

ЦЕНТРАЛЬНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Механіко-технологічний факультет

Кафедра матеріалознавства та ливарного виробництва

«ДОПУЩЕНО ДО ЗАХИСТУ»

Зав. кафедрою МЛВ

к.т.н. доцент

_____Олександр КУЗИК

“ _____ ” _____ 2025 року

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

за другим (магістерським) рівнем
вищої освіти

на тему:

**«Дослідження впливу мікроструктурних фосфорвмісних лігатур
на структуру та механічні властивості заевтектичних
алюмінієво-кремнієвих сплавів»**

«Study of the influence of microstructural phosphorus-containing ligatures on the
structure and mechanical properties of hypereutectic aluminum-silicon alloys»

Виконав здобувач вищої освіти:

II курсу, групи ПМ-24М-1

ОПП «Прикладна механіка»

спеціальності 131 Прикладна механіка

_____ Владислав ПРИЙМАК

Керівник роботи:

к.т.н., доцент _____ Олександр КУЗИК

Рецензент: _____

Центральноукраїнський національний технічний університет

Механіко-технологічний факультет

Кафедра матеріалознавства та ливарного виробництва

Рівень вищої освіти магістр

Галузь знань 13 Механічна інженерія

Спеціальність 131 "Прикладна механіка"

Освітньо-професійна програма «Прикладна механіка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувача кафедри _____

к.т.н. доцент, Олександр КУЗИК

“ ____ ” _____ 2025 року

**ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗА ДРУГИМ
(МАГІСТЕРСЬКИМ) РІВНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ
ОСВІТИ**

Приймака Владислава Олександровича

1. Тема роботи: "Дослідження впливу мікроструктурних фосфорвмісних лігатур на структуру та механічні властивості заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів"

2. Керівник роботи Кузик Олександр Володимирович, кандидат технічних наук, доцент

Затверджені наказом вищого навчального закладу від "04"серпня 2025 року № 23-13

3. Строк подання роботи до захисту "9" грудня 2025 року

4. Метою кваліфікаційної роботи є встановлення закономірностей впливу мікроструктурних фосфоровмісних лігатур на формування структури, фазового складу та механічних властивостей заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів.

Завдання: провести аналіз сучасних уявлень про механізми модифікувальної дії фосфору в заевтектичних силумінах; дослідити особливості отримання мікроструктурних фосфоровмісних лігатур Cu-P ; встановити вплив умов введення лігатур на формування первинного кремнію; оцінити зміну механічних властивостей сплавів після модифікування; обґрунтувати оптимальні параметри використання фосфоровмісних лігатур у ливарному виробництві.

5. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	доц., Олександр КУЗИК		
Розділ 2	доц., Олександр КУЗИК		
Розділ 3	доц., Олександр КУЗИК		

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Розділ 1	02.10	
2	Розділ 2	23.10	
3	Розділ 3	22.11	
4	Графічний матеріал	05.12	

Дата видачі завдання

«2» 09 2025 року

Керівник роботи

_____ Олександр КУЗИК

Завдання прийнято до виконання

«_____» _____ 2025 року

_____ Владислав ПРИЙМАК

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційну магістерську роботу виконав здобувач вищої освіти Приймак Владислав Олександрович студент II курсу, групи ПМ-24М-1, ОПП «Прикладна механіка» спеціальності 131 Прикладна механіка на тему "Дослідження впливу мікроструктурних фосфорвмісних лігатур на структуру та механічні властивості заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів", яка складається з пояснювальної записки та ілюстративного матеріалу. Пояснювальна записка містить 66 сторінок тексту, формату А4, 17 рисунка, 6 таблиць. Ілюстративний матеріал містить 10 слайдів.

Магістерська робота присвячена дослідженню впливу мікроструктурних фосфорвмісних лігатур на формування структури та механічні властивості заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів. Актуальність дослідження зумовлена зростаючими вимогами до експлуатаційних характеристик литих деталей з алюмінієвих сплавів, зокрема поршневої групи двигунів внутрішнього згоряння, для яких визначальними є зносостійкість, стабільність геометричних розмірів та механічна міцність.

Метою роботи є встановлення закономірностей впливу мідно-фосфорних лігатур різного складу на морфологію первинного кремнію та механічні властивості заевтектичних Al-Si сплавів. Для досягнення поставленої мети проведено аналіз літературних джерел щодо механізмів модифікувальної дії фосфору, розроблено експериментальну методику плавки та обробки розплаву, виконано металографічні та механічні дослідження зразків.

Експериментальні дослідження показали, що введення фосфорвмісних лігатур сприяє формуванню дрібнодисперсної та більш рівномірної структури первинного кремнію, що обумовлено утворенням фосфідних центрів кристалізації та зниженням енергії зародження твердих фаз. Встановлено, що оптимальний вміст фосфору забезпечує зменшення середнього розміру кристалів первинного кремнію та супроводжується підвищенням твердості і межі міцності досліджуваних сплавів. Надмірне введення фосфору призводить

до зниження ефективності модифікування та погіршення механічних характеристик.

Практичне значення роботи полягає у можливості використання отриманих результатів для оптимізації технології модифікування заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів з метою підвищення їх експлуатаційних властивостей у литих деталях машинобудівного призначення.

Ключові слова: заевтектичні алюмінієво-кремнієві сплави, фосфор, мідно-фосфорні лігатури, первинний кремній, мікроструктура, механічні властивості.

ABSTRACT

The qualification master's thesis was completed by the higher education applicant Pryymak Vladislav Oleksandrovych, a 2nd year student, group PM-24M-1, OPP "Applied Mechanics", specialty 131 Applied Mechanics on the topic "Study of the influence of microstructural phosphorus-containing ligatures on the structure and mechanical properties of hypereutectic aluminum-silicon alloys", which consists of an explanatory note and illustrative material. The explanatory note contains 56 pages of text, A4 format, 17 figures, 6 tables. The illustrative material contains 10 slides.

The master's thesis is devoted to the study of the influence of microstructural phosphorus-containing ligatures on the formation of the structure and mechanical properties of hypereutectic aluminum-silicon alloys. The relevance of the study is due to the increasing requirements for the operational characteristics of cast parts made of aluminum alloys, in particular the piston group of internal combustion engines, for which wear resistance, stability of geometric dimensions and mechanical strength are decisive.

The aim of the work is to establish the patterns of the influence of copper-phosphorus alloys of various compositions on the morphology of primary silicon and the mechanical properties of hypereutectic Al-Si alloys. To achieve this goal, an analysis of literary sources was conducted on the mechanisms of the

modifying effect of phosphorus, an experimental method of melting and melt processing was developed, and metallographic and mechanical studies of samples were performed.

Experimental studies have shown that the introduction of phosphorus-containing alloys contributes to the formation of a finely dispersed and more uniform structure of primary silicon, which is due to the formation of phosphide crystallization centers and a decrease in the nucleation energy of solid phases. It was established that the optimal phosphorus content provides a decrease in the average size of primary silicon crystals and is accompanied by an increase in the hardness and tensile strength of the studied alloys. Excessive introduction of phosphorus leads to a decrease in the efficiency of modification and deterioration of mechanical characteristics.

The practical significance of the work lies in the possibility of using the obtained results to optimize the technology of modifying hypereutectic aluminum-silicon alloys in order to improve their operational properties in cast parts for machine-building purposes.

Keywords: hypereutectic aluminum-silicon alloys, phosphorus, copper-phosphorus alloys, primary silicon, microstructure, mechanical properties.

ЗМІСТ

	стор.
Вступ.....	7
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ ЧИННИКІВ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАЕВТЕКТИЧНИХ Al–Si СПЛАВІВ ПРИ МОДИФІКУВАННІ ФОСФОРВМІСНИМИ ЛІГАТУРАМИ.....	10
1.1 Заевтектичні алюмінієво-кремнієві сплави: призначення, властивості та вимоги до матеріалу.....	10
1.2 Легування та мікролегування заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів.....	13
1.3 Процеси модифікування заевтектичних силумінів.....	24
1.4 Мікролегування силумінів та його вплив на мікроструктуру і механічні властивості.....	27
1.5 Флюсова та дегазаційна обробка розплавів заевтектичних силумінів перед модифікуванням фосфорвмісними лігатурами.....	29
Висновки по першому розділу, мета і завдання досліджень.....	30
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ТА УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	32
2.1 Лігатури для модифікування силумінів: властивості, вимоги та особливості формування структури.....	32
2.2 Характеристика використаних матеріалів.....	35
2.3 Методика дослідження структури заевтектичних силумінів.....	37
2.4 Методика дослідження механічних властивостей заевтектичних силумінів.....	38
Висновки по другому розділу.....	40
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРНОГО СТАНУ ФОСФОРВМІСНИХ ЛІГАТУР Cu–P НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАЕВТЕКТИЧНОГО Al–Si СПЛАВУ.....	42
3.1 Теоретичні основи впливу фосфорвмісних мікродобавок на зародження та ріст первинного кремнію в заевтектичних Al–Si сплавах.....	42
3.2 Вплив мікроструктурного стану фосфорвмісних лігатур Cu–P на формування первинного кремнію в заевтектичному силуміні АК21.....	45
3.3 Вплив мікроструктурного стану фосфорвмісних лігатур Cu–P на механічні властивості заевтектичного Al–Si сплаву.....	53
Висновки по третьому розділу.....	59
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	61
Список використаних джерел.....	63

ВСТУП

Сучасне машинобудування, транспортна та енергетична галузі висувають підвищені вимоги до матеріалів, що працюють в умовах інтенсивних термомеханічних навантажень, зношування та змінних температурних режимів. Особливе місце серед конструкційних матеріалів займають заевтектичні алюмінієво-кремнієві сплави, які поєднують малу густину, високу теплопровідність, добрі ливарні властивості та підвищену зносостійкість. Завдяки цьому вони широко застосовуються для виготовлення поршнів, циліндрів компресорів, деталей тертя та інших відповідальних елементів машинобудівних агрегатів.

Разом з тим механічні властивості заевтектичних Al–Si сплавів значною мірою визначаються характером їхньої мікроструктури, насамперед морфологією, розмірами та рівномірністю розподілу первинного кремнію. Наявність у структурі грубих, багатогранних або пластинчастих кристалів первинного кремнію призводить до концентрації напружень, зниження пластичності та міцності, а також до інтенсивного зношування в умовах тертя. У зв'язку з цим керування процесами кристалізації та формування мікроструктури заевтектичних силумінів є одним з ключових напрямів підвищення їх експлуатаційних характеристик.

Одним із найбільш ефективних способів цілеспрямованого впливу на структуру заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів є модифікування фосфоровмісними лігатурами. Встановлено, що фосфор у рідкому розплаві утворює тугоплавкі частинки фосфіду алюмінію, які виступають гетерогенними центрами кристалізації первинного кремнію. Це сприяє зменшенню енергії зародження твердих фаз, збільшенню кількості кристалів та формуванню більш дрібнодисперсної і рівномірної мікроструктури. Разом із тим ефективність модифікувальної дії фосфору істотно залежить від складу лігатури, умов її отримання, температури введення в розплав та тривалості витримки, що зумовлює необхідність систематичних експериментальних досліджень.

Аналіз літературних джерел свідчить, що, незважаючи на значну кількість робіт, присвячених модифікуванню силумінів, питання впливу саме мікроструктурних фосфоровмісних лігатур на формування первинного кремнію та механічні властивості заевтектичних Al–Si сплавів висвітлені недостатньо. Наявні дані часто мають фрагментарний характер і не містять узгоджених рекомендацій щодо оптимальних технологічних параметрів модифікування. Це обмежує можливості практичного використання фосфоровмісних лігатур у ливарному виробництві та зумовлює актуальність проведення цілеспрямованих досліджень у даному напрямі.

Метою роботи є встановлення закономірностей впливу мікроструктурних фосфоровмісних лігатур на формування структури, фазового складу та механічних властивостей заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів.

Об'єктом дослідження є процеси модифікування та кристалізації заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів системи Al–Si–Cu–Ni.

Предметом дослідження є вплив складу фосфоровмісних лігатур і умов їх введення в розплав на морфологію первинного кремнію, мікроструктуру та механічні властивості заевтектичних Al–Si сплавів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися такі завдання: провести аналіз сучасних уявлень про механізми модифікувальної дії фосфору в заевтектичних силумінах; дослідити особливості отримання мікроструктурних фосфоровмісних лігатур Cu–P; встановити вплив умов введення лігатур на формування первинного кремнію; оцінити зміну механічних властивостей сплавів після модифікування; обґрунтувати оптимальні параметри використання фосфоровмісних лігатур у ливарному виробництві.

Практичне значення роботи полягає у можливості використання отриманих результатів для вдосконалення технології модифікування заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів та підвищення експлуатаційних характеристик литих деталей машинобудівного призначення.

У магістерській роботі вперше на експериментально-теоретичному рівні встановлено закономірності впливу мікроструктурного та фазового стану

фосфору в мідно-фосфорних лігатурах Cu–P на процес зародження первинного кремнію, формування мікроструктури та механічні властивості заевтектичного алюмінієво-кремнієвого сплаву АК21.

Уперше показано, що ефективність модифікування заевтектичного силуміна визначається не загальним вмістом фосфору в лігатурі, а його фазовим і мікроструктурним станом, зокрема часткою фосфору, здатного переходити в розплав у розчиненому вигляді та утворювати дисперсні частинки фосфіду алюмінію AlP.

Уперше експериментально встановлено екстремальний характер впливу типу мідно-фосфорної лігатури на ступінь подрібнення кристалів первинного кремнію в заевтектичному силуміні, з наявністю оптимуму модифікувальної дії, що відповідає використанню доевтектичної лігатури МФ7.

Отримано нові експериментальні дані щодо впливу різних типів мідно-фосфорних лігатур (МФ7, МФ8,5, МФ10, Cu₃P) на температуру початку первинної кристалізації кремнію, середній розмір кристалів первинного кремнію, твердість і межу міцності на розтяг заевтектичного силуміна АК21, що дозволило встановити прямий зв'язок між інтенсивністю формування центрів AlP та комплексом механічних властивостей сплаву.

Вперше для заевтектичного силуміна АК21 побудовано та проаналізовано кореляційну залежність між твердістю та межею міцності на розтяг після модифікування різними фосфорвмісними лігатурами, що підтвердило узгоджений характер структурного та механічного зміцнення матеріалу.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ ЧИННИКІВ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАЕВТЕКТИЧНИХ Al–Si СПЛАВІВ ПРИ МОДИФІКУВАННІ ФОСФОРВМІСНИМИ ЛІГАТУРАМИ

1.1 Заевтектичні алюмінієво-кремнієві сплави: призначення, властивості та вимоги до матеріалу

У процесі експлуатації алюмінієві конструкційні елементи, виготовлені із заевтектичних силумінів, зазнають значних динамічних і термічних навантажень, які змінюються у широких межах і супроводжуються дією продуктів згоряння, мастил, агресивних середовищ або підвищених температур. В умовах інтенсивного теплового навантаження температура нагрітих зон таких елементів може досягати 350...400 °С, що вимагає від матеріалу стабільності розмірів, жаростійкості та збереження механічних властивостей при тривалій роботі у складних режимах.

У зв'язку з цим до алюмінієвих сплавів, які застосовуються для виготовлення відповідальних деталей, висуваються такі вимоги: висока втомна міцність і термоциклічна стійкість; висока теплопровідність; достатня статична і динамічна міцність, у тому числі за підвищених робочих температур; збереження твердості при нагріванні; низький коефіцієнт лінійного розширення; малий питомий об'ємний масив; хороші антифрикційні та зносостійкі властивості; задовільна технологічність, що забезпечує виготовлення деталей із мінімальними економічними витратами. Для попередження перегріву та руйнування поверхонь матеріал повинен мати достатню корозійну стійкість у середовищі агресивних газів та продуктів термічного розкладу мастил.

У промисловості для таких деталей застосовують литі та деформовані алюмінієві сплави. Їхні переваги полягають у низькій густині, високій теплопровідності, добрій технологічності й підвищеній втомній міцності. Алюмінієві сплави, що традиційно використовуються у подібних умовах,

поділяються на такі групи: Al–Cu–Si, Al–Si–Cu–Ni, Al–Cu та Al–Cu–Ni. Однак ряд систем має істотні недоліки, що обмежують їх практичне використання. Сплави Al–Cu характеризуються високим коефіцієнтом лінійного розширення (до $28 \cdot 10^{-6}$ 1/К) і низькою пластичністю, а також дефіцитністю міді. Система Al–Cu–Si демонструє низькі ливарні властивості, схильність до газової пористості, гарячих тріщин і характеризується підвищеним коефіцієнтом лінійного розширення. Наприклад, сплави типу АК5М7 мають КЛР у межах $(23-24) \cdot 10^{-6}$ 1/К у діапазоні температур 0–300 °С, а також недостатню зносостійкість, що скорочує строк служби деталей у відповідальних вузлах.

