

ISSN 0002-3566 (print)

УДК 669.714

Поступила в редакцию 12.01.2017

Received 12.01.2017

А. Ф. Ильющенко¹, А. А. Андрушевич², Л. Н. Дьячкова¹, В. А. Калиниченко³, А. И. Лецко¹¹*Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*²*Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь*³*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь***МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИЛУМИНОВ НАНОКОМПОЗИТНЫМИ ПОРОШКАМИ
ИНТЕРМЕТАЛЛИД/ОКСИД, ПОЛУЧЕННЫМИ МАСВС**

Исследован процесс модифицирования силуминов введением в расплав нанодисперсных порошков интерметаллидов NiAl, FeAl и композиционных порошков NiAl / 15 % Al₂O₃ и Si/Al₂O₃, полученных методом механически активированного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС), с добавкой 10 % вольфрама или меди для увеличения плотности. Показано, что разработанные составы модификаторов позволяют повысить механические свойства силумина и получить значения, превышающие требуемые по нормативам. Эффективность введения нанокomпозитных МАСВС порошков объясняется их активностью благодаря разрушению оксидной поверхностной пленки и созданию неравновесного состояния в поверхностной области в процессе механоактивации. При введении всех модификаторов, кроме композиционного порошка NiAl / 15 % Al₂O₃, происходит повышение временного сопротивления силумина. Максимальные прочность, пластичность и твердость достигаются при введении МАСВС порошка Si/Al₂O₃ с добавкой вольфрама или меди. Введение модификаторов, содержащих МАСВС порошки, приводит к изменению характера распределения, размеров и количества первичного и эвтектического кремния и к повышению однородности металлической основы силуминов. Применение вольфрама и меди улучшает усвояемость вводимых модифицирующих порошков.

Ключевые слова: силумин, модифицирование, нанокomпозитные порошки, интерметаллид/оксид, МАСВС, структура, прочность, твердость.

A.Ph. Ilyushchenko¹, A.A. Andrushevich², L.N. Dyachkova¹, V.A. Kalinichenko³, A.I. Lecko¹¹*Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*Belorussian State Agriculture University, Minsk, Belarus*³*Belorussian National Technical University, Minsk, Belarus***MODIFICATION OF SILUMINS BY NANOCOMPOSITE INTERMETALLIC/OXIDE
POWDERS PRODUCED BY MASHS**

The process of silumin modifying by introducing nanodispersed powders of intermetallics NiAl, FeAl, and composite powders of NiAl / 15% Al₂O₃ and Si / Al₂O₃ obtained by the method of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis (MASHS) with addition of 10% tungsten or copper to increase the density was studied. It is shown that the developed modifier compositions make it possible to increase mechanical properties of silumin and to obtain improved values as compared with standards. The effectiveness of introduction of nanocomposite MASHS powders is explained by their activity due to destruction of the oxide surface film and creation of nonequilibrium state in the surface region during mechanical activation. With the introduction of all modifiers, in addition to the composite powder NiAl / 15 % Al₂O₃, ultimate tensile strength of silumin increases. Maximum strength, ductility and hardness are achieved with insertion of MASHS Si/Al₂O₃ powders and addition of tungsten or copper. The introduction of modifiers containing MASHS powders results in changing in distribution, size and amounts of primary and eutectic silicon and improves homogeneity of silumin metal matrix. The use of tungsten and copper improves assimilability of the introduced modifying powders.

Keywords: silumine, modification, nanocomposite powders, intermetallic/oxide, MASHS, structure, strength, hardness.

Структура и свойства литых металлов во многом определяются режимом кристаллизации, который можно регулировать в относительно широких пределах. Основными методами воздействия на процесс кристаллизации металлов и сплавов с целью улучшения их свойств и качества литых заготовок являются модифицирование и изменение скорости охлаждения. Модифицирование производят для измельчения: макро- и микрoзерна (дендритных ячеек); фазовых составляющих (эвтектик, перитектик, в том числе хрупких и легкоплавких фаз) с изменением их состава.

