



УДК 669.71

Поступила 12.11.2013

В. И. ГОРБАЧЕВА, А. В. ТЕРЕНТЬЕВА, М. А. ТУРЧАНИН, Л. А. ДРЕВАЛЬ,
Донбасская государственная машиностроительная академия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Исследованы микроструктура и микротвердость алюминия и силумина АК12 с содержанием железа от 0 до 2%, полученных литьем в песчано-глинистую форму и кокиль. В рамках новой термодинамической модели системы Al–Si–Fe и адаптированной базы данных COST–507 для систем Al–Si–Fe и Al–Si–Fe–Mn рассчитаны участки поверхностей ликвидуса, которые отвечают по составу промышленным силуминам. Оценены участки первичной кристаллизации железосодержащих α - и β -фаз в промышленных силуминах. Показано, что марганец способствует формированию железосодержащей α -фазы в промышленных силуминах.

The microstructure and microhardness of aluminum and silumin AK12 with iron content of 0 to 12 mas.% produced by sand casting and mol casting have been investigated. For the Al–Si–Fe and Al–Si–Fe–Mn systems the portions of the liquidus surfaces, which correspond to commercial silumin compositions, have been calculated using the updated thermodynamic model of the Al–Si–Fe system and COST–507 database. The area of primary crystallization of the iron-containing α and β phases is assessed for the commercial silumin. It has been proved that manganese promotes the formation of the iron-containing α -phase in the commercial silumin.

Введение. Сплавы на основе алюминия широко применяются в машиностроении, самолетостроении, в строительных конструкциях и других отраслях промышленности. Также они являются одними из наиболее распространенных литейных сплавов. Как известно, сплавы системы Al–Si содержат много эвтектики и потому отличаются высокими литейными свойствами, а отливки – более плотные. Однако, как и другие сплавы, они содержат примеси, которые ухудшают их свойства. Постоянной примесью в алюминии является железо. Выделяют два основных пути попадания железа в расплав. Первый путь заключается в том, что жидкий алюминий способен растворять железо из незащищенных стальных инструментов и оборудования печи, а также при длительном времени воздействия. Второй путь – попадание железа в алюминиевый расплав через добавление легирующих материалов низкой чистоты. Уровень железа повышается с каждым циклом переплава. Железо взаимодействует с алюминием, образуя интерметаллические фазы различных типов. При отсутствии кремния преобладают тугоплавкие фазы Al_3Fe и Al_5Fe_2 , но в присутствии кремния, преобладающими фазами являются хрупкие образования: Al_8Fe_2Si (известная как α -фаза) и Al_5FeSi (известная как β -фа-

за). Если с кремнием присутствует магний, то в сплаве могут образовываться π -фазы ($Al_3FeMg_3Si_6$). Железосодержащие интерметаллические фазы отличаются их преобладающей формой. Например, β -фаза формируется в форме пластин. Выделения α -фазы имеют сложную пространственную структуру, выглядящую на шлифах, подобно иероглифам. Так называемая π -фаза также формируется подобно иероглифам и часто, но не всегда, тесно связана с β -фазой [1]. Интерметаллические частицы такой формы (в особенности пластинчатой) негативно влияют на механические и литейные свойства алюминиевых сплавов, уменьшают их пластичность и увеличивают пористость. Влияние железа на свойства алюминия столь велико, что даже соответствующим ГОСТ строго регламентировано предельное содержание железа для различных способов литья. Структура силуминов и влияние на нее примесей железа достаточно широко представлены в литературе, однако она в малой степени привязана к многокомпонентным фазовым диаграммам, что в значительной мере затрудняет системный анализ. Цель данной работы – установление влияния содержания железа и условий кристаллизации на образование железосодержащих фаз в алюминиевых литейных сплавах.

Изучение параметров процесса кристаллизации. Чистый алюминий марки А99 (99,99 мас.%) и силумин марки АК12 заливали в песчаную форму и кокиль, имеющие полость в форме конуса высотой 73 мм и диаметром основания 55 мм. Плавку проводили на воздухе в индукционной печи ИСТ 0,06 с максимальным перегревом 1100 °С, обеспечивающим растворение добавок железа в алюминий и силумин. Температура заливки составляла 700 °С. Для фиксации температуры в различных зонах отливки по высоте конуса использовали термопары, спаи которых были расположены на расстоянии 18 мм от вершины, основания конуса и друг от друга. Спаи термопар были защищены тонкостенными чехлами из плавленного кварца. Сигнал с термопар регистрировался при помощи аналого-цифрового преобразователя Е-440.

Установленные в ходе эксперимента параметры процесса кристаллизации, такие, как температура кристаллизации $T_{кр}$, время кристаллизации $t_{кр}$, средняя скорость кристаллизации $v_{ср}$, максимальные мгновенные скорости кристаллизации в различных частях отливки, приведены в табл. 1. Следует отметить, что в кокиле средняя скорость охлаждения оказывается на порядок выше, а время кристаллизации – на порядок меньше, чем в песчано-глинистой форме. Максимальная скорость охлаждения в кокиле достигается в ходе процесса кристаллизации, в песчано-глинистой форме – после его завершения. Скорости охлаждения металла отливки в различных ее частях для любого материала формы оказались одинаковыми для песчано-глинистой формы или близкими для кокиля. В этом случае установить влияние скорости охлаждения на структуру сплавов можно только сопоставлением микроструктур сплавов, полученных в кокиле и песчано-глинистой форме. Поэтому было принято решение изготавливать шлифы для металлографических исследований поперечным разрезом каждого образца только в центральной его части.

