

# М О Н О Г Р А Ф И Я

Основен хабилитационен труд

на д-р инж. Иван Тончев Панов

## **Влияние на наномодифициращи добавки върху структурата и свойствата на алуминиеви сплави**

Пловдив 2020 г.

Автор: д-р инж. Иван Тончев Панов

Рецензенти: доц. д-р инж. Георги Евстати́ев Рашев

доц. д-р инж. Георги Милков Левичаров

ISBN

Издател

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Съдържание</b> .....                                                                                                                    | 3  |
| Рецензия от доц. д-р инж. Георги Евстатиев Рашев .....                                                                                     | 5  |
| Рецензия от доц. д-р инж. Георги Милков Левичаров.....                                                                                     | 8  |
| Въведение .....                                                                                                                            | 12 |
| <b>1 Модифициране на алуминиеви сплави</b> .....                                                                                           | 13 |
| 1.1 Модификатори от първи род – механизъм на действие за издребняване на структурата .....                                                 | 14 |
| 1.2 Модификатори от втори род - механизъм на действие за издребняване на структурата. ....                                                 | 14 |
| 1.3 Подобряване на структурата и свойствата на Al-Si сплави за отливки чрез обработка с конвенционални модификатори.....                   | 15 |
| 1.3.1 Класически модификатори за подевтектични и евтектични Al-Si сплави. ....                                                             | 15 |
| 1.3.2 Класически модификатори за евтектични и надевтектични Al-Si сплави. ....                                                             | 21 |
| 1.4 Редкоземни елементи, използвани за модифициране на алуминиеви сплави – Sr, Ga, Nd, Hf, Y, Yb, Sc и др. ....                            | 24 |
| 1.5 Основни положения по теория и практика на модифициране на алуминиеви сплави с наномодификатори. ....                                   | 25 |
| 1.5.1 Методи за получаване и характеристики на наноразмерни прахове. ....                                                                  | 26 |
| 1.5.2 Плазмено-химичен синтез (ПХС).....                                                                                                   | 26 |
| 1.5.3 Саморазпостраняващ се високотемпературен синтез (CBC). ....                                                                          | 27 |
| 1.5.4 Синтез на наночастици от колоидни разтвори. Синтез наночастици ZnS. ....                                                             | 29 |
| 1.5.5 Синтез на нанодиаменти чрез взривна технология. ....                                                                                 | 30 |
| 1.6 Същност на метода на модифициране с наномодификатори.....                                                                              | 31 |
| 1.7 Методи за внасяне на наномодификатори в стопилката. ....                                                                               | 33 |
| 1.7.1 Метод за внасяне на наномодификатори в стопилката във вид на лигатури.....                                                           | 33 |
| 1.7.2 Метод за внасяне на наномодификатори в стопилката под формата на пресовани модифициращи пръти.....                                   | 34 |
| 1.7.3 Метод за внасяне на наномодификатори в стопилката под формата на пресовани таблетки.....                                             | 35 |
| 1.7.4 Метод за директно въвеждане на капсуловани в алуминиев патрон плакирани наномодификатори и механично разбъркване на стопилката. .... | 36 |
| <b>2 Модифициране с наномодификатори на деформируеми алуминиеви сплави от системите – AlCuMg и AlMg</b> .....                              | 37 |
| <b>3 Модифициране с наномодификатори на леярски алуминиеви сплави</b> .....                                                                | 40 |
| 3.1 Модифициране на подевтектични и евтектични AlSi сплави – влияние върху структурата и свойствата.....                                   | 40 |
| 3.2 Модифициране на надевтектични AlSi сплави – влияние върху структурата и механичните свойства на сплавите.....                          | 46 |

|       |                                                                                                                                                                             |     |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3   | Влияние върху процесите на кристализация на надевтективни алуминий-силициеви сплави AlSi18, на стандартни модификатори и наномодификатори както и на комбинации от тях..... | 60  |
| 4     | Модифициране на алуминиеви сплави от системата AlZn, използвани като галванични аноди (протектори) за катодна защита от корозия. ....                                       | 77  |
| 4.1   | Влияние на наномодификаторите върху електрохимичните показатели на сплавите..                                                                                               | 82  |
| 4.2   | Влияние на наномодификаторите върху структурата на сплавите. ....                                                                                                           | 88  |
| 4.3   | Влияние на наномодификаторите върху механичните и технологични свойства на протекторите.....                                                                                | 90  |
| 5     | Запазване на модифициращия ефект при престой на наномодификатор в стопилката и след претопяване на сплавите. ....                                                           | 91  |
| 5.1   | Запазване на модифициращия ефект при престой на наномодификатор в стопилката. ....                                                                                          | 91  |
| 5.2   | Запазване на модифициращия ефект на наномодификатор в стопилката след претопяване на сплавите. ....                                                                         | 93  |
| 6     | Трибологични изпитвания на немодифицирани и наномодифицирани надевтективни AlSi сплави. ....                                                                                | 98  |
| 6.1   | Изследване износоустойчивостта на сплав AlSi18 при абразивно износване .....                                                                                                | 98  |
| 6.2   | Изследване на износоустойчивостта на надевтективни алуминий-силициеви сплави AlSi18 в трибологична система при триене с мазане на граничния слой.....                       | 102 |
| 6.3   | Анализ на резултатите от изследванията на износоустойчивост на сплави AlSi18 .....                                                                                          | 108 |
| 6.3.1 | Анализ на резултатите от изпитване на износоустойчивост при абразивно износване на сплави AlSi18.....                                                                       | 108 |
| 6.3.2 | Анализ на резултатите от изпитване на износоустойчивост при триене с мазане на граничния слой в трибологична система AlSi18/стоманено контратяло .....                      | 111 |
| 7     | Корозионни изпитвания на наномодифицирани AlSi18 сплави. ....                                                                                                               | 115 |
| 7.1   | Изпитване на обща корозия .....                                                                                                                                             | 116 |
| 7.2   | Изпитване на интеркристална корозия .....                                                                                                                                   | 116 |
| 7.3   | Резултати от изпитване на корозия на сплави AlSi18.....                                                                                                                     | 116 |
| 7.3.1 | Резултати от изпитването на обща корозия .....                                                                                                                              | 116 |
| 7.3.2 | Резултати от изпитването на интеркристална корозия.....                                                                                                                     | 118 |
| 7.3.3 | Анализ на резултатите от изследване на обща и интеркристална корозия на сплав AlSi18.....                                                                                   | 119 |
| 7.4   | Корозионни изследвания на претопена, наномодифицирана с ND сплав AlSi18 .....                                                                                               | 122 |
| 7.4.1 | Определяне на електродния и корозионния потенциали на образци от надевтективна алуминий-силициева сплав AlSi18 .....                                                        | 122 |
| 7.4.2 | Определяне на скоростта на корозия на образци от алуминий-силициева сплав AlSi 18 в 3% разтвор на NaCl .....                                                                | 123 |
|       | Използвана литература.....                                                                                                                                                  | 130 |

## РЕЦЕНЗИЯ

върху монографията на тема

„Влияние на наномодифициращи добавки върху структурата и свойствата  
на алуминиеви сплави“

с автор д-р инж. Иван Тончев Панов

През последните години се забелязва трайна тенденция в обработката на стопилките на леярските сплави, в това число и на алуминиевите. Като алтернатива на използваните досега модификатори се утвърждават нов тип финно диспергирани, микро и нанодисперсни прахове – наномодификатори. Проблемите с използването им са много и разнопосочни. От една страна това са техните размери и съпътстващите ги затруднения с внасяне в стопилката и тяхното равномерно разпределение. От друга страна, те трябва да притежават приблизително същите геометрични и кристалографски показатели, както нарастващите в процеса на кристализация фази. Това прави монографичния труд актуален и значим, както за теорията, така и за практиката.

Монографията „Влияние на наномодифициращи добавки върху структурата и свойствата на алуминиеви сплави“ с автор д-р инж. Иван Тончев Панов е обобщение на научните изследвания в областта на алуминиевите сплави.

Тудът е структуриран в 7 точки, които могат да се приемат за седем глави.

В глава първа е направен прецизен обзор за модифицирането на алуминиевите сплави. Разгледани са класическите методи за модифициране на под, над и евтектични алуминиеви сплави, елементи използвани като модификатори и основни положения по теория и практика на модифициране на алуминиеви сплави с наномодификатори.

Глава втора е отделена на модифициране с наномодификатори на деформируеми алуминиеви сплави от системите – AlCuMg и AlMg.

Процесите на модифициране с наномодификатори на алуминиеви леярски сплави са изложени в глава трета. Посочено е влиянието върху процесите на кристализация на

надевтектични алуминий-силициеви сплави AlSi18, на стандартни модификатори, наномодификатори както и на комбинации от тях.

В глави четвърта и пета са разгледани въпросите за влиянието на наномодификаторите върху структурата, механичните и технологични свойства на алуминиеви сплави от системата AlZn, използвани като галванични аноди и запазването на модифициращия ефект във времето, след престой и претопяване.

Изследвани и установени са трибологичните свойства и корозионната устойчивост на надевтектични алуминий-силициеви сплави, сплав AlSi18 – глави 6 и 7.

В монографията се обобщават собствени научни изследвания на автора от 15 броя научни публикации. Същите отразяват основните моменти на монографията. Научните постижения на автора са огласени и цитирани в престижни научни форуми и списания.

Монографичният труд е подреден систематично. Отделните части са логически и методично свързани. Стилът на изложение, представянето и интерпретирането на резултатите са на много добро ниво, даващо ясна представа за модифициращия ефект, по време на кристализацията на алуминиевите сплави.

В резултат на обобщението на натрупания фактологичен материал могат да се направят съществени научно-приложни приноси, някои от които са:

- Предложен е нов подход за модифициране на надевтектични алуминиеви сплави, чрез използване на нано и мултидисперсни прахове с доказан модифициращ ефект.

- Създадена е нова технология за модифициране на алуминий-силициева сплав – AlSi18.

- Установено е влиянието на наномодификаторите върху структурата, механичните и технологични свойства и електрохимичните показатели на сплави от системата AlZn, използвани за направа на протектори.

- Установена е устойчивостта на модифициращия ефект на наномодификатори в сплав - AlSi18, след претопяване.

- Установено е влиянието на наномодификаторите: нанодиамант и наносилициев карбид, както и комбинации от тях с фосфор, върху структурата, формата, големината и

разпределението на първичните силициеви кристали, и същите в рамките на евтектикума.

- Установен е механизмът на модифициращото действие на нано модификаторите; нанодиамант, наносилициев карбид и комбинираното им действие със стандартен модификатор.

- Получени са стойности за износоустойчивостта и корозионната устойчивост на сплав AlSi18 в условията на абразивен износ и мазане.

- Получени са много практични стойности за кристализационния процес, при използване на наномодификатори.

- Установена е възможността за замяна на използваните класически модификатори, при модифициране на алуминий-силициеви стопилки с изследваните нови.

Представената ми за рецензиране от гл. ас. д-р инж. Иван Тончев Панов монография на тема „Влияние на наномодифициращи добавки върху структурата и свойствата на алуминиеви сплави“ представлява завършено научно-теоретично изследване, което има научно-приложен характер в областта на модифицирането на алуминиеви сплави. Предлагам монографията да бъде отпечатана, защото мисля, че резултатите могат да се използват от други научни работници, докторанти и инженери в научно-изследователския процес, в практиката при разработване на нови и изследване на съществуващи алуминиеви сплави и в образователния процес.

Габрово,  
06.09.2020 г.

**доц. д-р Георги Евстатиев Рашев**  
Технически университет Габрово

## РЕЦЕНЗИЯ

върху монографията на тема

„Влияние на наномодифициращи добавки върху структурата и свойствата  
на алуминиеви сплави“

с автор д-р инж. Иван Тончев Панов

Повишаването на механичните и експлоатационни свойства на произвежданите отливките от алуминиеви сплави, винаги е било актуално и обект на многобройни изследвания. Според мнозина изследователи, възможностите за постигането на тези цели чрез легиране, микролегиране и модифициране на алуминиевите сплави с използване на стандартни методи са достатъчно добре изучени, изследвани и практически изчерпани. Използването на някои редкоземни метали като модификатори не винаги е целесъобразно поради тяхната дефицитност и висока цена.

През последните години, като алтернатива на използваните досега модификатори се утвърждава модифициращата обработка на алуминиеви сплави с нов тип модификатори - наномодификатори. Това са нанопрахове с размери на частиците от 4-100 nm от различни, най-често трудно топими химически съединения (оксиди, карбиди, нитриди, борида и др.), чисти или плакирани с различни метали, използвани като модифициращи добавки с цел издребняване на лятата структура и повишаване на механичните и експлоатационни свойства на отливките.

От особено голямо значение за леярската практика е изясняването на влиянието на тези нови модификатори (наномодификаторите) върху структурата, а като следствие и върху механичните, технологичните и експлоатационни свойства на алуминиевите сплави и отливките от тях. От особена важност са технологичните особености при тяхното въвеждане в стопилките, както и устойчивостта на ефекта на модифициране върху структурата на отливките.

Монографията „Влияние на наномодифициращи добавки върху структурата и свойствата на алуминиеви сплави“ с автор д-р инж. Иван Тончев Панов е обобщение на научните изследвания в областта на наномодифицираните алуминиеви сплави.

Монографичният труд е структуриран в седем раздела.

В първият раздел е направен обзор на основните теоретични постановки, свързани с механизмите на действие на модификаторите, както и класическите методи и материали за модифициране на подевтктични, евтектични и надевтктични алуминий-силициеви сплави. Разгледани са и основните методи за получаване на нанопрахове и методите за въвеждане на наномодификатори в стопилките от алуминиеви сплави.

Втори раздел е посветен на наномодифицирането на деформируеми алуминиеви сплави от системите AlCuMg и AlMg.

Трети раздел се занимава с влиянието на наномодификаторите върху структурата и свойствата на подевтктични, евтектични и надевтктични алуминий-силициеви сплави. Разгледано е и влиянието на комбинираното модифициране, с класически и наномодификатори на надевтктични алуминий-силициеви сплави, върху кристализацията и структурата на сплавите.

Четвъртият раздел е фокусиран върху модифицирането с наномодификатори на алуминиеви сплави от системата AlZn използвани за отливането на протектори (галванични жертвени аноди за пасивна катодна защита от корозия). Изследвано е влиянието на модификаторите върху електрохимичните показатели на протекторите и механичните им свойства.

В раздел пети е представено трайното модифициращо действие на наномодификаторите върху структурата и свойствата на модифицираните алуминий-силициеви сплави.

Раздел шести се занимава с изследването на трибологичните характеристики на немодифицирана, наномодифицирана и комплексно модифицирана с класически и наномодификатори надевтктична алуминий-силициева сплав AlSi18, изпитвана в условия без и с мазане на граничния слой.

В раздел седми са показани резултатите от корозионните изследвания на наномодифицирана надевтктична алуминий-силициева сплав AlSi18.

Монографичният труд са подреден систематично. Отделните раздели са логически и методично свързани. Стилът на представяне и интерпретиране на резултатите е на много добро ниво и дава ясна представа за влиянието на наномодификаторите върху структурата, физичните, механичните, електрохимичните, трибологичните и корозионни

свойства на изследваните сплави.

В монографията са включени 15 публикации на автора, отразяващи основни моменти от монографията. Научните постижения на автора са огласени и цитирани в престижни научни форуми и списания.

По-съществените научни, научно приложни и приложни приноси постигнати в монографията, могат да бъдат обобщени както следва:

- Предложен е нов подход за модифициране на надевтектични алуминиеви сплави, чрез използване на нано и мултидисперсни прахове с доказан модифициращ ефект.
- Установено е влиянието на наномодификаторите върху структурата, механичните и технологични свойства и електрохимичните показатели на сплави от системата AlZn, използвани за отливане на галванични аноди.
- Установено е влиянието на наномодификаторите: нанодиамант и наносилициев карбид, както и комбинации от тях с фосфор, върху структурата, формата, големината и разпределението на първичните силициеви кристали, и същите в рамките на евтектикума.
- Направено е научнообосновано предположение за механизмът на модифициращо действие на наномодификаторите; нанодиамант, наносилициев карбид и комбинираното им действие със стандартен модификатор.
- Създадена е нова технология за модифициране на алуминий-силициева сплав – AlSi18.
- Установена е устойчивостта на модификация ефект на наномодификатори в сплав - AlSi18, след претопяване.
- Получени са резултати за корозионната устойчивост и износоустойчивостта на сплав AlSi18 в условията на абразивно износване и с мазане.
- Получени са много подробни практически данни (чрез термичен анализ), за кристализационния процес, при въвеждане в алуминиевите сплави на наномодификатори.
- Установена е възможността за замяна на използваните класически модификатори с наномодификатори при модифициране на алуминий-силициеви сплави.

Представената ми за рецензиране от гл. ас. д-р инж. Иван Тончев Панов монография на тема „Влияние на наномодифициращи добавки върху структурата и свойствата на алуминиеви сплави“ представлява завършено научно-теоретично изследване, което има научно-приложен характер в областта на материалознанието и металолеенето при модифицирането на леярски и деформируеми алуминиеви сплави.

Смятам, че монографията ще бъде полезна както за учените, така и за докторантите и инженерите занимаващи се с изучаване, изследване и получаване на отливки от наномодифицирани алуминий-силициеви сплави и предлагам тя да бъде отпечатана.

гр.Пловдив

15.09.2020 г.

**доц. д-р инж. Георги Милков Левичаров**

Технически Университет-София, филиал Пловдив

## Въведение

Непрекъснатото повишаване на механичните и експлоатационни свойства на отливките от алуминиеви сплави винаги е било актуално и обект на многобройни изследвания. Авторите [12, 17, 48, 56, 93] подчертават, че според много изследователи, възможностите за постигането на тези цели чрез легиране, микролегиране и модифициране на алуминиевите сплави с използване на стандартни методи са достатъчно добре изучени, изследвани и практически са изчерпани. Използването на някои редкоземни метали е нецелесъобразно поради тяхната дефицитност и висока цена. Освен това, чрез стандартните методи на модифициране, не винаги се постига гарантирано високо ниво на свойствата на сплавите, отговарящо на зададените технически изисквания [17].