ва путем введения присадок, образующих с этими фазами химические соединения; первичных кристаллов, выпадающих при кристаллизации, в доэвтектических, эвтектических или заэвтектических сплавах, а также для изменения формы, размера и распределения неметаллических включений (интерметаллидов, карбидов, графита, оксидов, сульфидов, оксисульфидов, нитридов, фосфидов) [1].

Все известные модификаторы по их действию на структуру металлов можно классифицировать на три группы: модификаторы 1-го рода – повышают смачиваемость одной составляющей сплава другой и снижают поверхностное натяжение на границе между ними, что облегчает образование твердой фазы, контактирующей с жидкой фазой; модификаторы 2-го рода – примеси, являющиеся непосредственными зародышами кристаллизации; модификаторы 3-го рода – инокуляторы, изменяющие литую структуру за счет уменьшения перегрева кристаллизующегося металлического расплава путем повышения скорости кристаллизации. Наибольшее применение в силу технологичности, производительности и недефицитности находит примесное модифицирование.

Для повышения эффективности примесного модифицирования наиболее перспективно использование модификаторов с ультрадисперсной микроструктурой [2]. В работе [3] в качестве модификаторов для вторичных алюминиевых сплавов использовали ультрадисперсные порошки карбидов, оксидов, нитридов, боридов, которые вводили в расплав в виде спрессованных таблеток и тщательно перемешивали.

В последнее время для модифицирования литейных сплавов все больше используются наноструктурные порошки (НП) в виде активных химических соединений с размерами образований, не превышающими 500 нм [1, 4]. Важнейшим преимуществом таких модификаторов является большое количество частиц, приходящихся на единицу объема расплава, что в значительной степени определяет эффективность измельчения кристаллической структуры обрабатываемого сплава и, как следствие, значительное повышение прочностных и эксплуатационных свойств материалов.

Для достижения максимального эффекта применения наночастиц актуальным является вопрос рационального их ввода в составы модификаторов. Один из таких способов предусматривает предварительное смешивание порошковых компонентов и их прессование в прутки или брикеты. Однако ни один из вышеупомянутых модификаторов не обладает комплексным действием на алюминиево-кремниевые сплавы (силумины), что не позволяет получать в них высокодисперсную структуру [5].

Ранее проведенные исследования показали перспективность использования ультрадисперсных порошков, полученных методом механически активированного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС), для модифицирования алюминиевого литейного сплава АК12 [6]. Эффективность их применения определяется степенью разрушения окисной пленки на поверхности ультрадисперсных порошков при механическом активировании. Механоактивация (обработка в высокоэнергетических мельницах) проводится для инициирования реакции горения, а также для расширения возможности проведения реакций в самораспространяющемся режиме в концентрационных областях, где традиционный самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) не удастся реализовать ни при каких условиях. Кроме того, механоактивация позволяет модифицировать условия протекания химических реакций и существенно изменять термические параметры фронта горения (температуру, скорость горения, скорость разогрева и др.), приводя к изменению структуры и свойств продуктов синтеза [7–11].

Целью данной работы явилось изучение процесса модифицирования силумина АК12 нанокompозитными порошками интерметаллидов и композитов интерметаллид/оксид различного состава, полученными МАСВС.

Методика проведения исследований. Сплавы силумина марки АК12 состава, масс. %: 11 кремния, 0,5 магния, 0,6 марганца, алюминий – остальное – плавляли в электрической камерной печи сопротивления с графитовым тиглем. Заливку производили при 760 °С после 10 мин выдержки. НП различного состава вводили из расчета 0,1 % от массы жидкого расплава в виде спрессованных при давлении 300 МПа брикетов диаметром 25 мм.

В качестве модификаторов использовали смеси нанокompозитных порошков интерметаллид/оксид, полученных МАСВС, с измельченным до дисперсности 100–200 мкм порошком сплава АК12. Для увеличения плотности брикетов и получения более равномерного распределения модификаторов в отливке в состав вводили медь или вольфрам.