Таблица 1. Параметры процесса кристаллизации

Сплав, форма	$T_{кр}$, °С	$t_{кр}$, с	$v_{ср}$, °С/с	Максимальная мгновенная скорость, °С/с		
				низ	центр	верх
Алюминий, ПГС	650–660	100	0,6	1,3	1,3	1,3
Алюминий, кокиль	640–650	15	7,0	15	13	11
АК12, ПГС	570–580	170	0,8	1,3	1,3	1,3
АК12, кокиль	575–580	20	4,0	7	5	7

Изучение микроструктуры и микротвердости алюминия и силумина с различным содержанием железа. Микроструктуры и микротвердо-

сти были исследованы для десяти сплавов, которые заливали в песчано-глинистую форму и кокиль. Их расчетный химический состав и шихтовка для плавки приведены в табл. 2. Железо вводили в сплав в виде стружки стали Ст30. Микроструктуру полученных шлифов изучали при увеличении 150 на микроскопе МИМ–8М. Измерение микротвердости проводили на установке ПМТ-3.

Таблица 2. Расчетное содержание железа в сплавах и навески шихтовых материалов для выплавки экспериментальных образцов

Номер сплава	Содержание железа, мас. %	Навеска стальной стружки, г	Навеска алюминия, г	Навеска силумина АК12, г
1	0	–	500	–
2	0,5	2,5	500	–
3	1	5	500	–
4	1,5	7,5	500	–
5	2	10	500	–
6	0	–	–	500
7	0,5	2,5	–	500
8	1	5	–	500
9	1,5	7,5	–	500
10	2	10	–	500

Анализ микроструктур сплавов алюминия с различным содержанием железа, полученных при кристаллизации в песчано-глинистую форму (рис. 1), показал, что количество выделений интерметаллических соединений с железом увеличивается с ростом его содержания. В сплавах с содержанием железа 0,5–1,5 мас. % интерметаллические фазы выделяются преимущественно по границам зерен, ориентируясь, как вдоль, так и поперек их. При содержании 0,5–1,0 мас. % железа включения имеют игольчатую структуру. При увеличении содержания железа до 1,5 мас. % отдельные игольчатые выделения начинают группироваться и формировать сетчатую или иероглифоподобную структуру. В сплаве, содержащем 2 мас. % железа, интерметаллические соединения выделяются как отдельные крупные включения.

Структура сплавов алюминия, залитых в кокиль (рис. 2), заметно измельчается. Зерна приобретают вытянутую форму, ориентированную вдоль градиента температуры. Выделения интерметаллических фаз в сплавах с 0,5–1,5 мас. % не наблюдаются.

При концентрации железа 2 мас. % заметно сильное измельчение структуры, и интерметаллическая фаза начинает выделяться по границам зерен. Она заметна на цветных фотографиях шлифа как фаза светло-коричневого цвета. Для сплавов, залитых в кокиль, характерна значительная газонасыщенность, которая на шлифах проявляется

