

Тамир Самир Махмуд Абд Ал-Маджид

**Прогнозирование составов сплавов
для обработки в полутвердом состоянии**

Специальность: 05.16.02- Metallургия черных,
цветных и редких металлов

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2003

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор

Казаков Александр Анатольевич

Официальные оппоненты:
доктор технических наук,
профессор

Морачевский Андрей Георгиевич

кандидат технических наук,
доцент

Андреев Андрей Константинович

Ведущая организация:

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»

Защита диссертации состоится « ___ » _____ 2003 г. в ___ час. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «СПбГПУ».

Автореферат разослан « ___ » _____ 2003 г.

Ученый секретарь

д. т. н., профессор

Кондратьев Сергей Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Возрастающие требования, предъявляемые современной техникой к качеству металлопродукции, вызывают необходимость создания новых эффективных технологий разлива и кристаллизации сплавов. Обработка сплавов в полутвердом состоянии (ОСПТС) представляет собой новую технологию, разработка которой стала возможной только на основе междисциплинарных знаний. Технические и экономические преимущества технологии ОСПТС уже сегодня позволяют производить различные детали для автомобилестроения и авиастроения. Однако пока лишь алюминиевые сплавы типа А356/А357 широко использовались для обработки в полутвердом состоянии, поэтому многие компании, вооруженные этой технологией в промышленном масштабе, заинтересованы в расширении сортамента сплавов, способных к такой обработке.

Для успешной обработки в полутвердом состоянии сплавы должны иметь недендритную глобулярную микроструктуру. Одним из способов получения такой структуры является трехступенчатая технология, включающая производство «предматериала» с недендритной структурой, повторный нагрев заготовок, вырезанных из слитка, полученного на первом этапе, и формовку. Поскольку не каждый сплав может быть получен методами ОСПТС, они должны быть выбраны особым образом. Фундаментальной основой такого выбора служит кривая «доля жидкости от температуры» (ДЖТ) в интервале затвердевания. Такая кривая может быть получена экспериментально методами термического анализа, но наиболее результативным является предложенный нами подход, основанный на термодинамических расчетах. Такой подход дает адекватные результаты и может заметно сократить длительные и дорогостоящие экспериментальные исследования.

Вслед за нашими исследованиями, которые были начаты в середине девяностых, многие научные центры, занятые исследованиями этой технологии в США и Европе стали использовать в последние годы термодинамику для прогнозирования новых составов сплавов для их обработки в полутвердом состоянии.

Целью работы является поиск новых составов сплавов на основе черных и цветных металлов, имеющих промышленное использование, которые могут быть обработаны в полутвердом состоянии.

Научная новизна работы.

- На основе анализа существа физико-химических явлений, происходящих на отдельных стадиях обработки сплавов в полутвердом состоянии, разработан комплекс критериев для выбора перспективных для этой технологии составов сплавов, фундаментальной основой которого является кривая зависимости доли жидкости от температуры.
- Впервые методы термодинамических расчетов использованы для прогнозирования перспективных составов полутвердых материалов.
- Усовершенствован способ обработки экспериментальных данных, полученных методами дифференциальной сканирующей калориметрии, который позволяет адекватно описать поведение кривой зависимости доли жидкости от температуры.

Практическая ценность.

- Предложен новый метод прогнозирования перспективных составов для обработки сплавов в полутвердом состоянии.
- Найдены новые композиции сплавов на основе черных и цветных металлов, которые рекомендуются для технологии обработки сплавов в полутвердом состоянии.
- Для большинства важных промышленных сплавов найдены те из них, которые рекомендуются для технологии обработки сплавов в полутвердом состоянии.

На защиту выносятся.

1. Комплекс критериев для выбора перспективных составов сплавов для их обработки в полутвердом состоянии, фундаментальной основой которого является кривая зависимости доли жидкости от температуры.
2. Методика прогнозирования составов полутвердых материалов.
3. Составы сплавов, которые могут быть обработаны в полутвердом состоянии.

4. Усовершенствованный метод обработки экспериментальных данных ДСК для получения кривых зависимости доли жидкости от температуры.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались: на международной конференции по технологии материалов IMES-10 (Израиль-2002), на двух межвузовских конференциях XXX (2001 г.) и XXXI (2002 г.) «Неделя науки СПбГПУ», на двух международных научно-методических конференциях IX (2002 г.) и X (2003 г.) «Высокие интеллектуальные технологии образования и науки», на VI всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы (2002 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 7 работах.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Материалы работы изложены на 149 страницах машинописного текста, содержат 20 таблиц, иллюстрированы 86 рисунками. Список литературы содержит 110 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы диссертационной работы, представлены ее научная новизна и практическая ценность, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор современных методов ОСПТС. Проведена их классификация и рассмотрены основные признаки каждого из методов. Установлено, что в области технологии ОСПТС разработано много методов, однако большинство из них не доведены до промышленного использования и требуют дополнительных исследований. Магнитогидродинамическая (МГД) обработка затвердевающего расплава занимает одно из ведущих мест среди методов изготовления предматериала. Такой метод обработки в разных странах составляет 70-80% от общего выпуска продукции методами ОСПТС.

Рассмотрено физико-химическое существо явлений, происходящих при реализации технологии ОСПТС на всех ее этапах. Установлено, что не каждый сплав может быть обработан в полутвердом состоянии. Необходимая микроструктура и свойства полутвердых сплавов могут быть достигнуты только на

сплавах определенного состава при соответствующих технологических параметрах их получения. Фундаментальной основой для прогнозирования составов сплавов может служить кривая ДЖТ. Важность этой кривой трудно переоценить для правильного понимания реологического поведения сплавов в полутвердом состоянии, а также эволюции их структуры по ходу основных этапов производства.