Като алтернатива на използваните досега модификатори, през последните години се утвърждава модифициращата обработка на алуминиеви сплави с нов тип модификатори - фино диспергирани микро и нанодисперсни частици - наномодификатори. Това са нанопрахове с размери на частиците от 4-100 nm от различни, най-често трудно топими химически съединения (оксиди, карбиди, нитриди, боририди и др.), чисти или покрити (плакирани) с различни метали (за по-доброто им омекряне от металната стопилка) в качеството на модифициращи добавки с цел издребняване на лятата структура и повишаване на механичните и експлоатационни свойства на металите и сплавите [6, 12, 17, 18, 35, 36, 41, 43, 56, 65, 68, 79, 80, 120]. Като наномодификатори се използват и нанодиаменти. За прилагане на такава обработка в специализираната литература и леярската практика вече се утвърждават термините „наномодификатори” и „наномодифициране” [12, 35].

От особено голямо значение за леярската практика е изясняването на влиянието на тези нови модификатори (наномодификаторите) върху структурата, експлоатационните, механичните и технологични свойства на алуминиевите сплави, технологичните особености при тяхното прилагане за получаване на отливки, както и устойчивостта на ефекта на модифициране върху структурата на отливките.

## 1 Модифициране на алуминиеви сплави

Модифицирането е процес на металургична обработка на стопилките, при който чрез въвеждане на малки количества специални добавки – модификатори [45], се променя структурата на получаваните отливки.

Формирането на структурата и свойствата на отливките от алуминиеви сплави зависи от комплексното действие на много фактори – вид на сплавта, количество на разтворения водород и неметални включвания в стопилката, вида на използвания модификатор, метода на леене, вида на леярската форма, температурата на леене, режима на термична обработка на отливките и др. При стопяване, за повишаване качеството на отливките от алуминиеви сплави се обръща особено внимание на шихтовите материали (които трябва да бъдат чисти и сухи), подходящо легиране (за промяна на свойствата им и ограничаване влиянието на вредните елементи - Fe) и подходяща металургична обработка на стопилките (дегазиране, рафиниране и модифициране), за отстраняване на вредните включвания (метални и неметални) и промяна на структурата на отливките.

При подевтектичните и евтектични алуминий-силициеви сплави модифицирането на евтектиката и  $\alpha$ -кристалите, а при надевтектичните сплави и модифицирането на първичните силициеви кристали, е от голямо значение за получаване на качествени отливки.

Металургичната обработка на алуминиевите сплави е от особено значение, тъй като от качеството на течният метал преди заливане на леярските форми, до голяма степен зависи формирането на структурата и съответно - свойствата на отливките. Това е един от най-важните етапи от технологичният процес за производство на алуминиеви детайли.

Алуминиевите леярски сплави имат голяма склонност към окисляване и разтваряне на газове (основно  $H_2$ ) по време на топене[71]. Разтворените в метала газове са причина за появата на газови шупли и порестост в отливките. Това води до намаляване на якостта на опън и пластичността на сплавите, намаляват се също якостта на умора и жилавостта, а резултатът е влошаване на работните свойства на детайлите от тези сплави и намаляване на тяхната експлоатационна надеждност.

Оксидните включвания не се омокрят от стопилката. Те могат да достигнат големи размери и така да нарушат хомогенността на структурата. За по-добро почистване на неметалните включения от стопилката, освен познатите методи на рафиниране с

различни видове флюси, все по-често се прибегва до използване на различни видове филтри - мрежести, зърнести или порести керамични филтри за течен метал[50].

Постигането на дребнозърнеста структура на алуминиевите сплави, гарантира повишаване на механичните показатели и динамичните характеристики на детайлите. Освен чрез методите за изменение на скоростта на охлаждане при кристализация, физико-механичните методи на въздействие върху стопилката (прилагане на вибрации или ултразвукова обработка), дребнозърнеста структура се получава и чрез използване на различни видове модификатори повлияващи структурообразуването [45,50,51].

Модифицирането е един от най-разпространените и ефикасни методи за получаване на дребнозърнеста структура в отливките от алуминий-силициеве сплави. По този начин се подобряват леярските свойства на сплавите, якостните, пластичните и динамичните характеристики на изработваните детайли[42, 44, 58, 60,71, 86]. Този метод е предпочитан и поради това, че не се нуждае от сложно оборудване и обикновено няма големи разходи при прилагането му в производствени условия. [12]

Съгласно общоприетата класификация на П.А.Ребиндер [40] модификаторите се делят на две групи-модификатори от първи и модификатори от втори род.

### 1.1 Модификатори от първи род – механизъм на действие за издребняване на структурата.

Модификатори от I-ви род са повърхностно активни вещества, които се адсорбират върху кристалните зародиши и намаляват скоростта на нарастване на твърдата фаза. Модифицирането на алуминий-силициевите сплави представлява двустадийен процес, при който са се наложили две основни обработки – издребняване на зърната на  $\alpha$ -твърдия разтвор с помощта на Al-Ti-B агенти и модифициране на евтектиката ( $\alpha_{Al}+Si$ ) с Na (класически пример за модификатор от I-ви род) или натриеви соли (NaF, NaCl,  $Na_3AlF_6$ ), както и модифициране със Sr или Sb.

### 1.2 Модификатори от втори род - механизъм на действие за издребняване на структурата.

Модификатори от II-ри род са обикновено труднотопими вещества с кристална решетка, изоморфна, еднаква по вид или с близки параметри до кристалната решетка на компонентите на кристализиращата сплав. За по-голяма ефективност е желателно

частиците на използваните модификатори да са с максимален размер до 5  $\mu\text{m}$ . [31]. Разпределени в стопилката във финодисперсно до колоидно-дисперсно състояние, те стават самостоятелни центрове на кристализация или образуват такива в резултат на взаимодействие с компонентите на стопилката.

При модифициране на алуминиеви, подевтектични Al-Si сплави, Al-Cu-Si, Al-Cu, Al-Mg и Al-Zn сплави се намаляват размерите на зърната на  $\alpha$ -твърдите разтвори на Si, Zn, Cu, Mg в алуминия, както и някои образуващи се в стопилката фази ( $\text{CuAl}_2$  при Al-Cu сплави,  $\text{Mg}_5\text{Al}_8$  при Al-Mg сплави и др.). В тези случаи модификатори (от II род) са различни химични съединения с висока температура на топене ( $\text{TiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{AlZr}_3$  и др.), които служат за кристализационни центрове [25]. Внасянето на Ti, B и Zr може да стане чрез техни лигатури с алуминия в количество 0.1-0.2 % от масата на стопилката. Значително по-ефикасно е модифицирането на стопилките с използване на соли  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{KBF}_4$  [4, 93]. Тези соли след въвеждане в стопилките се разлагат и отделящите се Ti, Zr или B образуват с алуминия съединения - ултрадисперсни частици (интерметалиди като  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{AlZr}_3$ ,  $\text{AlB}_2$ ), които са в много по-голямо количество и с много по-малки размери, отколкото при използване на лигатури. Флуорните съединения, обаче, не са безопасни от екологична гледна точка и понастоящем в много страни тяхното приложение в производствени условия на леене е забранено.

Модифицирането на грубите кристали на първичния Si в подевтектичните силумини се извършва с фосфор или сяра, а за кристализационни зародиши служат образуваните AlP или съответно AlS съединения. Състави на използваните флюси, лигатури и технологии за модифициране са описани подробно в литературата [45, 51].

### 1.3 Подобряване на структурата и свойствата на Al-Si сплави за отливки чрез обработка с конвенционални модификатори.

#### 1.3.1 Класически модификатори за подевтектични и евтектични Al-Si сплави.

Подевтектичните алуминий - силициеви сплави са намерили най-голямо приложение измежду всички алуминиеви леярски сплави поради изключително благоприятното съчетание на леярски, механични, експлоатационни свойства и сравнително ниско тегло. Те често се използват за отливане на детайли със сложна конфигурация и повишени изисквания към работните характеристики. Най-често

използваната сплав от този вид е AlSi7Mg. Структурата на тази сплав е типично подевтектична [85] с наличие на  $\alpha$ -твърд разтвор на основа алуминий, евтектика ( $\alpha_{\text{Al}}+\text{Si}$ ), интерметално съединение  $\text{Mg}_2\text{Si}$  във вид на тъмни компактни частици и светли разклонени кристали на фазата  $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$  [9]. Върху качеството на отливките от сплав AlSi7Mg оказват влияние различни фактори (степен на модифициране на силиция в състава на евтектиката, микропорестост, едрина на зърната на  $\alpha$ -фазата, нежелани интерметални фази и др.) [71].

Модифицирането на евтектичният силиций се извършва с Na (0.005-0.01wt%), Sr (0.01-0.04 wt%) или Sb (до 0.2 wt%). В немодифицираните сплави евтектичният силиций се отделя във формата на груби пластини (с игловидна форма в равнината на металографския шлиф при микроскопско наблюдение), които при определени условия са концентратори на напрежение. В модифицираните сплави силиций кристализира във вид на малки частички със сфероидална или нишковидна форма.

Недостатъците на модифицирането с Na [51, 93] са, увеличената склонност към газонасищане на сплавите, понижаване на тънколивкостта и бързо изгаряне на модификатора (което води до необходимостта от въвеждането му през 30-40 минути, във вид на хлор или флуор-съдържащи соли, което е неекологично).

Модификаторите Sr и Sb се отличават с продължително модифициращо действие (до 4 часа). Замърсяване на стопилката със следи от хлор и натрий обаче, може да елиминира тяхното действие. В табл. 1.1 [59] са представени данни за сплав AlSi7Mg0.3 преди и след модифициране с различни модификатори. След модифицирането, относителното удължение на сплавта в лято състояние нараства повече от 2 пъти, докато якостните характеристики се повишават по-малко – с около 10 %. Модифициращият ефект върху относителното удължение се запазва и след термична обработка на сплавта, макар и в по-малка степен. Това е важно, тъй като след термична обработка се формира крайната структура на отливката, която определя комплекса от нейните якостни и деформационни характеристики.

Таблица 1.1. Влияние на модифицирането на евтектиката върху структурата и свойствата на сплав  $AlSi7Mg0.3$  [59]

| Сплав $AlSi7Mg$<br>немодифицирана | Структура   | Лято състояние / T6 |           |             |
|-----------------------------------|-------------|---------------------|-----------|-------------|
|                                   |             | $R_{p0.2}$ МПа      | $R_m$ МПа | $A_5\%$     |
| немодифицирана                    | иглообразна | 82 / 228            | 180 / 304 | 6.8 / 11.8  |
| модифицирана с Na                 | нишковидна  | 85 / 213            | 195 / 292 | 16.4 / 15.1 |
| модифицирана със Sr               | нишковидна  | 87 / 226            | 196 / 301 | 15.9 / 14.4 |
| модифицирана със Sb               | ламеларна   | 89 / 211            | 201 / 293 | 11.9 / 16.3 |

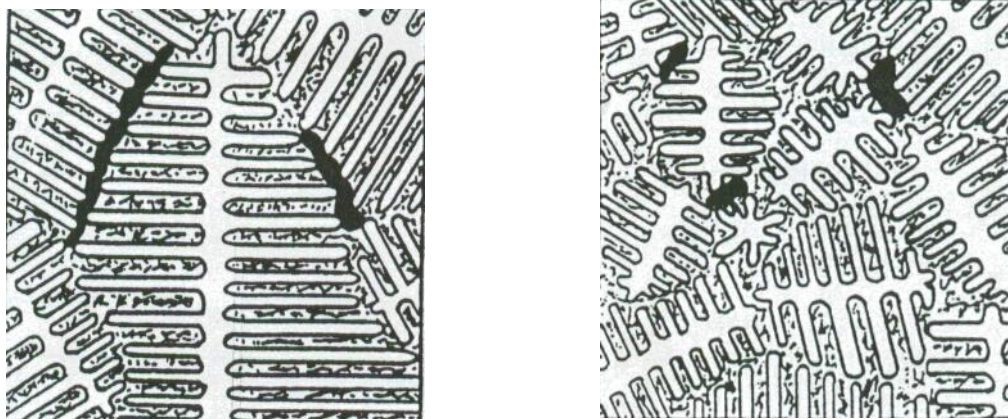
Друг технологичен подход за издребняване на силиция в евтектиката е чрез провеждане на хомогенизираща термообработка. Температурата на хомогенизация на сплавта ( $535^\circ\text{C}$ ) е достатъчно висока за сфероидизирането на силиция. Евтектичните силициеви кристали частично се разтварят в  $\alpha$ -фазата и коагулират. Този начин на модифициране на силиция също благоприятства за повишаването на пластичността на сплавта.

Примесните елементи в сплавите трябва да бъдат строго контролирани. Ако не бъде контролирано тяхното съдържание, те могат да достигнат концентрации, при които се образуват груби интерметални фази, разполагащи се в междудендритните пространства и по границите на зърната. Тези, най-често твърди частици действат като концентратори на напрежение, с което спомагат за възникване на пукнатини в структурата на сплавта и намаляват жилавостта и при динамични натоварвания. Желязото и медта са основните съпътстващи елементи в сплавта  $AlSi7Mg$ . Желязото е особено вреден за сплавта елемент, тъй като образува интерметалното съединение  $FeAl_2$ , което се разполага в сплавта под формата на пластини, които значително намаляват ударната жилавост и пластичността на сплавта. Увеличаването на съдържанието на желязо от 0.2 до 1 % води до понижаване на ударната жилавост 4-5 пъти, а на относителното удължение - повече от 3 пъти [39]. Степента на вредно влияние зависи от размера и формата на отделянията ( $FeAl_2$ ), които издребняват с увеличаване на скоростта на охлаждане при кристализация. Вредното влияние на Fe намалява с издребняване на размерите на отделянията  $FeAl_2$  в микроструктурата на сплавите. Ето защо допустимото съдържание на Fe в отливки, отляти в метална форма и под налягане, е по-високо от това

за отливки, отляти в пясъчни форми [45]. За намаляване вредното влияние на Fe, сплавите се легират с Mn в съотношение 1:1 спрямо Fe. При това се образува интерметалното съединение AlSiMnFe, което е с много по-компактна форма и намалено надрезно действие върху структурата. За решаване на този проблем много фирми предлагат сплави за висококачествени отливки със съдържание на Fe до 0.2 wt %.

Сплав AlSi7Mg се използва широко за отливане на динамично натоварени детайли, от които се изисква висока плътност на отливките. За нея е характерен доста широк температурен интервал на кристализация (550-625°C), което е предпоставка за поява на газово-всмукнатинна микропорестост [71, 86]. В алуминиевите отливки могат да се формират две форми на микропорестост: газова и микровсмукнатинна. Газовата порестост се обуславя предимно от количеството на разтворения в стопилката водород. За отстраняване на водорода се полагат големи усилия за дегазиране на стопилките и минимизиране на газовата порестост. В противен случай газовата порестост може лесно да достигне няколко обемни процента и сериозно да влоши свойствата на отливките.

При коректно проектиране на леяковата система и леярската форма, правилно управление на кристализационния процес (чрез осигуряване на подходяща скорост на охлаждане на сплавта в отделните части на отливката) и дегазиране, всмукнатинната порестост в отливките от сплав AlSi7Mg може да бъде сведена до 0,5 % от обема на отливките. Микровсмукнатините се образуват на последния етап от кристализацията на сплавта и поради това се образуват по границите на зърната, когато съседните зърна нарастват и затварят микрообеми от стопилка помежду си. Формирането на микровсмукнатините е резултат от кристализацията при липсата на течен метал компенсиращ свиването на металната стопилка в микрообемите, затворени между кристалитите. Следователно размерът на микровсмукнатините силно зависи от размера на зърната - по-големите зърна предопределят по-големи всмукнатини и обратно. Ето защо, е желателно структурата да бъде с малки и колкото е възможно по-окръглени зърна. Това е илюстрирано на фиг. 1.1 [71].



*Фиг. 1.1. Схема на формиране на микровсмукнатинна порестост по границите на зърната и влияние на размера на зърната:*

*а) едрозърнеста структура*

*б) дребнозърнеста структура*

Голямото количество вредни примеси (преди всичко съдържанието на Fe), причинява образуването на интерметални фази, които увеличават вискозитета на сплавта. Те се съсредоточават по границите на зърната, понижават тънколивкостта на сплавта, а това увеличава склонността и' към образуване на микровсмукнатини. Ето защо използването на подходящи модификатори за издребняване на структурата, може да окаже положително влияние и върху тънколивкостта и формирането на структурата на отливки от тази сплав.

Освен по-малката склонност към възникване на макро и микропорестост, едрината на зърната е важна характеристика за свойствата на сплавта и предпоставка за по-високо качество на отлетите детайли. Наличието на издребнена дендритна структура зависи от по-добрата тънколивкост на сплавта и запълняемост на формата и предопределя намалена склонност към образуване на горещи пукнатини, по-висока хомогенност на структурата и по-високи механичните свойства на отливките [60].

В литературата [33, 34, 67, 74, 77, 88, 89, 90] са разгледани прилаганите в съвременната леярска практика методи за издребняване на зърната и модифициране на евтектиката на Al-Si сплави. Най-често се прилага обработка на стопилката с лигатури във вид на пръти с диаметър 10-15 mm, получавани чрез пресоване или валцуване на ляти заготовки от алуминиеви лигатури. При деформационната обработка присъстващите в лигатурите интерметалиди се раздробяват, увеличава се тяхното количество, с което се увеличава и модифициращият им ефект върху структурата на обработваните сплави[33].

За модифициране на евтектиката се добавят лигатури Al-Sr дозирани с максимално количество 0,04 wt. % Sr , а за издребняване на  $\alpha$ -зърната – двойни Al-Ti лигатури, дозирани с максимално количество - 0,2 wt. % Ti и тройни лигатури Al-Ti-B дозирани с максимално количество 0,006wt.% B. Използват се също и тройни лигатури Al-Ti-C, като тяхното преимущество пред лигатурите Al-Ti-B, се състои в относителна простота на приготвянето им при сравним ефект на въздействие. За оптимизиране на обработката с лигатури Al-Ti-B и Al-Ti-C, се експериментират състави с различно съотношение на Ti, B и C [67, 89, 90]. Според редица изследователи [31], по-висока ефективност имат лигатури, в които интерметалидите са с размери до 5  $\mu\text{m}$ . Разработената от авторите [31] технология за производство на лигатури Al-Ti и Al-Ti-B чрез бързо охлаждане ( $10^3$ - $10^4$   $^{\circ}\text{C/s}$ ) при разливане на лигатурите и последващото им пресоване на пръти, осигурява получаване на интерметални частици с размери - 0,01-15  $\mu\text{m}$ .

