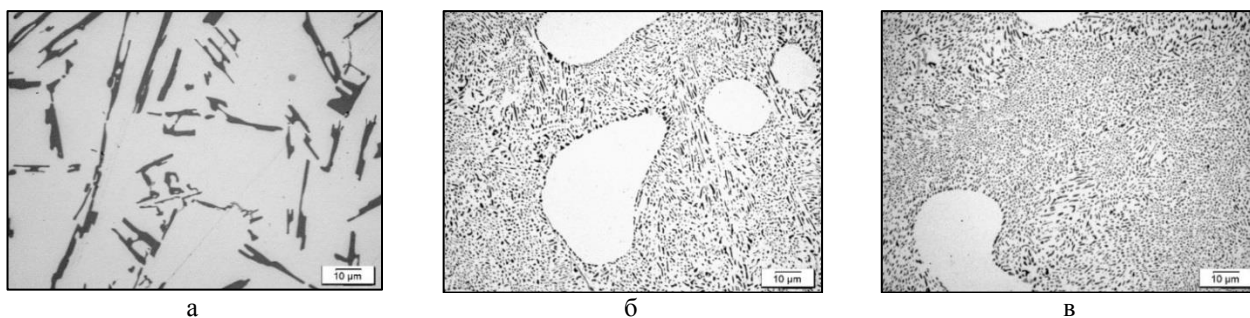


Рис. 1. Макроструктура сплава АК12 в зависимости от обработки:  
а – без обработки; б – стандартный флюс; в – комплексный флюс

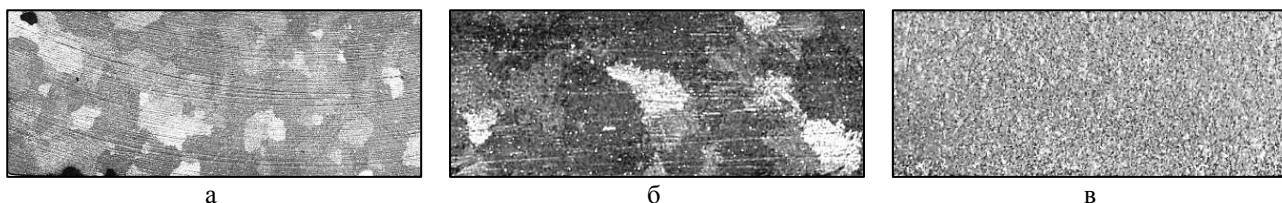


Рис. 2. Макроструктура сплава АК12 в зависимости от обработки:  
а – без обработки; б – стандартный флюс; в – комплексный флюс

Основными структурными составляющими в доэвтектических силуминах являются дендриты  $\alpha$ -твердого раствора кремния в алюминии и алюминиево-кремниевая эвтектика (рис. 3, а, б).

Модифицирование комплексным флюсом оказывает существенное влияние на все структурные составляющие доэвтектических силуминов (рис. 3, в, е). В сравнении со сплавом, обработанным стандартным флюсом (рис. 3, б, д, 4, б, д), комплексный флюс измельчает дендриты  $\alpha$ -твердого раствора кремния в алюминии, что наиболее заметно на сплаве АК9ч (см. рис. 3, е), и измельчает макрозерно сплавов (рис. 4, в, е). Такое влияние на структуру оказывает титан, перешедший из диоксида в расплав и содержащийся в модифицированных сплавах АК7ч и АК9ч в количестве 0,119 и 0,118% соответственно. Также комплексный флюс сильнее измельчает эвтектический кремний, нежели натрийсодержащий флюс. Влияние на эвтектику в комплексном флюсе оказывают сразу два поверхностно-активных элемента – барий и калий [7].

Сплав АК5М имеет более широкий интервал кристаллизации по сравнению с ранее рассмотренными силуминами и обладает сравнительно высокой прочностью – более 300 МПа (см. таблицу). Однако в исследуемом сплаве наблюдаются низкие значения относительного удлинения – 0,65%. Обработка сплава АК5М комплексным модифицирующим флюсом на основе диоксида титана позволяет повысить относительное удлинение сплава в 2,9 раз, прочность – на 17%. Полученные значения механических свойств опытного сплава также выше, чем при обработке стандартным флюсом: относительное удлинение – на 53,6%, прочность – на 17%.