В заключительной части главы формулируются задачи исследования:

1. Разработан принцип поиска перспективных составов сплавов для трехступенчатой технологии ОСПТС.
2. Термодинамическое прогнозирование составов новых сплавов на основе черных и цветных металлов для их обработки в полутвердом состоянии.
3. Проверка основных результатов термодинамического прогнозирования экспериментальными методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциально-термического анализа (ДТА).
4. Выплавка сплавов оптимального состава с недендритной структурой и их металлографические исследования.
5. Сравнительный анализ результатов термодинамического и дифференциально-термического анализа, калориметрических и металлографических исследований.

Во второй главе описана методика исследования, используемая в работе для построенных кривых ДЖТ. Термодинамические расчеты выполнены с использованием коммерческого продукта *ChemSage 4.1*, а также баз термодинамических данных *SGTE* (Scientific Group Thermodata Europe). Приведено подробное описание структуры программы, формата термодинамических данных и основных методик термодинамических расчетов. Для описания концентрационных зависимостей энергии Гиббса в многокомпонентных системах использовали полиномиальные модели *Редлиха-Кистера-Муггиану*. Ликвацию компонентов сплавов при моделировании учитывали в рамках неравновесного рычага по уравнению *Гулливера-Шейла*.

Здесь же приведены сведения об используемых шихтовых материалах и технологии получения сплавов. Приведено описание экспериментальных установок ДТА и ДСК, а также установки МГД перемешивания расплава для получения

полутвердых материалов (ПТМ). Подробно описан метод обработки результатов экспериментов ДСК и ДТА для получения кривых ДЖТ. Для оценки соответствия результатов термодинамических расчетов, термического и металлографического анализа исследовали микроструктуру алюминиевого сплава типа АК7, полученного в установке с МГД перемешиванием расплава. Структуру сплава оценивали с помощью анализатора изображения *Thixomet*, который разработан на кафедре «Стали и сплавы».

В третьей главе разработаны принципы поиска перспективных составов сплавов для 3-х ступенчатой технологии ОСПТС. Анализ физико-химического существа явлений, происходящих при реализации технологии ОСПТС на всех ее этапах, позволяет выделить следующие критерии, важные для реализации преимуществ этой технологии и следующие из кривой ДЖТ (рис. 1):

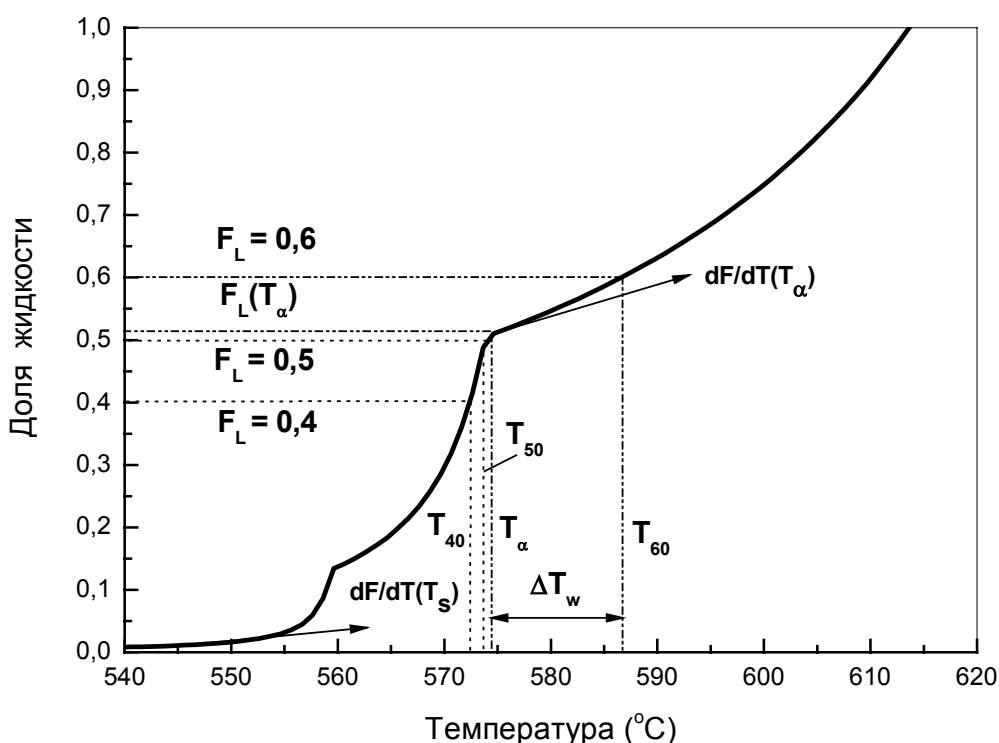


Рис. 1. Критерии выбора состава ПТМ

1. Температура T_{60} – это максимальный перегрев заготовки при повторном нагреве, при котором она содержит 60% жидкости. При доле жидкости более 60% заготовка теряет исходную форму, а эвтектика вытекает из нее, образуя дефект «слоновая нога». Кроме того, чтобы исключить проблемы, связанные с

привариванием полутвердой смеси к поверхностям оснастки при формовке, эта температура должна быть минимальной.