Сучасна промисловість дедалі ширше використовує складнолеговані сплави системи Al–Si–Cu–Ni, які поділяються на евтектичні та заевтектичні. Евтектичні силуміни мають високі міцнісні характеристики, добру теплопровідність, малу густину та прийнятні ливарні властивості, проте їх жаростійкість є недостатньою у випадках тривалої експлуатації при високих температурах. Заевтектичні леговані силуміни застосовуються переважно у вузлах, які працюють при температурах 300–320 °С і вище, та у важконавантажених агрегатах. Прагнення знизити коефіцієнт лінійного розширення і підвищити зносостійкість призвело до створення сплавів, що містять 18–22 % Si, а також невеликі добавки Ti (до 0,2 %), Co (до 0,8 %) або Cr (0,4–0,6 %), підвищений вміст Cu (3,5–4,5 %) та Ni (2,5–3,5 %).

У зв'язку з підвищенням робочих температур у сучасних енергетичних агрегатах і загальним ускладненням умов роботи конструкційних вузлів спостерігається тенденція до заміни традиційних доевтектичних та евтектичних алюмінієвих сплавів заевтектичними складнолегованими силумінами. За літературними даними, такі сплави містять комплекс легувальних елементів — Cu, Ni, Mg, Mn, Ti, Cr, Co, Zr та інші, які дозволяють оптимізувати жаростійкість, корозійну стійкість та стабільність структури. Відомі промислові марки алюмінієвих сплавів підтверджують, що заевтектичні модифіковані силуміни використовуються найширше у відповідальних областях машинобудування.

Традиційна технологія приготування розплавів таких сплавів включає операції рафінування, модифікування та, за необхідності, мікролегування. Оптимальною є схема, що передбачає використання комплексних флюсів і комбінованих методів очищення та модифікування металу. Для підвищення властивостей заевтектичних силумінів промисловість застосовує позапічну обробку, під час якої поєднуються рафінування, модифікування та введення мікролегуючих елементів у ковші.

Ця технологія має такі особливості: можливість введення до 100 % брухту та відходів виробництва і до 30 % стружки; відмова від флюсу у плавильній печі; дегазація розплаву інертним газом у ковші при високій швидкості газового потоку; корекція конструкції соплової насадки та параметрів продувки; поєднання рафінування, модифікування та мікролегування лігатурами й спеціальними композиціями. Дегазація без попереднього зняття шлаку сприяє підвищенню її ефективності. Застосування струменя інертного газу дозволяє швидко знизити вміст водню до рівня $0,16 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ металу. Продувка триває 3–5 хв при тиску газу 0,3–0,4 МПа, після чого окомкуваний шлак розподіляється по поверхні розплаву з подальшою витримкою не менше 10 хв.

Рафінування поєднується з модифікуванням фосфором і мікролегуванням рідкісноземельними елементами. Як модифікатор використовується, наприклад, технічний фосфористий мідний препарат Cu_3P , а РЗЕ вводять у вигляді лігатур Al-Y або Al-Sc . Основні вимоги до сучасних сплавів цього класу включають малу густину, достатню міцність і твердість при підвищених температурах, а також низький коефіцієнт термічного розширення.

Незважаючи на значний інтерес до заевтектичних алюмінієвих сплавів, наявні відомості щодо технології їх виготовлення, зокрема методик модифікування, є недостатньо систематизованими та часто суперечливими. Відсутні чіткі рекомендації щодо режимів плавки й заливки, а дані про модифікування нерідко зводяться до перелічення маловідомих патентованих препаратів. Це підкреслює актуальність вивчення впливу різних фосфорвмісних

мікроструктурних лігатур на структуру та комплекс властивостей заевтектичних силумінів.

1.2 Легування та мікролегування заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів

Характер взаємодії алюмінію з кремнієм визначається діаграмою стану системи Al–Si, яка належить до двокомпонентних систем, що утворюють евтектику і характеризуються необмеженою розчинністю в рідкому та обмеженою розчинністю в твердому стані (рис.1.1).

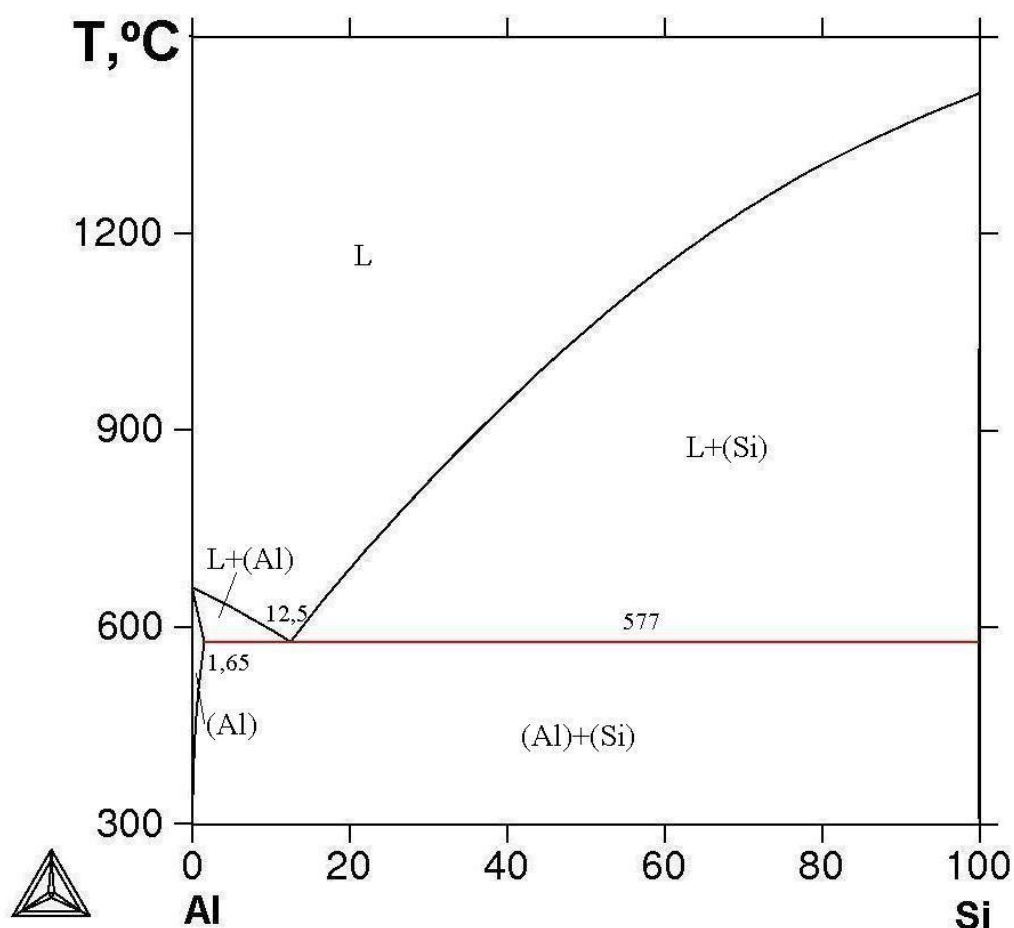


Рисунок 1.1 – Діаграма стану Al–Si

Кремній є основним легувальним елементом у силумінах, а структура й властивості цих сплавів безпосередньо залежать від його концентрації. Зі збільшенням вмісту кремнію у межах 4–13 % суттєво зростає межа міцності при

розтягуванні, однак при подальшому збагаченні сплаву до 16–25 % спостерігається зниження міцності. Це пов'язано з появою у структурі заевтектичних сплавів поліедричних кристалів первинного кремнію, які діють як концентратори напружень і зумовлюють різке зменшення пластичності, що практично наближається до нуля.

Збільшення вмісту кремнію супроводжується зменшенням лінійної усадки сплаву. У ряді досліджень відзначено також явище ліквідації кремнію у заевтектичних силумінах. Під час лиття в металеві форми первинні кристали кремнію можуть утворювати локальні скупчення, однак у більшості випадків вони відносно рівномірно розподілені по перерізу виливка. Кількість таких скупчень істотно зменшується після ефективного модифікування, тоді як у немодифікованих або недостатньо модифікованих сплавах їх кількість збільшується.

Введення до силумінів нікелю, міді, хрому, кобальту та інших елементів сприяє підвищенню їх експлуатаційних властивостей, зокрема жаростійкості, міцності та зносостійкості. Проте надмірне збільшення концентрації основних легувальних елементів у заевтектичних сплавах є недоцільним, оскільки це може призводити до формування надлишкових інтерметалідів. Такі фази нерідко мають небажану морфологію, спричиняють збіднення твердого розчину алюмінію на легувальні елементи та сприяють кристалізації легкоплавких евтектик, що зазвичай негативно позначається на комплексі механічних та технологічних властивостей матеріалу.

Мідь забезпечує найбільше зміцнення силумінів у литому стані, тому її концентрація може досягати 7–8 %, тобто у сплавах типу АК5М7 вміст міді навіть перевищує вміст кремнію. Проте введення міді понад 4–5 % є недоцільним, адже її гранична розчинність в алюмінії становить лише трохи понад 4 % [11]. Крім того, Си-вмісні евтектичні фази негативно впливають на пластичність та інші механічні характеристики. Також підвищений вміст міді збільшує щільність та собівартість сплаву.

У сплавах з нікелем мідь утворює, крім фаз Al_2Cu та $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$, два потрібні сполуки — Al_7Cu_4Ni і Al_3CuNi [2, 7, 9]. Це істотно ускладнює аналіз фазового складу таких сплавів, адже потребує використання, щонайменше, діаграм стану п'ятикомпонентних систем. Після старіння мідь, розчинена у твердому розчині (Al), формує вторинні виділення. За режиму Т6 це, як правило, метастабільні фази θ' , θ'' та Q' ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$).

Під час термічної обробки сплавів системи Al–Si–Cu необхідно враховувати низьку швидкість дифузії міді у твердій фазі, що спричиняє дендритну ліквідацію під час кристалізації виливків. Наслідком цього є кристалізація за нерівноважною діаграмою стану, в результаті чого низькоплавка евтектика за участю фаз Al_2Cu і Q з'являється вже при вмісті лише 1,0...1,5 % Cu.

Нікель уводиться до силумінів зазвичай у кількості близько 1 %, хоча в окремих випадках його концентрація може досягати 3 %. Це пов'язано з позитивним впливом нікелю на жароміцність та коефіцієнт термічного розширення. Нікель істотно впливає на фазовий склад силумінів: залежно від співвідношення елементів можуть утворюватися різні фази. Залізо у присутності нікелю формує сполуку Al_9FeNi , морфологія якої варіює від скелетної до компактної залежно від складу сплаву й швидкості охолодження [13, 14]. Первинні кристали цієї фази небажані через грубу морфологію.

За використання високочистих шихтових матеріалів нікель формує фазу Al_3Ni , яка входить до складу евтектичних сумішей. За одночасної присутності Ni та Cu можливе утворення фаз Al_7Cu_3Ni та $Al_3(Ni,Cu)_2$, що призводить до збіднення алюмінієвої матриці міддю навіть після закалки [14, 15]. При концентрації нікелю до 4 % утворення первинних кристалів Ni-вмісних фаз малоімовірно (за умови $Fe < 0,1$ %).

Цинк у концентраціях до 12 % (що відповідає його максимальному вмісту в марочних цинкових силумінах) практично повністю розчиняється у твердій розчині на основі алюмінію, лише незначною мірою входячи до складу інших фаз. При цьому його упрочнювальний ефект є відносно слабким. Лігатура

50Cu–50Zr зазвичай застосовується для модифікування алюмінієвих сплавів, що містять мідь, тоді як принцип «самомодифікування» сплаву АК7М2 тим самим сплавом, загартованим із рідкого стану, може бути використаний для широкого спектра алюмінієвих систем. Як легуючий елемент цинк не має значного потенціалу, однак як допустима домішка він суттєво розширює можливість переробки вторинної алюмінієвої сировини.

Концентрація магнію в силумінах зазвичай становить 0,2–0,6 %, а в окремих жароміцних сплавах сягає близько 1 %. Оптимальний вміст магнію залежить від концентрації інших елементів (насамперед міді), а також від режимів термічної обробки. Підвищений вміст магнію забезпечує формування в литому стані твердої розчину з концентрацією не менше 0,4 % Mg, що дозволяє досягати суттєвого зміцнення після природного або штучного старіння без операції загартування (режим T1). У таких сплавах зазвичай присутні евтектичні виділення фази Mg_2Si , а також інших магнійвмісних інтерметалідів, включаючи складні чотирні фази типу π та Q ($Al_6Cu_2Mg_8Si_5$).

Залізо є типовою домішкою, що повністю входить до складу первинних або евтектичних фаз, які зазвичай справляють негативний вплив на механічні властивості. Ступінь цього впливу визначається морфологією, розмірами та розподілом частинок, що, разом із вимогами до властивостей, формує допустимий вміст заліза в промислових силумінах. Допустима концентрація Fe може бути дуже низькою (до 0,1 % при литті відповідальних деталей у піщані форми) або відносно високою (до 2 % при литті під тиском). Оскільки залізо підвищує технологічність лиття під тиском, у деяких марках його вводять як легуючий компонент.

Наявність марганцю в заевтектичних силумієвих сплавах призводить до утворення фази $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$, яка у складі евтектик формується переважно у вигляді скелетоподібних морфологічних структур. Введення марганцю як легувального елемента істотно ускладнює аналіз розподілу заліза між різними Fe-вмісними фазами, оскільки при зміні концентраційного співвідношення можливе формування декількох типів інтерметалідів. За підвищеного вмісту

марганцю можуть виникати первинні кристали фази $Al_{15}(FeMn)_3Si$, що характеризуються багатогранною формою та є небажаними з точки зору рівномірності структури.

Розчинність марганцю в матриці (Al) незначна, тому дисперсоїдні частинки, типові для сплавів системи типу AM5, у силумінах практично відсутні. Це впливає на термостійкість і стабільність структури при експлуатації в умовах динамічного нагріву.

Берилій не утворює тугоплавких сполук із кремнієм. Основним продуктом модифікувальної дії берилію в силумінах є оксид BeO, який добре розчиняється в рідкому розплаві алюмосиліцію. Завдяки цьому його термодинамічна активність у рідкому сплаві залишається надзвичайно високою. Берилій вирізняється здатністю до значної розчинності в рідкому алюмінії та є єдиним елементом, який здатний ефективно й стабільно захищати розплав силуміну від проникнення кисню, запобігаючи інтенсивному окисненню й утворенню небажаних оксидних включень.

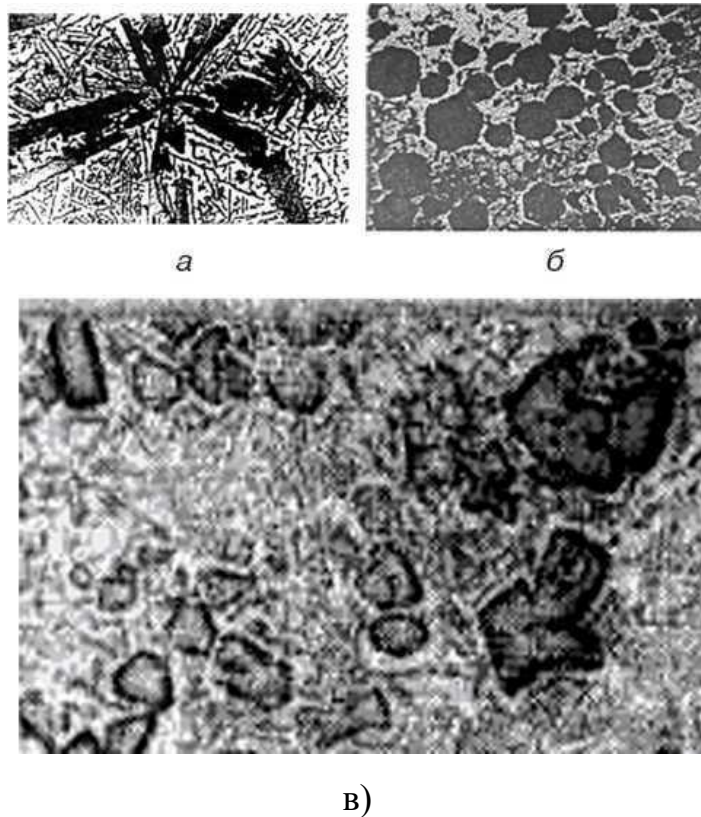


Рисунок 1.2 – Мікроструктура сплавів а) Al+20% Si; б) Al+20 %Si + 3NaH₂PO₄, x200; в) заевтектичного силуміну, модифікованого 0,07% Be, x100

На рисунку 1.2 наведена мікроструктура силуміну, що містить до 0,07 % Be, аналіз якої показує, що берилій у кількості 0,07 % модифікує заевтектичні сплави так само, як і фосфор, включаючи евтектику α +Si [11,21].

Сірка не утворює із кремнієм ніяких тугоплавких сполук. Продуктом модифікування силуміну сіркою служить газоподібний SO₂, який легко віддається від міжфазної межі кристалів кремнію. Сірка добре розчинна в рідкому алюмінію, її термодинамічна активність у ньому мінімальна та тому вона довше зберігається в розплаві силуміну, а також перешкоджає його насичення киснем [22].