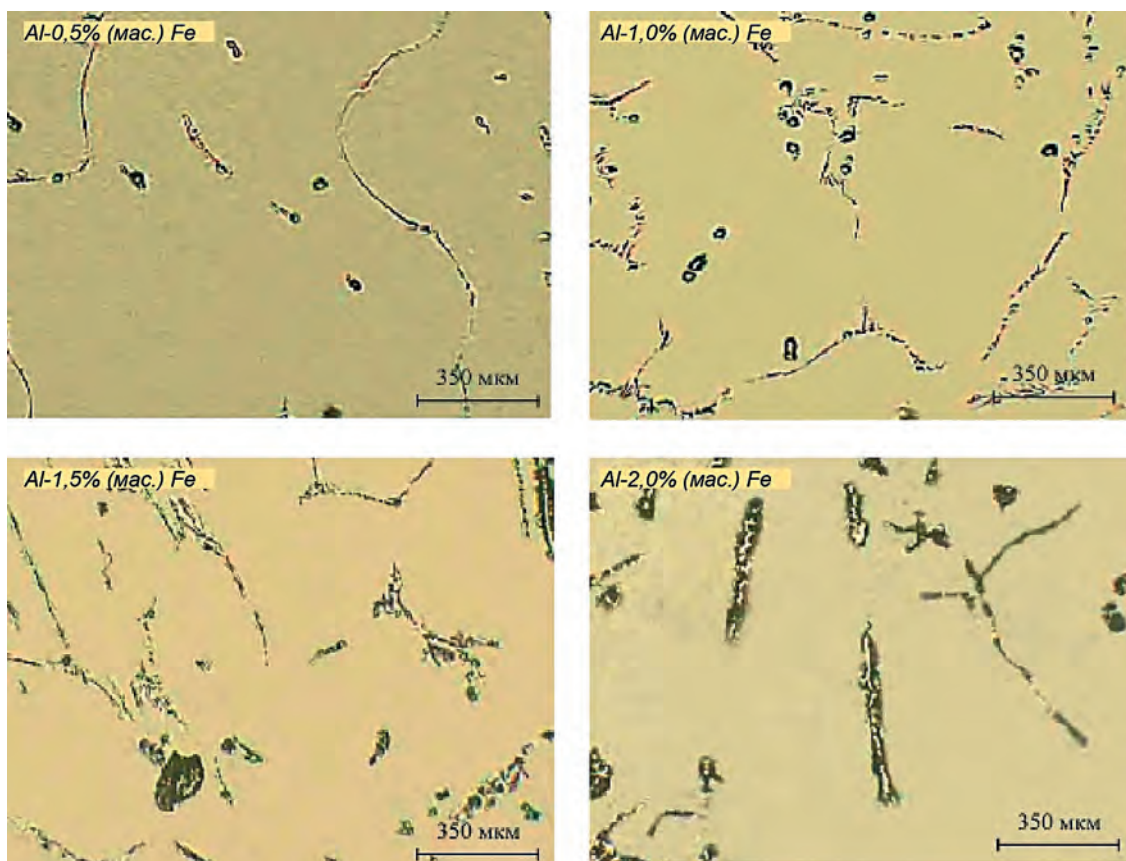


Рис. 1. Микроструктура алюминиевых образцов, залитых в песчано-глинистую форму

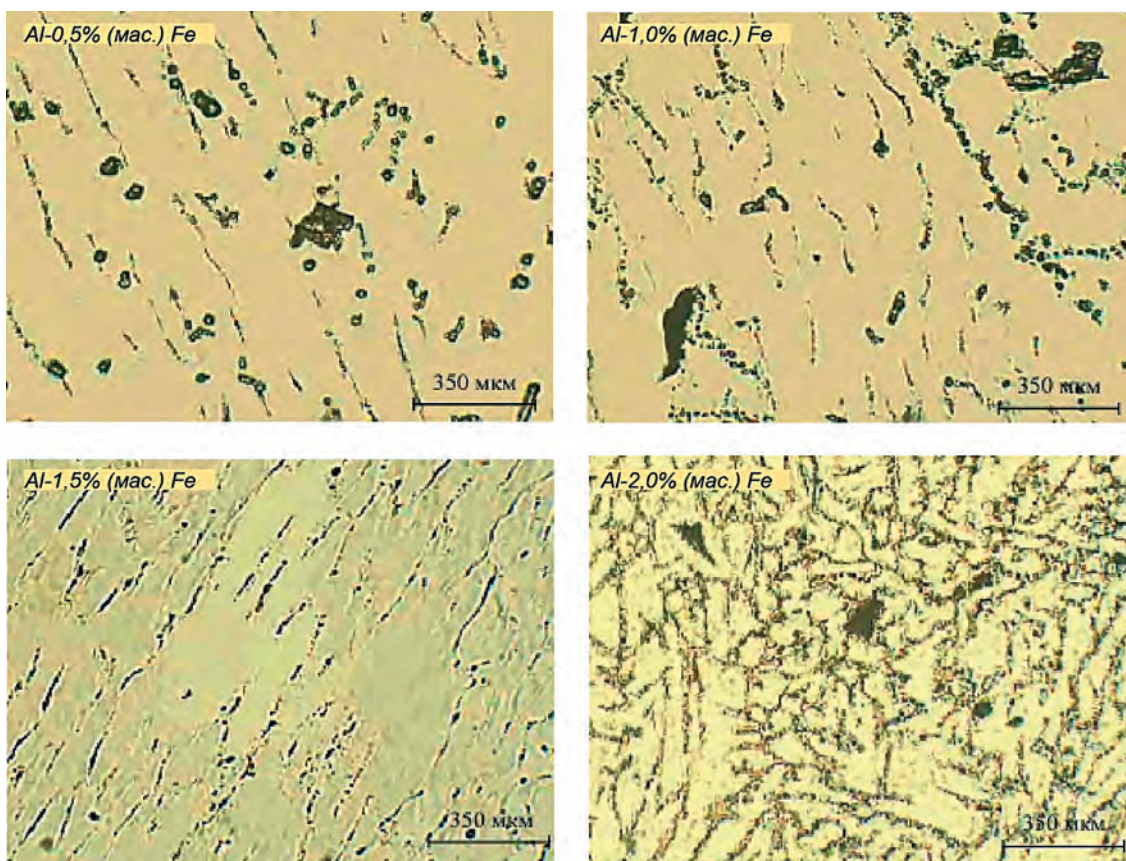


Рис. 2. Микроструктура алюминиевых образцов, залитых в кокиль

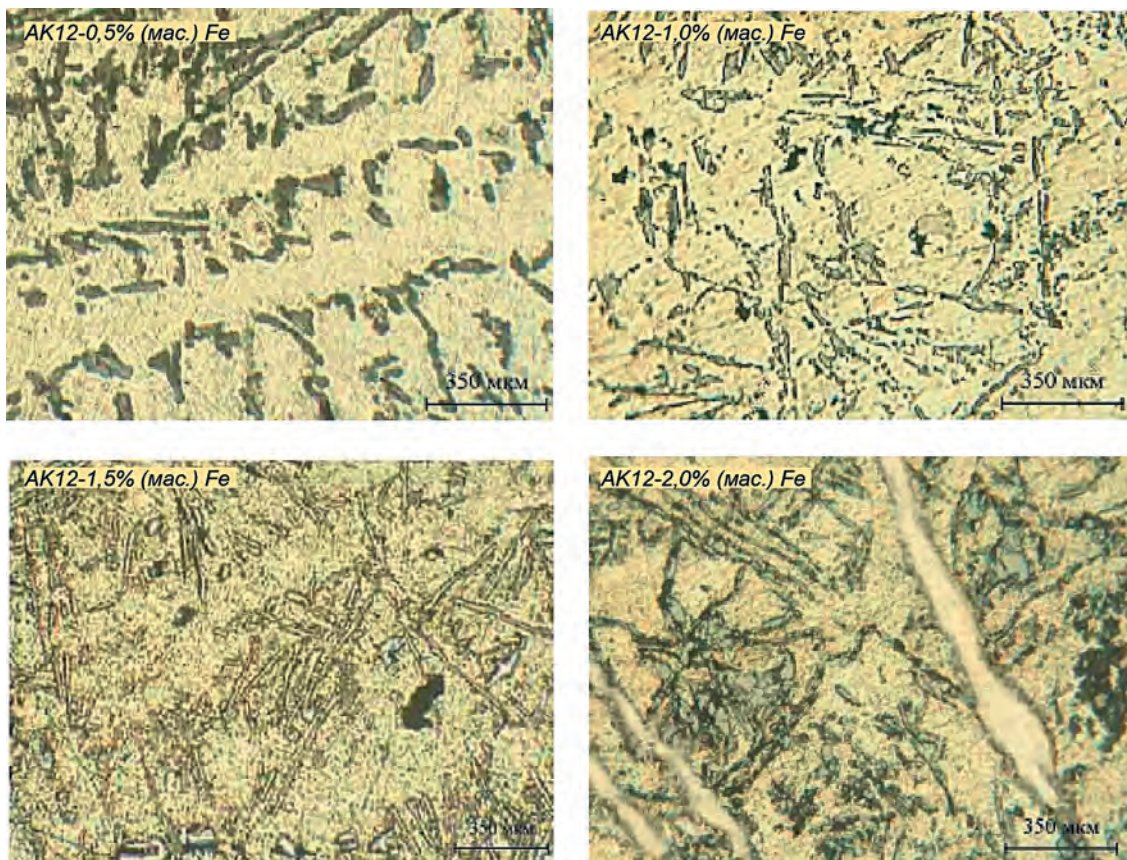


Рис. 3. Микроструктура образцов из силумина, залитых в песчано-глинистую форму

в виде пористости. Размер максимальных пор достигает ~150 мкм. Исключение составляет сплав с 1,5 мас.% железа, на шлифе которого наблюдается небольшое количество пор, а их размеры минимальны.

Для сплавов силумина марки АК12 с различным содержанием железа, полученных при кристаллизации в песчано-глинистую форму, характерны грубые игольчатые выделения кремния (рис. 3). На их фоне для сплавов с 0,5 и 1 мас.% железа не заметно выделение интерметаллических фаз. На шлифе сплава с 1,5 мас.% железа интерметаллические фазы выделяются в виде отдельных светлых хорошо очерченных включений размером 60–120 мкм. При увеличении концентрации железа до 2 мас.% выделения интерметаллических фаз становятся грубыми и приобретают как полиэдрическую, так и пластинчатую форму. Сопоставляя морфологические особенности обнаруженных нами выделений с морфологическими особенностями различных интерметаллических фаз, рассмотренных ранее, можно предположить, что мелкие полиэдрические выделения принадлежат фазам $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ или $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$, а крупные пластинчатые выделения – фазе $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$.

Структура силумина, залитого в кокиль, заметно отличается от сплавов, залитых в песчано-

глинистую форму (рис. 4). Доминирующей структурной составляющей во всех сплавах, залитых в кокиль, является мелкая эвтектика Al-Si , которая окружает первичные выделения твердого раствора на основе алюминия, представленные в виде дендритов. В сплаве с содержанием железа 0,5 мас.% были отмечены компактные полиэдрические включения, отнесенные нами ранее к $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ или $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ -фазе. Крупные пластинчатые выделения, которые могут быть отнесены к $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ фазе, наблюдаются в сплавах с 2 мас.% железа. При этом они оказываются более мелкими, чем в случае образования в песчано-глинистой форме. Ориентация этих выделений вдоль осей дендритов (Al)-фазы может свидетельствовать о вторичном характере их кристаллизации.