Значительное повышение свойств сплава при модифицировании опытным флюсом объясняется его комплексным влиянием на структуру медистого си-

лумина. В структуре сплава основными структурными составляющими являются дендриты алюминия и алюминиево-кремниевая эвтектика (рис. 5, а). На рис. 5 представлена структура сплава, термообработанного по режиму Т5. Результатом термообработки является не только полное растворение меди и магния в алюминии, но и частичное измельчение и сфероидизация эвтектического кремния [14].

Полное измельчение и сфероидизация эвтектического кремния достигается за счет модифицирования. При обработке стандартным флюсом эвтектика модифицируется натрием (рис. 5, б), при модифицировании опытным флюсом – барием, который успешно перешел в расплав в количестве 0,019%, и калием, содержание которого около 0,002%. Однако разработанный модификатор, в отличие от стандартного флюса, измельчает еще и дендриты алюминия (рис. 5, в), объемная доля которых в сплаве превышает 70% [14], измельчается макрозерно (рис. 6, в). Такое влияние на структуру оказывает титан, перешедший из диоксида в сплав и содержащийся в количестве 0,186% от массы сплава.

Сплав АК18 относится к поршневым сплавам и отличается высокой твердостью, в том числе при повышенных температурах. Однако из-за высокой объемной доли избыточных фаз его пластичность очень мала. За счет модифицирования можно повысить механические свойства сплава. Проведенные исследования влияния разработанного модификатора на механические свойства сплава АК18 показали, что обработка сплава комплексным флюсом позволяет увеличить прочность сплава в 1,2 раза (182 МПа), относительное удлинение сплава – примерно в 2 раза (0,74%).

На рис. 7, а представлена структура сплава АК18. В литой структуре сплава выделяются первичные кристаллы кремниевой фазы, имеющие форму многогран-



ников. Аллюминиево-кремниевая эвтектика имеет грубое строение. Модифицирование комплексным флюсом на основе диоксида титана уменьшает размер первичного кремния в 2 раза до 46 мкм, способствует из-

мельчению эвтектики (рис. 7, б), измельчает макроструктуру (рис. 8, б). В то же время стандартный флюс не оказывает влияние на свойства и структуру сплава АК18.

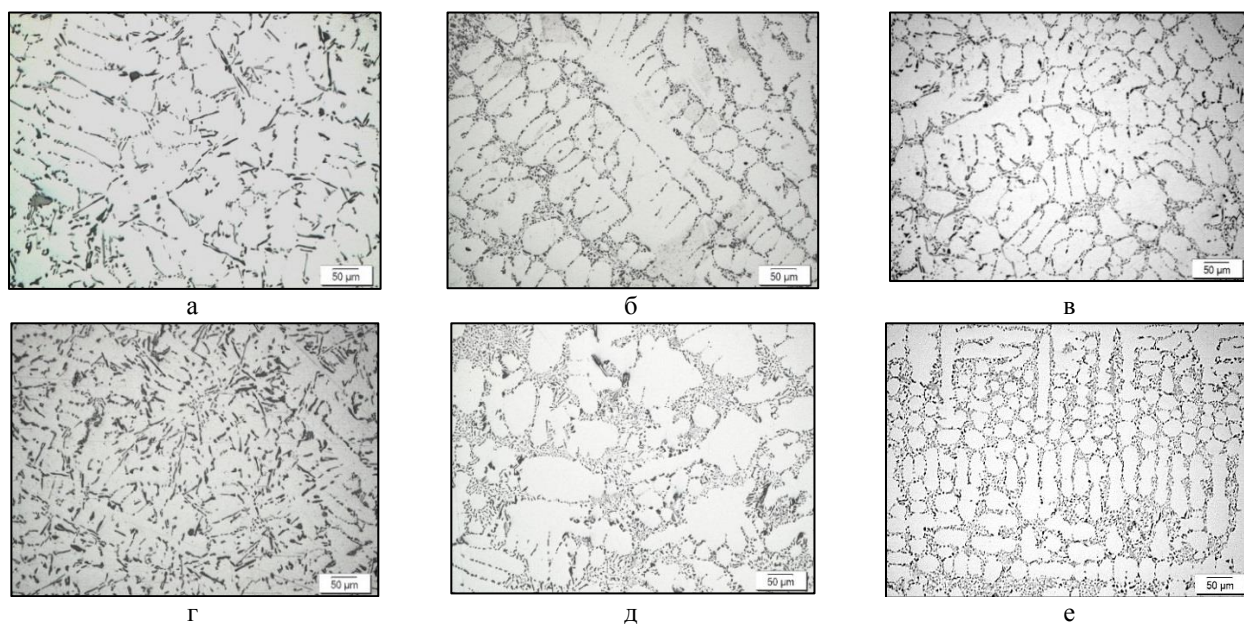


Рис. 3. Микроструктура доэвтектических сплавов:  
а – АК7ч без обработки; б – АК7ч стандартный флюс; в – АК7ч комплексный флюс;  
г – АК9ч без обработки; д – АК9ч стандартный флюс; е – АК9ч комплексный флюс