Введення 0,01% S вже дає значний модифікуючий ефект, еквівалентний модифікації 0,05-0,10% P. Збільшення в сплаві до (0,05-0,07) % S сприяє подрібненню його структури. Однак підвищення вміст сірки до 0,1-0,2 % не призводить до подальшої зміни структури.

Сірка модифікує також і евтектику α +Si, проте цей ефект слабший, ніж при модифікації евтектичних сплавів флюсами, що містять натрій Натрій: Для модифікування заевтектичних силумінів застосовують натрій фтористий, металевий натрій або його сполуки, що забезпечують надійний ефект подрібнення евтектичного кремнію в цих сплавах, але через Низька технологічність ці способи не знайшли широкого поширення [8,23].

Модифікація силумінів натрієм полягає в тому, що невеликі його добавки до сплаву викликають сильне подрібнення кристалів кремнію в евтектиці, так як він розташовується на поверхні кластерів, що служать при певних умов центрами кристалізації, і перешкоджає приєднанню атомів до них із розпорядкованої зони. При цьому сфероїдизація кристалів викликає підвищення механічних властивостей сплавів, у той час як у не модифікованих силумінах кристали виділяються у формі грубих голок або пластин і, як наслідок цього, зумовлюють низькі пластичні властивості сплавів [1,3,24].

Механізм модифікування силумінів зводиться до наступного: в момент зародження евтектичної колонії натрій, адсорбуючись на поверхні кристаликів кремнію, стримує їх розвиток, завдяки чому алюміній стає провідною фазою.

Дендрит алюмінію, розвиваючись в умовах сильного переохолодження і стримуючий вплив домішок натрію, набуває здатність до зростання у вигляді сильно розгалужених кристалів з найтоншими осями, що розділяють рідину на ряд мікрооб'ємів, замкнутих у між вісних просторах дендритів. Кристалізація кремнію в таких мікрооб'ємах і призводить до його різкого подрібнення.

Основною причиною подрібнення кремнію в заевтектичних силумінах є блокування та обмеження його зростання міжосними просторами дендритів, де він кристалізується завдяки особливій формі кристалізації провідної фази під впливом модифікатора [25].

Модифікація заевтектичних сплавів Al-Si гідро фосфатами лужних металів супроводжується зміною форм зростання первинних кристалів. При кристалізації немодифікованого сплаву формуються пластинчасті первинні кристали кремнію. Після кристалізації модифікованого металу формуються сферичні первинні кристали (рис. 1.3)

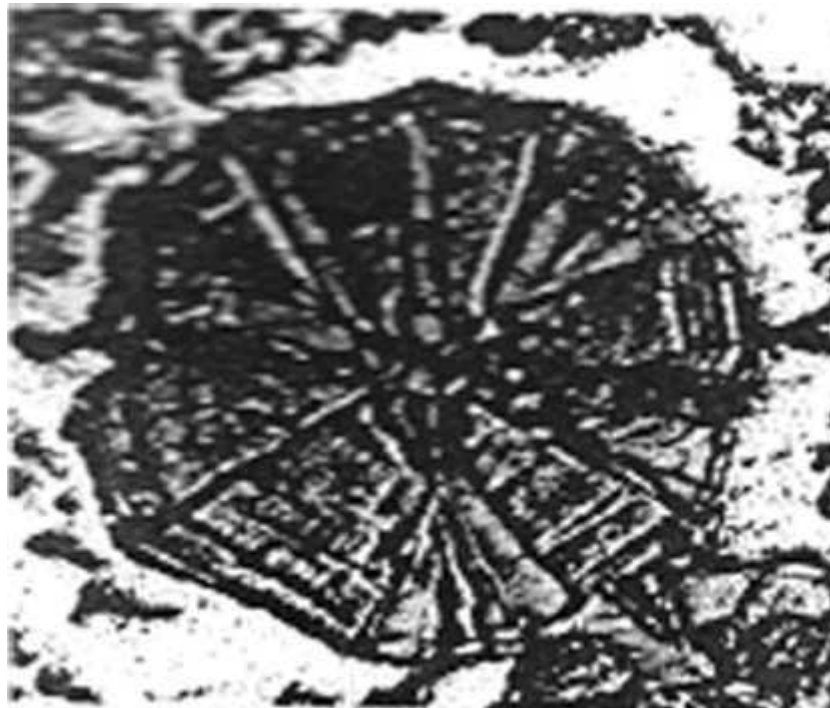


Рисунок 1.3 – Морфологія кулястих кристалів P-Si твердого розчину силумін, x200

Однак модифікації силумінів натрієм та його солями властиві суттєві недоліки: висока ймовірність формування частково модифікованої або, навпаки, перемодифікованої структури; зниження рідинності розплаву; підвищена

схильність металу до газопоглинання. Найбільш критичним фактором є обмежений час допустимої витримки розплаву після введення модифікатора (як правило, не більше 30 хв), що зумовлено інтенсивним випаровуванням і окисненням легкоплавкого натрію.

Стронцій розглядається як ефективна альтернатива натрію, оскільки позбавлений більшості його недоліків. Подібно до натрію, стронцій забезпечує суттєве подрібнення алюмінієво-кремнієвої евтектики, але при цьому характеризується значно стабільнішим модифікуючим ефектом. Він зберігається протягом тривалого витримування розплаву (до 6 год), а також при багаторазовому переплавленні модифікованого металу (3–4 цикли) [9, 26, 27]. При кристалізації сплаву зі швидкістю 8 К/с стронцій викликає зміну форми кристалів евтектичного кремнію з голчастої на компактну, одночасно сприяючи їх подрібненню. Морфологія первинного кремнію також зазнає перетворень, що позитивно відображається на механічних властивостях сплаву. Оптимальні концентрації стронцію на рівні близько 0,4 % приводять до зростання межі міцності до ~170 МПа та пластичності до ~4,5 % [26, 27]. Подрібнення кремнію та зменшення кількості концентраторів напружень суттєво підвищують міцність і деформівність матеріалу.

Введення сурми у заевтектичні силуміни також забезпечує тривалий модифікувальний ефект. Додавання цього елемента сприяє збільшенню щільності виливків, що позитивно позначається на їх пластичності та рівні міцнісних характеристик, особливо при підвищених температурах. При застосуванні сурми відсутня тенденція до газової пористості навіть за умов низьких швидкостей затвердіння (наприклад, під час лиття масивних виливків у піщані форми). Структура і властивості металу стають менш чутливими до коливань швидкості охолодження, що є вкрай важливим для деталей складної геометрії.

Разом із тим, надмірне додавання сурми може викликати укрупнення зерен α -твердого розчину, що, у свою чергу, призводить до зниження пластичності та міцності сплавів [6, 12].

Титан і бор розглядаються як одні з найбільш результативних модифікаторів заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів, оскільки їх введення формує в розплаві численні центри кристалізації, що забезпечують суттєве зернорафінування та стабілізацію структури. Завдяки утворенню тугоплавких фаз $TiAl_3$ та TiB_2 , які практично не розчиняються в алюмінієвій матриці, забезпечується рівномірний розподіл ефективних зародків по об'єму сплаву та покращуються механічні властивості. При цьому оптимальним є сумісне використання титану й бору, оскільки їхній синергетичний ефект підсилює ступінь подрібнення зерна та сприяє формуванню більш однорідної мікроструктури. Застосування лігатури Al–Ti–B дозволяє суттєво підвищувати міцність, пластичність та оброблюваність силумінів, особливо в умовах ливарного виробництва, де стабільність структури визначає експлуатаційні властивості виливків..

У системі Al–Si частинки дибориду та карбіду титану практично не розчиняються, зберігаючи свою морфологічну стабільність у рідкому металі. При взаємодії з алюмінієм елементи-модифікатори формують тугоплавкі інтерметаліди $TiAl_3$ та TiB_2 , що мають подібний тип кристалічних ґраток. Для досягнення оптимального кристалізаційного ефекту частинки $TiAl_3$ повинні мати розмір 1–2 мкм, а частинки TiB_2 — не перевищувати 100 мкм. Крупні кристали $TiAl_3$, які слабо зв'язані з алюмінієвою матрицею через накопичення на поверхні водню та інших домішок, зазвичай локалізуються по межах зерен, знижуючи ефективність модифікування. Натомість рівномірно дисперговані частинки значно збільшують кількість центрів зародження та сприяють інтенсивному подрібненню зерна.

Спільне введення титану і бору у будь-яких співвідношеннях позитивно впливає на структуру та властивості силумінів, проте максимальний ефект досягається при співвідношенні $Ti:B \approx 2:1$. Дослідження показують, що зі збільшенням вмісту бору за постійної концентрації титану ступінь подрібнення зерна суттєво підвищується, особливо у діапазоні добавок 0,02–0,04 % Ti. На практиці агломерація цих елементів здійснюється у вигляді лігатури Al–Ti–5B

(рис. 1.4), яка забезпечує стабільне утворення дрібнодисперсних частинок $TiAl_3$ та TiB_2 у розплаві.

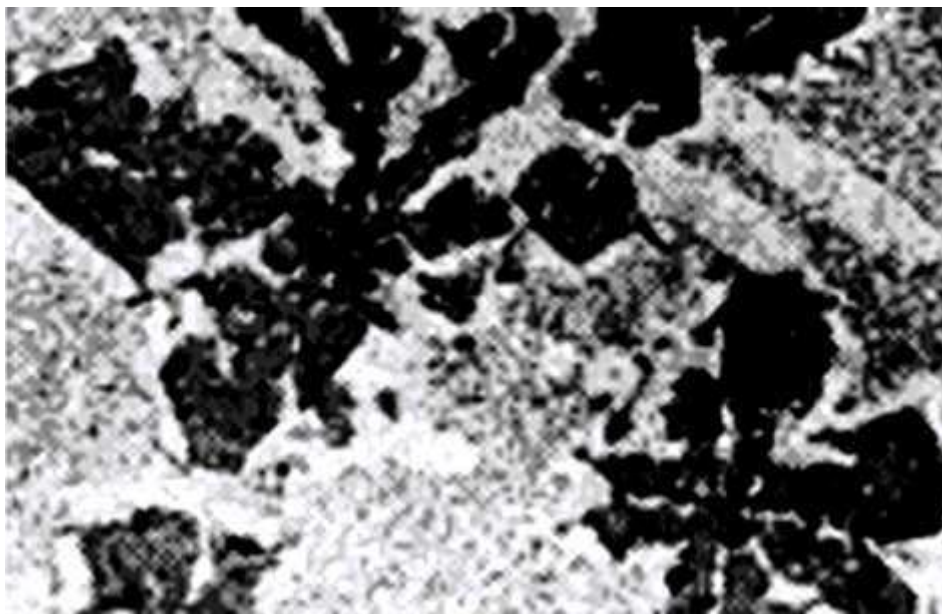


Рисунок 1.4 – Мікроструктура заевтектичного силуміну з 0,05 % В та 0,3 % Ті, х200

Застосування таких лігатур дозволяє суттєво покращити механічні властивості заевтектичних силумінів та їх оброблюваність різанням. Для сплаву з 21 % Si, відлитого в кокіль, міцність на розтяг зростає з 14...15 до 17...18 кг/мм², а відносне подовження – з 0,2 до 2,0...2,5 %. Оброблюваність різанням при цьому підвищується на 300...400 %, що є важливою перевагою для складних деталей машинобудування.

Скандій утворює з алюмінієм систему евтектичного типу з обмеженою розчинністю. Температура евтектичного перетворення становить 655 °С і практично не відрізняється від температури плавлення чистого алюмінію. Максимальна розчинність скандію в твердому розчині сягає 0,35 %, тоді як концентрація в евтектичній точці становить 0,55 %.

У заевтектичних силумінах за введення скандію первинно кристалізуються частинки інтерметаліду Al_3Sc , які виступають активними центрами зародження зерен твердого розчину алюмінію. Первинні кристали Al_3Sc , що формуються на докристалізаційній стадії, характеризуються унікальною відповідністю параметрів кристалічної ґратки ґратці алюмінію, що

суттєво підвищує ефективність їх модифікуючої дії та здатність до зерноутворення.

Підвищення вмісту скандію у межах його розчинності в твердому стані не викликає подальшого зменшення розміру зерен. Легке їх додаткове подрібнення починається лише з моменту появи евтектичних кількостей Al_3Sc , що входить до складу евтектики. Перевищення концентрації скандію понад евтектичну та утворення первинних частинок Al_3Sc у розплаві призводять до різкого інтенсивного подрібнення зернистої структури, що істотно покращує комплекс механічних властивостей сплаву.

Ітрій та церій належать до групи рідкісноземельних металів і добре розчиняються у рідкому алюмінії, підвищуючи ефективність раскиснення заевтектичного силуміна. Проте цей ефект виражений лише до концентрацій приблизно 0,2 % Y та 0,1 % Ce. За вищих концентрацій вони поведуть себе як поверхнево-активні елементи: диспергують скоагульовані центри кристалізації за механізмом Ребіндера та блокують наночастинки кремнію через адсорбційний ефект. Це призводить до перемодифікування сплаву та погіршення морфології кремнієвої фази.

Отримані експериментальні результати свідчать, що ітрій сприяє зменшенню розміру кристалів первинного кремнію у немодифікованих заевтектичних силумінах і додатковому подрібненню в сплавах, модифікованих фосфором. Це зумовлено утворенням додаткових центрів кристалізації, зокрема у вигляді гідридів і фосфідів. При введенні ітрію у сплави, що містять водень, спостерігається значне зростання щільності відливок та інтенсивніше подрібнення кремнієвих кристалів, що пояснюється формуванням гідридів у процесі взаємодії Y–H.

Церій діє аналогічно: сприяє зменшенню розміру первинного кремнію, підвищує твердість при кімнатній та підвищених температурах, знижує коефіцієнт лінійного розширення та покращує комплекс механічних властивостей, практично не впливаючи на ливарні характеристики сплавів.

Додавання лігатури рідкоземельних металів перед введенням Al–Sr сприяє виділенню первинного кремнію у формі «розеток» на тлі дрібнокристалічної евтектики. Застосування лише одного РЗМ призводить до суттєвого зменшення розміру первинного кремнію. Комбіноване введення 0,1 % РЗМ і 0,4 % Al–Sr дозволяє отримати середній розмір первинних кристалів близько 35 мкм, причому ефект модифікації зберігається триваліше та стабільніше.

1.3 Процеси модифікування заевтектичних силумінів

Існує значна кількість поглядів щодо природи модифікування металевих розплавів, однак більшість із них можуть бути зведені до чотирьох основних концепцій: поверхнево-активного блокування граней центрів кристалізації; теорії переохолодження; донорно-акцепторної моделі полуметалевих центрів кристалізації; а також механізму компенсації перитектичних голчастих (скелетоутворюючих) виділень шляхом зміни їх хімічної природи [12]. Застосування кожної з цих гіпотез найбільш показово проявляється під час аналізу процесів модифікування силумінів — сплавів, надзвичайно чутливих до зміни форми та розмірів кремнієвих включень.

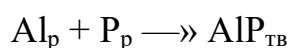
Попри те, що понад сорок елементів здатні впливати на морфологію кремнію в силумінах, практичне застосування отримали лише модифікатори, які ефективно змінюють будову евтектики, — натрій, стронцій і сурма [35]. У численних дослідженнях сформовано теоретичні основи впливу цих елементів на розвиток евтектичної та первинної кристалізації, що дозволяє цілеспрямовано керувати структурою заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів.

Немодифіковані заевтектичні силуміни характеризуються наявністю крупних кристалів алюмінієво-кремнієвої евтектики із грубими витягнутими частинками кремнію, а також масивних кристалів первинного кремнію різної морфології. Така структура є результатом природного перебігу кристалізації та визначається відсутністю зовнішнього впливу на формування кристалічних центрів. Удосконалення структури досягається шляхом підвищення кількості

зароджувальних центрів первинного кремнію та зміни характеру росту кристалів кремнію в евтектиці, що забезпечується введенням модифікаторів різної природи.

Одним із найбільш ефективних елементів для модифікування первинного кремнію є фосфор. Встановлено, що його дія пов'язана з утворенням тугоплавких частинок фосфіду алюмінію (AlP), які мають близьку до кремнію кристалічну ґратку і слугують гетерогенними центрами кристалізації. Наявність AlP у структурі підтверджується мікрорентгеноспектральним аналізом, а також експериментальними спостереженнями збільшення кількості та рівномірності розподілу кристалів первинного кремнію. Зменшення ступеня переохолодження після модифікації фосфором свідчить про полегшення зародження кристалів, тоді як повне усунення ефекту після фільтрації розплаву вказує на частинкову природу модифікатора [1,6–9,23].