Применяли модификаторы следующих составов, масс. %:

- 1) 50 % NiAl (30 % Al) + 50 % АК12;
- 2) 50 % Si / Al₂O₃ + 45 % АК12 + 5 % W;
- 3) 50 % FeAl (35 % Al) + 5 % ZrO₂ + 45 % АК12;
- 4) 50 % Si/Al₂O₃ + 40 % АК12 + 10 % Cu;
- 5) 50 % NiAl (30 % Al) + 40% АК12 + 10 % Cu;
- 6) 50 % (NiAl (30 % Al) / 15 % Al₂O₃) + 40 % АК12 + 10 % Cu.

Механоактивацию порошков осуществляли в планетарной шаровой мельнице РМ400МА («Retsch», Германия) в течение 30 мин при скорости вращения ведущего вала 400 мин⁻¹ и соотношении массы шаров к массе обрабатываемого материала 20 : 1. В качестве размольных тел использовали шары из стали ШХ15 (ГОСТ 801-78) диаметром 5 мм (ГОСТ 3722-81). Самораспространяющийся высокотемпературный синтез проводили в экспериментальном реакторе постоянного давления в среде аргона.

Для исследования химического состава, структуры, механических свойств немодифицированного и модифицированного силумина отливались образцы необходимой формы и размеров в песчано-глинистых формах по ГОСТ 2685-93.

Временное сопротивление и относительное удлинение определяли на испытательной машине «Instron» со скоростью нагружения 1 мм/мин. Измерения твердости проводили по Бринеллю на твердомере ТШ-2М.

Микроструктуру сплава исследовали на металлографическом микроскопе МEF-3 при различном увеличении на шлифах, травленных раствором Келлера.

Степень модифицирования сплава оценивали по размеру зерна, равномерности распределения и размеру включений кремния.

Результаты исследований. В процессе получения брикетов модификаторов было установлено, что прессуемость модификатора № 3 очень низкая, брикеты рассыпались, что не дало возможности использовать модификатор при плавке.

Применение вольфрама и меди для увеличения плотности модификаторов оказалось эффективным: брикеты погружались глубоко в расплав и не всплывали на поверхность, что обеспечило лучшую усвояемость модификаторов.

Влияние введения модификаторов на механические свойства силумина приведено в таблице.

Сравнительные результаты исследований химического состава, структуры, механических свойств, структуры силуминов