Результаты определения микротвердости сплавов алюминий–железо, залитых в песчано-глинистую форму, приведены в табл. 3, а для сплавов, залитых в кокиль, – в табл. 4. Уколы наносили в области, соответствующие зернам основы сплава.

Зависимость микротвердости сплавов алюминий–железо от концентрации железа представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что с повышением концентрации железа независимо от материала формы микротвердость литых сплавов зависит не-

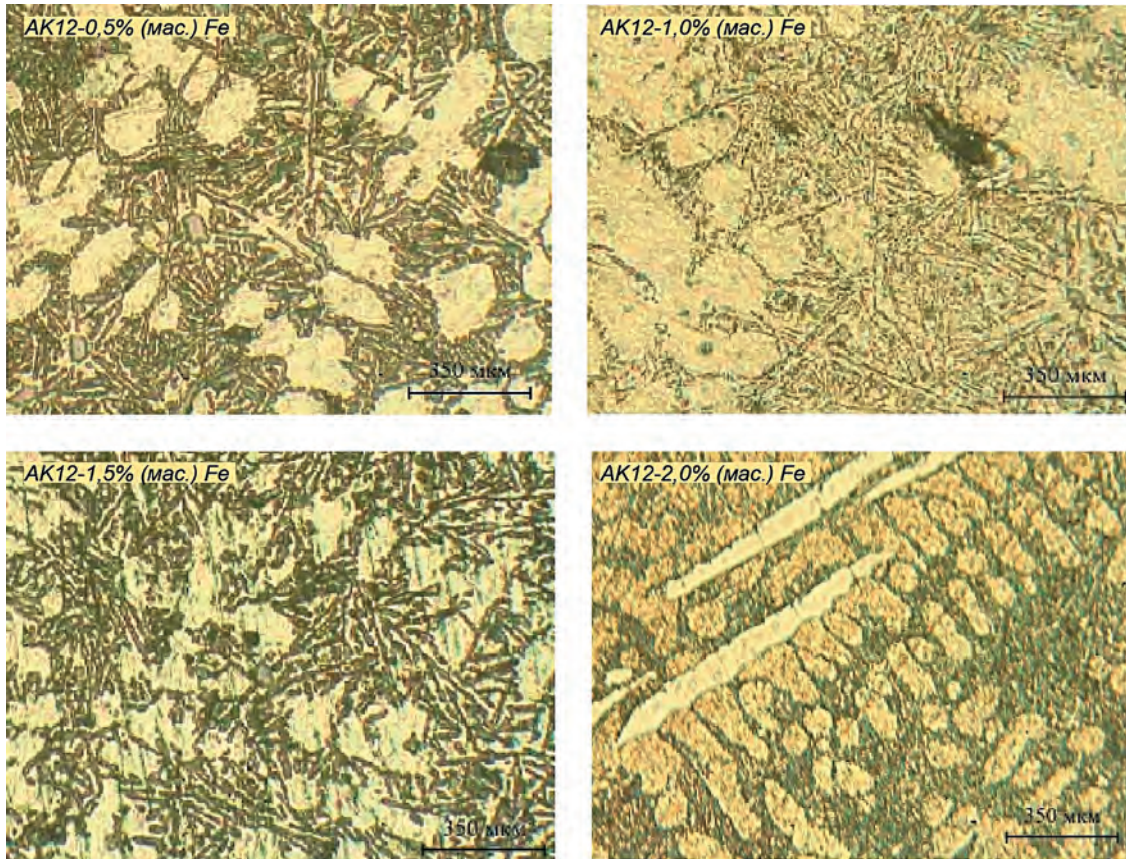


Рис. 4. Микроструктура образцов из силумина, залитых в кокиль

Таблица 3. Микротвердость сплавов алюминий–железо, залитых в песчано-глинистую форму

Состав сплава	Область укола	Микротвердость Нц, МПа	Средняя микротвердость Нц _{ср} , МПа
Al – 0 мас.% Fe	Основа	314	312 ± 5
		304	
		318	
Al – 0,5 мас.% Fe	Основа	285	283 ± 4
		277	
		288	
Al – 1,0 мас.% Fe	Основа	277	278 ± 4
		285	
		274	
Al – 1,5 мас.% Fe	Основа	304	290 ± 10
		274	
		285	
Al – 2,0 мас.% Fe	Основа	340	346 ± 6
		344	
		356	

монотонно. При увеличении концентрации железа микротвердость сплавов с 0,5–1,5 мас.% железа уменьшается по сравнению с чистым алюминием. Таким образом, невозможно говорить о растворном упрочнении основы сплава железом, а следует говорить о ее разупрочнении. Повышение микротвердости с увеличением концентрации железа до 2 мас.%, очевидно, может быть связано с аддитив-

Таблица 4. Микротвердость сплавов алюминий–железо, залитых в кокиль

Состав сплава	Область укола	Микротвердость Нц, МПа	Средняя микротвердость Нц _{ср} , МПа
Al – 0 мас.% Fe	Основа	374	390 ± 10
		392	
		413	
Al – 0,5 мас.% Fe	Основа	344	340 ± 20
		314	
		356	
Al – 1,0 мас.% Fe	Основа	402	380 ± 20
		365	
		365	
Al – 1,5 мас.% Fe	Основа	258	272 ± 9
		260	
		271	
Al – 2,0 мас.% Fe	Основа	511	460 ± 40
		429	
		434	

ным упрочнением сплава при выделении в нем интерметаллических соединений.