Модифікувальна дія фосфору в алюмінієво-кремнієвих сплавах пояснюється повільною, термодинамічно стабільною реакцією утворення фосфіду алюмінію (AlP) у рідкому розплаві за реакцією:



Енергетичні характеристики цих реакцій наведені в таблиці 1.1, що підтверджує термодинамічну можливість їх перебігу при температурах плавки силумінів.

Таблиця 1.1 – Енергія Гіббса реакцій утворення центрів кристалізації

Реакція	Енергія Гіббса реакції,	$\Delta G_{780^\circ\text{C}}$, Дж
$\text{Al}_ж + \text{P}_ж \longrightarrow \text{AlP}_{\text{ТВ}}$	$\Delta G = -183564 + 48,266T$	-132739,9
$\text{Ce} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CeH}_2$	$\Delta G = -223878 + 170,05T$	-44815,4
$[\text{P}] + 2[\text{H}] \longrightarrow \text{PH}_2$.	-440608,3

Згідно з принципом структурного й розмірного відповідності, ґратки AlP (ГЦК, $a = 0,545$ нм) та Si (ГЦК, $a = 0,543$ нм) є надзвичайно близькими [7,8], що обумовлює високу ефективність цих частинок як центрів зародження.

Проте фосфор має і певний недолік: під час подрібнення кристалів первинного кремнію він здатен спричиняти огрубіння кремнію в евтектиці, що у

низці випадків є небажаним. Це стимулювало пошук модифікаторів, здатних одночасно впливати як на первинний, так і на евтектичний кремній. Значну увагу привернули натрій і стронцій, які здатні істотно змінювати морфологію евтектики, забезпечуючи її стабільну модифікацію.

За Мондольфо, співвідношення Na:P у сплаві визначає характер евтектики: при низькому співвідношенні утворюється нерегулярна евтектика, яка з підвищенням Na переходить у немодифіковану, модифіковану та, нарешті, перемодифіковану. Температура її тверднення знижується на 10–20 °С, а потім повертається до 577 °С. Характер росту кремнію також істотно залежить від цього співвідношення: при низькому Na:P переважає двійникування за площинами {111}, тоді як при надлишку натрію воно ускладнюється, що зменшує швидкість росту кристалів.

Берилій також виявляється ефективним модифікатором заевтектичних силумінів, проте його застосування обмежене токсичністю. До перспективних альтернатив належать сірка та різні методи термовреміної обробки розплавів, які дозволяють формувати модифіковану структуру без використання хімічних добавок. Такі процеси базуються на концепції мікронеоднорідного будови розплавів, що передбачає наявність у них ділянок із ближнім порядком, відповідним кристалічним фазам.

Таким чином, механізм дії фосфору в заевтектичних силумінах залишається багатокомпонентним та складним. Основним є формування центрів кристалізації AlP, але поряд із цим важливим залишається вплив на кінетику росту первинних кристалів кремнію та взаємодія з іншими елементами. Отже, вибір модифікатора для конкретного складу сплаву потребує урахування особливостей його плавлення, оброблення та умов тверднення, оскільки універсальних рекомендацій щодо оптимального складу й режимів модифікування заевтектичних силумінів поки не існує.

1.4 Мікролегування силумінів та його вплив на мікроструктуру і механічні властивості

Мікролегування металу — це цілеспрямоване введення до розплаву невеликих кількостей легувальних елементів, здатних істотно змінювати мікроструктуру та комплекс властивостей сплаву. Такий підхід є одним із найбільш ефективних методів удосконалення структури та підвищення механічних характеристик алюмінієвих сплавів, зокрема заевтектичних силумінів.

Значне збільшення вмісту легувальних елементів у силумінах економічно недоцільне, а інколи й шкідливе, оскільки перевищення оптимальної концентрації призводить до утворення крихких інтерметалідних фаз. Такі фази можуть мати голчасту або пластинчасту морфологію, викликати локальне збіднення твердого розчину легувальними елементами та сприяти кристалізації низькоплавких евтектик [1, 32]. Прикладом є заевтектичні силуміни з підвищеним вмістом міді: при концентрації $Cu \geq 5$ мас. % формується нерівноважна евтектика $(Al) + Al_2Cu + Al_4CuMg_5Si_4$ з температурою плавлення близько $510^\circ C$.

У науковій літературі наведено численні дослідження щодо впливу мікролегування титаном, ніобієм, цирконієм, бором і берилієм на зміцнення заевтектичних силумінів [16, 18]. Встановлено, що цирконій підвищує рівень міцнісних характеристик, титан покращує оброблюваність різанням, а сумісне введення титану та бору сприяє підвищенню мікротвердості α -твердого розчину та первинного кремнію. Цирконій також відомий як ефективний елемент для підвищення жаростійкості силумінів.

Особливу увагу останніми роками дослідники приділяють мікролегуванню рідкісноземельними металами (РЗМ) — лантаном, ітрієм, неодимом та церієм. Показано, що їх застосування забезпечує помітне покращення механічних та службових характеристик сплавів з 5–25 мас. % Si.

Серед виявлених переваг:

- зниження коефіцієнта лінійного розширення;
- підвищення міцнісних характеристик на 10–20 %;
- зростання твердості та зносостійкості;
- зменшення зношування ріжучого інструменту та покращення оброблюваності різанням.

Мікролегування РЗМ впливає не тільки на властивості, але й на мікроструктуру. У роботах [15, 11] зафіксовано подрібнення дендритних комірок і макрозерен твердого розчину, в [1, 3] — зміну морфології первинного кремнію. Ітрій виявився особливо ефективним модифікатором: він діє на обидві складові кремнієвої фази — і на первинний, і на евтектичний кремній.

Оптимальний вміст РЗМ залежить від складу сплаву та умов кристалізації. У різних авторів наводяться значення від 0,10...0,6 мас. % до 1,0...1,5 мас. %, тоді як максимальне подрібнення первинного кремнію спостерігається при введенні близько 1,0 мас. % Се або 0,1 мас. % Y. Проте зарубіжні джерела часто подають неповну інформацію, не уточнюючи, який саме елемент або комбінація РЗМ забезпечує найкращий ефект мікролегування.

1.4.1 Вплив мікроструктури силумінів на механічні властивості.

Механічні властивості заевтектичних силумінів суттєво залежать від характеристик їхньої мікроструктури. Відомо, що зменшення розміру зерна підвищує міцність і пластичність сплаву. Однак у багатофазних системах властивості визначаються адитивно характеристиками кожної фази, причому хрупкі інтерметалідні включення здатні різко погіршувати пластичність навіть за відносно малої їхньої кількості.

Важливим є також характер просторового розподілу твердих фаз. Якщо крихкі включення зосереджені локально, у матеріалі формуються зони концентрації напружень, що зменшує пластичність і міцність. Навпаки, рівномірно розподілені включення компактної морфології підвищують

механічні характеристики, тоді як голчасті та пластинчасті частинки полегшують зародження й розвиток тріщин.

Структура модифікованих заевтектичних силумінів може включати як подрібнений первинний кремній, так і грубі його кристали, що властиве для недостатньо модифікованих сплавів. Оскільки первинний кремній є жорсткою та крихкою фазою, його розмір і морфологія суттєво впливають на пластичність та загальний рівень механічних характеристик. Тому якість модифікування та мікролегування безпосередньо визначає експлуатаційний потенціал заевтектичних силумінів.

1.5 Флюсова та дегазаційна обробка розплавів заевтектичних силумінів перед модифікуванням фосфорвмісними лігатурами

Ефективність модифікатора на основі фосфору значною мірою визначається якістю підготовки металевого розплаву. У заевтектичних силумінах застосування флюсів спрямоване на видалення оксидної плівки, неметалевих включень та зменшення газонасиченості. Це забезпечує умови для стабільного утворення мікроструктурних частинок фосфіду алюмінію (AlP), які є активними гетерогенними центрами кристалізації первинного кремнію.

Флюси на основі солей калію, натрію та хлористих сполук сприяють інтенсивній коагуляції та спливанню неметалевих включень, а також зменшують поверхневий натяг розплаву, що полегшує їх видалення. Одночасно флюсова обробка гальмує окиснювальне насичення розплаву та перешкоджає вторинному утворенню оксидів алюмосилікатного типу, які блокують модифікувальну дію фосфору.

Важливою складовою підготовки розплаву є дегазація інертними газами – аргоном або азотом. Продувка газом зі швидкістю, оптимальною для руйнування водневих кластерів, дозволяє знизити вміст водню до рівня, при якому утворення пористості мінімізується, а фосфор не витрачається на зв'язування водню у побічні газові реакції. Наявність водню, як відомо, знижує стійкість

AlP-частинок та може призводити до часткового нівелювання модифікувального ефекту фосфору.

Після флюсової і дегазаційної обробки розплав утримують під шлаковим покривом, що зменшує тепловтрати, запобігає вторинному окисненню і забезпечує стабільні умови для введення фосфорвмісних лігатур. Саме за таких умов утворюється оптимальна кількість дрібнодисперсних частинок AlP, які ініціюють формування рівномірної та дрібної морфології первинного кремнію.

Таким чином, флюсова та дегазаційна обробка є критично важливими етапами підготовки розплаву, що забезпечують високу ефективність мікроструктурного модифікування заевтектичних Al-Si сплавів фосфорвмісними лігатурами.

Висновки по першому розділу, мета і завдання досліджень.

У першому розділі магістерської роботи виконано аналіз сучасних наукових уявлень щодо особливостей формування структури заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів та методів керування морфологією кристалів первинного кремнію. Показано, що первинний кремній є визначальною фазою, яка значною мірою обумовлює механічні та експлуатаційні властивості заевтектичних силумінів, а його грубокристалічна морфологія призводить до зниження міцності та зростання крихкості матеріалу.

Встановлено, що технологічні методи впливу на структуру заевтектичних силумінів, зокрема керування швидкістю охолодження, перегрів розплаву або застосування фізичних методів обробки (вібраційної, ультразвукової), мають обмежені можливості практичного застосування та не забезпечують стабільного й прогнозованого подрібнення первинного кремнію в промислових умовах.

На основі аналізу літературних джерел обґрунтовано, що найбільш ефективним і технологічно доцільним способом керування структурою заевтектичних Al-Si сплавів є модифікування розплаву фосфорвмісними мікродобавками. Показано, що ключовим механізмом модифікувальної дії

фосфору є утворення у розплаві дисперсних частинок фосфіду алюмінію AlP, які виступають ефективними гетерогенними центрами кристалізації первинного кремнію завдяки структурно-розмірній відповідності кристалічних ґраток AlP і Si.

Аналіз термодинамічних та кристалохімічних особливостей системи Al–Si–P свідчить, що ефективність модифікування визначається не стільки загальним вмістом фосфору, скільки його здатністю переходити у розплав у розчиненому стані та формувати стабільні частинки AlP в інтервалі температур кристалізації заевтектичних силумінів. Це вказує на важливу роль фазового та мікроструктурного стану фосфору у складі фосфоровмісних лігатур.

Отримані у першому розділі узагальнення та теоретичні положення стали науковою основою для вибору напрямку експериментальних досліджень, матеріалів та методик, реалізованих у наступних розділах роботи, і визначили доцільність дослідження впливу мікроструктурного стану мідно-фосфорних лігатур на структуру та механічні властивості заевтектичного силуміна АК21.

Метою роботи є встановлення закономірностей впливу мікроструктурних фосфоровмісних лігатур на формування структури, фазового складу та механічних властивостей заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів.

Об'єктом дослідження є процеси модифікування та кристалізації заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів системи Al–Si–Cu–Ni.

Предметом дослідження є вплив складу фосфоровмісних лігатур і умов їх введення в розплав на морфологію первинного кремнію, мікроструктуру та механічні властивості заевтектичних Al–Si сплавів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися такі завдання: провести аналіз сучасних уявлень про механізми модифікувальної дії фосфору в заевтектичних силумінах; дослідити особливості отримання мікроструктурних фосфоровмісних лігатур Cu–P; встановити вплив умов введення лігатур на формування первинного кремнію; оцінити зміну механічних властивостей сплавів після модифікування; обґрунтувати оптимальні параметри використання фосфоровмісних лігатур у ливарному виробництві.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Лігатури для модифікування силумінів: властивості, вимоги та особливості формування структури

Лігатура визначається як проміжний сплав, що містить підвищену концентрацію одного або декількох легувальних елементів та призначений для введення в розплав з метою корекції його хімічного складу, покращення технологічних та структурних характеристик. На відміну від кінцевого виливка, лігатура не висуває до себе вимог за механічними властивостями, проте повинна відповідати комплексу параметрів, які забезпечують її ефективну модифікуючу дію. До основних вимог, яким мають відповідати модифікуючі лігатури для алюмінієвих сплавів, належать:

- хімічна однорідність та стабільний склад по всьому об'єму;
- низька температура плавлення, що забезпечує швидке розчинення лігатури та рівномірне розподілення активного елемента в розплаві;
- мінімальний розмір інтерметалідів, які є потенційними центрами кристалізації;
- достатня крихкість, що полегшує подрібнення та дозування;
- підвищений вміст активного легуючого елемента, що знижує витрати на модифікування;
- структурно-розмірна відповідність параметрів кристалічних ґраток інтерметалідів та алюмінію, що підсилює їх дія як зародкових центрів.

Методи отримання лігатур мають вирішальний вплив на їх мікроструктуру. Висока швидкість охолодження сприяє формуванню дрібнодисперсних інтерметалідів, а отже — більшій модифікуючій здатності. У практиці застосовують такі шляхи підвищення ефективності лігатур:

– виготовлення багатокomпонентних лігатур (Al–Ti–B, Al–Ti–Zr), де інтерметаліди характеризуються меншою дисперсністю порівняно з подвійними системами;

– термічна обробка та деформація у твердому стані, що сприяє подрібненню структури;

– збільшення швидкості охолодження під час затвердіння лігатури;

– використання порошкових модифікаторів, що забезпечують високу швидкість розчинення та інтенсивне утворення інтерметалідних частинок;

– метод лиття з твердорідкого стану, який дозволяє отримати лігатури з мінімальним розміром інтерметалідів та низьким вмістом водню.

Додаткові вимоги до модифікуючих лігатур визначаються особливостями взаємодії їх із розплавом алюмінію. Вміст водню у лігатурі не повинен перевищувати вдвічі його концентрацію в оброблюваному силуміні, оскільки надлишок водню призводить до утворення оксидних включень та пористості. У структурі лігатур не повинні бути присутніми великі оксидні частинки, оскільки вони здатні акумулювати інтерметаліди й знижувати модифікуючу ефективність.

Оскільки дана магістерська присвячена саме фосфоровмісним лігатурам, важливо підкреслити структурні особливості системи мідь–фосфор. На фазовій діаграмі системи Cu–P (рис. 2.1) показано, що сплави, які містять до 14 мас. % фосфору, складаються з трьох фаз: α -Cu + евтектика + Cu_3P .

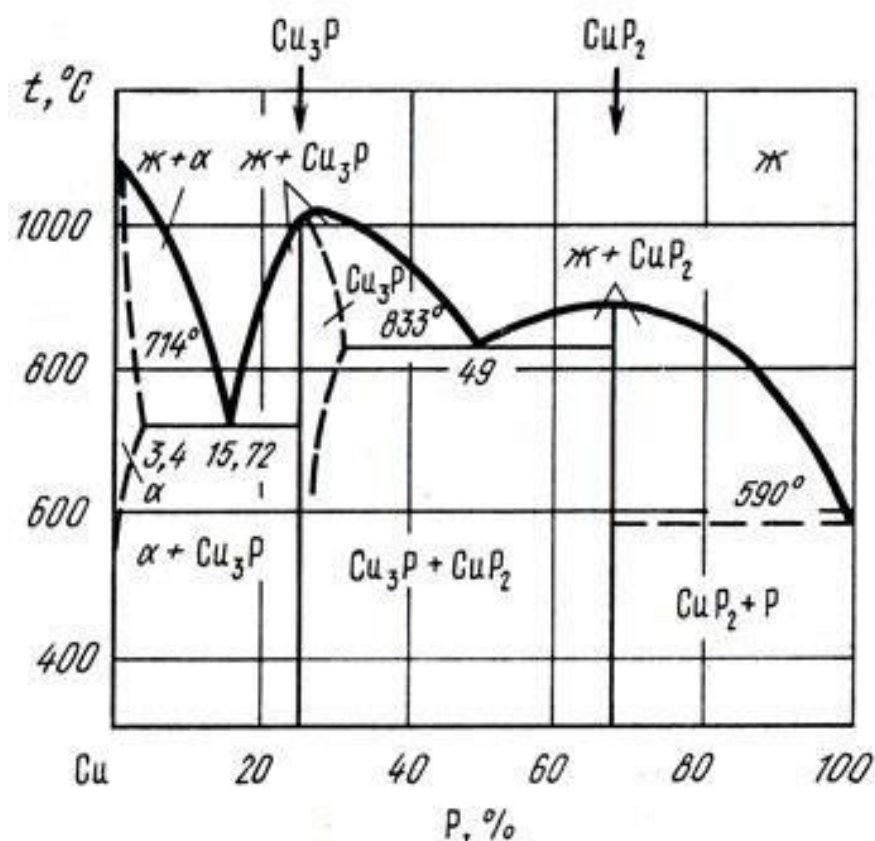


Рисунок 2.1 – Діаграма стану мідь-фосфор

Наведена фазова діаграма системи Cu–P ілюструє термодинамічні умови існування фосфору в мідно-фосфорних лігатурах та дозволяє пояснити характер його поведінки під час введення в алюмінієвий розплав. При малому вмісті фосфору він розчиняється в міді з утворенням твердого розчину α, однак зі зростанням концентрації відбувається формування стабільних інтерметалідних фаз, передусім Cu₃P, а при подальшому збагаченні фосфором — CuP₂. Максимум ліквідусу в області Cu₃P та наявність евтектичної реакції при температурі близько 833 °С свідчать про високу термічну стабільність цієї фази і водночас про її здатність плавитися та взаємодіяти з розплавами кольорових металів у технологічно доступному температурному інтервалі.