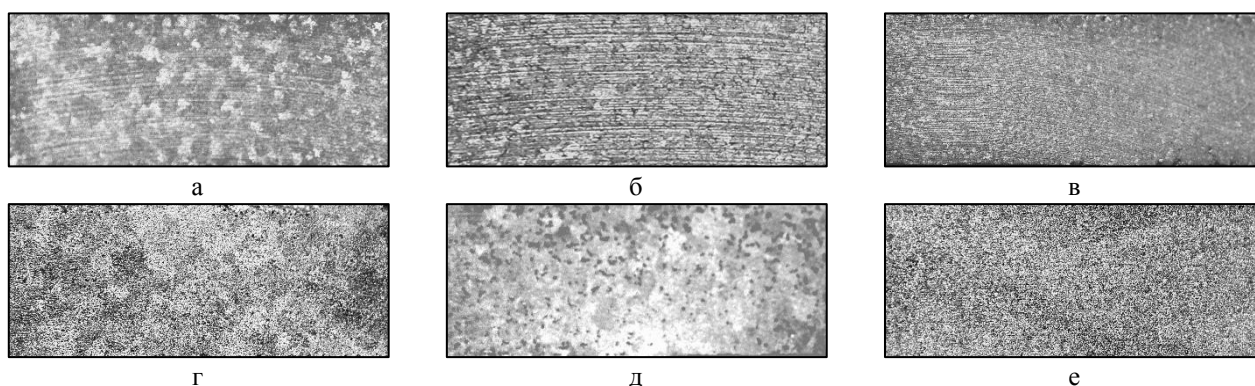


Рис. 4. Макроструктура доэвтектических сплавов:  
а – АК7ч без обработки; б – АК7ч стандартный флюс; в – АК7ч комплексный флюс;  
г – АК9ч без обработки; д – АК9ч стандартный флюс; е – АК9ч комплексный флюс

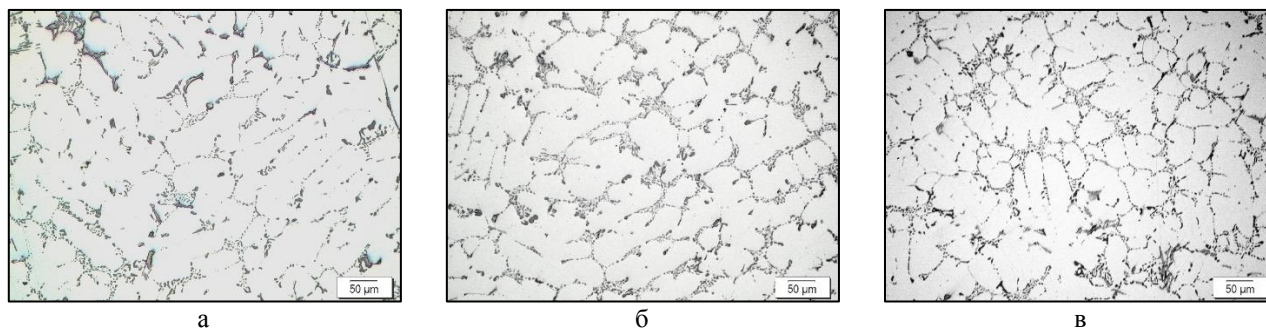


Рис. 5. Микроструктура сплава АК5М:  
а – без обработки; б – стандартный флюс; в – комплексный флюс

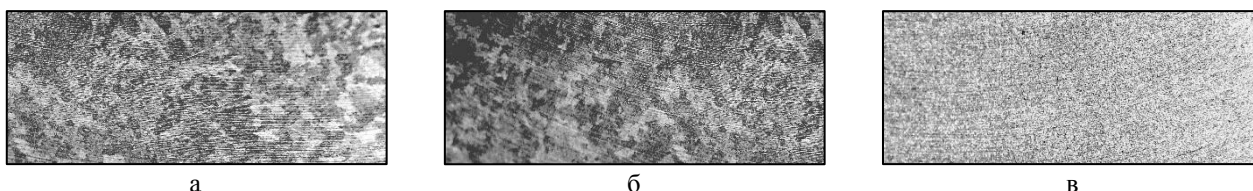


Рис. 6. Макроструктура сплава АК5М:  
а – без обработки; б – стандартный флюс; в – комплексный флюс