Результаты измерения микротвердости силуминов с различным содержанием железа, залитых в песчано-глинистую форму и кокиль приведены в табл. 5, 6. На основании этих результатов построен рис. 6, на котором показана зависимость микротвердости силумина АК12 от содержания

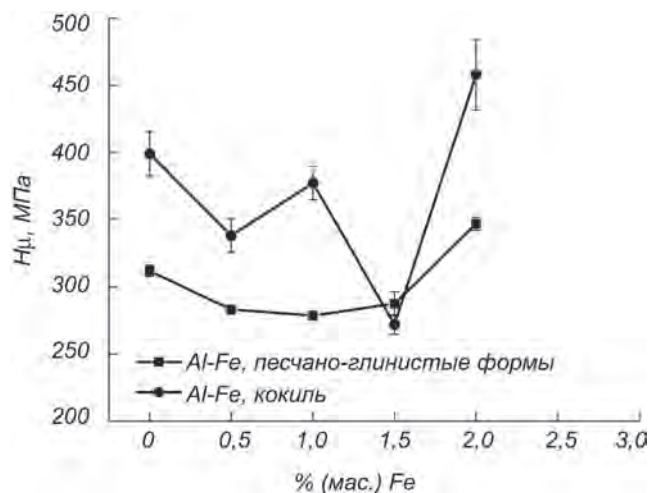


Рис. 5. Зависимость микротвердости сплавов алюминий-железо от концентрации железа

в нем железа. Из рисунка видно, что в случае силумина максимальные прочностные характеристики сплава достигаются при нулевом содержании железа в нем. Максимальное разупрочнение наблюдается при содержании железа 1 мас.%. С дальнейшим повышением содержания железа микротвердость силумина несколько увеличивается. Это может происходить по механизму аддитивного структурного упрочнения при выделении в сплавах α - и β -фаз. Как следует из табл. 5, 6, полиэдрические выделения, отнесенные нами к α -фазе, имеют микротвердость, изменяющуюся в пределах 6700–8400 МПа. Установить микротвердость выделений β -фазы не удалось, так как их игольчатый профиль на шлифе затрудняет прямое попадание индентером микротвердомера.

Таблица 5. Микротвердость структурных составляющих силуминов, залитых в песчано-глинистую форму

Состав сплава	Область укола	Микротвердость Нц, МПа	Средняя микротвердость Нц _{ср} , МПа	
AK12 – 0 мас.% Fe	Основа	565	610 ± 30	
		607		
		659		
AK12 – 0,5 мас.% Fe	Основа	549	580 ± 30	
		574		
		629		
AK12 – 1,0 мас.% Fe	α -Al ₈ Fe ₂ Si	6772	7600 ± 800	
		8408		
	Основа	458		470 ± 10
		483		
AK12 – 1,5 мас.% Fe	Основа	609	590 ± 20	
		557		
		591		
AK12 – 2,0 мас.% Fe	Основа	609	614 ± 6	
		619		
		627		

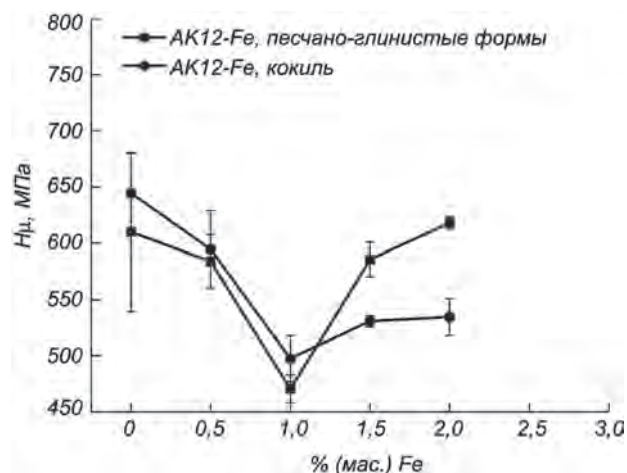


Рис. 6. Зависимость микротвердости силумина АК12 от концентрации железа

Таблица 6. Микротвердость структурных составляющих силуминов, залитых в кокиль

Состав сплава	Область укола	Микротвердость Нц, МПа	Средняя микротвердость Нц _{ср} , МПа	
AK12 – 0 мас.% Fe	Основа	715	640 ± 50	
		609		
		609		
AK12 – 0,5 мас.% Fe	Основа	629	600 ± 50	
		629		
		526		
AK12 – 1,0 мас.% Fe	α -Al ₈ Fe ₂ Si	6772	6772	
		518		
	Основа	477		500 ± 20
		500		
AK12 – 1,5 мас.% Fe	Основа	526	531 ± 7	
		526		
		541		
AK12 – 2,0 мас.% Fe	Основа	518	540 ± 20	
		551		

Анализ условий образования фаз при кристаллизации силумина АК12 в рамках термодинамических моделей систем Al–Si–Fe и Al–Si–Fe–Mn. Моделирование фазовых превращений в системах было выполнено в рамках CALHAD-метода с использованием the Academic version of Thermo-Calc AB software. Термодинамические описания двойных систем Al–Si, Fe–Si и Al–Fe были приняты согласно работам [2–4]. Параметры термодинамических свойств фаз системы Al–Si–Fe были заимствованы из термодинамического описания [5]. Для расчета фазовых превращений в четырехкомпонентной системе Al–Si–Fe–Mn была использована база данных COST–507 [6].