Effect of modifiers on properties of silumin

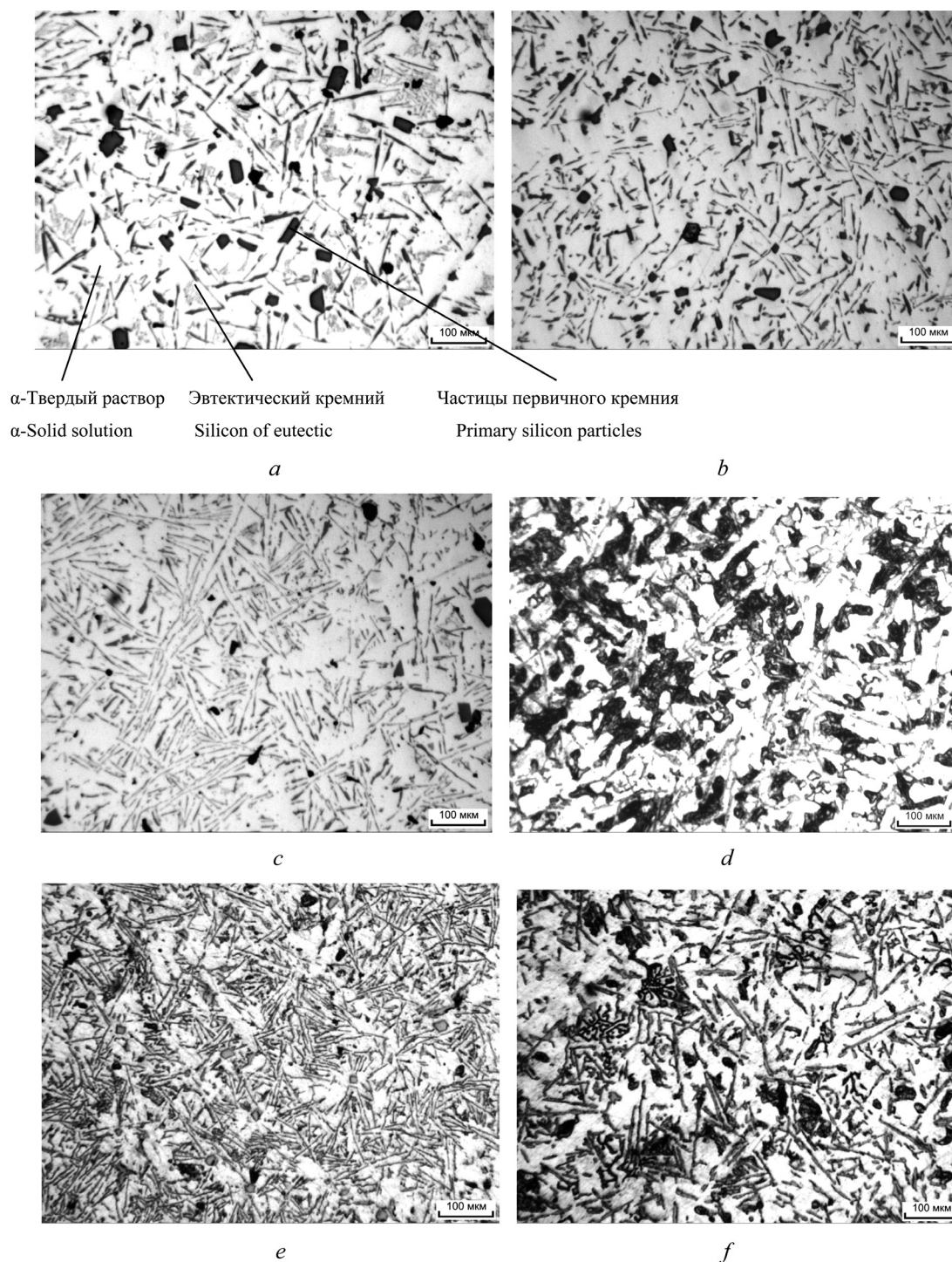
| № состава модификатора | Твердость, НВ | Временное сопротивление, МПа | Относительное удлинение, % |
|------------------------|---------------|------------------------------|----------------------------|
| – | 104 | 143 | 6,3 |
| 1 | 101 | 155 | 7,1 |
| 2 | 128 | 163 | 9,3 |
| 4 | 131 | 158 | 5,6 |
| 5 | 104 | 156 | 6,4 |
| 6 | 118 | 144 | 5,8 |

Как видно из таблицы, все виды вводимых модификаторов обеспечили механические свойства, превышающие значения, требуемые по ГОСТ 1583-89.

Повышение временного сопротивления отмечается при введении всех модификаторов, кроме состава № 6. Это связано, по-видимому, с отрицательным влиянием оксида алюминия, входяще-

го в состав НП, неравномерно распределяемого в отливке, а также увеличению количества выделений первичного кремния (рис. *f*).

Наибольшее увеличение прочности (на 13–14 %), пластичности (на 30–35 %) и твердости (на 20–25 %) силумина наблюдалось при введении модификатора № 2 благодаря существенному измельчению эвтектических пластин, увеличению содержания эвтектики и уменьшению выделе-



Структура силумина в исходном и модифицированном состоянии: *a* – исходное состояние; *b* – модификатор № 1; *c* – модификатор № 2; *d* – модификатор № 4; *e* – модификатор № 5; *f* – модификатор № 6

The initial and modifying silumin structure: *a* – initial state; *b* – modifier N 1; *c* – modifier N 2; *d* – modifier N 4; *e* – modifier N 5; *f* – modifier N 6

ний первичного кремния (рис. *c*). Временное сопротивление при этом составило 153 МПа, относительное удлинение – 9,3 %, твердость – 128 НВ.

Существенное повышение твердости и прочности отмечается также при введении модификатора № 4, однако пластичность сплава незначительно уменьшилась. Это объясняется, по-видимому, легированием сплава медью, которая изменяет структуру сплава (рис. *d*).