2. Температура начала плавления α -твердого раствора (T_α). Это наиболее важный параметр кривой. В точке T_α эвтектика расплавляется полностью, а α -твердый раствор только начинает растворяться в эвтектическом расплаве. Положение точки T_α должно быть в окрестности температуры, соответствующей 50% жидкости, T_{50} , точнее $T_{40} < T_\alpha < T_{60}$.
3. Наклон кривой в окрестности температуры (T_α), $dF/dT(T_\alpha)$. Для минимизации температурной чувствительности при проведении операции повторного нагрева этот наклон должен быть как можно более пологий для перегрева заготовки во время проведения повторного нагрева без заметного изменения соотношения жидкость-твердое в заготовке. Перегрев является технологическим резервом, обеспечивающим достаточное количество жидкости в полутвердой заготовке на последующем этапе технологии ОСПТС. Например, для сплавов А356/357, $dF/dT(T_\alpha)=0,005-0,006/^\circ\text{C}$.
4. Рабочий диапазон температур $\Delta T_w=T_{60}-T_\alpha$ должен быть достаточно большим по вышеназванным причинам, чтобы обеспечить возможность перегрева заготовки без заметного изменения соотношения жидкость-твердое. Превышение рабочей температуры над T_α , ΔT_w , определяет кинетику глобуляризации дендритов во время повторного нагрева.
5. Наклон кривой в температурной области, где полностью завершается затвердевание сплава $dF/dT(T_S)$. Кривая в этом районе должна быть достаточно полой, чтобы избежать проблем с образованием горячих трещин. Например, для сплавов А356/357, $dF/dT(T_S)=0,02/^\circ\text{C}$.

Наиболее важный параметр этой кривой-координаты «носа». В этой точке ($T_\alpha, F_L(T_\alpha)$) завершается плавление эвтектики и начинается растворение зерен α -твердого раствора. Для обеспечения технологии реолитья и операций повторного нагрева новые ПТМ должны выбираться таким образом, чтобы «нос» находился вблизи соотношения твердое/жидкое-50/50.

Предложенный метод термодинамического прогнозирования перспективных составов ПТМ опробован на широкой гамме сплавов цветных и черных металлов: алюминий, цинк, олово, магний, а также железо. Построены кривые ДЖТ для всех исследованных сплавов и определены критерии кривых, важные для реализации технологии ОСПТС. На рис. 2 показана схема, иллюстрирующая объем выполненных в настоящей работе исследований: изучено около 100 систем бинарных, тройных и четвертных сплавов, общее количество которых превышает 1500 композиций.

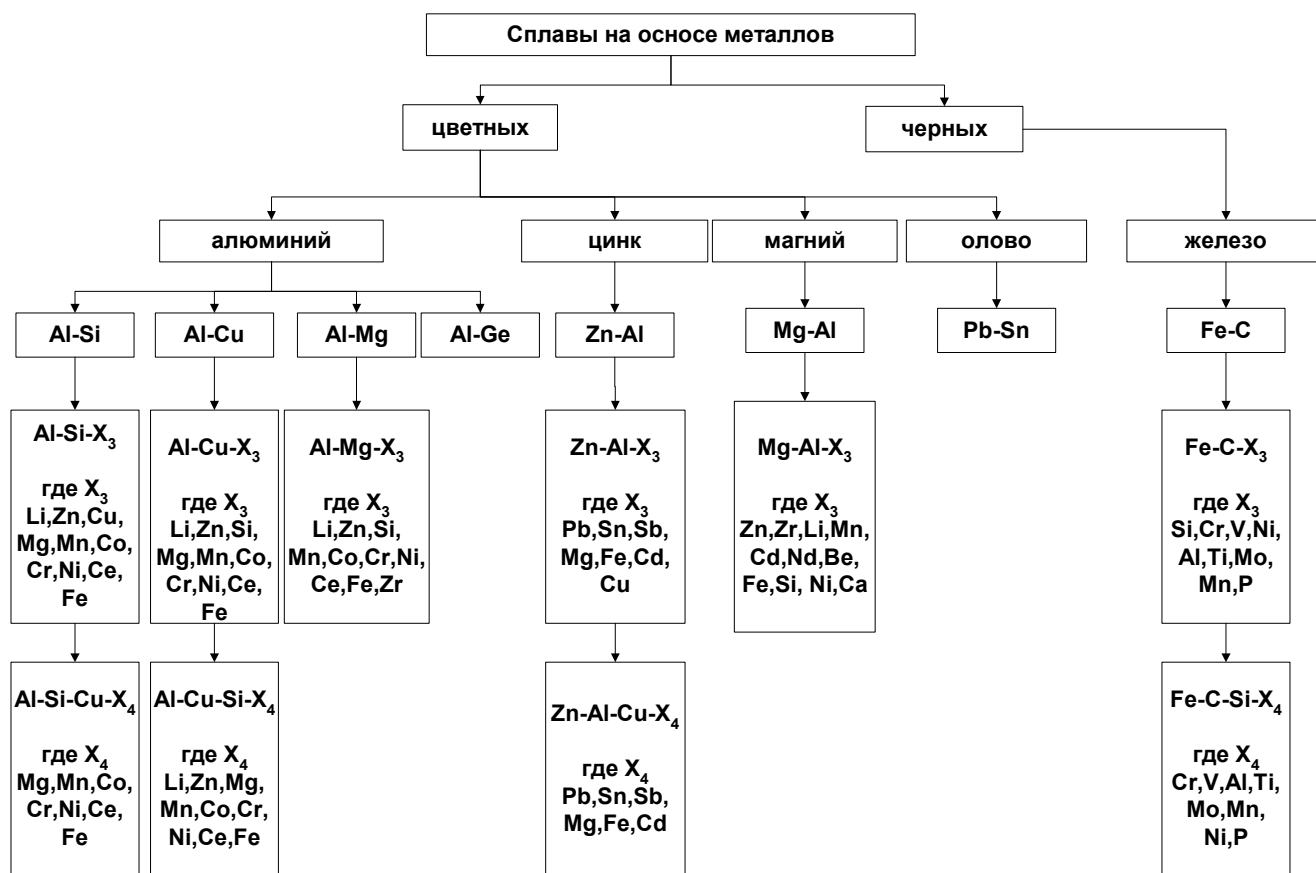


Рис. 2. Исследованные системы сплавов

Для всех систем, начиная с бинарной системы, добавляли «третий» и последующие легирующие элементы, выбранные из периодической системы. Выбор легирующего элемента производился таким образом, чтобы диаграмма состояния этого элемента с металлом-основой была бы эвтектической, а также/или вводимый элемент должен улучшать механические характеристики сплавов. Исследуемый диапазон концентраций выбран на основе информации о содержании этих элементов в промышленных сплавах. В дополнение к этому были выполнены

расчеты для некоторых промышленных сплавов близких по составу к исследованным.