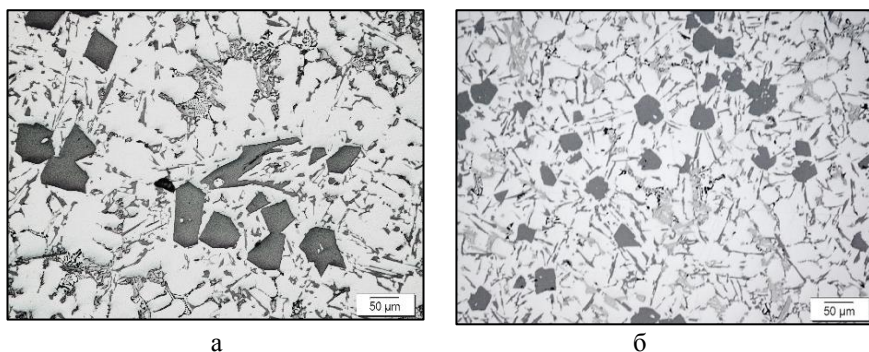


Рис. 7. Микроструктура сплава АК18: а – без обработки; б – комплексный флюс

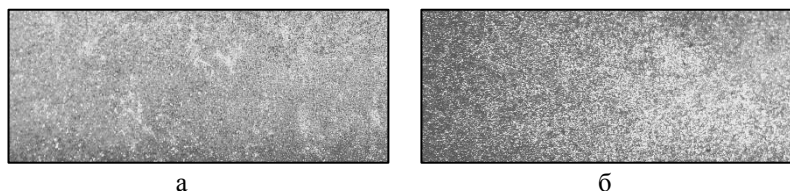


Рис. 8. Макроструктура сплава АК18: а – без обработки; б – комплексный флюс

### Заключение

Разработанный комплексный флюс состоит из недефицитных веществ, широко выпускаемых промышленностью и при этом оказывает существенное влияние на механические свойства и структуру алюминиево-кремниевых сплавов. В сравнении с широко используемым в промышленности модификатором, модифицирование комплексным флюсом обеспечивает повышение прочности доэвтектических и эвтектического силуминов на 17–32%, увеличение пластичности на 3–54% (в зависимости от сплава). Также разработанный флюс уменьшает размер первичного кремния, в результате наблюдается повышение свойств заэвтектического силумина АК18.

Повышение механических свойств сплавов является следствием комплексного влияния компонентов флюса на микроструктуру. Микроструктурным анализом установлено, что в сплавах, модифицированных комплексным флюсом, измельчаются все основные структурные составляющие силуминов, а именно дендриты  $\alpha$ -твердого раствора, алюминиево-кремниевая эвтектика и первичный кремний.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что применение модификатора на основе диоксида титана, оказывающего комплексное воздействие на структуру, является перспектив-

ным направлением улучшения структуры литейных алюминиевых сплавов и повышения их механических свойств.

### Список литературы

1. Фридляндер И.Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2002. №7. С. 5-19.
2. Разработка комплексного модифицирующего флюса для литейных алюминиевых сплавов / А.Д. Шляпцева, И.А. Петров, А.П. Ряховский, В.С. Моисеев // *Литейщик России*. 2020. №4. С. 13-17.
3. Никитин К.В. Модифицирование и комплексная обработка силуминов: учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. 92 с.
4. Перспективы использования углеродосодержащего материала для обработки силуминов / И.А. Петров, А.П. Ряховский, В.С. Моисеев, Б.Л. Бобрышев, А.Д. Шляпцева // *Литейщик России*. 2016. №1. С. 28-32.
5. Волочко А.Т. Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития // *Литье и металлургия*. 2015. №4 (81). С. 38-44.
6. Заявка на изобретение № 2020124313 от 22.07.2020.