Саме перебування фосфору у зв'язаному стані у вигляді фосфідів міді визначає його інерційний характер дії. Під час введення мідно-фосфорної лігатури в алюмінієвий розплав не відбувається миттєвого виділення активного фосфору, а реалізується поступовий, термодинамічно контрольований процес його вивільнення внаслідок розчинення та дисоціації фаз Cu₃P. Це принципово

відрізняє фосфор від модифікаторів з високою хімічною активністю та забезпечує стабільність і відтворюваність модифікувального ефекту.

Вивільнений фосфор у розплаві алюмінію вступає в реакцію з алюмінієм з утворенням фосфіду AlP , який має високу температуру плавлення і зберігається в розплаві у вигляді дрібнодисперсних твердих частинок. Ці включення виконують роль ефективних гетерогенних центрів кристалізації первинного кремнію, знижуючи енергетичний бар'єр зародження та збільшуючи кількість кристалізаційних центрів у заевтектичних $Al-Si$ сплавах. У результаті змінюється характер кристалізації: пригнічується ріст грубих багатогранних кристалів Si , зменшується їх середній розмір і забезпечується більш рівномірний розподіл по об'єму виливка.

Таким чином, фазова діаграма системи $Cu-P$ наочно підтверджує, що ефективність мідно-фосфорних лігатур зумовлена не лише наявністю фосфору як хімічного елемента, а й формою його існування у вигляді стабільних інтерметалідів. Повільне утворення та контрольоване вивільнення фосфору створює умови для поступового формування AlP у розплаві, що є ключовим механізмом модифікування первинного кремнію та підвищення структурної однорідності й експлуатаційних властивостей заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів.

2.2 Характеристика використаних матеріалів

У дослідженні застосовували заевтектичний силумін – АК21, що містять 18–22 % кремнію за масою. Такі сплави характеризуються наявністю значної частки первинного кремнію та чутливістю до модифікування, що робить їх придатними для оцінки ефективності фосфорвмісних мікроструктурних лігатур.

Вибір сплаву АК21 як об'єкта дослідження зумовлений його заевтектичним складом та високою чутливістю структури до фосфорвмісного модифікування, що дозволяє найбільш повно простежити механізм формування первинного кремнію та його вплив на механічні властивості.

Вихідні розплави виготовляли з використанням сертифікованих шихтових матеріалів відповідно до вимог ДСТУ 2839, а саме:

- первинного сплаву АК7ч;
- лігатур AlCu50, AlNi20, AlCr10, AlMg50, що забезпечували коригування концентрацій домішок та стабілізацію структури;
- технічно чистих компонентів Cr та Ni згідно з чинними стандартами.

Плавлення проводили у печі опору типу СШОЛ в повітряному середовищі. Бінарні сплави Al–21 % Si виплавляли в алундових тиглях, що забезпечують хімічну інертність та стабільність температурного поля під час плавки.

Для введення фосфору застосовували лігатуру Cu–7 % P, яка забезпечує контрольоване та рівномірне надходження P у силуміновий розплав. Лігатура використовувалася у вигляді: компактного злитка, прутка, стрічки, фольги.

Різні форми дозволяли варіювати ступінь дисперсності частинок і швидкість їхнього розчинення, що важливо для подальшого аналізу впливу Cu–P на зародження та ріст первинних кристалів кремнію.

Для очищення розплаву застосовували стандартні солеві композиції на основі: натрій хлористого (NaCl), калій хлористого (KCl), фториду натрію (NaF). Ці флюси забезпечували видалення неметалевих включень, дегазацію та стабілізацію хімічного складу перед модифікуванням.

Таблиця 2.1 Хімічний склад досліджуваного силуміну

Сплав	Вміст хімічних елементів в сплаві, мас %					
	Si	Fe	Mn	Cu	Mg	Al
AK21	21	≤0,3	0,2	0,2	0,25	решта

Склад наведено відповідно до вимог ДСТУ 2839 та уточнений за паспортами партій, використаних у дослідженні. У подальших експериментальних дослідженнях передбачається п'ять варіантів обробки: 1 – без модифікування; 2 – модифікування лігатурою МФ7, МФ8,5, МФ10, Cu₃P.

Ці варіанти дозволять оцінити вплив вмісту фосфору та мікроструктури лігатури на формування первинного кремнію та зміну властивостей силуміну АК21.

2.3 Методика дослідження структури заевтектичних силумінів

Для вивчення мікроструктури заевтектичних силумінів було отримано серію зразків шляхом заливання розплаву у попередньо підігрітій до 150...200 °С сталевий кокіль. Заготовки відбирали з центральної частини литих виробів для мінімізації впливу крайових ефектів затвердіння.

Зразки для металографічного аналізу мали діаметр 20–25 мм та висоту 10–15 мм. Схема вирізки та підготовки зразків наведена на рисунку 2.2.

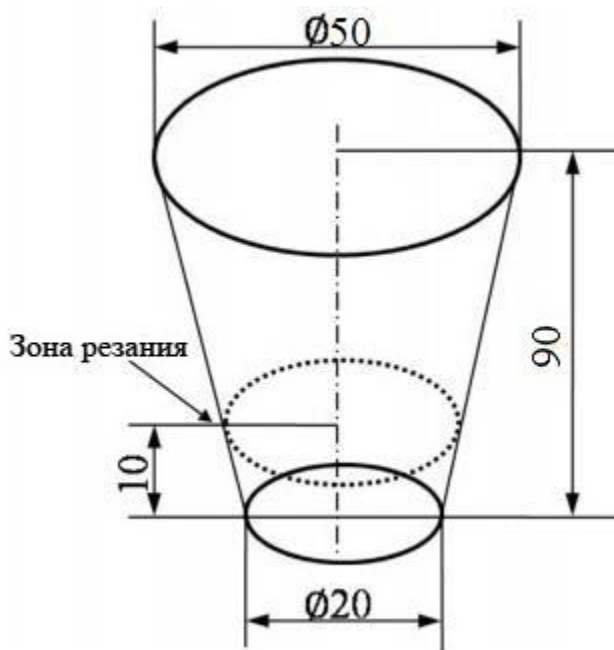


Рисунок 2.2 – Схема вирізування зразків

Мікроструктурні дослідження виконувалися з використанням сканувального електронного мікроскопа РЕМ-106, а також металографічного мікроскопа МІМ-8 (рис. 2.3). Знімки отримували з найбільш репрезентативних зон шліфів.

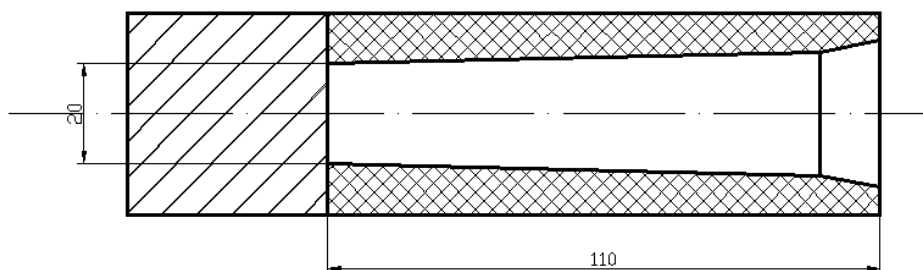


Рисунок 2.3 – Загальний вид металографічного мікроскопу МІМ-8

Підготовка зразків включала ручне шліфування на абразивних шліфувальних паперах різної зернистості з подальшим поліруванням на сукні із застосуванням суспензії Cr_2O_3 до отримання дзеркальної поверхні. Для виявлення структурних елементів поверхню травили водним розчином плавикової кислоти концентрацією 1 %.

2.4 Методика дослідження механічних властивостей заевтектичних силумінів

Дослідження механічних властивостей заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів проводили на литих зразках, виготовлених шляхом заливки розплаву у підігрітій до 150...200 °С сталевий кокіль (рис. 2.4).



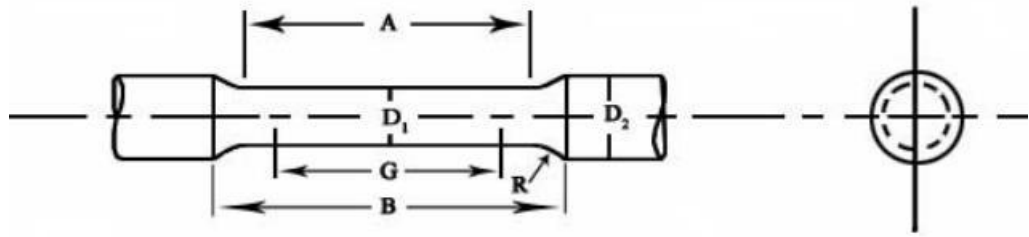


Рисунок 2.4 – Зразок для випробування на розтяг

Така схема лиття забезпечує відтворювану швидкість охолодження та формування однорідної структури, що є необхідною умовою для коректного порівняння впливу модифікування фосфорвмісними лігатурами.

Міцнісні характеристики визначали за стандартною методикою на розривній машині РМГ-100-МГ4, проводячи випробування на одноосьовий розтяг при кімнатній температурі. Геометричні параметри робочої частини зразка відповідали прийнятим лабораторним стандартам: $A = 50$ мм, $B = 80$ мм, $D_1 = 10$ мм, $R = 5$ мм, що забезпечує формування рівномірно напруженого стану в зоні вимірювання.

Після руйнування зразка визначали відносне подовження δ , яке характеризує пластичність сплаву. Розрахунок проводили за формулою:

$$\delta = \frac{(l_k - l_0)}{l_0} \times 100\%$$

де, l_0 – початкова розрахункова довжина робочої частини зразка, мм;
 l_k – довжина після випробування, мм.

Для визначення l_0 обидві частини зруйнованого зразка складали таким чином, щоб їх осі збігалися, забезпечуючи точність вимірювання до 0,05 мм. Початкова довжина l_0 наносилася рисками з точністю $\pm 0,1$ %.

Твердість досліджуваних сплавів вимірювали за методом Брінелля на, використовуючи зразки розміром $\varnothing 20 \times 15$ мм. Випробування проводили за вимогами ДСТУ ISO 6506 / ГОСТ 9012-89 при:

- діаметрі кульки $D = 2,5$ мм,
- навантаженні 62,5 або 187,5 кгс,

— часі витримки під навантаженням 10 с.

Твердість обчислювали за формулою:

$$HB = \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

де, P – навантаження, Н; D – діаметр кульки, мм; d – діаметр відбитка, мм.

Похибка визначення твердості становила 3–5 %, що відповідає вимогам до лабораторних досліджень силумінів.

Висновки по другому розділу

У другому розділі магістерської роботи розроблено та обґрунтовано програму експериментальних досліджень, спрямовану на вивчення впливу мікроструктурного та фазового стану фосфору в мідно-фосфорних лігатурах на процеси кристалізації, формування структури та механічні властивості заевтектичного алюмінієво-кремнієвого сплаву АК21.

Обґрунтовано вибір заевтектичного силуміна АК21 як модельного об'єкта дослідження, у якому первинний кремній є домінуючою структурною фазою та найбільш чутливо реагує на модифікувальну дію фосфору. Показано, що використання одного сплаву дозволяє виключити вплив додаткових легувальних факторів і зосередити аналіз на закономірностях, пов'язаних саме з мікроструктурним станом фосфоровмісних лігатур.

Визначено склад, вид та кількісні параметри введення мідно-фосфорних лігатур (МФ7, МФ8,5, МФ10, Cu_3P), які забезпечують відтворювані умови модифікування та дозволяють порівняти ефективність різних форм перебування фосфору — у розчиненому стані та у вигляді стабільних інтерметалідних фаз. Задано температурно-часові режими плавки, витримки та кристалізації, адекватні реальним умовам виробництва заевтектичних силумінів.

Описані методи дослідження мікроструктури, температури початку первинної кристалізації кремнію, розміру кристалів первинного кремнію, твердості та межі міцності на розтяг забезпечують комплексний підхід до оцінки

впливу модифікування та дозволяють встановити взаємозв'язок між структурними і механічними характеристиками сплаву.

Таким чином, методична база, сформована у другому розділі, є науково обґрунтованою, достатньою та коректною для досягнення поставленої мети роботи й створює надійне підґрунтя для аналізу експериментальних результатів, наведених у третьому розділі.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРНОГО СТАНУ ФОСФОРОВМІСНИХ ЛІГАТУР CU–P НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАЕВТЕКТИЧНОГО Al–Si СПЛАВУ

3.1 Теоретичні основи впливу фосфорвмісних мікродобавок на зародження та ріст первинного кремнію в заевтектичних Al–Si сплавах

Як випливає з теорії кристалізації, подрібнення первинно кристалізуючої фази в заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавах може бути досягнуте шляхом керування швидкістю охолодження розплаву або значного перегріву металу перед кристалізацією. Однак реалізація цих методів у промислових умовах викликає суттєві технологічні труднощі. Відомі способи впливу на структуру силумінів за допомогою вібраційного або ультразвукового навантаження також не знайшли широкого застосування через ускладнення технології лиття та відсутність переконливих доказів їх переваги порівняно з традиційними підходами [9, 26].

Найбільш ефективним і технологічно доступним методом керування структурою заевтектичних силумінів є модифікування розплаву мікродобавками, здатними впливати на зародження та ріст первинного кремнію. Серед усього спектра модифікаторів саме фосфор і його сполуки протягом тривалого часу залишаються найбільш результативними.

Подрібнення первинного кремнію може реалізовуватися через введення тугоплавких зародкових частинок, адсорбційне гальмування росту та зміну кінетики кристалізації первинної фази.

Серед проаналізованих теорій модифікування найбільш підтвердженою є модель утворення у розплаві частинок фосфіду алюмінію AlP, коли фосфор, що надходить у розплав з фосфорвмісних добавок, взаємодіє з алюмінієм з утворенням термостійких кристалічних частинок AlP (рис. 3.1). Зазначимо, що

за умовних концентрацій фосфору утворення фази SiP є термодинамічно неможливим.

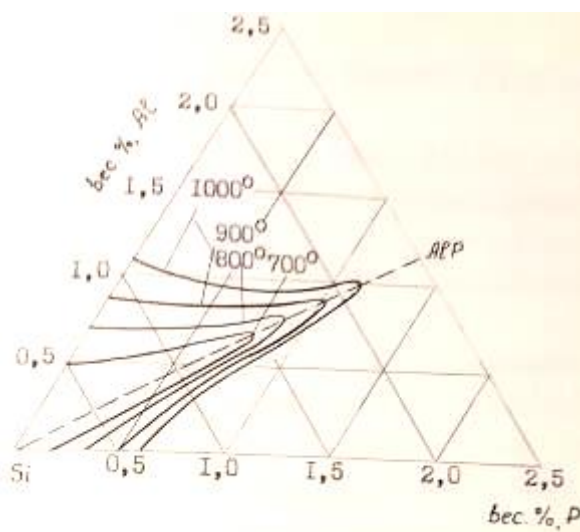


Рисунок 3.1 – Розчинність алюмінію та фосфору в кремнії

Розглянута трикутна діаграма відображає області розчинності алюмінію (Al) та фосфору (P) у кремнії (Si) при різних температурах, що характеризують систему Si–Al–P і, зокрема, умови утворення фосфіду алюмінію AlP. Ізотерми 700...1000 °С, пройдені кривими на діаграмі, демонструють, що зі зниженням температури область однофазного твердого кремнію, здатного розчиняти незначні кількості Al і P, звужується; натомість розширюється область стійкого існування AlP. Вершина, позначена як «AlP», показує склад стехіометричного фосфіду алюмінію, утворення якого термодинамічно переважне у всьому діапазоні температур. Саме тому у розплавах Al–Si–P за присутності навіть малих кількостей фосфору утворюються тугоплавкі частинки AlP, оскільки розчинність P у кремнії вкрай мала й швидко насичується. Лінії розчинності свідчать про те, що кремній здатний розчиняти лише десяті частки масових відсотків Al і P, після чого система переходить у двофазний стан Si + AlP. Така поведінка надзвичайно важлива для модифікування заевтектичних силумінів: як тільки розчин фосфору досягає межі насичення у твердому кремнії, негайно формується фаза AlP — ефективний гетерогенний центр кристалізації первинного кремнію. Структурно-розмірна відповідність параметрів ґраток AlP і Si забезпечує епітаксійний зародок, що визначає дрібнозернисту форму кристалів Si у модифікованих сплавах. З діаграми видно, що за робочих

температур плавки силумінів (700...800 °С) область стійкого існування AlP досить широка, що пояснює стабільність фосфідних частинок та їхню провідну роль у механізмі модифікування фосфором.