1. Сплавы на основе алюминия

а) Сплавы на основе системы Al-Si

Результаты расчетов показали, что эвтектические и заэвтектические сплавы, а также доэвтектические сплавы с содержанием кремния 8% Si и более не удовлетворяют вышеназванным требованиям к составу ПТМ. Эти сплавы имеют $F_L(T_\alpha) > 0,80$, а узкая двухфазная зона этих сплавов осложнит фрагментацию дендритов при реолитье. Так был выбран базовый состав сплава Al-(5-7)%Si, в который последовательно добавляли «третий» легирующий элемент. Эти сплавы имеют $F_L(T_\alpha) = 0,32-0,48$ и $\Delta T_w = 16-35$ °C.

В качестве «третьего» легирующего элемента вводили: (0-2)%Ce, (0-0,5)%Cr, (0-2)%Ni, (0-5)%Li, (0-5)%Cu, (0-0,5)%Co, (0-1)%Fe, (0-5)%Zn, (0-2)%Mn и (0-1)%Mg. Среди всех этих элементов только Cu, Mg, Li, и Zn активно изменяют положение точки $(T_\alpha, F_L(T_\alpha))$, а, следовательно, оказывают значимое влияние на технологические свойства сплава. Принимая во внимание известные технологические трудности выплавки и литья сплавов, содержащих Li и Zn, для дальнейших исследований выбрали базовый состав сплава Al-(5-7)%Si-(2-5)%Cu, в который последовательно добавляли «четвертый» легирующий элемент.

В качестве «четвертого» легирующего элемента X_4 последовательно добавляли: (0-0,5)%Co, (0-0,5)%Cr, (0-0,5)%Ce, (0-2,0)%Ni, (0-1)%Fe, (0-2)% Mn и (0-1)%Mg. Изменение концентраций таких элементов, как Cr, Ce, Fe, Mn, Co, и Ni, в сплаве Al-(5-7)%Si-(2-5)%Cu, практически не меняет положение точки $(T_\alpha, F_L(T_\alpha))$ ни по температуре, ни по доле жидкости. Напротив, варьируя концентрацией Mg можно активно изменять положение точки $(T_\alpha, F_L(T_\alpha))$, а значит оказывать значимое влияние на технологические свойства сплава.

Сплавы Al-(5-7)%Si-(2-5)%Cu-(0-1)%Mg имеют параметры, в полной мере удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к 3-х ступенчатой технологии ОСПТС. Эти сплавы имеют $F_L(T_\alpha) = 0,33-0,56$ и $\Delta T_w = 8-42$ °C. Французский промышленный сплав AS7U3G (AlSi7Cu3Mg) именно такого состава был получен

по технологии ОСПТС и показал значительные преимущества, как по прочности, так и по пластическим характеристикам по сравнению со сплавом А357.

Среди промышленных сплавов А305, А308, А319, А444 (по ASTM), а также сплавы АК5М2 и АК6М2 (по ГОСТ) могут быть опробованы с использованием технологии ОСПТС. В частности, сплав А308 имеет параметры кривых ДЖТ даже более предпочтительные, чем сплавы типа А356/357. На рис. 3 представлены результаты расчетов для этих промышленных сплавов.

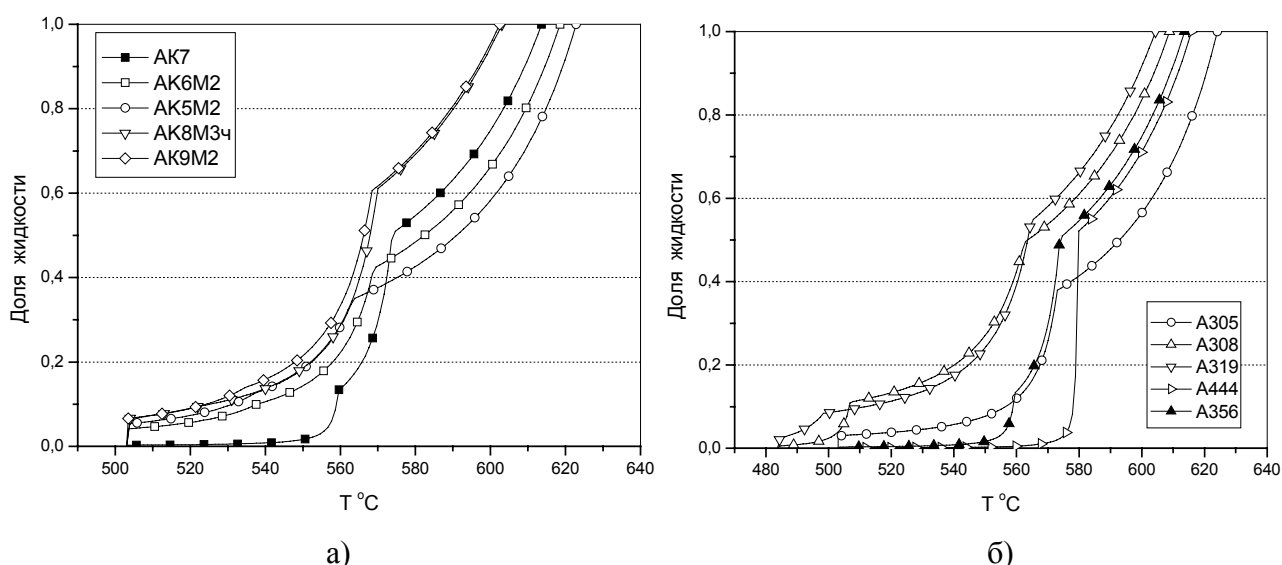


Рис. 3. Кривые ДЖТ для промышленных сплавов по Гост (а) и по ASTM (б)

б) Сплавы на основе системы Al-Cu

В сплавах Al-Cu с повышением содержания меди с 2 до 10 % увеличивается величина $F_L(T_\alpha)$ с 0,03 до 0,22 %, соответственно. Однако даже при максимальном содержании меди количество жидкости при T_α все еще недостаточно для реализации технологии ОСПТС.