7. Петров И.А., Ряховский А.П., Шляпцева А.Д. Исследование длительности сохранения модифицирующей способности некоторых щелочных металлов в расплаве силумина // Технология легких сплавов. 2018. №3. С. 54-61.
8. Напалков В.И., Махов С.В., Поздняков А.В. Модифицирование алюминиевых сплавов: монография. М.: Изд. Дом МИСиС, 2017. 348 с.
9. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002. 376 с.
10. Махов С.В., Козловский Г.А., Москвитин В.И. Основы процесса алуминотермического получения лигатуры Al – Ti из TiO<sub>2</sub>, растворенного в хлоридно-фторидном расплаве // Цветные металлы. 2015. №11. С. 34-38.
11. Алюмотермия / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо. М.: Metallurgia, 1978. 424 с.
12. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. В двух частях. М.: Metallurgia, 1977. 416 с.
13. Машиностроение. Энциклопедия / ред. совет: К.В. Фролов (пред.) и др. III-2. Технология заготовительных производств / Акаро И.Л., Андриевский Р.А., Белянин П.Н. и др.; под общ. ред. В.Ф. Мануйлова. М.: Машиностроение, 1996. 736 с.
14. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов: монография. М.: Изд. Дом МИСиС, 2010, 511с.

### Сведения об авторах

**Шляпцева Анастасия Дмитриевна** – ассистент на кафедре «Технологии и САПР металлургических процессов», ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», Москва, Россия. E-mail: [dimash881@yandex.ru](mailto:dimash881@yandex.ru)

**Петров Игорь Алексеевич** – кандидат технических наук, доцент на кафедре «Технологии и САПР металлургических процессов», ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», Москва, Россия. E-mail: [lumen-2007g@mail.ru](mailto:lumen-2007g@mail.ru)

**Ряховский Александр Павлович** – кандидат технических наук, доцент, доцент на кафедре «Технологии и САПР металлургических процессов», ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», Москва, Россия. E-mail: [fpk-mati@mail.ru](mailto:fpk-mati@mail.ru)

---

### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

### COMPLEX MODIFICATION OF INDUSTRIAL SILUMINS

**Shlyaptseva Anastasia D.** – Assistant at the Department of Technologies and CAD of Metallurgical Processes, Moscow aviation Institute (National research University), Moscow, Russia. E-mail: [dimash881@yandex.ru](mailto:dimash881@yandex.ru).

**Petrov Igor A.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Technologies and CAD of Metallurgical Processes, Moscow aviation Institute (National research University), Moscow, Russia. E-mail: [lumen-2007g@mail.ru](mailto:lumen-2007g@mail.ru)

**Ryakhovsky Alexander P.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Technologies and CAD of Metallurgical Processes, Moscow aviation Institute (National research University), Moscow, Russia. E-mail: [fpk-mati@mail.ru](mailto:fpk-mati@mail.ru)

**Abstract.** The problem of improving the mechanical properties of cast aluminum alloys by means of a complex modification of their structure is discussed. Fluxes widely used in industry are mainly aimed at modifying only one structural component of Al-Si alloys, which does not allow to unify the modification process in production conditions. Therefore, a new modifying flux has been developed that has a complex effect on the structure of silumins. It consists of: TiO<sub>2</sub>-a component containing an  $\alpha$ -solid solution modifier; BaF<sub>2</sub>-a component containing a modifier of eutectic silicon; KF-a component that promotes the transition of titanium and barium to the melt. The effect of a complex modifier based on titanium dioxide on the macro-, microstructure and mechanical properties of cast aluminum-silicon alloys is studied for aluminum-silicon alloys: AK12, Ak9h, Ak7h, AK5M, AK18. It was found that the ultimate strength ( $\sigma_b$ ) of silumins higher than similar characteristics for alloys modified with standard sodium-containing flux up to 32%, and the relative elongation ( $\delta$ ) increases to 54 %. It is shown that the increase in the mechanical properties of alloys is a consequence of the complex effect of the flux components on the macro- and microstructure, which consists in simultaneous grain grinding, grinding and more uniform distribution of the release of an  $\alpha$ -solid solution of silicon in aluminum due

to titanium, grinding and refining of silicon in eutectic using barium and potassium, and grinding of primary silicon. The authenticity of the research is confirmed by the use of modern test equipments, a significant amount of experimental data, and the repeatability of the results on a large number of samples in an identical initial state.

**Keywords:** aluminum casting alloys, silumins, complex modification, titanium, barium, titanium dioxide, mechanical properties, microstructure, macrostructure, melt.

---

Ссылка на статью:

Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П. Комплексное модифицирование промышленных силуминов // Теория и технология металлургического производства. 2021. №1 (36). С. 4-10.  
Shlyaptseva A.D., Petrov I.A., Ryakhovsky A.P. Complex modification of industrial silumins. *Teoria i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2021, Vol. 36, No. 1, pp. 4-10.