

**Ворон М.М., Нарівський А.В., Михалєнков К.В., Поливода С.Л., Фон Прусс М.А.**

*(ФТІМС НАН України, м. Київ)*

## **ВПЛИВ Cr, Mo, V ТА Co НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН СИЛУМІНІВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМУ МОДИФІКУВАННІ**

**E-mail:** mihail.voron@gmail.com

Збільшення використання алюмінієвого литва в сучасній промисловості пов'язане з можливістю зниження маси деталей та збільшення продуктивності їх виробництва. Перелік ливарних алюмінієвих сплавів є досить широким, проте на силуміни систем Al-Si, Al-Si-Cu та Al-Si-Cu-Mg припадає близько 90% виробленого литва, що також є показником актуальності й доцільності їх використання [1-3].

Силуміни відрізняються високими ливарними властивостями, прийнятним рівнем механічних властивостей та в ряді випадків – жароміцністю та жаростійкістю. Вони також володіють здатністю до багаторазової вторинної переробки, проте рівень механічних властивостей знижується з кожним циклом повторного використання через забруднення домішками [4].

Для нівелювання шкідливого впливу домішок та підвищення рівня механічних властивостей силумінів зазвичай застосовують рафінування та модифікування. Стандартні зерноподрібнювальні модифікатори мають обмежений вплив на структурно-фазовий стан та властивості литого металу. З цієї причини все більш популярним стає застосування нетривіальних модифікаторів, таких як Cr, Mo, V, Co, Hf, W та ін. Окремі впливи цих модифікаторів є непогано вивченими [5-7], проте їх комплексна дія залишається малодослідженою.

Для визначення сумісного впливу недефіцитних та перспективних модифікаторів для силумінів було обрано Cr, Mo, V та Co. В якості модельного було обрано сплав AlSi9Cu3, який є одним з основних матеріалів для виготовлення деталей двигунів легкових автомобілів. До його складу входить близько 9% мас. кремнію, 3% мас. міді та 1% мас. заліза, що дає можливість більш повною мірою оцінити вплив модифікаторів на всі структурно-фазові складові виливків. Дослідні зразки одержували шляхом переплаву в печі опору з подальшим литтям в кокіль.

В якості джерела модифікувальних добавок використовували дрібнокристалічні лігатури власного приготування, одержані методом електронно-променевого переплаву. Сумарний вміст модифікувальних добавок складав 0,2...0,5% мас.

Найбільш значимі приклади сукупного впливу досліджуваних модифікувальних елементів показали, що одночасне додавання Cr + Co призвело до формування рівномірно розподілених ділянок евтектики, які представлені скупченнями доволі дисперсних частинок  $Al_2Cu$ , евтектичного кремнію та залізовмісних інтерметалідів. Останні також зустрічаються у вигляді суцільних частинок розмірами до 20...30 мкм. З EDX-аналізу видно, що кобальт та, більшою мірою хром, входять до складу  $\alpha-Al(Fe,Mn)Si$  фази.

При додаванні Cr та Co відмічається значний загальний ступінь легування твердого розчину на основі алюмінію на рівні близько 3,5%. Важливим є те, що вміст марганцю в твердому розчині в даному випадку складає 0,2% мас., що позитивно впливає на рівень механічних властивостей сплаву в литому стані.

Одночасне модифікування сплаву V + Co сприяло утворенню дрібнодисперсної структури з рівномірно розподіленою евтектикою. Гілки дендритів алюмінієвої матриці мають ширину близько 20 мкм, а евтектичні області та фази, які входять до складу евтектики в середньому завширшки 5...15 мкм. Загальна легованість твердого розчину  $\sim 3,5\%$ , але в його складі майже відсутній марганець. З EDX-аналізу видно, що кобальт входить до складу  $\alpha-Al(Fe,Mn)Si$  фази, а ванадій є рівномірно розподіленим в усьому об'ємі сплаву, що підтверджує його модифікувальну дію як зародкоутворювального компонента. При цьому, локальний хімічний аналіз структурних складових також показав наявність у складі твердого розчину кобальту. До складу залізовмісних фаз більшою мірою входить кобальт. Варто відзначити, що останні представлені двома типами вкраплень – цілісними та розгалуженими, схожими на морфологію китайського шрифту.