Чтобы увеличить долю жидкости при температуре T_α , в сплавы Al-(4-10)%Cu последовательно добавляли «третий» легирующий элемент: (0-1)%Ce, (0-0,5)%Cr, (0-2)%Ni, (0-3)%Li, (0-5)%Si, (0-0,5)%Co, (0-1)%Fe, (0-3)%Zn, (0-0,5)%Mn, и (0-1)%Mg. Среди всех рассмотренных элементов только Si активно увеличивает $F_L(T_\alpha)$, поэтому только этот элемент оказывает значимое влияние на технологические свойства ПТМ. При повышении концентрации Zn, Li и Mg в сплаве Al-(4-10)% Cu положение точки $(T_\alpha, F_L(T_\alpha))$ заметно изменяется только по температуре и практически не изменяется по доле жидкости. Такие элементы, как Cr, Ni, Fe, Ce,

Co, и Mn не изменяют положение точки ($T_\alpha, F_L(T_\alpha)$) ни по температуре, ни по доле жидкости.

На рис. 4 представлены результаты расчетов для системы Al-Cu-Si, из которых следует, что сплавы Al-(6-10)%Cu-(4-5)%Si имеют наилучшие параметры, необходимые для реализации технологии ОСПТС. Эти сплавы имеют $F_L(T_\alpha) = (0,35 - 0,49)$ и $\Delta T_w = (25-32)^\circ\text{C}$. Другие легирующие элементы могут быть добавлены для формирования необходимых механических свойств, однако их влияние на технологические свойства сплава, как ПТМ, незначимо.

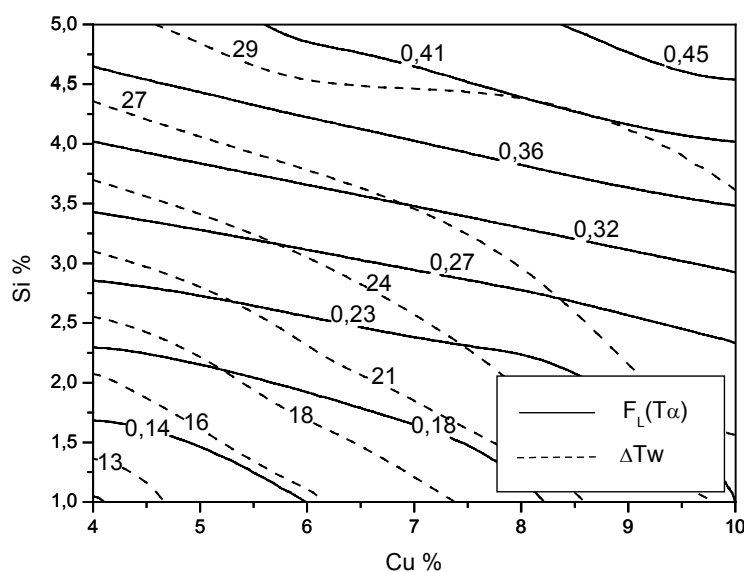


Рис. 4. Изолинии параметров $F_L(T_\alpha)$ и ΔT_w для системы Al-Cu-Si.

Среди промышленных сплавов, близких по составу к исследованным, сплавы типа АК5М7, содержащие 6-8%Cu и 4,5-6,5%Si, могут быть опробованы с использованием технологии ОСПТС.

в) Сплавы на основе системы Al-Mg

В промышленности используются Al-Mg сплавы, содержащие до 12% Mg, поэтому рассчитали кривые ДЖТ для таких композиций. С повышением содержания Mg с 4 до 12 % доля жидкости при температуре T_α увеличивается с 0,04 до 0,20, однако даже при максимальном содержании Mg количество жидкости при T_α все еще недостаточно для реализации технологии ОСПТС. Поэтому в сплавы системы Al-(8-12)%Mg последовательно добавляли «третий» легирующий элемент с целью повышения доли жидкости при температуре T_α : Li до 1%, Cr до 0,5%, Ni до 1%, Cu до 1%, Co до 0,5%, Fe до 0,5%, Zn до 2%, Zr до 0,3%, Mn до 1%, и Si до 1%.

Однако ни один из рассмотренных элементов не изменяет положение $F_L(T_\alpha)$, поэтому эти элементы не оказывают значимого влияния на технологические свойства ПТМ. Поэтому сплавы Al-(10-12)%Mg имеют наилучшие параметры для данной системы. Эти сплавы имеют низкое значение параметра $dF/dT(T_\alpha)=0,006-0,008$, однако они не удовлетворяют другим вышеназванным требованиям к кривой ДЖТ, чтобы их можно использовать, как ПТМ.

2) Сплавы на основе системы Al-Ge

Сплавы Al-(25-30)%Ge имеют наилучшие параметры, необходимые для ПТМ: $F_L(T_\alpha) = 0,40-0,55$ и $\Delta T_w = 98-55$ °С, соответственно. Как известно из литературы, именно этот сплав используется для пайки в полутвердом состоянии медных защитных пластин высокотемпературной зоны ядерного реактора, обеспечивая высокое качество соединений и хорошие механические свойства конструкции в целом.