Друг вид традиционни модификатори AlTi5B1 и AlTi3B1 (във вид на пръти) са разработени за деформируемите алуминиеви сплави и по-късно са адаптирани за леярските подевтектични алуминий - силициеви сплави. При издребняване на структурата с помощта на бориди, трябва да се има предвид, че съдържание на B над 0,004 % е вредно за сплавите, тъй като боридите имат склонност да агломерират и да се утаяват при престой на стопилката [32]. Разработеният специално за леярски сплави трайно действащ модификатор TiBloy (AlTi1,6B1,4) се използва като по-добро решение за тази група сплави [60]. Съотношението Ti/B в тази лигатура е благоприятно за образуване преимуществено на смесени бориди (AlTi)B<sub>2</sub>, които са по-дребни като размери (50-100 nm), с по-ниска плътност и поради това значително по-ефективни (тъй като не се утаяват), за разлика от най-често грубите бориди, внасяни с лигатура AlTi5B1 (с размери 0,1-5 $\mu\text{m}$ ). Препоръчителният разход на TiBloy е 2-3 g/kg. Резултатите от приложение на този модифициращ агент за отливки от сплав AlSi7Mg с различна дебелина на стените (от 12 до 40 mm) показват [32], че TiBloy има по - голям ефект при сечения над 20 mm. При дебелина на стената на отливката 40 mm DAS намалява с около 30 % (от 32,8 на 21,5  $\mu\text{m}$ ), удължението нараства с до 30 % (от 3,4 на 4,4 %), а граница на провлачане се увеличава с около 7 % (от 113 на 121 MPa) в сравнение със стандартна обработка на стопилката с лигатура AlTi5B1. Якостта на опън не се променя. Този ефект е особено благоприятен за получаване на по-хомогенни структура и свойства в отливки, чиято конфигурация включва стени с различни сечения.

В литературата [58] е изследвано влиянието на добавянето на модификатор на структурата Al–1Ti–3B и/или модификатор Sr върху свойствата на AlSi7 и AlSi7Cu2,5 сплави. Дискутира се също така известен модифициращ ефект на TiB<sub>2</sub>Bi и обработка с ултразвук върху евтектиката [67]. На техническия форум на GIFA фирмата FOSECO представи съдържащ Ti-B гранулиран флюс COVERAL MTS 1584, чиято ефективност е по-висока от тази на лигатурата AlTi5B1 [93].

Перспективен е и методът за въздействие върху стопилката с наносекундни електромагнитни импулси (НЕМИ), които имат модифициращ върху структурата на отливките ефект [34]. Използван е генератор марка FID-technology с продължителност на импулса от 0,5 наносекунди. Изследванията с прилагане на такава обработка за силумини тип AlSi7 и AlSi12 с повишено съдържание на желязо (до 1 wt%) показват намаляване на размерите на  $\alpha$ -фазата в структурата с 10-15% и на микро- и макропорестостта на отлетите образци. Повишава се якостта на опън средно с 5-7% и твърдостта - с 5-10%. Измененията на относителното удължение и относителното свиване на сплавите са незначителни.

### 1.3.2 Класически модификатори за евтектични и надевтектични Al-Si сплави.

Тези сплави (AlSi12Cu1Mg1Ni, AlSi18CuNiMg, AlSi21CuNiMg и др.), са предназначени за отливане на бутала, цилиндрови глави и др. детайли за двигатели с вътрешно горене, работещи в условия на високи динамични и термични натоварвания. Характерно за тях е, че наред с добри якостни характеристики и твърдост при стайна температура, към тях се предявяват и редица специални изисквания: висока плътност, огнеупорност, топлопроводност, корозионна устойчивост в контакт с агресивни течни и газообразни среди, износоустойчивост, стабилност на свойствата и размерите при температури 250-300°C, нисък коефициент на линейно разширение, ниско специфично тегло и др. [45, 51,121].

За повишаване на якостта на сплавите при стайна температура и огнеупорността при повишени температури буталните силумини се легират с Cu, Mg, Ni, Mn, а някои бутални сплави - и с Sr. Легиращите елементи образуват с основните компоненти Al и Si сложни интерметални съединения с висока микротвърдост и скелетообразна форма. Това е едно от условията за получаване на сплави с висока износоустойчивост [51]. Структурата на буталните евтектични силумини се състои от евтектика ( $\alpha_{Al+Si}$ )

съставена от  $\alpha$ -твърд разтвор на Si в алуминий, кристали евтектичен силиций и интерметални съединения  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  както и споменатите по-горе сложни интерметалиди като  $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Ni}$  и  $\text{Al}(\text{SiFeMnCuNi})$  с променлив състав. Освен това, при съдържание на силиций в евтектичните бутални силумини близо до горната граница (13 wt.% Si), както и във всички надевтектични алуминий-силициеви сплави, като отделна фаза присъстват и първични кристали на силиция. Той кристализира под формата на груби полиедрични кристали са размери 80-100  $\mu\text{m}$ , които рязко понижават механичните свойства на сплавите. При модифициране с фосфор размерите на първичния Si в надевтектичните силумините значително намаляват (до 33  $\mu\text{m}$  при 0,05 wt. % остатъчен P в сплавта) [45].

Модифициращото действие на фосфора се обяснява с образуването на трудно подвижни частици на алуминиев фосфид ( $\text{AlP}$ ), който е изоморфен със Si, поради което способства за увеличаването на кристалните зародиши. Обработката на сплавта с P не влияе на изменението на евтектиката. По съществуващо мнение едновременно модифициране на първичния Si и евтектиката е невъзможно, понеже фосфорът има по-голямо химическо сродство с Na от колкото с Al и образува  $\text{Na}_3\text{P}$ , който от своя страна не оказва модифициращо въздействие нито върху първичния Si, нито върху евтектичния Si [51].

Известно е, че механичните свойства на буталните надевтектични алуминий-силициеви сплави зависят както от размера, количеството и разпределението на евтектичният силиций, така и от количеството, размера и формата на първичните силициеви кристали [72]. Използвайки стандартните модификатори (Na, P, S), е трудно едновременно да се модифицира както първичния, така и евтектичния Si [51, 72] и получените резултатите са противоречиви. Съществуват данни [51] за проведена двустадийна обработка с фосфор за издребняване на първичния силиций и с Na за издребняване на силиция в евтектиката. Тъй като протича реакция на образуване на натриев фосфид  $\text{Na}_3\text{P}$ , е отчетено намаляване на модифициращото действие на Na върху евтектиката.

Възможността за образуване на алуминиев фосфид в сплавите, модифицирани с P, е била проявена при разпадането на тройната диаграма Al-Si-P, макар че оценката на кинетиката на тази реакция позволява да я отнесем към класа на бавно (трудно) протичащите реакции. Съгласно теорията, според която кристалите се зараждат върху

готови центрове на кристализация образувани в стопилката още в началото на кристализацията ( в различни случаи това са Al- фосфид или Al- арсенид ), следва да се очаква постоянен брой кристализационни центрове в интервала на кристализиране. Да се обясни този факт от теорията на зародишното образуване е трудно. Проведените изследвания на електро-физичните свойства на Si кристали показват, че фосфора поне частично влиза в твърдия разтвор на силициева основа, а не е свързан целия в AlP. Относителния брой на първичните Si кристали израснали от частиците на AlP е малък – именно затова само в редки случаи първичните Si кристали се образуват от зародиши на AlP. Във връзка с това може да се смята , че зародишното действие на AlP се явява единствено и решаващо в механизма на модифициране с P [51].

Явлението премодифициране в надевтектичните сплави е свързано с това, че при високи концентрации на P настъпва дезактивация на техните кристализиращи клъстери (  $Si \rightarrow k$  ) и на AlP частици за сметка на адсорбцията и локалното обогатяване на съседните обеми на стопилката. В този случай се намалява броят на кристализационните центрове, което води до увеличаване размерите на първичните кристали Si [51].

Модифициращото действие на другите елементи също може да бъде свързано както със зародишообразуващото влияние на образуващите се в стопилката неразтворими частици, така и с адсорбцията на модификатора по границите на растящия кристал и съответно с ограничаване растежа на кристалите [51].

Разгледани са [51] и възможностите за подобряване на топлоустойчивостта на буталните силумини чрез модифициране с фосфор или сяра. Установено е, че термоцикличната устойчивост на буталните силумини е тясно свързана с пластичността при високи температури, тъй като с повишаване на пластичността намалява нивото на възникващите в материала термични напрежения за сметка на тяхната релаксация. На пластичността на алуминиевите сплави отрицателно влияе наличието на крехки фази. Ако те не се разтварят в алуминиевата матрица при повишени температури, ниската пластичност се съхранява и те играят роля на концентратори на напрежение и при високи температури на експлоатация. С това се обяснява факта, че издребняването на първичните силициеви кристали чрез модифициране с фосфор или сяра води до повишаване на пластичността и на термоцикличната устойчивост.

Също така е установено, че малки добавки на Zr (0,1-0,2 wt.%) повишават границата на пълзене при 250°C на сплав AlSi12Cu1Mg1Ni. Действието му се обяснява с

това, че се издребнява  $\alpha$ -фазата и се увеличава междуфазовата граница, което пречи на протичане на изравняваща дифузия при повишени температури, разякчаващи сплавта.

От всичко това следва, че за подобряване на механичните свойства на буталните алуминий-силициеви сплави (евтектичните и надевтектични бутални силумини), оптимална е модифициращата обработка с която става издребняване на всички структурни съставляващи:  $\alpha$ -фаза Al, евтектичен силиций, първичен силиций и интерметални фази, което е трудно осъществимо чрез стандартните методи на модифициране.

#### 1.4 Редкоземни елементи, използвани за модифициране на алуминиеви сплави – Sr, Ga, Nd, Hf, Y, Yb, Sc и др.

В литературата [76] е изследвано влиянието на добавки от Ba, Ca, Y и Yb върху структурата на евтектиката и свойствата на сплав AlSi7Mg. От резултатите се вижда, че всички елементи оказват модифициращо влияние върху евтектиката, но в различна степен. Най-добър модифициращ ефект има добавянето на Ba, което води и до получаване на много финна нишковидна структура. Модифициращият ефект се увеличава с увеличаване на количеството на добавката-Ba и евтектиката е напълно модифицирана при използване на количества 0,089 wt% и 0,109 wt% от модификатора. Напълно модифицирана, фина и нишковидна евтектика се наблюдава също, при добавка на Ca с концентрация 0,021wt%. При добавяне на Yb и Y евтектичната морфология се променя в издребнена иглообразна структура.

Значителен брой изследвания [4, 39, 47, 48, 49] са посветени на възможностите за приложение на скандия (Sc), който според авторите, по модифициращо действие превъзхожда всички известни модификатори за алуминиеви сплави. Това се дължи на особеностите на строежа на образуващото се по евтектичен механизъм съединение  $\text{Al}_3\text{Sc}_2$  с кубична решетка тип  $\text{AuCu}_3$  и с параметър на решетката 0,410 nm, която е много близка до параметъра на СЦК-решетка на алуминия (0,405 nm), т.е. само с  $\sim 1\%$  несъответствие. Силното му действие като зародишообразовател води до издребняване на зърната почти до недендритна структура. Това е илюстрирано в [4] с изображения на макроструктурата на слитъци с диаметър 134 mm от алуминий марка A995 при въвеждане на 0,3-0,4 wt. % Sc, но без посочване на количествени данни.

Основно препятствие за приложение на скандия е високата стойност на използваната лигатура Al + 2 wt.% Sc. Правят се опити да се намали количеството на скандия чрез заместването му с Zr в разработена комплексна тройна лигатура Al-Sc-Zr, както и за повишаване качеството на лигатурите чрез прегряване, електромагнитно разбъркване, бързо охлаждане и др. Прилага се и безлигатурна обработка с флюси, съдържащи дисперсен Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В някои изследвания [46] се докладват резултати от такава обработка на леярски Al-Si сплави. В сравнение с изходна сплав, обработката на стопилката с 0,25-0,3 wt. % флюсова композиция със състав (в wt.%): 30 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 65 K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> и 5 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> води до увеличение на якостта на опън R<sub>m</sub> както следва: на сплав AlSi5Cu2 - с 23,6 %, на сплав AlSi12 - с 30,5 %, на сплав AlSi12Cu2MgNi – с 20,3% [29].

Авторите на работа [91] изследват модифициращото влияние на неодим (Nd) върху надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi20. Използваната концентрация на модификатор Nd е 0,3 wt %. Значително се издребняват както евтектиката, така и първичния силиций на изследваната надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi20. Променя се формата на първичния силиций (от звездообразна и с неправилна форма до фин полиедър), а размерът на зърната на първичния силиций се намалява от 80-120 μm до 20-50 μm. Регистрирано е подобряване на износоустойчивостта вследствие промяната на морфологията, размера и разпределението на евтектичния и първичния силиций след модификациране на сплавта с Nd. При проведените изследвания е регистрирана нова тройна фаза Al – Si – Nd.

### 1.5 Основни положения по теория и практика на модифициране на алуминиеви сплави с наномодификатори.

През последните години се провеждат експерименти с нов тип модификатори – наномодификатори (НМ). Това са ултрадисперсни нанопрахове с размер на частиците 4-100 nm и с висока температура на топене (~ 2273 – 3273° K в зависимост от състава). Методите за получаване на наномодификаторите включват: саморазпостраняващ се високотемпературен синтез (СВС) [12], плазмохимичен синтез (ПХС) - нитриди, карбиди, оксиди, оксикарбиди и др. [9, 12 ,56], както и детонационна технология за производство на нанодиаменти (ND) [54]. Наномодификаторите имат уникални физико-химични свойства, които могат да се използват за получаване на нови перспективни материали. Известно е, че повърхностните и обемни свойства на наночастиците се

различават от свойствата на макрообеми от същите вещества. Междоатомните разстояния в наночастиците са с около 10 % по-малки в сравнение с тези на съответните материали с микроразмери [35]. Наночастиците имат съществено деформирана кристална решетка, което оказва влияние върху енергията на активация на процесите, в които те участват, изменяйки тяхното обичайно протичане и последователност [43].

Освен това, около наночастиците възниква двоен електрически слой, който може да повиши тяхната активност до степен, при която по свойства и резултати на въздействие те могат да се отнесат към вещества с друг химичен състав [9]. В наномодификаторите рязко се увеличава делът на повърхностната енергия в общия енергетичен баланс, определящ фазовите превръщания.

#### 1.5.1 Методи за получаване и характеристики на наноразмерни прахове.

Методите за получаване на ултрадисперсни материали и нанопрахове могат да се разделят на две групи: 1) методи, свързани с подреждане на частиците на атомно ниво (методи „отдолу нагоре”) и 2) методи, свързани с подреждане на частиците чрез диспергиране на по-едри обекти (методи „отгоре надолу”). Към първия се отнасят методите на кондензация на пари, плазмено-химичен синтез, утаяване от колоидни разтвори, термично разлагане. Към втория метод спадат – механосинтеза, електровзрива и детонационния синтез [54].

#### 1.5.2 Плазмено-химичен синтез (ПХС).

Плазмено-химичният синтез (ПХС) е един от най-разпространените физико-химични методи за получаване на високодисперсни прахове на нитриди, карбиди, борида и оксиди [52, 54, 56]. ПХС представлява синтез предимно на прахове от различни метали и неметали чрез химични реакции на елементите във възбудено състояние в нискотемпературна плазма ( $T \leq 10^4$  K). При температурите на синтеза изходните продукти са в газообразно състояние, реакцията на взаимодействие протича почти мигновено ( $10^{-2}$  -  $10^{-6}$  s), а бързото охлаждане на паро-газовата смес води до образуването на високодисперсни прахове с уникални свойства. ПХС се извършва в специални агрегати, типични за струйно-плазмените процеси. Те включват устройство за дозиране и смесване на реагентите, плазмен генератор, реактори, филтри-коллектори на прахообразните продукти [23]. За генерация на плазмения поток се използват електродъгови плазмотрони или плазмотрони с висока или свръхвисока честота (СВЧ). Най-голяма мощност и КПД имат дъговите плазмотрони, но получаваните в тях

материали са замърсени с продукти от ерозията на електродите; безелектродните високочестотни и СВЧ плазмотрони нямат този недостатък. За целите на металургията се използват предимно дъгови плазмотрони [56]. Изходните материали обикновено са прахове на съответните метали или на техни съединения, а плазмообразуващите газове са  $N_2$ ,  $Ar_2$ ,  $H_2$ ,  $He_2$ . Често плазмообразуващият газ е и химически реагент (например, синтез на алуминиев нитрид в азотна плазма и др.). ПХС може да протича в неутрални, окислителни и редукионни газови среди. Получаваните чрез ПХС прахове имат компактна форма и размер на частиците от 10 до 100 nm [12, 54, 56]. Праховете на карбиди на металите - бор и силиций получавани чрез ПХС са резултат от взаимодействието на хлоридите на съответните елементи с водород и метан или други въглеводороди в СВЧ - плазма с плазмообразуващ газ-аргон. Нитриди се получават при взаимодействие на хлориди с амоняк или смес на азот и водород в нискотемпературна СВЧ - плазма. Синтезът на оксиди протича чрез изпарение на метали и следващо окисление на частиците в кислородсъдържаща електроодъгова плазма [12, 54]. ПХС осигурява високи скорости на образуване и кондензация на съединенията и се отличава с достатъчно висока производителност [54].

### 1.5.3 Саморазпространяващ се високотемпературен синтез (СВС).

Саморазпространяващият се високотемпературен синтез (СВС) представлява бързо разпространяващ се процес на твърдо горене на реагентите: метал - с въглерод, бор и силиций при образуване на карбиди, бориди, силициди, или на метал в азотна среда при синтез на нитриди. СВС се основава на екзотермичните реакции на взаимодействие на повечето метали с В, С, Si и азот. Синтезът на карбидите се провежда във вакуум или инертна среда [12].

В табл. 1.2 и табл. 1.3 са представени данни за химическия състав, размерните, кристалографски и физични показатели на синтезирани нанодисперсни съединения [12].