Сукупна дія Mo + Co виявилась більш значимою в порівнянні з комплексом Co + V. Структура зразка, в якому ванадій замінили на молібден, характеризується рівномірною дрібнозернистою будовою, де гілки дендритів алюмінієвої матриці є меншими, а їх товщина складає в середньому 15 мкм. Евтектичні складові

мають схожий характер будови та розподілу, порівняно з попереднім зразком. Легованість твердого розчину зразка перевищує 4%.

EDX-аналіз показав, що молібден входить до складу твердого розчину на основі алюмінію та є рівномірно розподіленим в усьому об'ємі сплаву, що підтверджує його модифікувальну дію як зародкоутворювального компонента. При цьому, локальний хімічний аналіз структурних складових показав наявність у складі твердого розчину кобальту, що є аналогічним до попереднього випадку.

До складу залізовмісних фаз кобальт і молібден входять в однаковій кількості. Варто відзначити, що вміст марганцю в них є помітно більшим, ніж в попередніх зразках. До складової евтектики, яка містить  $Al_2Cu$ , входить кобальт і чинить модифікувальний вплив, подібний до попереднього випадку.

Однотимчасне додавання Cr + Mo сприяло формуванню чітко вираженої неоднорідної структури. Обидва модифікатори входять до складу залізовмісних фаз та до алюмінієвої матриці. Причому, молібдену в матриці більше ніж хрому. Ступінь легуваності твердого розчину на основі алюмінію в даному зразку складає близько 3%. Марганець та хром до його складу не входять, проте спостерігається незначна присутність (0,01% мас.) молібдену. Фаза  $\alpha-Al(Fe,Mn)Si$  містить молібден в кількості  $\sim 1,8\%$  мас. Вміст хрому в ній майже вдвічі більший і перевищує орієнтовний вміст для цієї фази, а вміст заліза більший на 20...25%.

Сукупна дія V + Mo знайшла своє вираження у формуванні доволі рівномірної та дрібнозернистої структури з розміром матричних зерен на рівні 10...20 мкм. Обидва модифікатори рівномірно розподілені в усьому об'ємі сплаву та майже відсутні у складі евтектичних компонентів. Чудовим результатом є те, що ступінь легування твердого розчину становить  $\sim 4\%$ , при тому, що до його складу входить марганець, ванадій та молібден в значній кількості. Залізовмісні вкраплення майже не містять модифікувальних елементів.

Показовим є те, що ванадій та молібден досить активно модифікують залізовмісні фази окремо, а разом – практично не чинять впливу. Імовірно, це явище можна пояснити наступним чином: обидва елементи модифікатори в процесі кристалізації сплаву в першу чергу починають формувати алюмініди по перитектич-

ному механізму, які слугують центрами зародкоутворення і формуються у великій кількості. Це прискорює сам процес кристалізації та сильно уповільнює дифузійний перерозподіл елементів. Таким чином, в залишках рідкої фази, з яких формується евтектика, ванадію та молібдену майже не залишається.

Вплив одночасного додавання Cr, Mo та Co виражається в утворенні дрібнодисперсної та доволі рівномірної структури з розмірами зерен твердого розчину на основі алюмінію в межах 10...30 мкм. Евтектичні складові в даному випадку мають також малі розміри та рівномірний характер розподілу.

EDX-mapping розподілу елементів зразка показав, що хром та молібден розподілені майже рівномірно по всьому об'єму. Виключення складає незначна кількість залізовмісних фаз, в яких знижено вміст кобальту, порівняно з іншими більш крупними аналогічними фазами. В структурі присутні залізовмісні фази двох типів: одна містить близько 3,5% мас. модифікувальних добавок та 2,5% мас. марганцю, а інша – 10 та 7,4% мас. відповідно. При цьому, для першого типу основним модифікатором є кобальт, а для другого – хром, вміст якого 4% мас. ненабагато вищий за вміст молібдену та кобальту (біля 3% мас.). Кількість легувальних елементів у твердому розчині зразка є близькою до 3% мас. Евтектичні компоненти, що містять мідь, звичним чином містять близько 3% мас. кобальту.

Комбінація модифікаторів V, Mo та Co також сприяла утворенню рівномірної структури з розміром зерен алюмінієвої матриці 10...25 мкм. Залізовмісні складові евтектики головним чином представлені невеликими об'ємами з розмірами до 20 мкм та морфологією китайського шрифту. Тим не менш, в структурі зразка існують поодинокі конгломерати таких вкраплень з розмірами порядку 50 мкм.