2. Сплавы на основе магния

Магниевые сплавы Mg-Al-Zn и Mg-Al-Zr имеют недостаточно жидкости при температуре T_α , поэтому их получение по 3-ступенчатой технологии ОСПТС мало вероятно. Тем не менее, эти сплавы имеют пологую кривую ДЖТ в окрестности доли жидкости 50%, а значит, обладают достаточно широким рабочим диапазоном температур. Принимая во внимание также большой интервал затвердевания магниевых сплавов, можно предположить реальной для их получения двухступенчатую технологию ОСПТС, когда процесс разрушения дендритов осуществляется механически в протяженной изотермической зоне тиксомолдинговой машины. Этим способом был успешно получен промышленный сплав AZ91 (Mg-9%Al-1%Zn).

3. Сплавы на основе цинка

Результаты расчетов для доэвтектических (до 4% Al), а также заэвтектических (до 18% Al) сплавов показывают, что заэвтектические сплавы имеют более предпочтительные параметры по сравнению с доэвтектическими сплавами. Например, для сплава Zn-16%Al параметр $dF/dT(T_\alpha) = 0,004$, тогда как наклон кривой для сплава Zn-3%Al слишком крут ($dF/dT(T_\alpha) = 0,020$). Заэвтектические

сплавы имеют более широкий рабочий диапазон температур (0-32°C) по сравнению с доэвтектическими сплавами (0-15°C). По этой причине за основу для последующего исследования выбрали бинарную систему Zn-(12-18)%Al, в которую последовательно добавляли «третьи» легирующие элементы: до 2% Cu, до 0,1% Mg, до 0,01% Pb, до 0,01% Sn, до 0,01% Sb, до 0,01% Fe и до 0,01% Cd. Среди этих элементов только медь активно изменяет положение точки ($T_{\alpha}, F_L(T_{\alpha})$), оказывая значимое влияние на технологические параметры. Увеличение содержания Cu в заэвтектических сплавах Zn-Al-Cu приводит к уменьшению доли жидкости при температуре T_{α} , а при добавлении в сплав Zn-(12-18)%Al таких легирующих элементов, как: Mg, Pb, Sn, Sb, Fe, и Cd, положение точки ($T_{\alpha}, F_L(T_{\alpha})$) практически не изменяется ни по температуре, ни по доле жидкости.

Результаты расчетов сплавов четверных систем показали, что сплавы Zn-(12-16)%Al-(1-2)%Cu-(0-0,1)%Mg имеют наилучшие параметры кривых ДЖТ.

Исследование промышленных цинковых сплавов показало, что сплавы ZA12 (по ASTM), а также ЦА15, ЦАМ10-1 и ЦАМ9-1,5 (по ГОСТ) могут быть опробованы с использованием технологии ОСПТС. Как известно, промышленный сплав ZA12, содержащий 12% Al, обладает хорошими реологическими свойствами и имеет недендритную тиксотропную структуру после модифицирования и обработки поверхностно-активными элементами.

4. Сплавы на основе олова

Доэвтектические сплавы, содержащие 10-15% свинца, имеют широкий рабочий диапазон $\Delta T_w = 29-19^{\circ}\text{C}$ при явно недостаточном содержании жидкости (0,18-0,31) при температуре T_{α} . Напротив, доэвтектические сплавы, содержащие 20-25% свинца, имеют достаточно жидкости (0,44-0,58) при температуре T_{α} , однако их рабочий диапазон слишком узок (9-1°C).

В отличие от доэвтектических в заэвтектических Sn-Pb сплавах повышение содержания свинца приводит не только к уменьшению количества жидкости при температуре T_{α} , но и расширению рабочего диапазона температур. Сплавы Sn-(65-70)%Pb имеют наилучшее сочетание параметров кривых ДЖТ: $F_L(T_{\alpha}) = 0,52-0,42$ и

$\Delta T_w = 21-40$ °С. Как оказалось, этот сплав близок к составу промышленного сплава ПОССу30-0,5 (ПОС30).

5. Сплавы на основе чугуна

Сплавы Fe-(2,2-2,8)%С при температуре T_α имеют достаточно жидкости (0,32-0,48), при этом рабочий диапазон температур оказался исключительно широким (60-140°С). Наклон кривой ДЖТ для этих сплавов в точке T_α ($dF/dT(T_\alpha) = 0,001-0,002$) в несколько раз меньше аналогичной характеристики для алюминиевого сплава А357. Напротив, критические точки кривой для сплавов Fe-(3-5)%С не удовлетворяют вышеназванным требованиям к составу ПТМ. В частности, эти сплавы имеют очень узкий рабочий диапазон. По этой причине за основу для дальнейших исследований выбрали сплавы Fe-(2,2-2,8) %С, в которые последовательно добавляли «третьи» легирующие элементы: Si (0-3)%, Cr (0-16)%, P (0-0,5)%, V (0-1)%, Al (0-2), Ti (0-0,5), Ni (0-5)%, Mn (0-2)% и Mo (0-1)%. Из всех рассмотренных элементов только Si, Cr, Al, P и Ni активно изменяют положение точки ($T_\alpha, F_L(T_\alpha)$), а, следовательно, оказывают значимое влияние на технологические свойства ПТМ.

При повышении концентрации таких элементов, как Mn, Mo, V, Ti в сплаве Fe-(2,2-2,8)%С, положение точки ($T_\alpha, F_L(T_\alpha)$) практически не изменяется ни по температуре, ни по доле жидкости. Эти элементы могут быть в составе чугуна как неизбежно присутствующие примеси или легирующие, формирующие необходимые механические свойства, без опасности повлиять на технологические свойства сплава, как ПТМ.

Все промышленные сплавы на основе чугуна содержат кремний, поэтому для дальнейших исследований выбрали сплавы Fe-(2,2-2,8)%С-(0,5-1)%Si со следующими параметрами кривой ДЖТ: ($F_L(T_\alpha) = 0,35-0,55$ и $\Delta T_w = 40-120$ °С). В этот сплав последовательно вводили «четвертый» легирующий элемент: Ni, Mo, Mn, Cr, Ti, V, и Al. Наилучшие параметры имеют сплавы Fe-(2,2-2,8)%С-(0,5-1)%Si-(0-1)%Mn.