На рис. 7 представлен участок рассчитанной поверхности ликвидуса системы Al–Si–Fe. Штриховыми линиями ограничена область концентраций, соответствующая марочному составу силумина АК12 (ГОСТ 1583-93). Как следует из рисунка, марочный состав силумина АК12 охватывает три об-

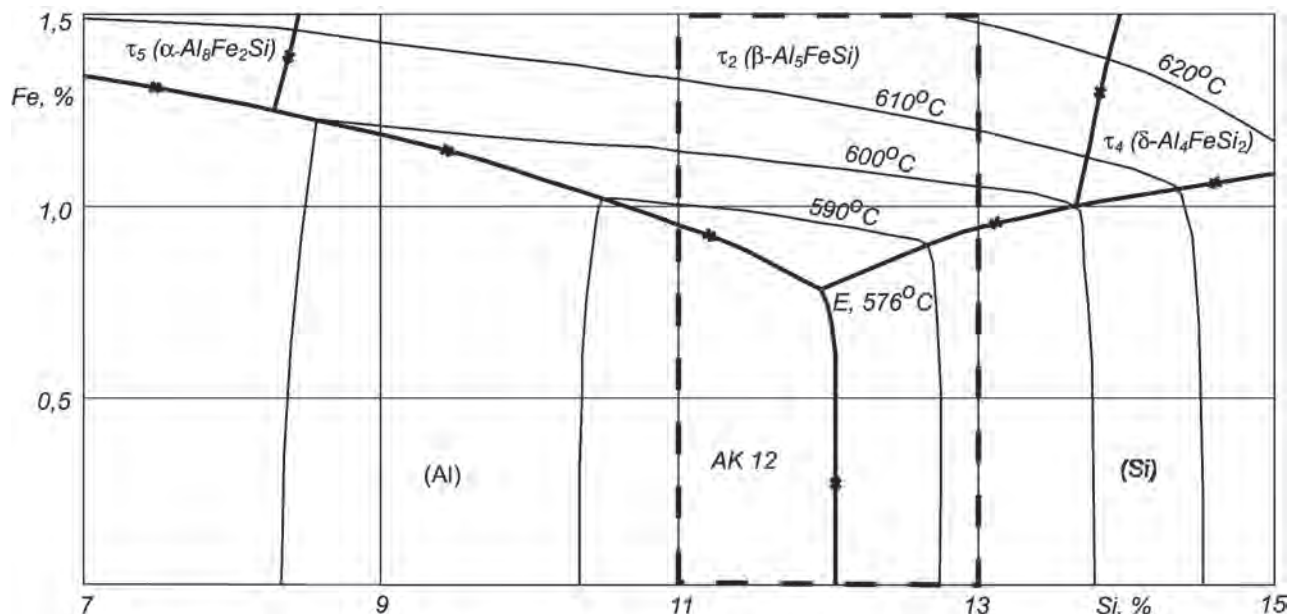


Рис. 7. Участки поверхности ликвидуса системы Al-Si-Fe

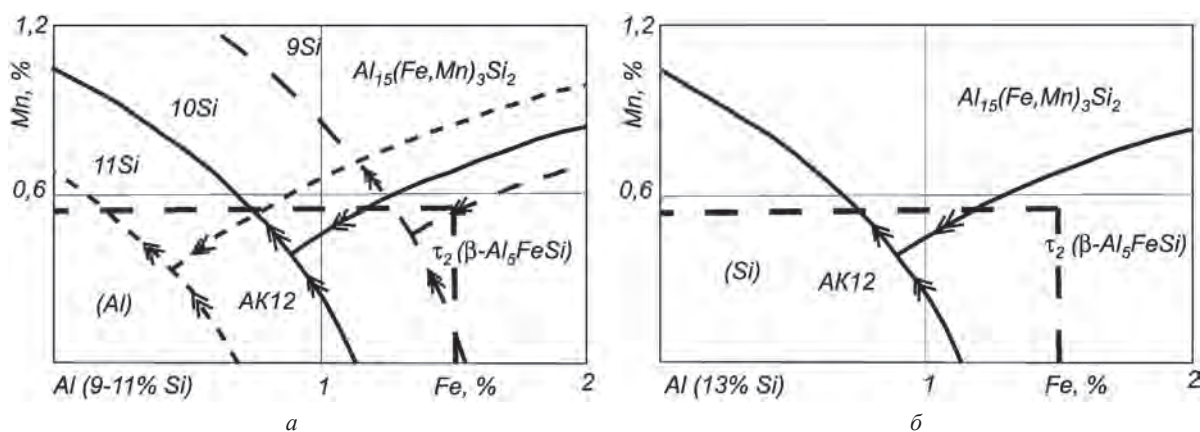


Рис. 8. Участки поверхности ликвидуса системы Al-Si-Fe-Mn: а – при 11 мас.% Si; б – при 13 мас.% Si