Частинки AlP зберігають стабільність при високих температурах і можуть виступати ефективними центрами кристалізації первинного кремнію за принципом структурно-розмірної відповідності. Відомо, що решітки кремнію та фосфіду алюмінію є близькими за параметрами: $a_{AlP} = 0,545$ нм, $a_{Si} = 0,543$ нм, що забезпечує мінімальну енергетичну невідповідність при гетерогенному зародженні [3, 7, 8, 9, 23].

На мікроструктурі (рис. 3.2) добре видно частинку AlP, розташовану в центрі кристала кремнію. Крім того, зародження Si можливе і на інших фазах, якщо їхні кристалічні параметри відрізняються від параметрів кремнію не більш як на 15 %, що відповідає критерію Данкова–Конобеєвського.

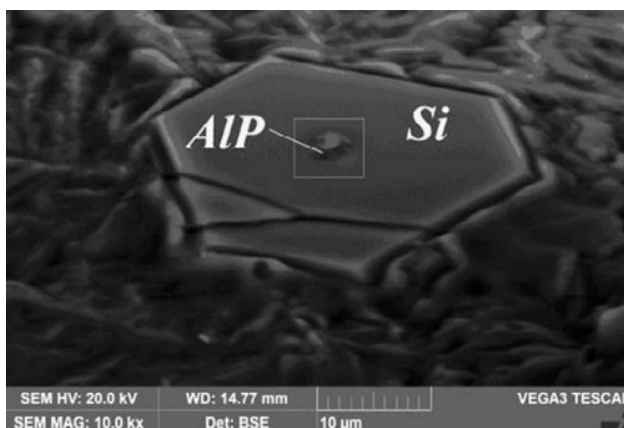


Рисунок 3.2 – Мікроструктура заевтектичного силуміну, модифікованого лігатурою Cu–P

Дослідження мікроструктури, виконані в межах цієї роботи, підтвердили роль фосфіду алюмінію як зародкової фази.

Як видно, присутність частинок AlP у розплаві забезпечує формування великої кількості центрів кристалізації, що приводить до суттєвого подрібнення первинного кремнію, підвищує рівномірність його розподілу в об'ємі сплаву й формує сприятливу дрібнодисперсну структуру заевтектичних Al–Si сплавів.

3.2 Вплив мікроструктурного стану фосфоровмісних лігатур Cu–P на формування первинного кремнію в заевтектичному силуміні АК21

У дослідженнях встановлено, що модифікувальний ефект щодо кристалів первинного кремнію у заевтектичних силумінах проявляється незалежно від типу використаної фосфорвмісної лігатури – доевтектичної МФ7, евтектичної МФ8,5, заевтектичної МФ10 або інтерметаліду Cu_3P . Різниця між ними полягає не у принциповій схемі модифікування, а саме у ступені ефективності, що визначається фазовим станом фосфору у вихідній лігатурі — у вигляді фаз, що легко взаємодіють з Al у розплаві, або у зв'язаному фазовому стані (стійкі фосфідні/інтерметалідні складові).

Ключовим елементом механізму модифікування є утворення у рідкому силуміні частинок фосфиду алюмінію AlP, які під час охолодження виконують роль гетерогенних центрів кристалізації первинного кремнію. Збільшення кількості ефективних зародкових частинок AlP, як правило, супроводжується зменшенням розміру первинного кремнію в структурі сплаву — чим більше утворюється AlP, тим дрібнішим стає кремній.

Перший експеримент: до розплаву АК21 за температури 790 ± 10 °C вводили 0,1 мас. % лігатури МФ7 з експозицією 15 хвилин. Температура початку первинної кристалізації Si підвищилася до 652 °C, що на 32 °C вище, ніж у немодифікованому сплаві (рис. 3.3).

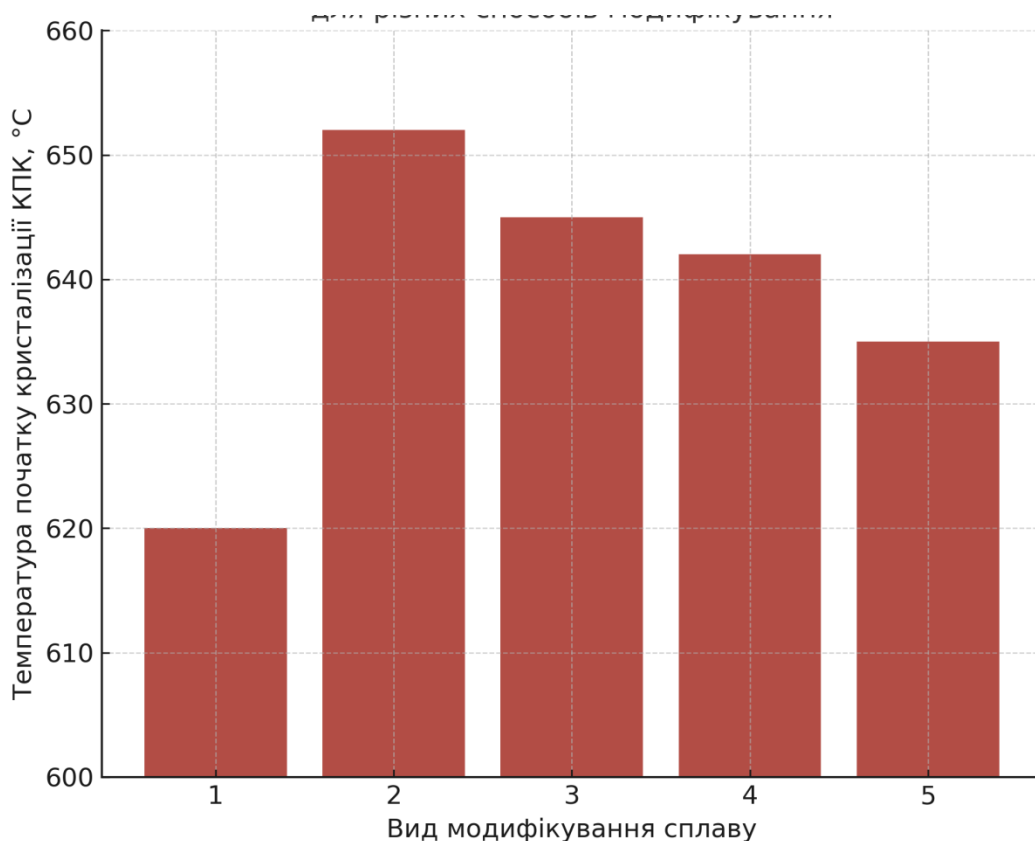


Рисунок 3.3 – Зміна температури початку первинної кристалізації кремнію у сплаві АК21 при модифікуванні мідно-фосфорними лігатурами: 1 – без модифікування; 2 – МФ7; 3 – МФ8,5; 4 – МФ10; 5 – Cu_3P .

Підвищення температури кристалізації вказує на появу додаткових центрів зародження кремнію — частинок AlP , що формується за реакцією:



Для цієї реакції значення енергії Гіббса: $\Delta G_{1073\text{K}} = -132,739$ Дж, є сильно негативним, що підтверджує її високу термодинамічну ймовірність.

На графіку (рис. 3.3) наведено зміну температури початку кристалізації кристалів первинного кремнію (КПК) у сплаві АК21 залежно від типу застосованого модифікування мідно-фосфорними лігатурами. Видно, що введення в розплав фосфоровмісних лігатур істотно підвищує температуру зародження первинного кремнію порівняно з немодифікованим сплавом (варіант 1), для якого ця температура становить близько 620°C .

Найвищий підйом температури спостерігається при використанні лігатури МФ7, що свідчить про найбільш сприятливий мікроструктурний стан фосфору в

цій лігатурі з точки зору формування зародкових частинок AlP у розплаві. Лігатури МФ8,5 та МФ10 забезпечують помірний ефект підвищення температури, що може бути пов'язано зі зниженням ефективності утворення дисперсних центрів кристалізації. Найменшу ефективність демонструє інтерметалід Cu_3P , оскільки фосфор у його складі перебуває у зв'язаному фазовому стані, що обмежує його участь у формуванні AlP.

За тих самих умов внесення евтектичної лігатури МФ8,5 призвело до підвищення температури початку кристалізації до $645\text{ }^\circ\text{C}$, що менше, ніж у випадку МФ7. Це свідчить про нижчу частку «вільного» фосфору в евтектичному складі.

Третій і четвертий експерименти: МФ10 та Cu_3P

Умови були аналогічні попереднім. Температури початку первинної кристалізації становили: $642\text{ }^\circ\text{C}$ для МФ10 та $635\text{ }^\circ\text{C}$ для Cu_3P . Обидва значення нижчі, ніж для модифікування МФ7, що підтверджує: ефективність модифікування визначається мікроструктурним і фазовим станом фосфору в лігатурі та його здатністю забезпечувати формування дисперсних центрів AlP.

Для оцінювання впливу типу мідно-фосфорної лігатури на інтенсивність модифікування заевтектичного силуміна АК21 було проаналізовано зміну середнього розміру кристалів первинного кремнію (КПК). На рисунку 3.4 наведено результати, що характеризують вплив різних лігатур Cu-P на дисперсність первинного кремнію.

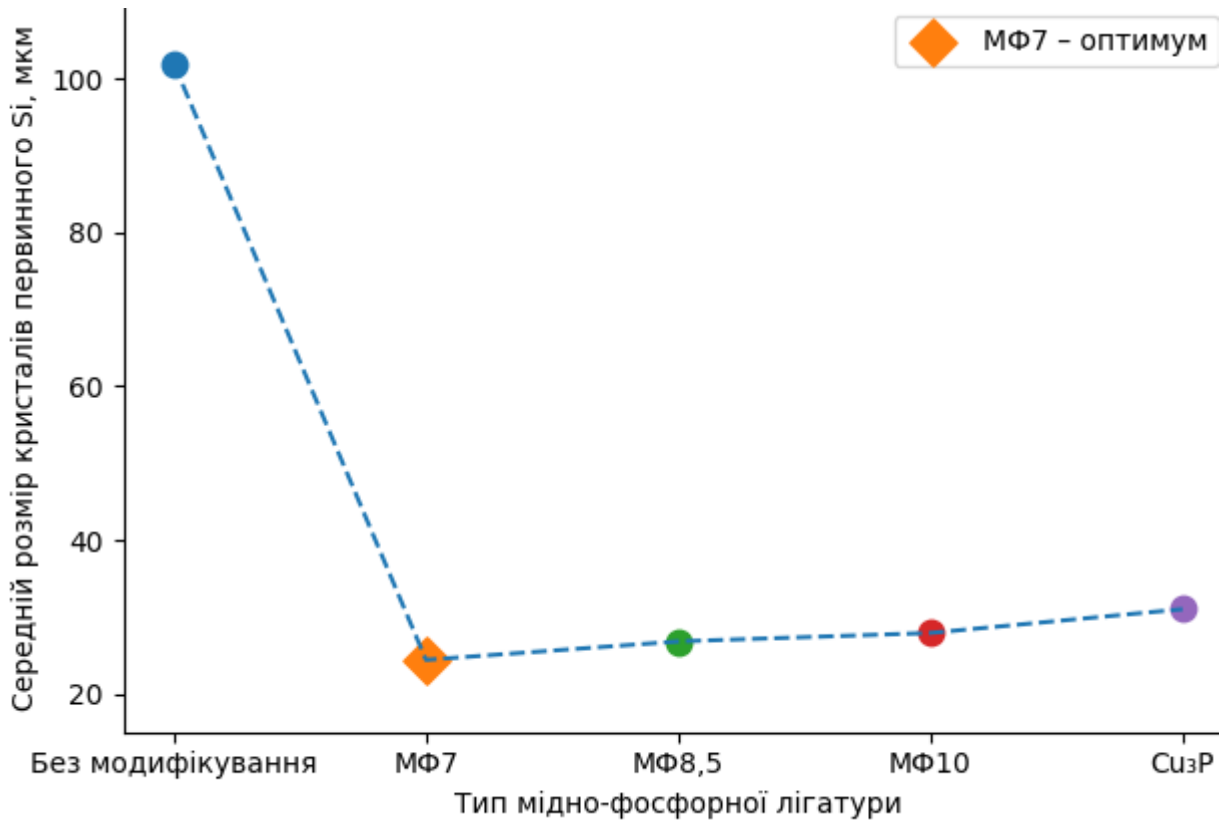


Рисунок 3.4 – Вплив типу мідно-фосфорної лігатури на середній розмір кристалів первинного кремнію в заевтектичному силуміні

Проведений аналіз результатів, наведених на рисунку 3.4, свідчить, що вплив мідно-фосфорних лігатур на процес модифікування заевтектичного силуміна АК21 не має монотонного характеру та не зводиться до простого зростання ефективності зі збільшенням вмісту фосфору. Зміна середнього розміру кристалів первинного кремнію залежно від типу лігатури Cu–P має дискретний та екстремальний характер, що вказує на наявність оптимальних умов реалізації модифікувальної дії.

Найбільш виражений ефект подрібнення первинного кремнію спостерігається при використанні лігатури МФ7, за якої середній розмір кристалів КПК досягає мінімальних значень. Це свідчить про найбільш сприятливі умови формування в розплаві ефективних центрів гетерогенного зародження первинного кремнію, роль яких відіграють дисперсні частинки фосфіду алюмінію AlP. За таких умов забезпечується підвищена кількість

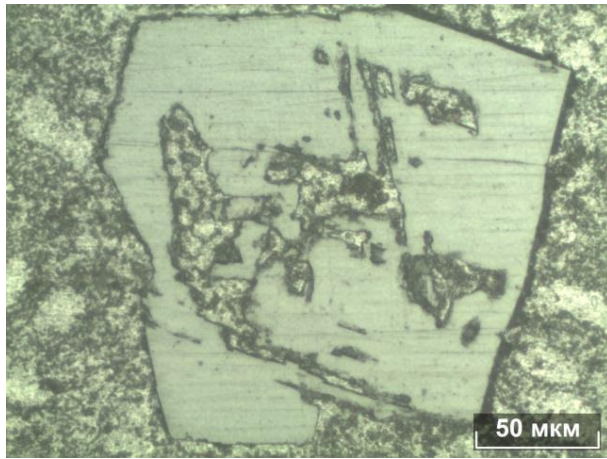
центрів кристалізації та більш рівномірний їх розподіл у об'ємі розплаву, що призводить до інтенсивного подрібнення первинної кремнієвої фази.

Подальше підвищення вмісту фосфору в лігатурі (МФ8,5 та МФ10), а також застосування фосфору у вигляді сполуки Cu_3P , не супроводжується зростанням модифікувальної ефективності. Навпаки, у цих випадках спостерігається збільшення середнього розміру кристалів первинного кремнію. Така тенденція може бути пов'язана з укрупненням фосфідних включень, зменшенням їх дисперсності та зниженням ефективності як центрів гетерогенного зародження. Крім того, надлишок фосфору може сприяти агломерації частинок AlP або зміні умов кристалізації первинного кремнію, що обмежує можливість подальшого подрібнення його кристалів.

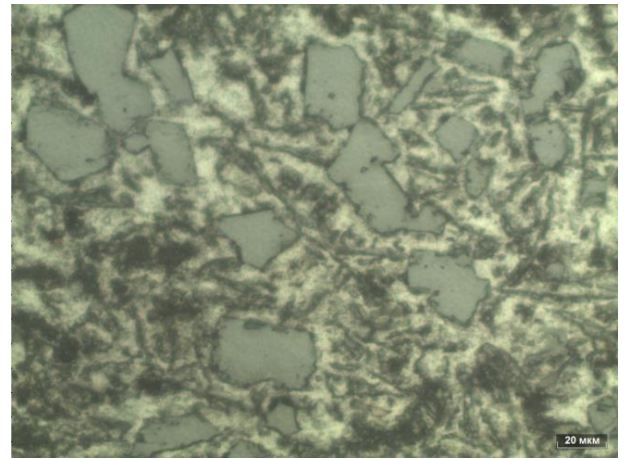
Таким чином, отримані результати підтверджують, що визначальним чинником ефективного модифікування заевтектичних силумінів є Cu_3P , який забезпечує формування дисперсних та термодинамічно стабільних центрів кристалізації AlP у розплаві. Саме цим пояснюється наявність оптимуму модифікувальної дії, що відповідає використанню лігатури МФ7.

Мікроструктуру сплаву АК21, модифікованого мідно-фосфорними лігатурами, у зразках, отриманих під час експериментів з визначення температури початку первинної кристалізації кремнію, наведено на рисунку 3.5.