Таблица 1.2. Химически състав на синтезирани нанодисперсни съединения

| Наименование на съединението | Съдържание на елементите, wt. % |                    |       |                   |         |       |                    |       |                    |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------|-------|-------------------|---------|-------|--------------------|-------|--------------------|
|                              | Si                              | Si <sub>своб</sub> | C     | C <sub>своб</sub> | N       | Al    | Al <sub>своб</sub> | Ti    | Ti <sub>своб</sub> |
| Силициев карбид (SiC)        | 60-65                           | 1.0-2.0            | 3-32  | 2.5-3.0           | 0.5-1.0 | —     | —                  | —     | —                  |
| Алуминиев нитрид (AlN)       | —                               | —                  | —     | 0.1-0.5           | 30-33   | 60-65 | 0.5-2.0            | —     | —                  |
| Титаниев карбид (TiC)        | —                               | —                  | 18-21 | 1.0-1.5           | —       | —     | —                  | 76-80 | 1.0-1.5            |
| Титаниев нитрид (TiN)        | —                               | —                  | —     | 1.0-2.0           | 20-23   | —     | —                  | 76-78 | 1.0-1.5            |
| Титаниев карбонитрид (TiCN)  | —                               | —                  | 15-17 | 0.5-1.0           | 19-22   | —     | —                  | 60-65 | 0.5-1.0            |

Таблица 1.3. Размерни, кристалографски и физични показатели на нанодисперсни съединения

| Наименование на наноматериала | Пространствено геометрична форма на частиците | Сингония     | Тип на фазата | Плътност kg/m <sup>3</sup> | Период на решетката, nm |       | Температура на топене или разпадане, °C | Размер, nm             |        |
|-------------------------------|-----------------------------------------------|--------------|---------------|----------------------------|-------------------------|-------|-----------------------------------------|------------------------|--------|
|                               |                                               |              |               |                            | a                       | c     |                                         | Диапазон на разсейване | Среден |
| Силициев карбид (SiC)         | Хексагонална, тригонална                      | Хексагонална | на внедряване | 3220                       | 0.308                   | 1.004 | 2830 на разпадане                       | 50 - 115               | 79.0   |
| Алуминиев нитрид (AlN)        | Хексагонална                                  | Хексагонална | на внедряване | 2350                       | —                       | —     | 2200 на топене                          | 45 - 105               | 78.5   |
| Титанов карбид (TiC)          | Кубична                                       | Кубична      | на внедряване | 4920                       | 0.432                   | —     | 3140 на топене                          | 20 - 55                | 35.0   |
| Титанов нитрид (TiN)          | Кубична                                       | Кубична      | на внедряване | 5430                       | 0.424                   | —     | 2950 на топене                          | 25 - 60                | 40.5   |
| Титанов карбонитрид (TiCN)    | Кубична                                       | Кубична      | на внедряване | 4950                       | 0.426                   | —     | 3120 на топене                          | 20 - 55                | 36.5   |

Отбелязва се, че наличието на свободни елементи над 5 wt.%, особено на въглерод, е нежелателно, тъй като в нанодисперсна форма пирофобността на елементите с увеличаване на тяхното количество значително нараства.

Един от важните критерии при избор на модификатор е структурното и размерно съответствие на параметрите на кристалната решетка на модификатора с тези на кристализиращото вещество. Силициевият карбид има две алотропни модификации:  $\beta$ -SiC и  $\alpha$ -SiC (прехода на  $\beta$ -SiC в  $\alpha$ -SiC протича при 2100°C) [12].  $\alpha$ -SiC има хексагонална решетка (табл. 1.3), докато  $\beta$ -SiC има подобна на диаманта кубична решетка с параметър  $a = 0.4360$  nm, която е в голямо съответствие с тази на алуминия (кубична;  $a = 0.4049$  nm). Затова в качество на наномодификатор за алуминиеви сплави успешно се използва  $\beta$ -SiC.

#### 1.5.4 Синтез на наночастици от колоидни разтвори. Синтез наночастици ZnS.

Един метод на синтез за наночастици на сфалерит- ZnS е чрез химична реакция между твърда и течна фаза с използване на ZnO и Na<sub>2</sub>S при ултразвукова кавитация[124]. Количество от 2 g прах ZnO и 40 ml Na<sub>2</sub>S - разтвор (2.0 mol / l) се смесват и третират в ултразвукова вана за 20 минути. Получената суспензия се продухва с аргон за отстраняване на кислорода и след това се разбърква с магнитна бъркалка във водна баня при 90 ° C в продължение на 2 часа. След това реакционният продукт незабавно се охлажда до стайна температура, филтрира се и се промива няколко пъти с дестилирана вода и етанол, за да се отстрани остатъчният Na<sub>2</sub>S. Наночастиците ZnS най-накрая се получават след изсушаване и смилане. Съгласно тази процедура, предложена от She et al. [124], подготвените ZnS наночастици трябва да бъдат кристални с кубична решетка сфалерит, с равномерно разпределение и среден размер 35 nm. Синтезираният прах се анализира чрез рентгенова дифрактометрия (XRD), която се извършва с помощта на рентгенов дифрактометър Bruker D8 с излъчване в Cu при напрежение 40 kV и ток 40 mA. XRD моделите за произвеждания ZnS показват, че той се състои основно от кристали с кубична структура на сфалерит. Синтезираният прах се обвива в алуминиево фолио и се внася в стопилката Al-Si. За извършване на механични и структурни изпитвания, 20 минути след добавянето, проби се отливат в предварително загрята стоманена форма, която след това се охлажда с вода с приблизително 15° K / s.

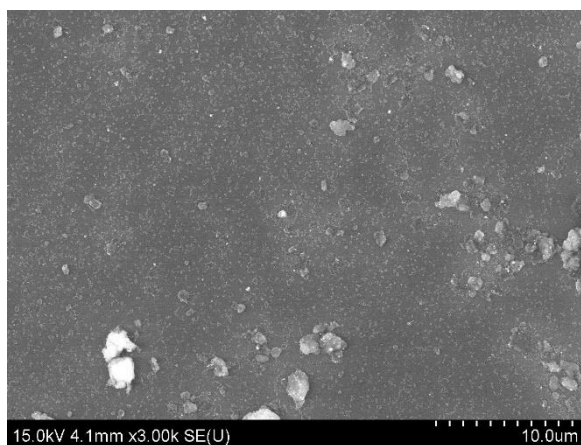
### 1.5.5 Синтез на нанодиаменти чрез взривна технология.

Изследванията на взривни технологии, започнати в секция “Космическо материалознание и нанотехнологии” при ИКИТ-БАН преди повече от 20 години, доведоха до създаване и патентоване на промишлена технология и инсталация за синтез на нанодиаменти [95]. Детонационната технология за синтез на нанодиаменти се основава на взривяване на мощни взривни вещества (ВВ) или смеси от тях с отрицателен кислороден баланс, при което освободеният въглерод се превръща в диамант. Налягането и температурата в детонационната вълна ( $P - T$  параметри) съответстват на термодинамичната стабилност на диаманта ( $P \geq 10 \text{ GPa}$ ;  $T \geq 3000 \text{ K}$ ).

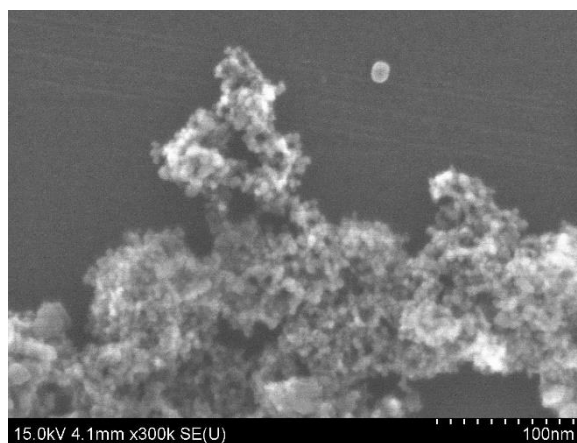
Основните характеристики на получените нанодиаменти са следните [68]:

- структура: 3-слойна;
- диамантени ядра (90% от диамантените атоми) 4-6 nm;
- диамантен слой около ядрата – 0.2 -1.0 nm – 10% от диамантените атоми;
- повърхностен слой от карбонилни, хидроксилни, amino- и хинолино-групи и въглерод;
- насипна плътност –  $0.5 \text{ g/sm}^3$ ;
- пикнометрична плътност –  $2.87\text{-}3.30 \text{ g/cm}^3$ ;
- негорлив остатък  $< 1.5$  от масата;
- количество на летливи примеси (включително  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) – 10-12%;
- специфична повърхност –  $330\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- електрическо съпротивление –  $7.7 \cdot 10^9 \Omega/\text{m}$ .

На фиг. 1.2 са представени SEM изображения на нанодиамант, покрит със сребро при различни увеличения [68]. Вижда се, че наночастиците са с размери 5-20 nm и повечето от тях са във вид на агломерати.



(x 3000)



(x 300 000)

*Фиг.1.2. SEM изображения на нанодиамант, покрит със сребро*

Наноразмерните труднотопими частици не се омекчват (или трудно се омекчват) от течните метали. Затова хомогенното им въвеждане в стопения метал е много трудна задача. Това е причината, дълго време да бъде задържано тяхното приложение в металургията в качеството им на модификатори [12]. Плакирането на наночастиците е позволило решаването на този проблем. Един от начините за получаване на активни и омекчващи се от стопилката НМ е методът на механо-химичната им обработка с плакиращи метали в центробежни планетарни мелници [56]. За алуминиевите сплави като метал-протектор се използва Al и/или Cu на прах. В процеса на интензивно триене при такава обработка повърхността на наночастиците се насища със свободни радикали и плакиращият метал Al или Cu навлиза в дефектните места. При въвеждане в стопилката плакиращият слой се разтваря и способства омекчването, а активираната повърхност на наночастиците служи като подложка за зараждане на първичните  $\alpha$ -зърна [24]. Друг начин за плакиране е чрез химически технологии за нанасяне на подходящо метално покритие - Ag, Ni, Cu [8, 38].

## 1.6 Същност на метода на модифициране с наномодификатори.

Същността на метода за модифициране с НМ се състои във въвеждане в стопилката в количество от стотни до десети от процента на специално подготвени (плакирани) нанопрахове на труднотопими нитриди, карбиди, оксиди, оксикарбиди, диаманти и др. с размер на частиците под 100 nm. Поради малките размери и висока специфична повърхност наночастиците се отличават с изключително висока

седиментационна устойчивост, намират се в постоянно движение и не се утаяват или изплуват под действието на гравитационните сили [17]. Придобивайки омокряемост и притежавайки висока седиментационна устойчивост, тези частици се разпределят хомогенно в обема на течния метал и служат като кристализационни зародиши на хетерогенна кристализация при затвърдяване на стопилката. Така се създават условия за локално преохлаждане и обемна кристализация, възпрепятстващи нарастването на дендритите и водещи до значително издребняване или на макрозърната, или на структурните съставляващи на сплавта на микроново (възможно е съчетание и на двата процеса) и до изменение на морфологията на кристалната структура, което от своя страна се отразява на свойствата на отливките [3, 35, 56]. Установено е, че ефективността на НМ се увеличава с намаляване размера на въвежданите частици и с повишаване на степента на тяхното усвояване от стопилката [12]. Освен това, частиците на НМ се явяват и дисперсионни уякчители, които препятстват движението на дислокациите и по този начин способстват за допълнителното уякчаване на материала [12, 56]. Съществуват многочислени изследвания за влиянието на този метод на модифициране върху структурата и свойствата на отливки от топлоустойчиви никелови сплави, сплави на основата на желязо, алуминий и др., описани в различни публикации [3, 12, 56, 64]. Изследванията са показали, че ултрадисперсните добавки увеличават якостта средно с 15-20 % при едновременно увеличаване на пластичността - 1.5-2 пъти [35].

Кристализацията на сплави с НМ е изследвано чрез теоретичен анализ и математично моделиране [8, 9, 35, 38, 53, 55, 56]. Предложен е математичен модел на зараждане и нарастване на твърдата фаза в бинарна сплав при наличие на НМ [9]. Установени са основните особености на такъв тип кристализация: вида на плакиращия метал, размерите на наночастиците, електрическите полета и повърхностните енергии на зародиша на твърдата фаза. В литературата [56] са изведени уравненията, описващи конвективния топло- и масопренос, допълнени с уравнението за обемно затвърдяване при наличието на частици със зададена функция на разпределение на техните размери. Така са получени зависимости на нарастване радиуса на кристала и изменение на преохлаждането. Разработен е математичен модел за пресмятане на температурата на метални сплави в процеса на непрекъснато охлаждане в течно състояние и по време на кристализация [38]. Показано е, че увеличаването на центровете на кристализация чрез наномодифициране намалява преохлаждането, което е пряко свързано с издребняването на структурата и повишаването на механичните свойства на отливките.

## 1.7 Методи за внасяне на наномодификатори в стопилката.

Заради затрудненията свързани с директното въвеждане на неплакирани ултрадисперсни прахове в стопилката (затруднено омокряне или липса на омокряне на наномодификатора от стопилката, ниска температура на окисление и изгаряне, както и голямата способност към прахообразуване), първоначално са изпробвани методи за въвеждане на прахове TiN и TiCN ( $0.1-0.3\mu\text{m}$ ) в смес с флюси ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ) [27, 28, 29, 30]. Въпреки достигнатите положителни резултати, този метод се е оказал неприемлив от екологична гледна точка. По-широко приложение са получили методите за въвеждане на наномодификатори в състава на лигатури, след предварително смесване на нанопраховете с други материали и компактирането им във вид на модифициращи пръти или таблетки, или директно въвеждане на капсуловани в алуминиев патрон плакирани прахове, разгледани по-долу.

### 1.7.1 Метод за внасяне на наномодификатори в стопилката във вид на лигатури.

С цел повишаване на модифициращата способност на стандартните лигатури Al-Ti, използвани за модифициране на деформируеми сплави, е изследвана възможността за намаляване размера на присъстващите в нея частици на зародишообразуващата интерметална фаза  $\text{TiAl}_3$ .

Разработена е технология, при която след приготвяне на класическата Al-Ti лигатура по метода на електролизно възстановяване на съединението  $\text{TiO}_2$  и отливане при  $1023^\circ\text{K}$  в стопилката са въведени наноразмерни прахове  $\text{LaB}_6$  и смес от 73 wt. %  $\text{AlN}+27\text{ wt. \% TiN}$  [19, 20]. Установено е, че линейният размер на първичните интерметалиди  $\text{TiAl}_3$  след модифициране с нанопрахове е  $13-14\mu\text{m}$ , докато при модифициране на тази лигатура по известен метод с помощта на  $\text{TiB}_2$  се получават частици  $\text{TiAl}_3$  с размери от порядъка на  $48\mu\text{m}$  – 3-4 пъти по-големи.

По общоприетата технология лигатурата Al-Ti се приготвя чрез сплавяване на Al и гъбест Ti. Недостатък на този метод се явява неравномерното разпределение на Ti в обема на Al стопилка, а следователно, и частиците на зародишообразуващото съединение  $\text{TiAl}_3$  в готовата лигатура, което се проявява в неравномерно издребняване на структурата на отливките. Освен това, тъй като тази лигатура се приготвя при високи температури ( $1273-1573^\circ\text{K}$ ), тя е подложена на газонасищане и окисление, което се отразява на качеството на обработвания с нея метал. С цел намаляване на тези недостатъци е разработена технология [19] за получаване на лигатура Al-Ti с използване

на нанопрах  $\text{TiO}_2$  с размери на частиците 0.03-0.4  $\mu\text{m}$ , вместо обичайно използвания прах  $\text{TiO}_2$  с размери на частиците 200-300  $\mu\text{m}$ . Наноразмерният  $\text{TiO}_2$  се смесва с криолит ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , в съотношение 1:1) и тази смес се въвежда на порции в стопилката при 1223-1243° К при непрекъснато разбъркване. Внасянето на нанопрах  $\text{TiO}_2$  при 1223° К води до намаляване на размера на  $\text{TiAl}_3$ - частиците от 6 на 2  $\mu\text{m}$ , а при 1243 °К – от 5 на 1  $\mu\text{m}$  в сравнение с по-едрия прах. Продължителността на процеса в първия случай е 60 min, а във втория – 45 min. Така че, в случай на приготвяне на Al-Ti лигатура с използване на НМ,  $\text{TiO}_2$ , се намалява не само размера на частиците на  $\text{TiAl}_3$ , но и температурата и продължителността на процеса, както и свързаното с това нежелателно газонасищане.

Разработени са лигатури с използване на TiN и TiCN [19, 21], получени чрез ПХС. Предварително компактираните във вид на брикети нанопрахове по 8 wt. % всеки са сплавявани с алуминий марка EN AW-1050 (Al99,5), 3.0255 в индукционна пещ при температури 1653-1673° К. Получени са лигатури Al-2.8 wt. % Ti – при сплавяване на брикети от TiN с Al и Al-2.6 wt. %Ti – при сплавяване на брикети от TiCN с Al. Отбелязано е, че при по-ниски температури на дъното на тигела остават недоразтворени късчета от брикетите. В летите проби се наблюдава присъствие на финодисперсни частици  $\text{TiAl}_3$ . в количество 9.24 wt. % (при въвеждане на TiN) и 4.73 wt. % (при въвеждане на TiCN). Чрез рентгенофазов анализ са регистрирани продукти на взаимодействие на TiN с Al с образуване на фази  $\text{TiAl}_3$  и AlN, а на TiCN – на фази  $\text{TiAl}_3$ , AlN и  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Установено е и уякчаване на фазата  $\text{TiAl}_3$ , което авторите обясняват с нейното легиране с продуктите на взаимодействие AlN и  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , което е предпоставка за по-висока устойчивост в стопилката, респ. зародишообразуваща способност.