Аналіз розподілу елементів по площі зразка показав, що ванадій та молібден рівномірно розподілені по всьому об'єму. Кобальт же майже весь входить до складу евтектичних складових, які містять залізо та мідь. При легованості твердого розчину на рівні 3,5% спостерігається відсутність в ньому марганцю і наявність ванадію та молібдену в рівних частинах по 0,06% мас. Ці показники є нижчими, ніж ті, що було одержано для зразка, легованого лише молібденом та ванадієм.

Залізовмісні фази представленого зразка сформовані в одних об'ємах з евтектичними вкрапленнями типу  $Al_2Cu$ , тому дані хімічного аналізу цих складових мають дещо неоднозначний вигляд. Тим не менш, можна зробити висновок, що кобальт є основним та єдиним модифікувальним компонентом в евтектичних фазах, які містять мідь та разом з ванадієм і молібденом входить до складу фази  $\alpha-Al(Fe,Mn)Si$ .

Додавання V, Mo та Cr показало результат, схожий на попередній. Варто відмітити, що в даному випадку евтектичні залізовмісні складові є дещо більш розгалуженими. Фази типу  $Al_2Cu$  евтектичного походження також відрізняються дрібними розмірами і є здебільшого влаштованими між евтектичним кремнієм та вкрапленнями  $\alpha-Al(Fe,Mn)Si$ . Згідно аналізу EDX-mapping, хром є присутнім в складі залізовмісних фаз у кількості більшій, ніж в інших структурних ділянках. Ванадій та молібден розташовані в об'ємі зразка майже рівномірно.

Згідно хімічного аналізу структурних складових, твердий розчин зразка містить близько 3,5% мас. легувальних елементів, включаючи незначну кількість марганцю. В присутності хрому, молібден та ванадій починають входити до складу залізовмісних фаз у великій кількості. Розмір цих структурних складових є невеликим, а морфологія – розгалуженою, що свідчить про досить сприятливі умови для формування високого рівня механічних властивостей сплаву.

При одночасному додаванні Co, Cr, V та Mo утворюється дрібнозерниста, проте нерівномірна мікроструктура. Зерна твердого розчину на основі алюмінію мають розміри 5...30 мкм. Збагачені залізом та міддю евтектичні складові розташовані по межах зерен та мають переважно морфологію тонких голок.

Аналіз розподілу елементів показав, що кобальт має найбільш нерівномірний розподіл серед модифікаторів. Його концентрація є вищою в евтектичних складових. Хром, на відміну від попередніх зразків, майже рівномірно розподілений в об'ємі зразка, так само як молібден і ванадій.

Важливо відмітити, що при ступені легування твердого розчину на рівні 3,5%, до його складу входить найбільша серед досліджуваних зразків кількість

марганцю, а також хром та залізо. Такий склад може свідчити про потенційно високі значення жароміцності сплаву.

Література:

1. Vončina, M.; Močnik, N.; Nagode, A. et al. Dependence of mechanical properties on Cu content in AlSi9Cu3 (Fe) alloy. *Tehnički vjesnik*. – 2017. – vol. 24, pp. 229–231.
2. Alshmiri, F. Lightweight Material: Aluminum High Silicon Alloys in The Automotive Industry. *Advanced Materials Research*. – 2013. – vols. 774-776. – pp. 1271–1276.
3. Davis J.R. Aluminum and Aluminum Alloys. *Light metals and alloys*. –2001.– pp. 351-416. Green J.A. Aluminum Recycling and Processing for Energy Conservation and Sustainability. ASM International. 2007. – P. 198.
4. Hurtalova L., Tillova E., Chalupova M. The structure analysis of secondary (recycled) AlSi9Cu3 cast alloy with and without heat treatment. *Engineering transactions*. – 2013. – vol. 63 (3). – pp. 197-218.
5. Rana R. S., Rajesh Purohit, Das S. Reviews on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites. *International Journal of Scientific and Research Publications*. – 2012. –vol. 2, Issue 6. – pp. 1-7.
6. Kumar K. S. Ternary intermetallics in aluminum refractory-metal X systems (X = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Intermetallic Materials Review*. – 1990. – № 35 (6). – pp. 293-327.
7. Pietrowski S., Szymczak T., Siemińska-Jankowska B., Jankowski A. Selected characteristic of silumins with additives of Ni, Cu, Cr, Mo, W and V. – 2010. *Archives of Foundry Engineering*. –vol. 10, №1. – pp. 107-126.