Среди промышленных сплавов на основе железа чугуны, близкие по составу к белым или ковким чугунам (КЧ), а также хромистые чугуны ИЧХ2Н4 и ИЧХ3ТД

при низких содержаниях углерода имеют хорошие параметры кривых ДЖТ и могут быть опробованы с использованием технологии ОСПТС.

Четвертая глава посвящена экспериментальным исследованиям сплавов на основе алюминия и олова.

Для сплавов на основе алюминия обнаружено, что расчетные точки температур начала растворения α -твердого раствора в соответствии с закономерностями *Портевена* всегда располагаются между соответствующими точками, определенными при нагреве и при охлаждении. Хотя соответствующие этим температурам доли жидкой фазы по расчету всегда на 15 или 10% ниже значений, полученных в эксперименте при нагреве или при охлаждении, соответственно. Завышенные значения доли жидкости, которые наблюдаются в экспериментальных исследованиях, объясняются несовершенством методики обработки первичных экспериментальных данных. Иными словами методика расчета площади под графиком функции теплового потока от температуры нуждается в уточнении.

Метод интегрирования кривых ДСК, использованный ранее, предполагает, что накопление тепла, выделяющегося в образце по ходу превращения (Q), пропорционально степени превращения (f):

$$Q \approx f \cdot \Delta H \quad (1)$$

где ΔH – коэффициент пропорциональности, численно равный общей энтальпии превращения.

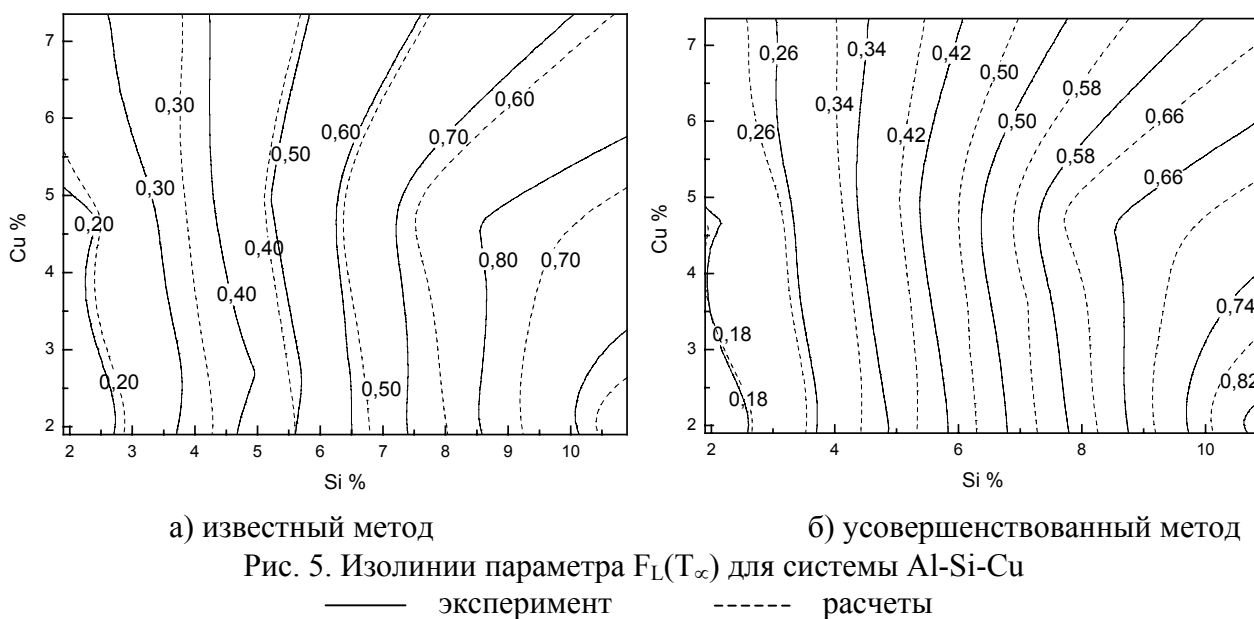
Выражение (1) предполагает неизменность теплоемкости или энтальпии превращения во всем температурном диапазоне, в котором оно протекает. Кроме того, выражение (1) не учитывает изменение химического состава твердой фазы в процессе затвердевания. Для более точного расчета теплового потока, выделяющегося в образце в единицу времени, воспользуемся приемом, предложенным для обработки экспериментальных данных по калориметрии аморфных сплавов:

$$Q = Q_{peak} + Q_{\Delta C_p} \quad (2)$$

где Q_{peak} – вклад энтальпии эвтектической реакции без учета энтальпии образования α -твердого раствора, $Q_{\Delta Cp}$ – вклад от изменения теплоемкости сплава в процессе кристаллизации и затвердевания, начиная от переохлажденной жидкости непосредственно перед началом образования α -твердого раствора и, кончая, полностью закристаллизовавшейся эвтектикой.

Усовершенствованный метод обработки результатов эксперимента позволяет получать более адекватные оценки параметров кривых ДЖТ, которые практически совпадают с таковыми, полученными на основе термодинамических расчетов с применением уравнения Гулливера-Шейла (рис. 5).

Если эксперимент обрабатывать старым известным методом, то в опытах при охлаждении и нагреве получаем значительную разницу в значениях $F_L(T_\alpha)$. Например, для сплава (5%Si-5%Cu) $\Delta F_L(T_\alpha) = 0,15$. Тогда как при использовании усовершенствованного метода обработки максимальное значение $\Delta F_L(T_\alpha)$ не превышает 0,05.



При увеличении содержания Si в сплавах разница между расчетными и экспериментальными данными возрастает, так как при этом растет доля эвтектики в сплавах, а значит и ошибка интегрирования ДСК кривых. Для сплавов, содержащих 2%Si и 2-5%Cu значения $F_L(T_\alpha)$, полученные обоими методами и расчетом практически совпадают, так как эти композиции содержат небольшое количество эвтектики.