#### 1.7.2 Метод за внасяне на наномодификатори в стопилката под формата на пресовани модифициращи пръти.

Има разработена промишлена технология за пресоване на Al модифициращи пръти с диаметър от 5 до 10 mm, които съдържат 1.7-2.5 wt.% НМ [19,22,41]. Измерените количества нанопрах и алуминий (или деформируеми алуминиеви сплави) във вид на гранули (1.5-3.0 mm), във вид на прах с размери на частиците 0.02-0.04 mm или във вид на парчета тел от алуминий с диаметър 2.0 mm, се поставят в алуминиев тънкостенен патрон с диаметър 165 mm. Патронът се затваря с алуминиев капак, поставя се в барабан с ексцентрични оси, и се върти в течение на 25-30 минути, при което повърхността на алуминиевите частици се плакира с частици НМ. Несмесеното с алуминиевите частици

количество НМ се изсипва и претегля. След това патронът се завалцова, нагрява се до  $400\div 420^{\circ}\text{C}$ , поставя се в контейнер на хидравлична преса и се пресова във вид на пръти с диаметър от 5.0 до 10 mm, които автоматично се намотават на барабан. В зависимост от режима на пресоване, вътрешният обем на прътите има или нишковиден строеж, или не се наблюдават граници на разделение. За повишаване на съдържанието на НМ в модифициращите пръти (диаметър 5 mm) се използва Al на прах с размери на частиците в диапазона 0.02-0.4 mm. Установено е, че сумарната повърхност на прашинките в един и същ обем значително превишава тази на гранулите, което позволява да се получат модифициращи пръти, съдържащи 2-2.5 пъти повече НМ (4.0-5.0 wt. %), отколкото при пресоването на гранули. Количеството на въвежданите НМ в алуминиевите сплави не превишава 0.05 wt. % при разход на модифициращи пръти 20-25 kg на 1 t метал.

### 1.7.3 Метод за внасяне на наномодификатори в стопилката под формата на пресовани таблетки.

Предложен е състав за модифициране на алуминиеви сплави, съдържащ SiC (24-26 wt. %) с размер на частиците 0.01-1.00  $\mu\text{m}$  и алуминий на прах [7]. Размерът на частиците SiC се доближава до размера на критичните зародиши на дендридите на алуминия при кристализация на алуминиевите сплави. Те не се разтварят в стопилката и стават допълнителни центрове на кристализация. Разработен е и метод за въвеждане на този състав в алуминиевите стопилки във вид на таблетки [11, 12]. Таблетката за модифициране се състои от SiC с размери до 0.1  $\mu\text{m}$  и Al на прах марка ПАД с размери 50-150  $\mu\text{m}$ . Диаметърът на таблетката е 8 mm, а височината ѝ - 4 mm. Те се приготвят на пресоващ автомат с ударно действие при налягане на пресоване до 16 тона. Оптималният състав на таблетките е при съотношение SiC:Al - 1:3 и обезпечава якост на натиск 5 МПа, което позволява лесно пресмятане на необходимото количество модификатор и облекчава въвеждането им в стопилката, тъй като няма необходимост от допълнително леярско оборудване. Таблетките се въвеждат в стопилката завити в алуминиево фолио с използване на звънец. Алуминият в състава на таблетките се разтапя при внасяне в течния метал, а дисперсните частици на SiC равномерно се разпределят в обема на стопилката чрез последващо механично разбъркване. По критериална зависимост [37] с отчитане на геометричните параметри на бъркалката, тигела, физичните параметри на дисперсната среда и дисперсната фаза, са определени необходимите обороти на бъркалката ( $320\text{ min}^{-1}$ ), при които се достига равномерно разпределение на дисперсната фаза в целия обем на тигела. Методът е използван и за таблетичане на TiC с размери до

100 nm, смесен с Al на прах в съотношение 1:3 [13]. Получените таблетки с размери - диаметър  $\Phi 10 \times 4$  mm имат якост на натиск 8 МПа. Възможно е приготвяне на таблетки в широк диапазон на размерите посредством сменяемите матрица и пуансон на пресовия автомат.

#### 1.7.4 Метод за директно въвеждане на капсуловани в алуминиев патрон плакирани наномодификатори и механично разбъркване на стопилката.

Този метод е разработен в ИМТСЦХА – БАН и се прилага успешно през последните години [24, 25, 49, 68, 80, 81]. Методът се състои в следното:

1. Подготовка на плакирани НМ за внасяне в стопилката: претегляне и завиване в алуминиево фолио на необходимото количество НМ във вид на прах (без компактиране); внимателно поставяне в Al-патрон; капсуловане на патрона; прикрепяне на алуминиевия патрон към титанова бъркалка.

2. Внасяне на така подготвените НМ в стопилката при температура 740-750°C с помощта на закрепената към бормашина титанова бъркалка и механично разбъркване в продължение на 2-3 min при ниски обороти - под  $100 \text{ min}^{-1}$ . За фиксиране на бъркалката в центъра на тигела, както и с оглед техника на безопасност, бормашината се монтира върху специална стойка.

Както метода на таблетирание, така и този метод е технологично лесно осъществим, но негово предимство пред метода на таблетирание е, че не изисква използване на специално оборудване като пресови автомати.

## 2 Модифициране с наномодификатори на деформируеми алуминиеви сплави от системите – AlCuMg и AlMg

Изследван е [19, 22, 56] ефектът от въвеждане в стопилката до 0.05 wt. % на различни НМ – SiC, B<sub>4</sub>C, TaN, V<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> в състава на модифициращи пръти при получаване на слитъци от деформируеми алуминиеви сплави от системите Al-Cu-Mg и Al-Mg. Въвеждането на прътите се извършва под струята на метала в кристализатора с помощта на установка, позволяваща да се регулира скоростта на постъпване на модифициращите пръти в стопилката, респ. дозирането на модификатора. При това е установено, че добавката на НМ води до издребняване на макрозърното в напречно сечение на слитъците от 1.7 до 4.1 пъти и до повишаване на механичните свойства на пресовани от тях профили: R<sub>m</sub> - с 2.3-5.2 %, R<sub>p0.2</sub> – с 1-11 % и A<sub>5</sub> - с 11.6-31.6 %.

Така например, при леене на слитъци с диаметър 190 mm от сплав ENAW-2024, AlCu4Mg1, (Д16)(система Al-Cu-Mg), модифициращият прът (с диаметър 6 mm), е пресован от гранули на сплав Д16 и НМ - SiC. От хомогенизираните слитъци (задържане 6 часа при 480-500° C и охлаждане на въздух) са пресовани пръти с диаметър 12 mm. След закаляване от тях са взети образци за изпитване на механичните свойства. Анализът на получените резултати показва, че в резултат на модифицирането с НМ – SiC, средната площ на макрозърното по сечение на слитъка намалява средно от 1.7 пъти (от 0.35 mm<sup>2</sup> за сплав, модифицирана по серийната технология на завода с лигатура Al-Ti, на 0.20 mm<sup>2</sup>), на ½ от радиуса на слитъка – 2.3 пъти (от 0.35 на 0.15 mm<sup>2</sup>). Якостта на опън R<sub>m</sub> на образци от пресованите пръти се повишава с 2.3 %, границата на провлачане R<sub>p0.2</sub> – с 11 %, а относителното удължение A<sub>5</sub> – с 31.6 %.

При полунепрекъснато леене на слитъци с диаметър 480 mm от сплав AlCu4MgSi, (ENAW-2017A) (Д1\*) (система Al-Cu-Mg-Si), в стопилката при температура 710° C са внасяни пръти (диаметър 10 mm), пресовани както само от гранули на сплав Д16, така и на смес от гранули на Д16 и НМ SiC, B<sub>4</sub>C и V<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> [22]. След хомогенизация (задържане 6 часа при 480-500° C и охлаждане на въздух) от слитъците е пресован ъглообразен профил – полица с дебелина 20 mm. Механичните свойства са определяни върху плоски образци от профила след закаляване (задържане 15 min при 480-500° C и охлаждане в студена вода). Изследването на структурата на напречни темплети от слитъка показва, че най-голямо издребняване на структурата дава модификатора V<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>. В сравнение с

обработените по серийната технология на завода сплави, внасянето на пръти, пресовани само от гранули на Д16 (AlCu4Mg) и НМ SiC,  $V_xC_yN_z$  и  $B_4C$ , повишава съответно  $R_m$  с 1.9%, 3.8%; 3.8% и 4.9%;  $R_{p0.2}$  - с 1.38%; 1.0%; 4.6% и 5.1%; а  $A_5$  - с 3.17%; 11.64%; 23.8% и 14.28% съответно. Модификаторът  $V_xC_yN_z$ , дава най-добър общ ефект.

При полунепрекъснато леене на слитъци с диаметър 420 mm от сплав AMg6 (система Al-Mg) с помощта на модифициращи пръти са въвеждани BN, SiC и TaN [19]. Изследването на структурата в напречно сечение на слитъците показва, че ако при леене по серийна технология (модифициране с лигатура Al-Ti) средната площ на макрозърното е  $0.322 \text{ mm}^2$ , то BN я намалява до  $0.146 \text{ mm}^2$  (2.2 пъти), SiC – до  $0.123 \text{ mm}^2$  (2.6 пъти), а TaN – до  $0.078 \text{ mm}^2$  (4.1 пъти). Модификаторът TaN е добавян и при леене на слитъци с диаметър 300 mm от същата сплав. Механичните свойства на пресовани от тях пръти (диаметър 35 mm) нарастват както следва:  $R_m$  – с 5.2 %,  $R_{p0.2}$  – с 10.6 %,  $A_5$  – с 15.4 %.

Докладвани са и резултати от сравнителни изследвания при кокилно леене на сплав ENAW-2024, (AlCu4Mg1), (Д16) [19]. Въвеждани са модификаторите TaN, BN, SiC,  $B_4C$ ,  $LaB_6$  и  $Ti_xC_yN_z$ , под формата на пресовани пръти (с диаметър 5 mm), както от гранули с НМ, така и от Al на прах с НМ. Както беше споменато по-горе в раздел 1.7.2, използването на Al на прах позволява да се получат пръти, съдържащи 2÷2.5 пъти повече НМ ( $4.0\div 5.0 \text{ wt } \%$ ), отколкото при пресоването им от гранули. Освен пръти, съдържащи различни видове НМ, е използвана и прътова лигатура Al+2wt.%Ti. Сплавта Д16 е стопявана в електросъпротивителна пещ. След модифициране са отливани кокилни проби с диаметър 35 mm и височина 130 mm. При анализ на структурата на напречното сечение на пробите е установено следното: Модифицирането с пръти от гранули с НМ намалява средната площ на макрозърното в сплав Д16 от 7.6 до 15.1 пъти (за изходната сплав средната площ на зърната е  $1.06 \text{ mm}^2$ ), при което най-голям ефект имат наномодификаторите TaN, BN и  $B_4C$  (намаляващи средната площ на зърната до площ  $0.07 \text{ mm}^2$ ). При модифициране с пръти от Al на прах с НМ, най-голямо издребняване (53 пъти) дава  $B_4C$  (до средна площ на зърната  $0.02 \text{ mm}^2$ ). За  $LaB_6$  издребняването е 26.5 пъти (до  $0.04 \text{ mm}^2$ ), за SiC – 15.1 пъти (до  $0.07 \text{ mm}^2$ ) и за  $Ti_xC_yN_z$  - 21.2 пъти (до  $0.05 \text{ mm}^2$ ). В сравнение с прилаганите НМ, обработката със стандартна лигатура Al–2 wt. % Ti е с по-слаб ефект – средната площ на макрозърното намалява 5.9 пъти (до средна площ на зърната  $0.18 \text{ mm}^2$ ).

Размерът на зърната в слитъците (средната площ на зърната) не касае пряко механичните характеристики на готовия полуфабрикат, тъй като те се формират в процеса на следваща пластична деформация [28]. Издребняването на зърната в деформируемите сплави се прилага основно за повишаване скоростта на кристализация и като следствие – на производителността на процеса, както и за намаляване склонността на сплавите към образуване на горещи пукнатини и осева порестост. Това намалява и брака от такива дефекти в слитъците. В тази връзка интерес представляват резултатите от приложение на НМ-съдържащи пръти в производствени условия, при полунепрекъснато леење на блокове на един от най-големите типоразмери – сечение 400x1560 mm, височина 2500 mm и маса 5.5 t от алуминий марка ENAW-1070A, (Al99.7), (A7\*) [19]. Прилагано е модифициране с пръти с диаметър 8 mm, съдържащи TiN или TiCN при сумарно съдържание на Ti в Al- 0.025 wt. %. От 9 слитъка, отляти с модифициране (5 - с TiCNO, 4 - с TiN) заради пукнатини в долната част е бракуван само един - 1. Съдържанието на Ti в сплавта при модифициране и с двата вида НМ е 0.028 wt.%, а размерът на зърната е приблизително еднакъв (0.05-0.03 mm) и в двата случая. От 9-те слитъка, отляти едновременно от един и същ метал на една и съща машина в паралелен кристализатор, но без въвеждане на НМ, 5 са бракувани заради пукнатини - от една до три пукнатини с дължина 45-300 mm. Съдържанието на Ti в пробите-свидетели е 0.012-0.015 wt. %, а големината на зърната е в границите от 0.3 до 2.2 mm. Това потвърждава ролята на НМ при формирането на дребнокристална структура, която предотвратява и образуването на горещи пукнатини, т.е. води до повишаване на якостта на метала при високи температури.

### 3 Модифициране с наномодификатори на леярски алуминиеви сплави.

#### 3.1 Модифициране на подевтектични и евтектични AlSi сплави – влияние върху структурата и свойствата

Резултатите от обширни изследвания за влияние на НМ при обработка на различни леярски алуминиеви сплави с модифициращи пръти са разгледани подробно в [19, 41, 56]. Стопилката е дегазирана с хексахлоретан ( $C_2Cl_6$ ) в количество - 0.3 wt. % и модифицирана със стандартен троен покривно-рафиниращ и модифициращ флюс - СТМ (25.0%NaF-12.5%KCl-62.5%NaCl), в количество 1,5 wt.% за изходна сплав. При допълнителна обработка с модифициращи пръти е намалено количеството на флюсите до - 0.8-0.9 wt. %, от количеството на сплавта. Образците са отливани в метална форма (кокила). В резултат на въвеждане на 0.05-0.08 wt. % от наномодификаторите -  $B_4C$ , BN, TiCN, VC и смес  $B_4C+BN$  в сплави AlSi12, AlSi10Mg, AlSi7Mg и AlZn10Si7, се издребнява макро- и микро-структурата на сплавите. Дължината на първичните дендритни кристали по оста им намалява близо 3 пъти, а размерът на макрозърната – близо 2 пъти, което води до повишаване на границата на якост  $R_m$ - с 3 до 25 % и на относителното удължение  $A_5$ - 1.4-4.6 пъти. Изтъква се, че ефектът от обработка на стопилката със смес от наномодификатори е по-голям, отколкото в резултат от въвеждането на един единствен наномодификатор само от един състав. Например, при обработка на сплав AlSi7Mg със смес от 75 wt. %  $B_4C$  + 25 wt. % BN,  $R_m$  се повишава с 25 %, а относителното удължение – 1.4 пъти в сравнение с обработката само с  $B_4C$  (100%). Установен е положителен ефект и върху свойствата на вторични алуминиеви сплави [19, 41, 56]. Така, например, механичните свойства на вторична сплав AlSi7Mg ,(AK7) са (Fe до 1.3 wt. %; Si 6-8 wt. %; Mn 0.2-0.6 wt. %; Ni до 0.3 wt. %; Cu до 1.5 wt. %; Mg 0.2-0.5 wt. %; Zn до 0.5 wt. %) след модифициране само с 1.5 wt. % СТМ са  $R_m$  =205 МПа,  $A_5$ =3.6%. Съчетанието на 0.9 wt. % СТМ с въвеждане на наномодификатор VCN повишава  $R_m$  до 217 МПа, а  $A_5$  до 6.8% (1.9 пъти) [19].

Недостатък на тези изследвания е прилагането на наномодификатори в съчетание с модифициращ флюс, съдържащ флуорни (NaF) – и хлорни ( KCl, NaCl,  $C_2Cl_6$  ) - съединения. Това, от една страна, е екологично неиздържано, а от друга – може да се отрази на чистия ефект от въвеждането на наномодификатори в сплавите. На това,

вероятно, се дължат и големите изменения в пластичността на сплавите - в някои случаи до 4.6 пъти.

Интерес представляват данните за влиянието получено от въвеждане с модифициращ прът на 0.02 wt. %  $\text{B}_4\text{C}$  в сплав  $\text{AlSi7Mg}$ , върху свойствата на отливки, получени чрез полутечно шамповане [19]. Механичните свойства на сплавта са изследвани след термична обработка по режим T5. Модифицирането с  $\text{B}_4\text{C}$  води до повишаване на  $R_m$  от 240 на 257 МПа (с 6.9%) и на  $A_5$  - от 4.9 до 10.3% (2.1 пъти). При изследване на структурата е установено, че това подобряване на свойствата на сплавта се дължи на издребняване на дендритните кристали и евтектиката. За съжаление не се посочва какви детайли са отливани.

Същата обработка е прилагана и при кокилно леене на бутала с диаметър 76.5 mm от сплав тип  $\text{AlSi9Cu2}$ . Буталата са термообработени по режим T6. В резултат на обработка с  $\text{B}_4\text{C}$ , якостта  $R_m$  се повишава с 4.6 % (от 248 на 260 МПа), а твърдостта HB - с 4 % (от 1200 на 1250 МПа). По ГОСТ удължението за бутални сплави не се регламентира.

В други изследвания [17] се разглежда влиянието на добавки до 0.05 wt.% TiN (във формата на прът с диаметър 9.5 mm със съдържание 1.5-2.7 wt. % TiN) върху свойствата на конусна отливка „Обтекател” от сплав  $\text{AlSi9MgCu}$  с тегло 15.5 kg (25 kg с леяковата система). Отливката се получава в комбинирана пясъчно-метална форма. Същата работи в тежки експлоатационни условия и към нея се предявяват високи изисквания към механичните ѝ свойства в термообработено състояние:  $R_m \geq 350$  МПа,  $R_{p0.2} \geq 240$  МПа,  $A_5 \geq 5\%$  и HB 1100-1170 МПа. Отбелязва се, че при работа по стандартната заводска технология с използване на конвенционални флюси и лигатури не всички отливки отговарят на тези технически изисквания. В резултат на модифициране с TiN (вместо със стандартната лигатура Al-10 wt.% Ti), са получени детайли с механични свойства надвишаващи изискванията към отливките:  $R_m = 354-360$  МПа,  $R_{p0.2} = 246-255$  МПа,  $A_5 = 5.5-6\%$  и HB = 1125-1150. Показателно е, че свойствата и на трите отлети детайла практически не се различават, въпреки значителния технологичен престои при леене, което свидетелства за устойчивост на модифициращия ефект, постигнат с добавяне на 0.05 wt.% TiN.