Исследование структуры немодифицированного сплава показало, что она состоит из α -твердого раствора кремния в алюминии, эвтектического кремния (темные иголки длиной 50–70 мкм) и частиц первичного кремния размером 30–50 мкм (рис. *a*). Введение модификаторов приводит к измельчению эвтектических иголок кремния до 20–30 мкм и частиц первичного кремния до 10–20 мкм (рис. *b–e*).

Таким образом, результаты исследований позволяют рекомендовать модификаторы, содержащие нанодисперсные МАСВС порошки для внепечной обработки алюминиево-кремниевых сплавов с целью повышения их механических и эксплуатационных характеристик.

Заключение. Механическое активирование и разрушение оксидной пленки при МАСВС определяет эффективность применения нанокompозитных порошков, полученных таким методом, для модифицирования силуминов. Предложенные составы модификаторов позволяют превысить механические свойства, требуемые по ГОСТ 1583-89. Наиболее высокие свойства достигаются при введении модификаторов, содержащих полученный МАСВС порошок $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с добавкой вольфрама или меди для повышения плотности.

Введение модификаторов, содержащих МАСВС порошки, приводит к изменению характера распределения, размеров и количества первичного и эвтектического кремния и к повышению однородности металлической основы силуминов.

Список использованных источников

1. Марукович, Е. И. Модифицирование сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 192 с.
2. Седельников, В. В. Структурообразование кристаллизующихся систем при модифицировании их ультрадисперсными порошками / В. В. Седельников // *Литье и металлургия*. – 2005. – № 1/2. – С. 13–19.
3. Лукьянов, Г. С. Алюминиевые лигатуры с мелкокристаллическим строением / Г. С. Лукьянов, В. М. Никитин // *Литейное производство*. – 1997. – № 8/9. – С. 4–6.
4. Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита на структуру, механические свойства и разрушение чугуна СЧ25 / А. П. Быкова [и др.] // *Изв. вузов. Черн. металлургия*. – 2014. – Т. 57, № 11. – С. 37–42.
5. Стеценко, В. Ю. Определение механизмов литья алюминиево-кремниевых сплавов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой / В. Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. – 2013. – № 2. – С. 22–29.
6. Андрушевич, А. А. Модифицирование алюминиевого сплава АК12 наноструктурными материалами / А. А. Андрушевич, Л. Н. Дьячкова, А. И. Лецко // *Материалы 14-й Междунар. науч.-техн. конф. «Наука – образованию, производству, экономике»*. – Минск: БНТУ, 2016. – Т. 1. – С. 424–425.
7. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC / F. Maglia [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 5227–5230.
8. Влияние механической активации на параметры безгазового горения и высокотемпературного синтеза в металлических системах / Ю. Г. Найбороденко [и др.] // *Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики*. – Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2002. – С. 90–91.
9. Mechanoactivation of SHS system and Processes / E. A. Levashov [et al.] // *Int. J. SHS*. – 2007. – Vol. 16, N 1. – P. 46–50.
10. Твердофазный режим горения в механоактивированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин [и др.] // *Физика горения и взрыва*. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 51–59.
11. Твердофазный режим горения в механоактивированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин [и др.] // *Физика горения и взрыва*. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 60–68.