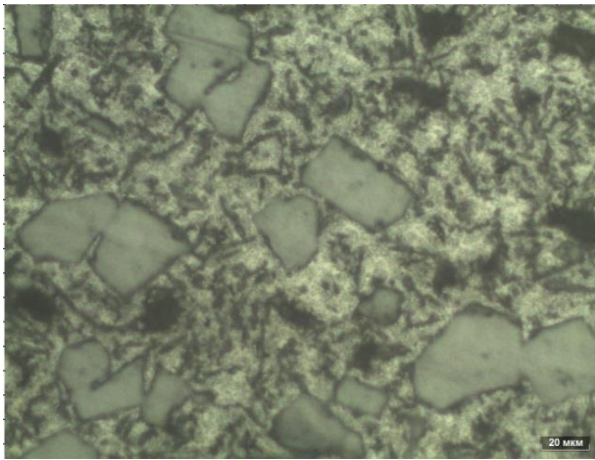
Структурні дослідження (рис. 3.5) демонструють характерні зміни морфології первинного кремнію в заевтектичному силуміні АК21 під впливом різних мідно-фосфорних лігатур. У немодифікованому сплаві спостерігаються великі, різко окреслені кристали первинного кремнію типової пластинчастої форми, що є характерною ознакою грубозернистої структури заевтектичних силумінів.



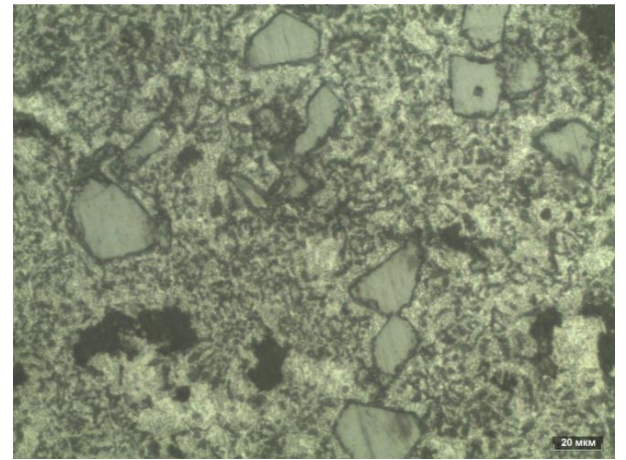
а)



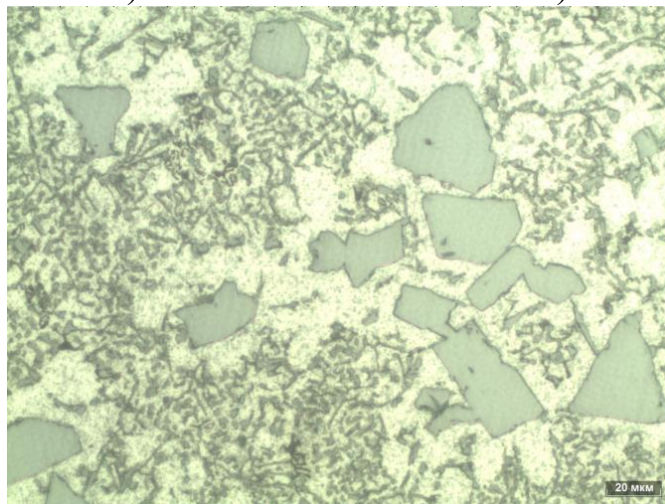
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.5 – Мікроструктура сплаву АК21, модифікованого міднофосфорними лігатурами: а - без модифікування; б - МФ7; в - МФ8,5; г - МФ10; д - Cu_3P .

Введення лігатури МФ7 забезпечує істотне подрібнення первинного кремнію та формування більш компактних, близьких до ізометричних кристалів, що свідчить про високу модифікувальну ефективність цієї лігатури. За дії

лігатур МФ8,5 та МФ10 загальна тенденція до подрібнення зберігається, однак розміри кристалів дещо збільшуються порівняно з МФ7, що вказує на зниження ефективності формування дисперсних центрів гетерогенного зародження.

Найменш виражений ефект подрібнення первинного кремнію спостерігається при використанні інтерметаліду Cu_3P , що пов'язано з перебуванням фосфору переважно у зв'язаному фазовому стані та обмеженою участю його в утворенні частинок фосфіду алюмінію AlP . Таким чином, мікроструктурні зміни підтверджують визначальну роль мікроструктурного та фазового стану фосфору в лігатурі, а не лише його загального вмісту, у механізмі модифікування первинного кремнію.

Для кількісної оцінки ефективності модифікування заевтектичного сплаву АК21 міднофосфорними лігатурами була проведена порівняльна характеристика розміру кристалів первинного кремнію та твердості металу після затвердіння. Отримані дані демонструють, як різний мікроструктурний та фазовий стан фосфору в мідно-фосфорних лігатурах впливає на інтенсивність формування центрів AlP , ступінь подрібнення первинного кремнію та, відповідно, на механічні властивості сплаву. Зведені результати наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Вплив виду мідно-фосфорної лігатури на розмір кристалів первинного кремнію та твердість заевтектичного Al-Si сплаву

№	Вид лігатури	Розмір КПК (мкм)	Твердість (НВ)
1	Без модифікування	102	83
2	Пруток МФ7 (7% Р)	24,4	99
3	Пруток МФ8,5 (8,5% Р)	26,8	92
4	Зливоч МФ10 (10% Р)	27,9	87
5	Фосфід міді Cu_3P	31,0	83

Для кількісної оцінки ефективності модифікування заевтектичного силуміна досліджено зміну середнього розміру кристалів первинного кремнію (КПК) у сплаві АК21 при використанні різних меднофосфорних лігатур. Оскільки кристали первинного кремнію є жорсткою, крихкою фазою, що визначає пластичність та рівномірність деформації сплаву, ступінь їх подрібнення є ключовим критерієм результативності модифікації. На рисунку 3.6 наведено порівняльні дані щодо розміру КПК для немодифікованого сплаву та зразків, модифікованих лігатурами МФ7, МФ8,5, МФ10 та Cu_3P .

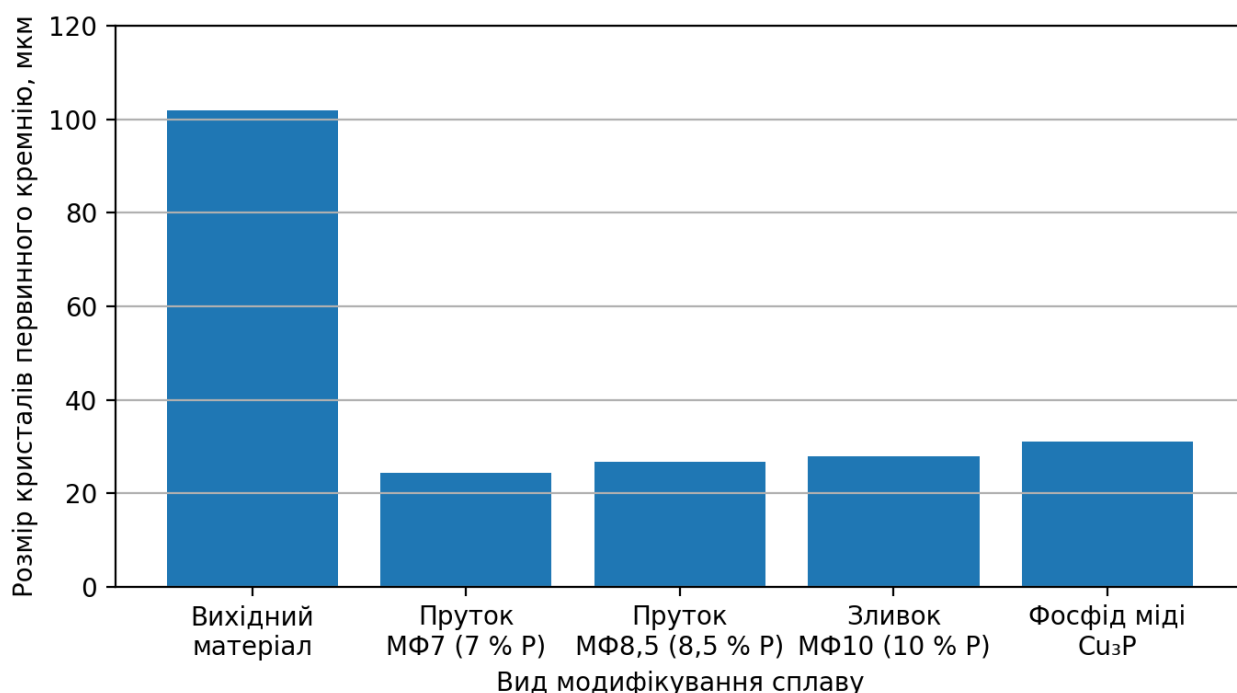


Рисунок 3.6 – Розмір кристалів первинного кремнію в сплаві АК21, модифікованому меднофосфорними лігатурами: 1 – без модифікування; 2 – МФ7; 3 – МФ8,5; 4 – МФ10; 5 – Cu_3P .

Графічні дані (рис. 3.6) ясно демонструють суттєве зменшення розміру КПК у всіх модифікованих зразках порівняно з вихідним сплавом. Найефективнішим виявилось модифікування лігатурою МФ7, що забезпечило зниження середнього розміру кристалів первинного кремнію більш ніж у чотири рази відносно немодифікованого стану. Лігатури МФ8,5 та МФ10 також проявляють значний модифікувальний ефект, хоча й дещо нижчий за МФ7, що узгоджується зі зниженням ефективності утворення дисперсних центрів

гетерогенного зародження первинного кремнію. Найменше зниження розміру КПК спостерігається при використанні інтерметаліду Cu_3P , що підтверджує обмежену здатність такого модифікатора формувати достатню кількість активних центрів AlP . Отримані дані підтверджують визначальну роль структурного стану фосфору в лігатурах Cu-P у формуванні дисперсної мікроструктури та механічних властивостей заевтектичного силуміна.

3.3 Вплив мікроструктурного стану фосфоровмісних лігатур Cu-P на механічні властивості заевтектичного Al-Si сплаву

Для кількісної оцінки впливу мідно-фосфорних лігатур на механічні властивості заевтектичного Al-Si сплаву було досліджено зміну твердості матеріалу залежно від виду та хімічного складу модифікатора (рис. 3.7).

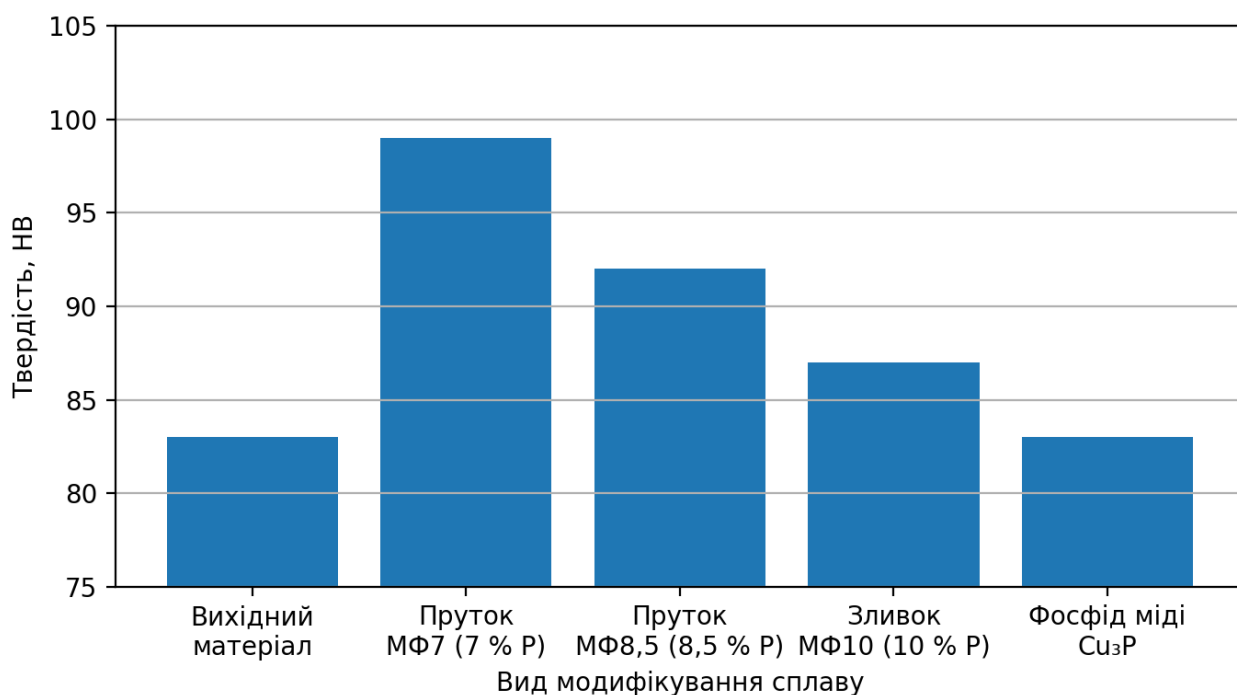


Рисунок 3.7 – Вплив виду мідно-фосфорної лігатури на твердість заевтектичного Al-Si сплаву: 1 - без модифікування; 2 – модифікація лігатурою МФ7; 3 – модифікація лігатурою МФ8,5; 4 – модифікування лігатурою МФ10; 5 – модифікування лігатурою Cu_3P

Наведений графік (рис. 3.7) відображає залежність твердості заевтектичного Al–Si сплаву від виду мідно-фосфорної лігатури, що використовувалась для модифікування розплаву. Для вихідного матеріалу без модифікування характерне найменше значення твердості, що зумовлено формуванням грубих кристалів первинного кремнію та нерівномірною мікроструктурою. Введення лігатури МФ7 призводить до різкого зростання твердості, що свідчить про ефективне подрібнення первинного кремнію та підвищення щільності кристалізаційних центрів у розплаві внаслідок утворення фосфіду AlP.

Подальше збільшення вмісту фосфору в лігатурі до 8,5 % (МФ8,5) супроводжується зменшенням твердості порівняно з оптимальним варіантом, хоча її значення залишається вищим, ніж у вихідного сплаву. Це може бути пов'язано із зміною фазового та мікроструктурного стану фосфору в лігатурі, що знижує ефективність утворення дисперсних центрів кристалізації та сприяє менш рівномірному розподілу фаз. Для зливка МФ10 з вмістом 10 % фосфору спостерігається подальше зниження твердості, що вказує на ослаблення модифікувального ефекту та зростання структурної неоднорідності.

Застосування фосфіду міді Cu_3P практично не змінює твердість порівняно з вихідним матеріалом, що підтверджує інерційний характер його дії та недостатню ефективність прямого введення стабільних фосфідних фаз без їх попереднього розчинення в алюмінієвому розплаві. У цілому результати свідчать, що максимальний ефект підвищення твердості досягається при використанні мідно-фосфорної лігатури з помірним вмістом фосфору, за якого забезпечується оптимальне співвідношення між кількістю центрів кристалізації та однорідністю сформованої мікроструктури.

Твердість розглядалась як інтегральний показник, що опосередковано відображає особливості формування мікроструктури, ступінь подрібнення кристалів первинного кремнію та характер їх взаємодії з алюмінієвою матрицею. Порівняння результатів для вихідного сплаву та сплавів, модифікованих різними типами мідно-фосфорних лігатур, дозволяє встановити закономірності між

формою введення фосфору, ефективністю модифікування та рівнем зміцнення матеріалу, а також визначити оптимальний склад лігатури з точки зору підвищення твердості без погіршення структурної однорідності.

Для оцінки впливу мідно-фосфорних лігатур на міцнісні характеристики заевтектичного Al–Si сплаву було проведено дослідження зміни межі міцності на розтяг залежно від виду модифікування. Межа міцності розглядалась як інтегральний показник, що відображає сукупний вплив мікроструктурних факторів, зокрема розміру та морфології кристалів первинного кремнію, ступеня їх рівномірності розподілу в алюмінієвій матриці та характеру міжфазної взаємодії. Порівняння результатів для немодифікованого сплаву та сплавів, оброблених різними мідно-фосфорними лігатурами, дозволяє встановити закономірності між формою введення фосфору, ефективністю модифікувальної дії та рівнем зміцнення матеріалу, а також визначити оптимальний склад лігатури з точки зору підвищення міцності без погіршення структурної однорідності (рис. 3.8).