Дискутира се и механизмът на модифициране с пресовани пръти [22]. Издребняването не може да бъде обяснено с теорията, свързваща това явление със

съответствието на параметрите на решетките на частиците на модификатора и алуминия (или твърди разтвори на негова основа). Типовете решетки на използваните нанопрахове и техните параметри са най-разнообразни (от кубична система от хексатетраедрически клас до хексагонална система от дихексагонално-пирамидален клас) и съществено се различават от тези на алуминия. Видимо, тези различия не играят решаваща роля в процеса на зараждане на кристалите. Зародишообразуващата способност на различните по кристален строеж прахове се определя от един и същ фактор. Общото за всички изучени нанопрахове се явява начина на тяхното приготвяне и прилагането им като модифициращи пръти – чрез пресоване на композиция, съставена от частици на алуминия и частиците на праховете. Проявява се така т.нар. ”покривна” активност, дължаща се на впресоване на пластичния алуминий в дефектните места на наночастиците с образуване на плакиращ слой от алуминий, който служи за подложка при кристализацията на зърната на  $\alpha$ -твърдия разтвор. Издребняването на евтектиката е свързано с това, че тя кристализира в намалените междусни обеми на дендритите на първичния  $\alpha$ -твърд разтвор. Разработен е също така метод за получаване на модифицирана структура на сплав  $AlSi12$  при въвеждане на нанопрах  $TaN$  без използване на пръти.  $TaN$  в количество 0.1-0.15 wt.% е насипван на дъното на кокила с вертикална делителна повърхнина, след което сплавта е заливана при едновременно възбуждане на ултразвукови колебания. Установено е, че при въвеждане на  $TaN$  в стопилката без прилагане на ултразвук механичните и деформационните характеристики са:  $R_m = 195$  МПа;  $A_5 = 1.5\%$ ;  $HB = 629$  МПа, а при възбуждане на ултразвукови колебания тези характеристики се повишават на:  $R_m = 256$  МПа (с 31.3%);  $A_5 = 10.8\%$  (7.2 пъти);  $HB = 639$  МПа (с 1.6%). Прилагането на ултразвук води до висока степен на издребняване както на дендритите на  $\alpha_{Al}$ , така и на евтектиката. Този ефект се обяснява с активиращото действие на ултразвука върху потенциалните центрове на кристализация. Ясно е, че значителна роля играе промяната на повърхностното напрежение на границата НМ-стопилка, подобряващо омекрянето на наномодификатора. Недостатък на този метод е, че изисква специално и скъпо оборудване.

В публикациите [10, 11, 12], са изложени резултатите от комплексни изследвания на структурата и свойствата, в т.ч. технологични, при модифициране на подевтектични  $Al-Si-Mg$  сплави  $AlI4$  ( $AlSi10Mg$ ) и  $AlI4C$  ( $AlSi10MgSb$ ), с 0.1 wt.% таблетирани  $SiC$  (размери до 0.1  $\mu m$ ). Средната площ на макрозърната за сплав  $AlI4$  намалява от 2.5 до 3 пъти (до 15.6  $mm^2$  от 57  $mm^2$ ),  $DAS$  - с 15  $\mu m$  – около 2 пъти (от 15-20  $\mu m$  на 10  $\mu m$ ).

Издребняване на евтектиката и Fe-съдържащите фази не е наблюдавано. Това, вероятно, се дължи на високото съдържание на Fe (0.9-1 wt.%) в изследваните сплави. Чрез рентгеноструктурен анализ е установено, че в изходна сплав АЛ4 се наблюдават фазите:  $\alpha$ -Al,  $\beta$ -Si,  $\text{Al}_5\text{FeSi}$ ,  $\text{FeAl}_3$  и  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . След добавяне на 0.1 wt.% SiC в сплавта, освен тези фази, е регистрирана и нова фаза, а именно -  $\beta$ -SiC. Това е свидетелство за усвояване на SiC-частиците и тяхната роля като подложка за зараждане на нови зърна при кристалазация. Модифицирането води до: повишаване на  $R_m$  с 8-9%; на  $R_{p0.2}$  с 9-10%; на  $A_5$  с 18-25%; на микротвърдостта с 10-15%; на ударната жилавост с 15-20% и за двете сплави. Получено е повишаване на: тънколивкостта (определяна по метода на заливане на пръти) с 8% (АЛ4) и с 3,5% (АЛ4С) и на херметичността с 15% (АЛ4) и с 5% (АЛ4С). Отбелязва се и повишаване на плътността на отливките с 2.4%, но не се посочват конкретни данни. Сплавите имат висока пукнатиноустойчивост (определяна по метода на пръстеновидната проба) и ниско газосъдържание, съответстващо на 1-ви бал порестост (определяно чрез вакуум проби). Няма данни за количествено определяне на водород и неметални включения в стопилките. Направени са и корозионни изпитания. И двете сплави имат висока устойчивост на обща корозия и нямат склонност към междукристална корозия [10].

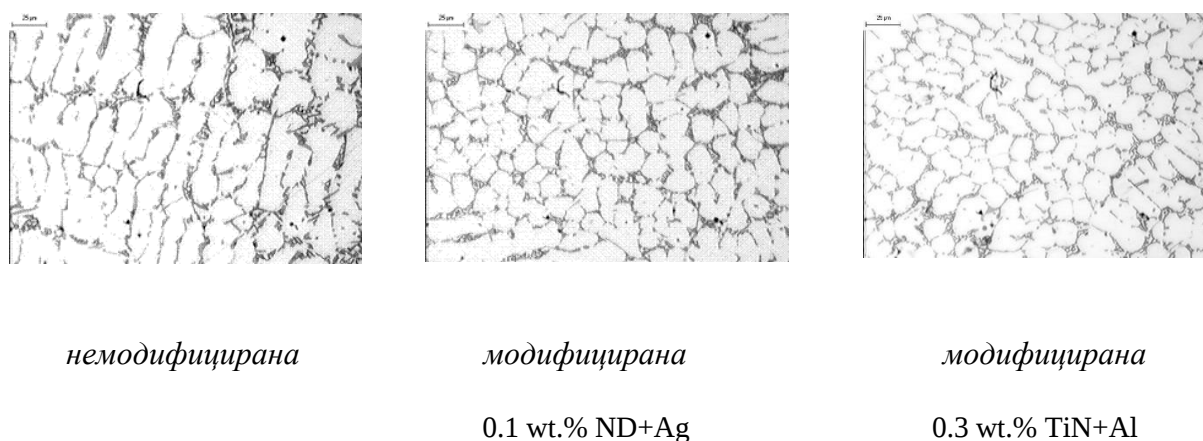
Повишаване на технологичните свойства е установено и след добавяне на 0.3 wt.% таблетирани TiC в сплави В93\* ( $\text{AlZn7Mg2Cu}$ ) и АК9\* ( $\text{AlSi9Mg2Cu}$ ) [10]. Тънколивкостта на сплав АК9 се повишава с 6.2%, а на сплав В93 - с 1.5%. Пукнатиноустойчивостта на сплав АК9 е висока и не се променя след модифициране. Силумините нямат склонност към образуване на горещи пукнатини, докато такава склонност е характерна за сплавите от системата Al-Zn. Добавката на TiC в сплав В93 намалява тази склонност до нивото на сплав АК9. И за двете сплави съдържанието на разтворени газове съответства на порестост от първи бал.

В [2] е изследвано модифициращото влияние на TiC върху структурата на подевтектична алуминиева сплав А356 ( $\text{AlSi7Mg}$ ). Използван е наномодификатор в количество 0.1 wt. % TiC, с размери на частиците 70-80 nm. Същите са активирани (плакирани) механо-химично с Al - пудра в планетарна мелница. Плакираните наночастици са добавяни към Al лента, която е пресована под налягане 300 МПа за премахване на оксидния слой от повърхността им. Сплавта е стопявана в муфелна пещ с графитов тигел. Алуминиевата лента е добавяна в стопилката при 750°C с последващо разбъркване (2-3 min). Отливани са образци с диаметър 10 mm в цилиндричен меден

кокил. Чрез SEM е установено, че след модифициране разстоянието между първичните оси на алуминиевите дендрити на  $\alpha_{Al}$  значително намалява, като финните Al зърна са заобиколени с малки евтектични Si кристали. Механичните свойства на сплавта A356 (AlSi7Mg, след режим на термообработка T6) преди и след модифициране са съответно:  $R_m=267$  MPa и 284 MPa (увеличение с 6.7%);  $R_{p0.2}=181$  MPa и 197 MPa (увеличение с 8.8%) и  $A_5=6.8\%$  и 8.3% (увеличение с 22 %). Тези изменения в свойствата са близки до получените при модифициране на подевтектични сплави тип AlSi10Mg с таблетирани SiC, разгледани по-горе. За изясняване на механизма на уякчаване са проведени изследвания с HR-TEM. Установено е, че в процеса на кристализация дислокациите в наномодифицирана сплав се концентрират близо до границите на зърната, които са бариери за дислокационното преплъзване. При намаляване на размера на зърната, дислокациите могат да изминат по-малко разстояние за достигане на границата със друго (съседно) зърно, в резултат на което якостта на сплавта нараства.

В [63] е изследвано модифицирането на по-големи количества (100 kg) стопилка от сплав A356 (AlSi7Mg). Топенето е извършвано в електросъпротивителна пещ. Добавян е нанопрах TiC (20 nm) в количество 0.03 wt.%. Технологията на предварителна обработка и внасяне на TiC са същите, като описаните в [61]. Променено е само времето за разбъркване на стопилката след добавяне на модификатора, което е удължено от 2-3 min на 10 min. Получавани са отливки в специални пясъчни форми при температура на заливане на формите около 730°C. Отливките са термообработвани по режим T6. Образци от отливките са изследвани чрез количествен анализ на макроструктурата. Установено е, че в сравнение с изходната сплав добавката на TiC води до: издребняване на макрозърната с 44.5%. Чрез SEM-анализ е установено издребняване на  $\alpha$ -зърната и наличие на малки евтектични окръглени Si-частици, разположени равномерно между границите на зърната. Относителното удължение нараства с 20% за образци взети от края и с 50%, за образци взети от средата на отливката. Твърдостта нараства с 18%, а якостта на опън не се променя. За определяне вида на фазите е проведено изследване на химическия състав с емисионен спектроскоп и XRD-анализ. Установено е, че въвеждането на наночастиците не води до изменение на химическия състав на сплавта и до образуване на нови фази. Авторите предполагат, че механизмът на уякчаване е свързан с увеличаване броя на дислокациите, тъй като струпване на дислокации се наблюдава в близост до границите на зърната.

Проведено е модифициране на сплав AlSi7Mg с прилагане на метода за въвеждане в стопилката на плакирани НМ с помощта на алуминиев патрон и механично разбъркване. Изследвани са нанопрахове на TiN и SiC плакирани с Al, AlN плакиран с Al+Cu и нанодиамант (ND) плакиран със Ag [24, 25, 49, 68, 81,117,118,119,120]. Преди внасяне на НМ стопилките са дегазирани с Ar (3-5min). Отливани са пробни образци в метална форма. Структурата и свойствата на сплавта са изследвани в лято състояние. Добавки от TiN+Al (0.03-0.35 wt. %) и AlN+Al+Cu (0.05-0.1 wt.%) водят до намаляване на средния диаметър на клетките с 26-28 %, на DAS - с до 15 % и до издребняване на силициевите частици и интерметалидите. Микротвърдостта нараства с до 14 %,  $R_m$  - с до 10.6 %, а удължението – над 2 пъти (от 4.9 на 10.8%) [81]. Подобни ефекти са получени и при модифициране с 0.1-0.15 wt. % ND+Ag [80]. Чрез термичен анализ [49] са регистрирани изменения на температурите през различните стадии на кристализация, стойностите и продължителността на преохлаждане след обработка на стопилки от сплав AlSi7Mg с нанопрахове ND+Ag (0.1 wt. %) и TiN+Al (0.3 wt. %), които свидетелстват за наличие на модифициращ ефект. Установените термични ефекти кореспондират с резултатите от металографския анализ (фиг.3.1) [49].



Фиг.3.1. Микроструктура на изходна и модифицирана с ND+Ag и TiN+Al сплав AlSi7Mg

В [80] е изследвана и фасонна отливка с тегло 0.470 kg от сплав AlSi7Mg преди и след обработка на сплавта с 0.1 wt.% SiC+Cu, внасян по този начин (алуминиев патрон и механично разбъркване). Добавката на SiC води до намаляване на средния диаметър на евтектичните клетки с 39.5%, на DAS - с 26.1% и до увеличаване на  $R_m$  с 23.4%, на  $R_{p0.2}$  - с 14.8% и на  $A_5$  - със 74%. Отливките са изследвани само в лято състояние. Установените значителни ефекти на влияние на НМ при прилагане на метода за директно

въвеждане с алуминиев патрон свидетелстват за това, че те (НМ) се усвояват добре в стопилката и действат като зародишообразователи при в процеса на кристализация. Освен това, метода е технологично лесен за осъществяване и е екологично безопасен, тъй като не включва флюсова обработка с флуориди и хлориди, което прави неговото приложение перспективно.

В [66, 72] са изследвани възможности за получаване на композити с уякчена матрица от сплави А356 (AlSi7Mg) и Al-20Si чрез внасяне на нанодисперсен  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 nm). При такава обработка, освен уякчаващ ефект, е установен и модифициращ ефект върху структурата.

В случай на сплав А356 (AlSi7Mg) [66] е използван „rheo-casting” процес. 3 kg сплав е стопявана в графитов тигел в специална пещ с утройство за разбъркване. След дегазиране с Ar при 630°C стопилката е охлаждавана до 590-605°C и при достигане на полутвърдо състояние е внасян нанопрах  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1. 2 и 3 wt. %), ( . Отливани са пробни тела в метална форма. Най-добри резултати са получени при добавка в сплавта на 2 wt. %  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В сравнение с изходната сплав дължината на дендритите намалява от 24.9 на 20.5  $\mu$ m, а на Si- частици в евтектиката от 3.8 на 2.5  $\mu$ m. В лято състояние R<sub>m</sub> нараства с 34 %, HB – с 31 % и A<sub>5</sub> – с 90 %. След термична обработка по режим Т6 тези изменения са съответно за R<sub>m</sub> – с 39.5 и за A<sub>5</sub> – с 25%, т.е ефектът върху якостта на сплавта се увеличава, а върху пластичността и се намалява.

### 3.2 Модифициране на надевтектични AlSi сплави – влияние върху структурата и механичните свойства на сплавите.

Преди модифициране на сплав Al-20Si [72] с нанопрах от  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сплавта е дегазирана при 740 °C чрез продухване с N<sub>2</sub>+1%Cl<sub>2</sub>, в продължение на 2 min. При понижаване на температурата до 700 °C в стопилката е внесен двойно капсулован в патрон  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1, 0.5 и 1 wt. %) с едновременно прилагане на ултразвукова кавитация за време - 15 min. Пробните тела са отливани в метална форма (кокила). Установено е, че първичните Si-кристали се окръгляват и размерите им намаляват близо 5 пъти (от 172  $\mu$ m за изходна сплав, на 30-36  $\mu$ m за сплав с 0.5 wt. %  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При това е наблюдавано и издребняване на евтектичния Si с изменение на морфологията му от грубо пластинчата до фино коралообразна форма. Обработката само с ултразвук или само с класически

модификатор Р (0.04 wt. %) води до по-слабо намаляване на размерите на първичния Si (до 78  $\mu\text{m}$ ), като и в двата случая не се забелязва модифициране на евтектиката. Около издребнените кристали на първичния Si е регистрирано и увеличаване на количеството на първична  $\alpha$  –фаза, също с издребнени зърна. Добавката на 0.5 wt. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  води до увеличаване на  $R_m$  с 26%, на  $R_{p0.2}$  - с 5% и до впечатляващо нарастване на пластичността  $A_5$  от 0.37 на 1.12 (с 365%). Тези резултати са показателни като възможност за едновременно издребняване на всички структурни съставляващи в буталните сплави чрез обработка с НМ. Както беше коментирано в раздел 1.3.2, това е благоприятно за подобряване на свойствата им при стайна и повишени температури.

Модифициране на кристалите на първичния Si с помощта на прах от цинков сулфид ZnS. Често се предполага, че частиците от алуминиев фосфид (AlP) са центрове за кристализация на първичния силиций в надевтектичните Al-Si сплави, тъй като, както кристалната структура, така и параметърът на решетката на AlP (кристална структура: кубична; параметър на решетката: 5.431 Å) са близки до тази на силиция (кристална структура: кубична; параметър на решетката: 5.421 Å), има минимално несъответствие между фазата на AlP и Si (<1%) [122].

Поради структурното сходство на цинковия сулфид ZnS и AlP беше проучено използването му като модификатор (инокулант) за издребняване на първичния Si. ZnS се среща в две често срещани полиморфни модификации, цинкова бленда (наричан още сфалерит, с кубична решетка и параметри на решетката 5.410 Å) и вюрцит (хексагонална решетка с параметри на решетката  $a = 3.249$  Å,  $c = 5.207$  Å). ZnS има кубичната структура на сфалерит (цинкова бленда) под 1020 ° C и има хексагонална структура на вюрцит над тази температура на фазовия преход [123].

Експериментите бяха проведени чрез добавяне на 0,5 wt.% прахообразен ZnS, с чистота 99,99% и размери по-малки от 44  $\mu\text{m}$ , добавяни към надевтектичната Al-18Si стопилка с леко разбъркване при 800 ° C. След 20 минути се вземат проби чрез заливане с течен метал на предварително загрята стоманена форма, която след това се охлажда с вода с приблизително 15° K / s.

Поради значителното издребняване на първичния Si, използвайки частици сфалерит-ZnS с микронни размери, частици с наноразмери се използват в опит да се

увеличи ефективността на издребняването. Тъй като наночастиците ZnS не могат да бъдат осигурени от всеки доставчик, те могат да бъдат синтезирани в лаборатория.