Объемное содержание эвтектики, определенное методом количественной металлографии, составило 48%, что практически совпадает с результатами, полученными термодинамическим расчетом (50%), а также экспериментальным методом ДСК (48%-51%).

Литой сплав типа АК7 имеет обычную дендритную структуру с четко выраженными осями первого, второго и третьего порядков. Размер осей первого порядка достигает 1500 мкм и более. После обработки в полутвердом состоянии посредством МГД перемешивания, морфология дендритов α -твердого раствора сильно изменилась. Крупные разветвленные дендриты были во многом фрагментированы до размеров 30-100 мкм, при этом распознаются только небольшие оси первого порядка и короткие оси второго порядка. При дальнейшем повторном нагреве такая структура будет глобуляризирована, так что при формовке полутвердая субстанция обретет хорошие реологические свойства, заполняя форму.

Общие выводы работы

1. На основе физико-химического анализа существа отдельных стадий технологии обработки сплавов в полутвердом состоянии предложен комплекс критериев, основанных на поведении кривой зависимости доли жидкости от температуры и позволяющий из всего многообразия сплавов на основе черных и цветных металлов выбрать те из них, которые могут быть получены по этой технологии.
2. Предложен метод термодинамического прогнозирования перспективных составов полутвердых материалов, который опробован на широкой гамме сплавов на основе таких металлов, как: алюминий, цинк, магний, олово, а также чугунах. Построены кривые «доля жидкости от температуры», из которых определены численные значения критериев для всех исследованных сплавов, общее число которых превышает 1500. Для всех исследуемых систем найдены легирующие элементы, которые оказывают существенное влияние на технологические свойства сплавов, как полутвердых материалов, а также другие легирующие элементы, которые изменяют механические свойства сплавов, но не оказывают влияния на их технологические свойства.

3. Показано, что сплавы указанных ниже составов имеют удовлетворительные значения критериев и могут быть опробованы с использованием технологии обработки в полутвердом состоянии:
- Al-(5-7)%Si-(2-5)%Cu-(0-1)%Mg, Al-(6-8)Cu-(4-5)%Si, Al-(25-30)% Ge,
 - Zn-(12-16)%Al-(1-2)%Cu-(0-0,1)%Mg,
 - Sn-(65-70)%Pb,
 - Fe-(2,2-2,8)%C-(0,5-1)%Si-(0-1)%Mn.
4. Среди всех промышленных сплавов найдены те из них, которые могут быть обработаны в полутвердом состоянии:
- АК5М2, АК6М2, АК5М7 (по ГОСТ) и сплавы А305, А308, А319, и А444 (по ASTM) на основе алюминия,
 - ЦА15, ЦАМ10-1 и ЦАМ9-1,5Л (по ГОСТ) и сплава ZA12 (по ASTM) на основе цинка,
 - ПОС30 на основе свинца,
 - чугуны, близкие по составу к белым или ковким чугунам, а также хромистые чугуны ИЧХ2Н4 и ИЧХ3ТД.
5. Усовершенствован метод обработки экспериментальных данных по калориметрическим исследованиям, который дает более правильные оценки влияния легирующих элементов на параметры кривых «доля жидкости от температуры», важные для выбора составов полутвердых материалов. Усовершенствованный метод учитывает изменение теплоемкости или энтальпии превращения во всем температурном диапазоне, в котором оно протекает, а также учитывает изменение химического состава твердой фазы в процессе затвердевания. Обработка экспериментальных данных этим методом позволяет уменьшить ошибку прогнозирования кривой «доля жидкости от температуры» в 3-4 раза.
6. Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными из результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, дифференциального термического анализа и металлографического исследования для некоторых сплавов на основе алюминия и олова подтвердило эффективность

использования метода термодинамического моделирования, как основного метода прогнозирования, хорошо согласующегося с практикой.

Список публикаций по теме работы

1. Махмуд Т. С., Казаков А. А. Термодинамическое прогнозирование составов сплавов на основе чугуна для технологии полутвердой формовки // *Электromеталлургия*. – 2002. № 8.- С. 16-20.
2. Махмуд Т. С., Казаков А. А. Термодинамическое прогнозирование составов тиксотропных сплавов на основе цветных металлов // *Электromеталлургия*. – 2003. № 4.- С. 22-27.
3. Махмуд Т.С., Казаков А.А. Термодинамическое прогнозирование составов сплавов на основе цинка. XXX юбилейная неделя науки СПбГПУ. Мат. Межвуз. науч. конф. Часть IV. –СПб., СПбГПУ, 2001.- С. 13-14.
4. Махмуд Т.С., Казаков А.А. Термодинамическое прогнозирование составов тиксотропных сплавов на основе системы Fe-Ni-Cr-C. IX международная, научно-методическая конференция «высокие интеллектуальные технологии образования и науки».-14-15Февраля, 2002 года. -С. 263-264.
5. Махмуд Т.С., Казаков А.А.. Фундаментальные основы выбора состава сплава для обработки в полутвердом состоянии, VI всероссийская конференция по проблемам науки и высшей школы, СПб.: Изд-во СПбГПУ.- 6-7 Июня 2002 года. - С.166-167.
6. Махмуд Т.С., Казаков А.А. Термодинамическое прогнозирование составов сплавов на основе системы Al-Ge для обработки в полутвердом состоянии. X международная, научно-методическая конференция «высокие интеллектуальные технологии образования и науки». - 28 Февраля – 1 Марта, 2003 года.- С. 358-359.
7. Махмуд Т.С., Казаков А.А. Методы прогнозирования составов тиксотропных сплавов. XXXI неделя науки СПбГПУ. Мат. Межвуз. науч. конф. Часть V. – СПб., СПбГПУ, 2002.- С. 37-39.