ласти: области первичной кристаллизации (Al), (Si) и $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$. При этом температура ликвидуса может находиться в достаточно широких пределах: от 576 до ~ 600 °C. Силидус при этом не должен зависеть от содержания Si и Fe, поскольку он определяется температурой тройной эвтектики $L \leftrightarrow (\text{Al}) + (\text{Si}) + \beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ (576 °C). Таким образом, при приближении содержания железа к верхнему уровню возможно появление первичных кристаллов фазы $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, а также двойных эвтектик с участием этой фазы ($L \leftrightarrow (\text{Al}) + \beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ или $L \leftrightarrow (\text{Si}) + \beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$), что находится в удовлетворительном согласии с результатами изучения микротвердости и микроструктуры сплавов.

На рис. 8 приведены результаты расчета участков поверхности ликвидуса системы Al-Si-Fe-Mn при 11 % Si (рис. 8, а) и 13 % Si (рис. 8, б). Штриховыми линиями показан концентрационный интервал, ограничивающий предельное содержание железа и марганца в сплаве АК12 соглас-

но ГОСТ 1583-93. Из рисунков видно, что в концентрационном интервале, соответствующем рассматриваемому сплаву, возможно появление не только эвтектических, но и первичных кристаллов $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ и $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ фаз, что также подтверждается нашими экспериментальными результатами. В целом следует отметить, что введение марганца в сплав АК12, содержащий предельное количество железа, способствует замещению β -фазы, дающей грубую пластинчатую структуру, α -фазой, склонной к образованию компактных включений.

Выводы

1. Выполнено экспериментальное исследование кривых охлаждения алюминия и силумина при их заливке и кристаллизации в песчано-глинистой форме и стальном кокиле. Расчет скоростей охлаждения в песчано-глинистой форме и кокиле показал близость средних значений для различных сплавов. Средние скорости охлаждения варьиро-

ются в пределах 0,6–0,8 °C/с в песчано-глинистой форме и 4–7°C/с в стальном кокиле.

2. Максимальная мгновенная скорость охлаждения в песчано-глинистой форме наблюдается после завершения процесса кристаллизации и составляет 1,3 °C/с. В кокиле охлаждение протекает наиболее интенсивно в момент кристаллизации сплавов и достигает 15°C/с.

3. Изучение микроструктуры сплавов с содержанием 0–2 мас.% железа показало, что скорость охлаждения оказывает существенное влияние на структуру сплавов и морфологию железосодержащих фаз в них. Наиболее крупные включения этих фаз наблюдаются при кристаллизации сплавов с 2 мас.% железа в песчано-глинистой форме.

4. Изучение микротвердости сплавов показало разупрочняющее влияние железа на основу сплава.

5. В рамках CALPHAD-метода для систем Al–Si–Fe и Al–Si–Fe–Mn рассчитаны участки поверхностей ликвидуса, которые отвечают по составу промышленным силуминам. Для этого предложена новая термодинамическая модель системы Al–Si–Fe и адаптирована база данных COST–507.

6. Результаты работы обобщены в рамках термодинамической модели. Показано, что в рамках марочного состава сплава АК12 возможно протекание процессов первичной кристаллизации алюминия, кремния и железосодержащих α - и β -фаз. Проведены расчеты, демонстрирующие эффективность марганца как модификатора структуры пластинчатой железосодержащей β -фазы.

Литература

1. The effect of iron in Al–Si casting alloys: 35th Australian Foundry Institute National Conference, Adelaide, 2004: Proceedings of the conference / J. A. Taylor. 2004 P. 148–157.
2. Groebner J. Thermodynamic calculation of the ternary system Al–Si–C / J. Groebner, H. L. Lukas, F. Aldinger // CALPHAD. 1996. Vol. 20. P. 247–254.
3. Lacaze J. An assessment of the Fe–C–Si system / J. Lacaze, B. Sundman // Metall Trans A. 1991. Vol. 2. P. 2211–2223.
4. Seierstem M. System Al–Fe // In COST 507, thermochemical database for light metal alloys, eds. I. Ansara, A. T. Dinsdale, M. H. Rand. Luxembourg. 1998. Vol. 1. P. 34–39.
5. A thermodynamic description of the Al–Fe–Si system over the whole composition and temperature ranges via a hybrid approach of CALPHAD and key experiments / Y. Du, J. C. Schuster, Z. Liu et. al. // Intermetallics. 2008. Vol. 16. P. 554–570.
6. COST 507: Thermochemical Database for Light Metal Alloys / Ed. I. Ansara, European Commission, Brussel: Directorate–General XII, Science, Research and Development, 1995.