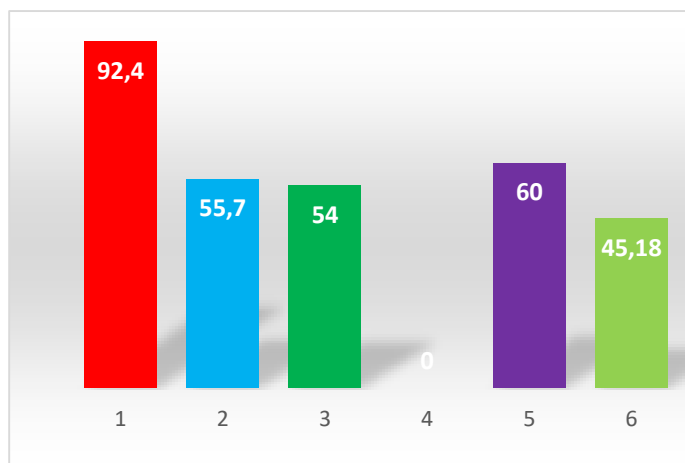
За да се установи влиянието на различни наномодификатори – нанодиаменти (ND) и силициев карбид (SiC), комбинация от фосфор (P) и нанодиаменти (ND), комбинация от фосфор (P) и силициев карбид (SiC) върху структурата на сплав AlSi18 е извършен микроструктурен анализ. Измерени са условният среден диаметър, на отделените по време на доевтвктичната кристализация кристали първичен силиций, както и размера на силициевите кристали в състава на евтектиката. От получените резултати е установено, че модификаторът (P), наномодификаторът (ND), комбинацията от (P) и наномодификаторът (SiC), както и комбинация от (P) и наномодификаторът (ND), имат модифициращ ефект, както върху кристалите първичен силиций така и върху кристалите силиций намиращи се в състава на евтектиката. Наномодификаторът (SiC) оказва модифициращ ефект върху кристалите силиций в състава на евтектиката, но няма модифициращо въздействие върху кристалите първичен силиций в структурата на сплавта AlSi18, при използваните от нас концентрации. Получените резултати са показани в таблица 3.1

*Таблица 3.1 Размери на първични Si кристали и Si кристали в състава на евтектиката на изследваните състави*

| Сплав  | Модификатор | Условен среден диаметър на Si кристали D [ $\mu\text{m}$ ] | Размер на Si кристали в състава на евтектиката [ $\mu\text{m}$ ] |
|--------|-------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| AlSi18 | -           | 92,4                                                       | 250-260                                                          |
| AlSi18 | P           | 55,7                                                       | 115-135                                                          |
| AlSi18 | ND          | 54                                                         | 15-16                                                            |
| AlSi18 | SiC         | Не се измерва                                              | 4-5                                                              |
| AlSi18 | ND+P        | 60                                                         | 17-18                                                            |
| AlSi18 | SiC+P       | 45,18                                                      | 57-59                                                            |

На фиг.3.2. графично е представено изменението на условният среден диаметър на кристалите първичен силиций в структурата на сплавта AlSi18.

1. AlSi18-немодифицирана
2. AlSi18-модифицирана с P
3. AlSi18-модифицирана с ND
4. AlSi18-модифицирана с SiC
5. AlSi18-модифицирана с ND и P
6. AlSi18-модифицирана с SiC и P



Фиг.3.2 Условен среден диаметър на Si кристали [μm]

При немодифицираната сплав AlSi18, формата на първичните силициеви кристали се характеризира със следното: кристалите са с формата на полигони с прави стени и добре оформени пластини, които в равнината на микроскопското наблюдение наподобяват игли или пластинчати кристали с неправилна форма (фиг.3.3). Измереният условен среден диаметър на силициевите кристали е 92,4μm.

Първичните силициеви кристали в модифицираната със стандартен модификатор (P) сплав, се различават по-форма и размери, от тези в немодифицираната сплав AlSi18 (фиг.3.4). Те са по-малки по размери и с компактна форма. Условният среден диаметър на първичните силициеви кристали варира в границите 52,1-59,2μm.

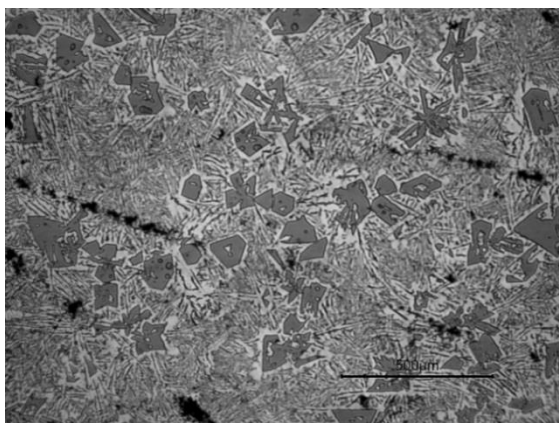
Почти всички първични силициеви кристали в сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор (SiC) са с неправилна звездовидна форма (фиг.3.5). Поради тази причина условният среден диаметър на първичните силициеви кристали не се измерва и не се пресмята. Измерена е най-дългата страна на кристала, която е със среден размер около 250 μm.

В структурата на сплав AlSi18 модифицирана с (ND) преобладават първични силициеви кристали във вид на полигони, а количеството на първични силициеви кристали с неправилна форма е незначително (фиг.3.6). Условният среден диаметър на първичните силициеви кристали в структурата на сплавта модифицирана с наномодификатор (ND) е 54μm.

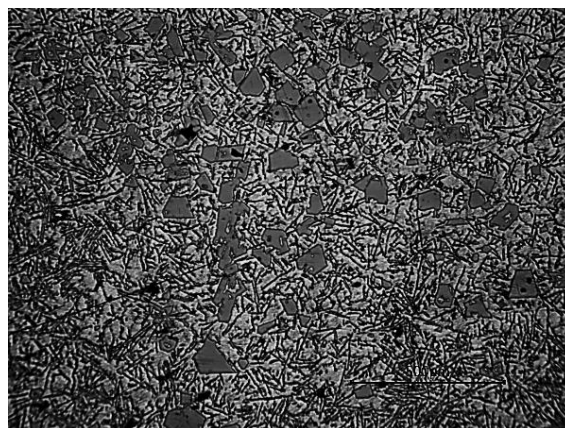
При сплав AlSi18 комбинирано модифицирана с наномодификатор (ND) и с (P) преобладават първични силициеви кристали във вид на полигони и количеството на

първичните кристали с неправилна форма е незначително (фиг.3.7). Измереният условен среден диаметър на първичните силициеви кристали в сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор (ND) и със стандартен модификатор (P) е 60 $\mu$ m.

В структурата на комбинирано модифицираната надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 със стандартен модификатор (P) и наномодификатор (SiC) преобладават първични силициеви кристали във вид на полигони (фиг.3.8). Измереният условен среден диаметър на първичните силициеви кристали при така модифицираната сплав AlSi18 е 45,18 $\mu$ m



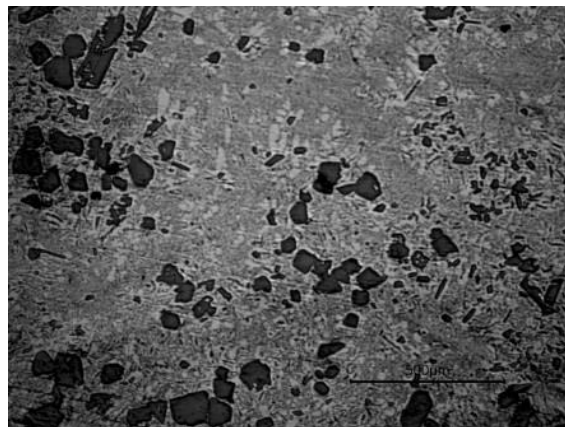
Фиг.3.3 AlSi18 немодифицирана



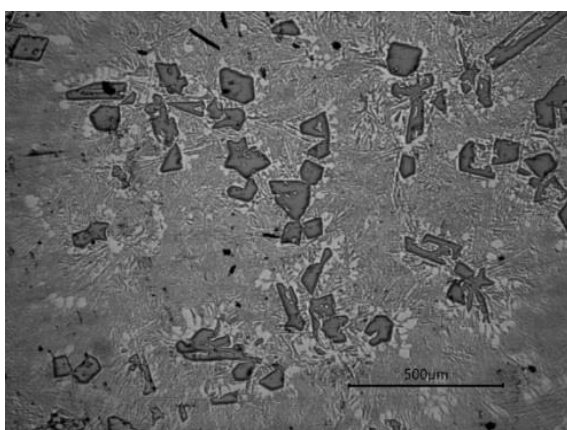
Фиг.3.4 AlSi18 модифицирана с P



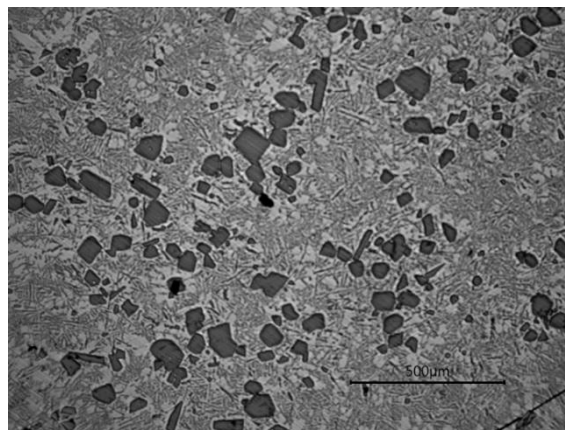
Фиг.3.5 AlSi18 модифицирана със SiC



Фиг.3.6 AlSi18 модифицирана с ND

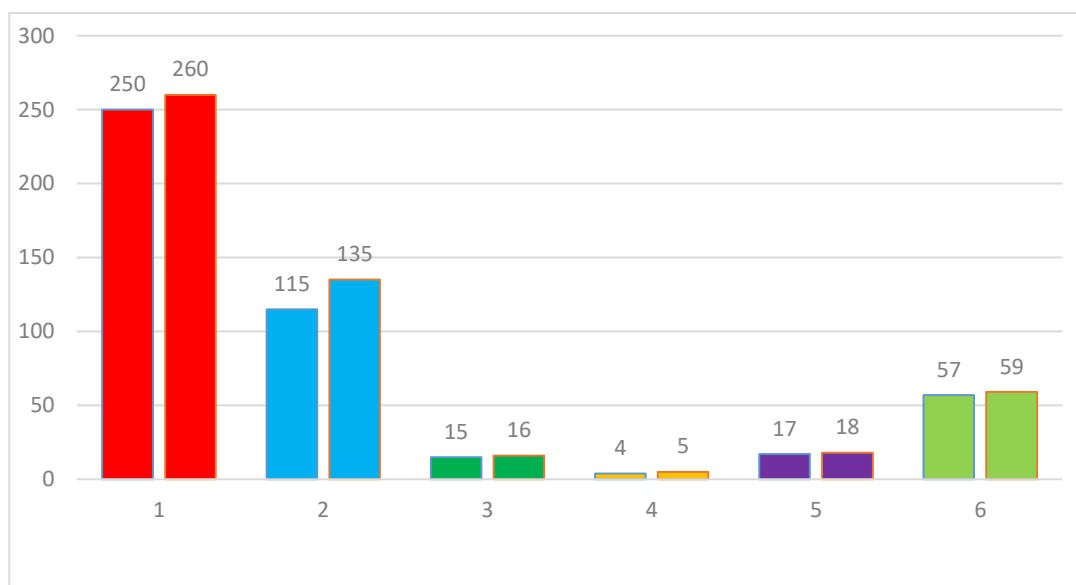


Фиг.3.7 AlSi18 модифицирана с ND и P



Фиг.3.8 AlSi18 модифицирана със SiC и P

Използваните модификатори за модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18, оказват влияние не само върху първичните силициеви кристали в структурата на сплавта, но и върху силициевите кристали в състава на евтектиката. На фиг.3.9 е показано графично изменението на размерите на силициевите кристали в състава на евтектиката на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18, немодифицирана и модифицирана с различни модификатори и комбинации от тях.



Фиг.3.9 Размер на Si кристали в състава на евтектиката на сплав AlSi18 [ $\mu\text{m}$ ]

1. AlSi18-немодифицирана
2. AlSi18-модифицирана с P
3. AlSi18-модифицирана с ND
4. AlSi18-модифицирана със SiC
5. AlSi18-модифицирана с ND и P
6. AlSi18-модифицирана със SiC

Силициевите кристали в състава на евтектиката на немодифицирана сплав AlSi18 имат формата на пластини, изглеждащи като игли в равнината на шлифа и размери достигащи дължина до 250-260  $\mu\text{m}$  (фиг.3.10).

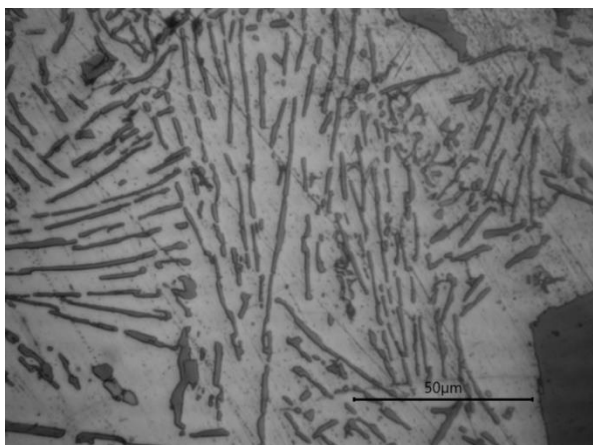
При модифицираната с (P) надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 се наблюдават издребнени евтектични силициеви кристали, с размери които достигат 115-135  $\mu\text{m}$  (фиг.3.11).

В надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор (SiC) силициевите кристали в състава на евтектиката са силно издребнени, като рядко се срещат големи пластини (игли). Те представляват низ от подредени един до друг дребни силициеви кристали, които са с дължина не по-голяма от 4-5  $\mu\text{m}$  (фиг.3.12).

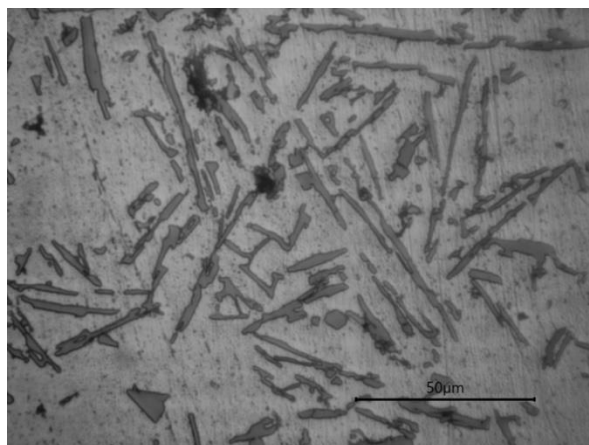
При надевтектичната алуминий-силициева сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор (ND) силициевите кристали в състава на евтектиката също са значително издребнени. Количеството и средната дължина на евтектичните игли е малка. Максималната им дължина е около 15-16  $\mu\text{m}$ , но се увеличава дялът на дребните равноосни силициеви отделения (фиг.3.13).

Силициевите кристали в състава на евтектиката на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 комбинирано модифицирана със стандартен модификатор (P) и наномодификатор (ND) е изградена от добре оформени пластини (игли), около които са прилепнали дребни силициеви кристали (фиг.3.14). Средната максималната дължина на пластините (иглите) е в границите на 17-18  $\mu\text{m}$ .

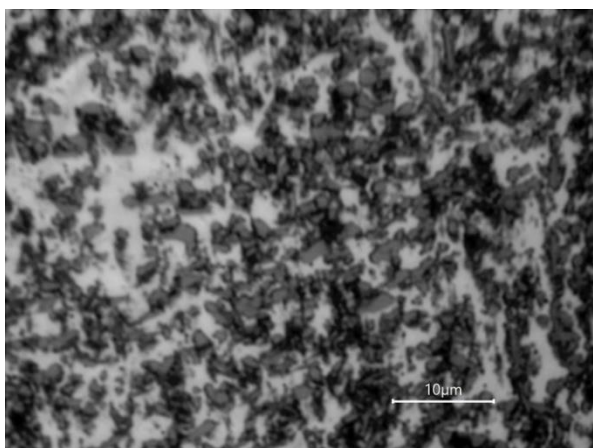
При комбинирано модифициране със стандартен модификатор (P) и наномодификатор (SiC) на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18, евтектиката е изградена от добре оформени пластини (игли), около които са прилепнали дребни силициеви кристали (фиг.3.15). Средната максималната дължина на пластините (иглите) е в границите на 57-59  $\mu\text{m}$ .



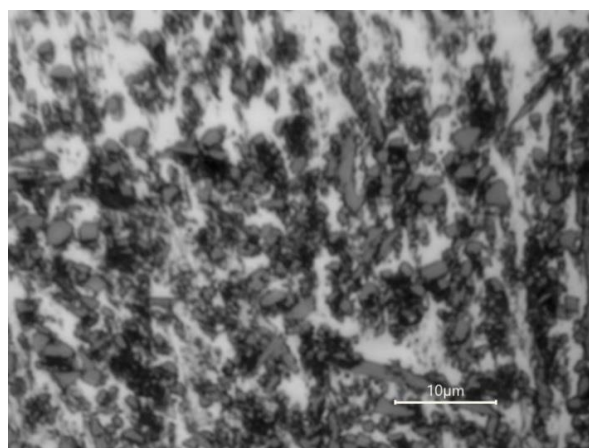
Фиг.3.10 AlSi18 немодифицирана



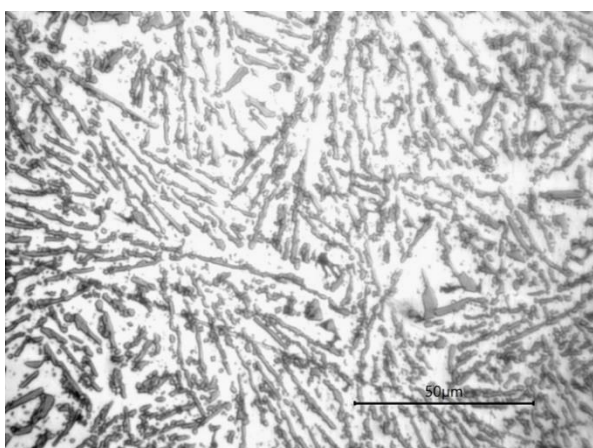
Фиг.3.11 AlSi18 модифицирана с P



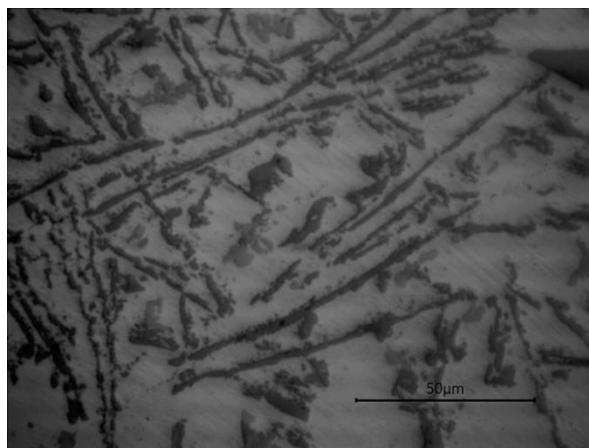
Фиг.3.12 AlSi18 модифицирана със SiC



Фиг.3.13 AlSi18 модифицирана с ND



Фиг.3.14 AlSi18 модифицирана с P и ND



Фиг.3.15 AlSi18 модифицирана с P и SiC

При модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 със стандартен модификатор (P), издребняват кристалите първичен силиций с 39,7%, а също

така издребняват и силициевите кристали в състава на евтектиката от 48,1% до 54%, в сравнение с немодифицираната сплав.