References

1. Marukovich E.I. *Alloys modifying*. Minsk, Belorusskaia Nauka Publ., 2009. 192 p. (In Russian).
2. Sedel'nikov V.V. Structurization crystallizing systems in the modification of ultrafine powders. *Lit'e i metallurgiya* [Foundry Production and Metallurgy], 2005, no. 1/2, pp. 13–19. (In Russian).
3. Luk'yanov G.S., Nikitin V.M. Aluminium master alloys with fine crystalline structure. *Liteinoe proizvodstvo* [Foundry. Technologies and Equipment], 1997, no. 8/9, pp. 4–6. (In Russian).
4. Bykova A.P., Lychagin D.V., Chumaevskii A.V., Kurzina N.A., Novomeiskii M.Yu. Effect of refractory metal oxide and cryolite ultrafine powders modifying on the structure, mechanical properties and fracture iron GI25. *Izvestiya visshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya. Ferrous Metallurgy], 2014, vol. 57, no 11, pp. 37–42. (In Russian).
5. Stetsenko V.Yu. Definition of the casting mechanisms of aluminum-silicon alloys with superfine and inverted microstructure. *Lit'e i metallurgiya* [Foundry Production and Metallurgy], 2013, no. 2, pp. 22–29. (In Russian).
6. Andrushevich A.A., D'yachkova L.N., Letsko A.I. Modification of aluminum alloy AK12 by nanostructured materials. *Nauka – obrazovaniyu, proizvodstvu, ekonomike. Materialy 14 mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii. T. 1* [Science to education, industry, economics. Proceedings of 14th International Science and Technical Conference. Vol. 1]. Minsk, Belarusian National Technical University, 2016, pp. 424–425. (In Russian).
7. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Delogu F., Cocco G., Munir Z.A. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC. *Journal of Materials Sciences*, 2004, vol. 39, pp. 5227–5230. Doi: 10.1023/b:jmsc.0000039215.28545.2f
8. Naiborodenko Yu.G., Kasatskii N.G., Lepakova O.K., Kitler V.D. Effect of mechanical activation on the parameters of gasless combustion and high-temperature synthesis in metallic systems. *Fundamental'nye i prikladnye problemy sovremennoi mekhaniki* [Fundamental and applied problems of modern mechanics]. Tomsk, Tomsk State University Publ., 2002, pp. 90–91. (In Russian).
9. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S., Kochetov N.A. Mechanoactivation of SHS system and Processes. *International Journal Encompasses Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2007, vol. 16, no. 1, pp. 46–50. Doi: 10.3103/s1061386207010062
10. Korchagin M.A., Grigor'eva T.F., Bokhonov B.B., Sharafutdinov M.R., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Solid-State Combustion in Mechanically Activated SHS Systems. I. Effect of Activation Time on Process Parameters and Combustion Product Composition. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2003, vol. 39, no. 1, pp. 43–50. Doi: 10.1023/a:1022145201911
11. Korchagin M.A., Grigor'eva T.F., Bokhonov B.B., Sharafutdinov M.R., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Solid-State Combustion in Mechanically Activated SHS Systems. II. Effect of Mechanical Activation Conditions on Process Parameters and Combustion Product Composition. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2003, vol. 39, no. 1, pp. 51–58. Doi: 10.1023/a:1022197218749

Информация об авторах

Ильющенко Александр Федорович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, директор, Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexil@mailbelpak.by

Андрушевич Андрей Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология металлов», Белорусский государственный аграрный технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andru49@mail.ru

Дьячкова Лариса Николаевна – доктор технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dyachkova@tut.by

Калиниченко Владислав Александрович – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvlad@bntu.by

Лецко Андрей Иванович – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: letsko@tut.by

Information about the authors

Ilyushchenko Alexandr Phedorovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Engineering), Professor, Director, Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexil@mailbelpak.by

Andrushevich Andrey Alexandrovich – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor of the Department, Belorussian State Agriculture University (99, Nezavisimosty Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andru49@mail.ru

Dyachkova Larisa Nikolaevna – D. Sc. (Engineering), Assistant Professor, Head of the Laboratory, Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyachkova@tut.by

Kalinichenko Vladislav Alexandrovich – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Head of the Laboratory, Belorussian National Technical University (65, Nezavisimosty Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvlad@bntu.by

Letsko Andrey Ivanovich – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Head of the Laboratory, Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: letsko@tut.by

Для цитирования

Модифицирование силуминов композиционными наноструктурными порошками интерметаллид/оксид, полученными МАСВС / А. Ф. Ильющенко [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2017. – № 1. – С. 18–24.

For citation

Pyushchenko A.Ph., Andrushevich A.A., Dyachkova L.N., Kalinichenko V.A., Lecko A.I. Modification of silumins by nanocomposite intermetallic/oxide powders produced by MASHS. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series], 2017, no.1, pp. 18–24. (In Russian).