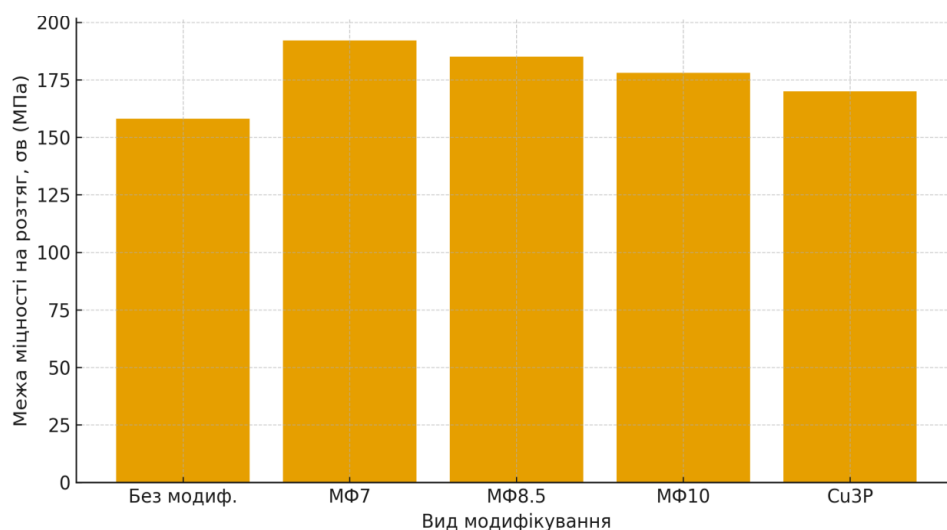


Рисунок 3.8 – Вплив виду мідно-фосфорної лігатури на межу міцності на розтяг заевтектичного Al–Si сплаву

Наведений графік ілюструє зміну межі міцності на розтяг заевтектичного Al–Si сплаву залежно від виду мідно-фосфорної лігатури, що застосовувалась для модифікування розплаву. Для немодифікованого сплаву характерне найменше значення межі міцності, що зумовлено наявністю грубих,

нерівномірно розподілених кристалів первинного кремнію, які виконують роль концентраторів напружень і полегшують зародження та розвиток тріщин під дією розтягувальних навантажень.

Введення лігатури МФ7 призводить до суттєвого підвищення межі міцності, що свідчить про ефективну модифікувальну дію фосфору. За цих умов формується дрібнодисперсний первинний кремній з більш рівномірним розподілом у матриці, а також покращується міжфазне зчеплення, унаслідок чого зменшується концентрація локальних напружень і підвищується опір руйнуванню. Максимальне значення міцності відповідає саме цьому варіанту модифікування, що вказує на оптимальне співвідношення між кількістю центрів кристалізації та однорідністю мікроструктури.

Подальше збільшення вмісту фосфору в лігатурі до 8,5 % (МФ8,5) супроводжується незначним зниженням межі міцності порівняно з оптимальним варіантом, хоча її рівень залишається вищим, ніж у вихідного сплаву. Це може бути пов'язано з ослабленням модифікувальної дії внаслідок переважання фосфору у зв'язаному фазовому стані і частковою втратою ефективності гетерогенних центрів кристалізації. Для лігатури МФ10 з вмістом 10 % фосфору спостерігається подальше зменшення міцності, що свідчить про ослаблення модифікувального ефекту та зростання структурної неоднорідності.

Застосування фосфіду міді Cu_3P забезпечує лише помірне підвищення межі міцності порівняно з немодифікованим станом, що підтверджує інерційний характер його дії та недостатню ефективність прямого введення стабільних фосфідних фаз. У цілому отримані результати свідчать, що оптимальне підвищення міцності заевтектичного Al–Si сплаву досягається при використанні мідно-фосфорних лігатур з помірним вмістом фосфору, за яких забезпечується формування дрібнодисперсної та структурно однорідної мікроструктури.

Таким чином, ефективність модифікування за механічними властивостями повністю узгоджується із закономірностями структурного аналізу.

Для встановлення зв'язку між структурними перетвореннями та механічними характеристиками заевтектичних силумінів доцільним є аналіз

кореляції між твердістю (НВ) та межею міцності на розтяг (σ_b). Оскільки модифікування сплавів меднофосфорними лігатурами супроводжується істотним зменшенням розміру кристалів первинного кремнію, зміною морфології евтектики та підвищенням однорідності структури, очікується, що ці фактори повинні проявлятися у відповідних змінах комплексу механічних властивостей. Твердість у даному випадку виступає інтегральним індикатором структурного зміцнення, тоді як межа міцності σ_b відображає здатність матеріалу чинити опір руйнуванню під дією зовнішнього навантаження.

Для оцінки взаємозв'язку цих характеристик була побудована діаграма «твердість–міцність», що дозволяє визначити ступінь лінійної залежності між ними після модифікування силуміна різними фосфорвмісними лігатурами (рис. 3.9).

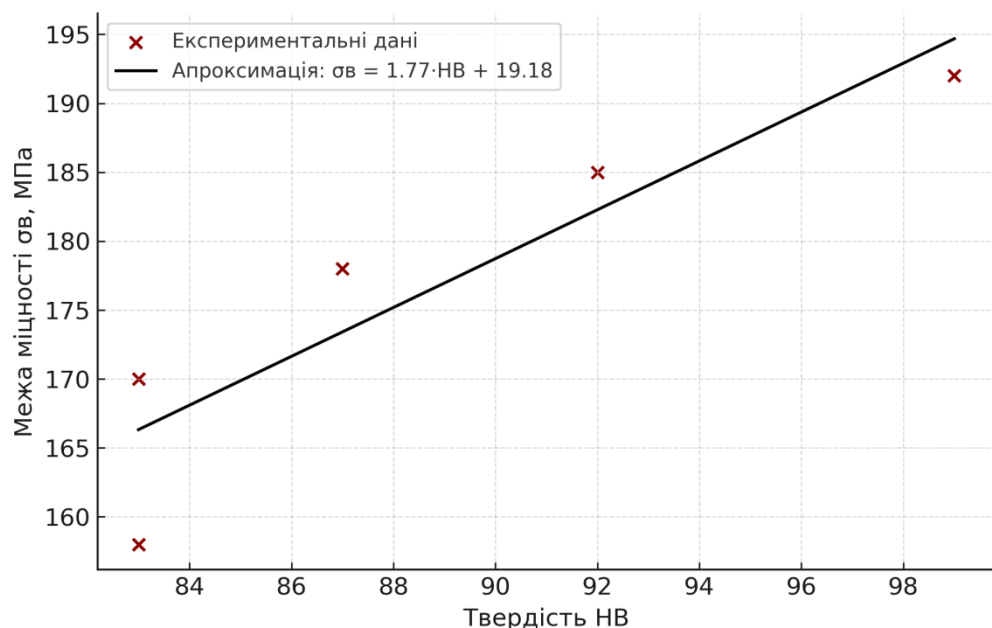


Рисунок 3.9 – Кореляція твердість–міцність для модифікованих силумінів

На графіку (рис. 3.9) представлено експериментальні дані щодо зміни межі міцності σ_b залежно від значень твердості НВ для різних станів сплаву АК21. Простежується чітка кореляція між цими характеристиками: зі зростанням твердості підвищується і межа міцності, що свідчить про узгоджений характер структурного та механічного зміцнення матеріалу. Найвищі значення твердості та межі міцності відповідають модифікуванню лігатурою МФ7, для якої

забезпечується найбільш сприятливий мікроструктурний стан первинного кремнію та рівномірний розподіл фаз у матриці. Отримана кореляція підтверджує, що саме оптимальна дисперсність та однорідність мікроструктури, сформованої внаслідок дії фосфоровмісних лігатур, визначає підвищення комплексу механічних властивостей заевтектичного силуміна. Точки на графіку відповідають вимірним даним, а пряма лінія апроксимації відображає лінійну кореляцію виду:

$$\sigma_B = a \cdot HB + b$$

де, a та b – коефіцієнти, визначені методом найменших квадратів.

Отримана кореляція відображає узгоджене зростання показників структурного зміцнення (HB) та опору руйнуванню (σ_B) унаслідок подрібнення первинного кремнію та підвищення однорідності мікроструктури. Найкраще поєднання HB і σ_B відповідає модифікуванню МФ7, що узгоджується з максимальним ефектом подрібнення КПК та найбільш сприятливим структурним станом первинної кремнієвої фази.

Таким чином, наведена кореляція є важливим підтвердженням ефективності застосування фосфоровмісних лігатур та може бути використана як практичний критерій прогнозування властивостей модифікованих заевтектичних силумінів.

Таким чином, результати досліджень показали, що ефективність модифікування заевтектичного силуміна АК21 мідно-фосфорними лігатурами визначається не загальним вмістом фосфору, а його мікроструктурним і фазовим станом у складі лігатури. Саме здатність лігатури формувати в розплаві дисперсні та ефективні центри кристалізації у вигляді частинок AlP забезпечує оптимальне подрібнення первинного кремнію, підвищення твердості та межі міцності без погіршення структурної однорідності сплаву.

Висновки по третьому розділу

У третьому розділі магістерської роботи експериментально досліджено вплив мікроструктурного та фазового стану фосфору в мідно-фосфорних лігатурах Cu-P на процеси зародження первинного кремнію, формування мікроструктури та механічні властивості заевтектичного алюмінієво-кремнієвого сплаву АК21.

1. Встановлено, що введення фосфорвмісних лігатур у розплав заевтектичного силуміна призводить до підвищення температури початку первинної кристалізації кремнію, що свідчить про інтенсифікацію гетерогенного зародження внаслідок утворення дисперсних частинок фосфіду алюмінію AlP . При цьому величина підвищення температури суттєво залежить від типу лігатури та мікроструктурного стану фосфору в її складі.

2. Показано, що вплив мідно-фосфорних лігатур на розмір кристалів первинного кремнію має екстремальний характер. Найбільш виражений ефект подрібнення первинного кремнію спостерігається при використанні доевтектичної лігатури МФ7, що містить найбільшу частку фосфору у розчиненому стані. Подальше збільшення загального вмісту фосфору в лігатурах МФ8,5 та МФ10, а також застосування фосфору у вигляді інтерметаліду Cu_3P , не призводить до посилення модифікувальної дії та супроводжується зменшенням її ефективності.

3. Мікроструктурний аналіз підтвердив, що оптимальний модифікувальний ефект досягається за умов формування у розплаві великої кількості дисперсних та рівномірно розподілених частинок AlP , які забезпечують зародження компактних, близьких до ізометричних кристалів первинного кремнію. За надлишку фосфору або при його перебуванні у зв'язаному фазовому стані ефективність таких центрів знижується.

4. Встановлено, що закономірності структурних змін безпосередньо відображаються на механічних властивостях сплаву. Максимальні значення твердості та межі міцності на розтяг спостерігаються для зразків, модифікованих

лігатурою МФ7, що корелює з мінімальним розміром кристалів первинного кремнію та найбільшою однорідністю мікроструктури. Для лігатур МФ8,5, МФ10 та Cu_3P ефект зміцнення є менш вираженим.

5. Побудована кореляційна залежність між твердістю та межею міцності на розтяг підтвердила узгоджений характер структурного та механічного зміцнення заевтектичного силуміна АК21 у результаті модифікування фосфорвмісними лігатурами.

Таким чином, результати третього розділу переконливо доводять, що ефективність модифікування заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів визначається не максимальним вмістом фосфору, а його мікроструктурним і фазовим станом у складі мідно-фосфорної лігатури, який забезпечує формування оптимальної кількості ефективних центрів кристалізації у вигляді частинок AlP та, відповідно, підвищення комплексу механічних властивостей сплаву.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу літературних джерел встановлено, що первинний кремній є визначальною фазою, яка формує мікроструктуру та механічні властивості заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів, а його грубокристалічна морфологія зумовлює зниження міцності та крихкості матеріалу. Показано, що найбільш ефективним і технологічно доцільним методом керування структурою таких сплавів є модифікування фосфорвмісними мікродобавками.

2. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено, що ключовим механізмом модифікувальної дії фосфору в заевтектичних Al–Si сплавах є утворення в розплав дисперсних частинок фосфіду алюмінію AlP, які виконують роль ефективних гетерогенних центрів кристалізації первинного кремнію завдяки структурно-розмірній відповідності кристалічних ґраток AlP і Si.

3. Встановлено, що ефективність модифікування заевтектичного силуміна АК21 мідно-фосфорними лігатурами Cu–P визначається не загальним вмістом фосфору, а його мікроструктурним і фазовим станом у складі лігатури, зокрема здатністю фосфору переходити в розплав у розчиненому стані та утворювати дисперсні частинки AlP.

4. Експериментально показано, що вплив типу мідно-фосфорної лігатури на розмір кристалів первинного кремнію має екстремальний характер. Максимальний ефект подрібнення первинного кремнію, а також підвищення температури початку його кристалізації досягається при використанні доевтектичної лігатури МФ7, тоді як подальше збільшення вмісту фосфору або його перебування у зв'язаному фазовому стані не приводить до посилення модифікувальної дії.

5. Встановлено прямий зв'язок між ступенем подрібнення первинного кремнію та механічними властивостями заевтектичного силуміна АК21. Найвищі значення твердості та межі міцності на розтяг спостерігаються для

зразків, модифікованих лігатурою МФ7, що підтверджує узгоджений характер структурного та механічного зміцнення сплаву.

6. Побудована кореляційна залежність між твердістю та межею міцності на розтяг дозволяє розглядати твердість як інтегральний показник структурного зміцнення та може бути використана для прогнозування механічних властивостей заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів після модифікування фосфорвмісними лігатурами.

7. Отримані результати мають практичну значущість, оскільки дозволяють обґрунтовано обирати тип і мікроструктурний стан мідно-фосфорної лігатури для ефективного модифікування заевтектичних силумінів з метою підвищення комплексу їх механічних властивостей без погіршення структурної однорідності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Швець В. Д., Величко О. Л., Крикун Д. П. Матеріалознавство металів та сплавів: структура, властивості, застосування. Київ: КНЕУ, 2017. 356 с.
2. Аулін В. В., Босий М. В., Гусев О. І. Технологія спеціальних сплавів та композиційних матеріалів. Кропивницький: ЦНТУ, 2019. 312 с.
3. Кропівний В. М., Кузик О. В., Босий М. В. Ливарні алюмінієві сплави: структура та властивості. Кропивницький: ЦНТУ, 2020. 228 с.
4. Григоренко Г. М., Поліщук О. М. Основи теорії кристалізації металів. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 214 с.
5. ДСТУ EN 1706:2019. Алюміній та алюмінієві сплави. Виливки. Хімічний склад та механічні властивості.
6. ДСТУ 2839-94. Метали та сплави. Методи визначення твердості.
7. Campbell J. Castings. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003.
8. Campbell J. Complete Casting Handbook. Elsevier, 2015.
9. Totten G. E., MacKenzie D. S. Handbook of Aluminum. Vol. 1. CRC Press, 2003.
10. Mondolfo L. F. Aluminum Alloys: Structure and Properties. Butterworths, 1976.
11. ASM Handbook. Volume 15: Casting. ASM International, 2008.
12. Kaufman J. G. Introduction to Aluminum Alloys and Tempers. ASM International, 2000.
13. Lu S., Hellawell A. The mechanism of phosphorus modification in hypereutectic Al–Si alloys. *Acta Metallurgica*, 1987, Vol. 35, pp. 557–566.
13. Crosley P. B., Mondolfo L. F. Modification of hypereutectic Al–Si alloys with phosphorus. *AFS Transactions*, 1966, Vol. 74, pp. 53–64.
14. Dahle A. K., Nogita K., McDonald S. D. Eutectic modification and microstructure development in Al–Si alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2005.

15. McDonald S. D., Nogita K., Dahle A. K. Eutectic solidification and modification in Al–Si alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004.
16. Li Q., Xia T., Lan Y. Effect of phosphorus on primary silicon refinement in hypereutectic Al–Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016.
17. Zhang J., Fan Z. Formation of AlP and its role in primary silicon nucleation. *Acta Materialia*, 2008.
18. Nogita K., McDonald S. D. Microstructural refinement of hypereutectic Al–Si alloys. *Materials Characterization*, 2004.
19. Liu Y., Kang J. Effect of Cu–P master alloys on primary silicon morphology. *Materials Science Forum*, 2012.
20. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International, 1990.
21. Okamoto H. Al–P binary phase diagram. *Journal of Phase Equilibria*, 1993.
22. Pelton A. D. Thermodynamic analysis of Al–Si–P systems. *CALPHAD*, 2001.
24. Hafiz M., Kobayashi T. Effect of primary silicon size on mechanical properties of Al–Si alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2003.
25. Wang F., Liu Z. Correlation between hardness and tensile strength in Al–Si alloys. *Materials & Design*, 2014.
26. Samuel F. H., Samuel A. M. Effect of microstructure on tensile properties of Al–Si alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, 2006.
27. Ceschini L., Morri A. Mechanical behavior of hypereutectic Al–Si alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2009.
28. Fan Z. Nucleation mechanisms in aluminum alloys. *International Materials Reviews*, 2013.
29. Easton M., StJohn D. Grain refinement of aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999.
30. Birol Y. Optimization of phosphorus modification in hypereutectic Al–Si alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010.

31. Xu C., Wang J. Influence of modifier type on microstructure and properties of Al–Si alloys. *Materials Research*, 2018.
32. Li Y., Zhao H. Microstructural evolution of hypereutectic Al–Si alloys modified by P. *Journal of Materials Science*, 2017.