От получените резултати и отчитайки факта, че модификаторите имат двойно действие [45] може да предположим, че при проведените изследвания модификаторът (P) работи не само като модификатор от втори род, но и като модификатор от първи род. Модификаторът (P), използван за модифицирането на изследваната от нас сплав, оказва комплексно модифиращо действие върху структурата на сплавта AlSi18.

Наномодификаторът (SiC) използван за модифициране на сплав AlSi18, успешно модифицира силициевите кристали в състава на евтектиката издребнявайки ги от 98,1% до 98,4%, в сравнение с немодифицираната сплав. Поради факта, че почти всички първични силициеви кристали в структурата на сплавта са с неправилна звездовидна форма, можем да заключим, че при използваната от нас концентрация на номодификатора (SiC), той няма модифиращо действие върху първичния силиций в структурата на сплавта. Предвид сведенията [65, 79], че наномодификатора (SiC) успешно се използва за модифициране на подевтектични алуминий-силициеви сплави, както и от получените от нас резултати можем да предположим, че този модификатор работи само като модификатор от първи род.

Резултатите получени при модифициране с наномодификатор (ND) на сплав AlSi18 показват издребняване на първичните силициеви кристали с 41,6%. Издребняването на силициевите кристали в състава на евтектиката е от 93,8% до 94%, в сравнение с немодифицираната сплав. От получените резултати може да се направи заключението, че наномодификаторът (ND) има комплексно модифиращо действие върху структурата на изследваната от нас надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18, т.е. при използваната от нас концентрация този модификатор работи като модификатор от първи и от втори род.

При комбинирано модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 със стандартен модификатор (P) и наномодификатор (ND) получаваме следните резултати: издребняване на първичните силициеви кристали с 35,1% и издребняване на силициевите кристали в състава на евтектиката от 93,1%-93,2% , в сравнение с немодифицираната сплав. При такъв вид комплексна модифираща обработка на сплавта има издребняване както на кристалите първичен силиций, така и на силициевите кристали в състава на евтектиката на сплавта. Издребняването на силициевите кристали в състава на евтектиката е съизмеримо с това при модифициране само с наномодификатор (ND) т.е. двете изследвания показват, че наномодификатор (ND)

работи като модификатор от първи род. Първичните силициеви кристали също са модифицирани, но техните размери ( $60\mu\text{m}$ ) са по-големи отколкото при модифициране само с фосфор - ( $52,1\text{--}59,2\mu\text{m}$ ), или модифициране само с наномодификатор (ND) - ( $54\mu\text{m}$ ). Комбинацията от стандартен модификатор (P) и наномодификатор (ND) модифицира кристалите първичен силиций, но модифициращият ефект не е по-голям, отколкото при използването на двата модификатора поотделно. Едновременното използване на два еднотипни модификатора (модификатори от втори род), не показва по-голям модифициращ ефект върху кристалите първичен силиций отколкото при самостоятелното им приложение.

Резултатите от проведенят микроструктурен анализ на комбинирано модифицирана надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 със стандартен модификатор фосфор и наномодификатор (SiC) показват издребняване, както на първичните силициеви кристали, така и на силициевите кристали в състава на евтектиката. Кристалите първичен силиций са издребнени с 51,1%, а силициевите кристали в състава на евтектиката с 77,2%-77,3%, в сравнение с немодифицираната сплав. При модифицирането на сплав AlSi18 само с модификатор (P), кристалите първичен силиций са издребнени в по-малка степен за разлика от комбинацията (P-SiC). Както беше отбелязано наномодификаторът (SiC) използван самостоятелно не оказва модифициращо действие върху първичните силициеви кристали поради факта, че той работи само като модификатор от първи род. Комбинацията от един класически модификатор от втори род (P) и един модификатор от първи род (наномодификатор SiC) показват по-добър модифициращ ефект от стандартния модификатор (P), който има най-голям коефициент на модифициране за този вид сплави[51]. При използване на наномодификатор (SiC) за модифициране на сплав AlSi18 размера на силициевите кристали в състава на евтектиката е в границите от  $4\text{--}5\mu\text{m}$ , а при комбиниране на наномодификаторите (SiC) и (P) е в интервала от  $57\text{--}59\mu\text{m}$ . Може да се предположи, че част от наномодификатора (SiC) се изразходва при модифицирането на първичните силициеви кристали, които се образуват и нарастват върху кристализационни центрове в основата на които е интерметалида AlP, в следствие модифицирането с (P), а останалото количество наномодификатор (SiC) не е достатъчно за да се осигури модифициращ ефект, както при самостоятелното му използване.

Изследвано е влиянието на различни наномодификатори – нанодиаменти (ND) и силициев карбид (SiC), комбинация от фосфор (P) и нанодиаменти (ND), комбинация от фосфор (P) и силициев карбид (SiC) върху механичните и деформационните

характеристики на сплав AlSi18. В таблица 3.2 са показани резултатите от механичните изпитвания. Получените резултати са следствие от модифициращият ефект на използваните модификатори върху структурата на изследваната сплав.

Таблица 3.2 Резултати от проведени механични изпитвания на изследваните състави

| Сплав  | Модификатор | Якост на опън - $R_m$ /<br>MPa/ | Относително<br>удължение- $A_5$<br>/ % / | Твърдост<br>HB2,5/62,5/30 |
|--------|-------------|---------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|
| AlSi18 | -           | 108                             | 1,4                                      | 65                        |
| AlSi18 | P           | 128                             | 1,6                                      | 64                        |
| AlSi18 | ND          | 130                             | 1,5                                      | 61                        |
| AlSi18 | SiC         | 82                              | 0,8                                      | 65                        |
| AlSi18 | ND+P        | 116                             | 1,4                                      | 66                        |
| AlSi18 | SiC+P       | 133                             | 1,2                                      | 69                        |

При надевтектична немодифицирана алуминий-силициева сплав AlSi18 са измерени при микроструктурен анализ размер на първични силициеви кристали 92,4  $\mu\text{m}$  и силициеви кристали в състава на евтектиката с размери 250-260  $\mu\text{m}$ , а резултатите от механичните изпитвания показват следното: якост на опън 108 MPa, относително удължение 1,4 % и твърдост 65 HB (HB2,5/62,5/30).

При модифициране на изследваната сплав със стандартен модификатор (P) от проведеният микроструктурен анализ се установява издребняване кристалите първичен силиций с 39,7%, а също така се издребняват и силициевите кристали в състава на евтектиката от 48,1% до 54% в сравнение с немодифицираната сплав. Резултатите от механичните изпитвания на сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор (P) показват увеличаване на якостта на опън ( $R_m$ ) с 18,5% и увеличаване на относително удължение ( $A_5$ ) с 14,3%. Твърдостта намалява с 1,6%. Модифицирането на кристалите първичен силиций и силициевите кристали в състава на евтектиката води до увеличаване на якостта и пластичността на изследваната сплав.

Резултатите от модифицирането на сплав AlSi18 с наномодификатор (ND) показват издребняване на първичните силициеви кристали с 41,6%, а издребняването на силициевите кристали в състава на евтектиката е от 93,8% до 94%, в сравнение с немодифицираната сплав. Модифицирана с наномодификатор (ND) сплав има увеличаване на якостта на опън ( $R_m$ ) с 20,4% и увеличаване на относително удължение ( $A_5$ ) със 7,15%. Твърдостта на сплавта намалява с 6,6%. Използването на

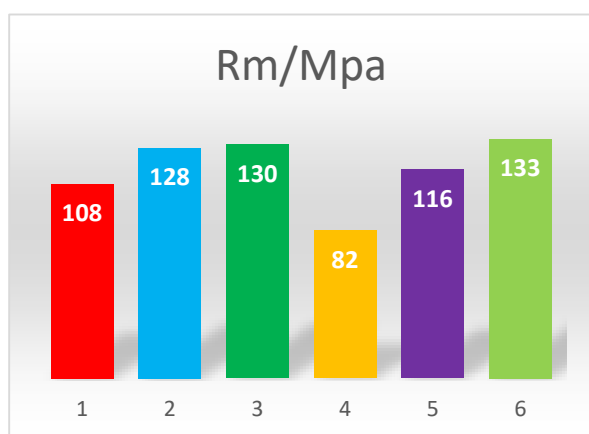
наномодификатор нанодиаменти (ND) значително повлиява върху структурата на сплавта, особено върху силициевите кристали в състава на евтектиката. Регистрирано е увеличаване на якостта на опън в сравнение със сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор фосфор, но относителното удължение и твърдостта са по-малки, в сравнение с модифицираната с фосфор сплав.

От проведеният микроструктурен анализ на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор (SiC) е установено издребняване на силициевите кристали в състава на евтектиката с 98,1% до 98,4%, в сравнение с немодифицираната сплав, но модификатора не повлиява върху формата и размерите на първичните силициеви кристали. Надрезното действие на първичните силициеви кристали върху структурата на сплавта, води до намаляване на якостта на опън ( $R_m$ ) с 24,1% , намаляване на относително удължение ( $A_5$ ) с 43%, а твърдостта се запазва както при немодифицираната сплав, въпреки чувствителното издребняване на кристалите силиций в състава на евтектиката.

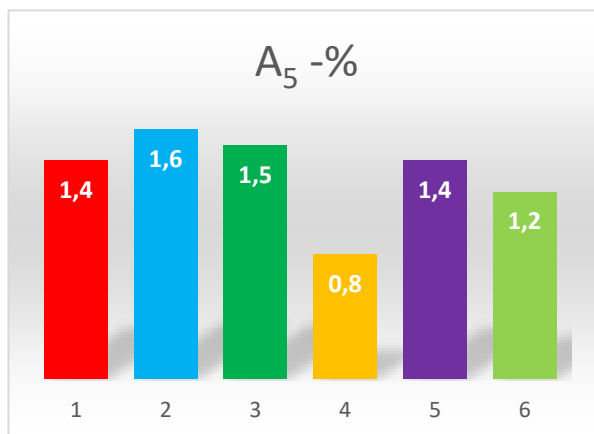
При комбинирано модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 със стандартен модификатор (P) и наномодификатор (ND) получаваме следните резултати: издребняване на първичните силициеви кристали с 35,1% и издребняване на силициевите кристали в състава на евтектиката с 93,1%-93,2%, в сравнение с немодифицираната сплав. При такъв вид модифицираща обработка на сплавта издребняват както първичния силиций, така и силициевите кристали в състава на евтектиката. Модифицирана с наномодификатор (ND) и стандартен модификатор (P) сплав AlSi18 има увеличаване на якостта на опън ( $R_m$ ) със 7,4%, относителното удължение ( $A_5$ ) се запазва, а твърдостта се увеличава с 1,6%. При такава модифицираща обработка на сплав AlSi18 кристалите първичен силиций са с размери по-големи отколкото при модифициране на изследваната сплав само с фосфор (P) и само с наномодификатор нанодиаменти (ND). Силициевите кристали в състава на евтектиката при комбинирано модифицираната с (P) и (ND) са с размери по-малки отколкото при модифицирането на сплавта с фосфор (P) и са съизмерими с тези при модифициране само с наномодификатор нанодиаменти (ND). Якостта на опън и относителното удължение на сплав AlSi18 комбинирано модифицирана с (P) и наномодификатор (ND) са по-малки отколкото на същата сплав модифицирана само с (P) или само с наномодификатор (ND). Може да се предположи, че формата и размерите на кристалите първичен силиций оказват по-голямо влияние върху якостните и пластичните показатели на сплавта AlSi18, отколкото размера на силициевите кристали в състава на евтектиката.

Резултатите от механичните изпитвания на надевтектична алуминий-силициева сплав комбинирано модифицирана със стандартен модификатор Р и наномодификатор SiC са следните: увеличаване на якостта на опън ( $R_m$ ) с 23,2%, относителното удължение ( $A_5$ ) се намалява с 14,3%, а твърдостта се увеличава с 6,2%. При така проведената модифицираща обработка на изследваната сплав кристалите първичен силиций са издребнени с 51,1%, а силициевите кристали в състава на евтектиката със 77,2%-77,3%, в сравнение с немодифицираната сплав. Измереният условен среден диаметър на първичните силициеви кристали е 45,18  $\mu m$ , а размерите на кристалите силиций в състава на евтектиката са от порядъка на 57-59  $\mu m$ . От резултатите от всички проведени експерименти с надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18, при комбинацията на модификатор (Р) и наномодификатор (SiC) издребняването на кристалите първичен силиций е най-голямо и са измерени най-големи стойности на якостта на опън и твърдостта на сплавта. Размера на силициевите кристали в състава на евтектиката са по-големи отколкото при модифициране на сплавта само със (SiC), само с наномодификатор нанодиаменти (ND) и при комбинирано модифициране с (Р) и нанодиаменти (ND). Размерите и формата на първичните силициеви кристали в структурата на сплавта оказват най-голямо влияние върху механичните свойства на изследваната сплав AlSi18.

На фиг.3.16 е показано графично изменението на якостта на опън, на фиг.3.17 е изменението на относителното удължение, а на фиг.3.18 изменението на твърдостта на изследваната надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18.

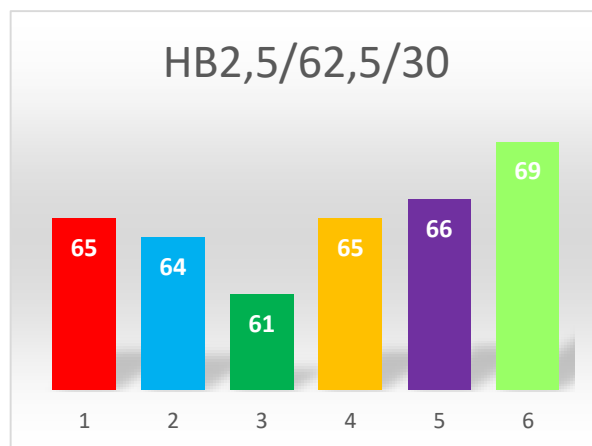


Фиг.3.16 Якост на опън



Фиг.3.17 Относително удължение

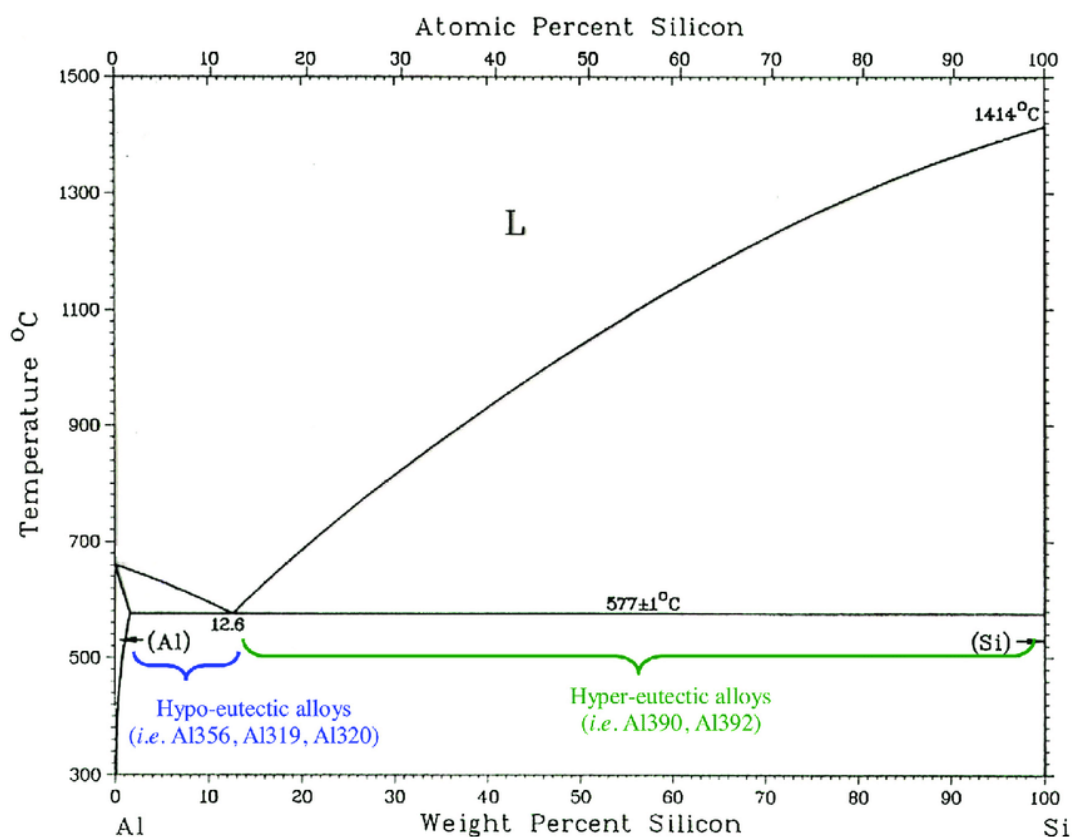
1. AlSi18 немодифицирана
2. AlSi18 модифицирана с P
3. AlSi18 модифицирана с ND
4. AlSi18 модифицирана със SiC
5. AlSi18 модифицирана с P и ND
6. AlSi18 модифицирана с P и SiC



Фиг.3.18 Твърдост (daN/mm<sup>2</sup>)

### 3.3 Влияние върху процесите на кристализация на надевтектични алуминий-силициеви сплави AlSi18, на стандартни модификатори и наномодификатори както и на комбинации от тях.

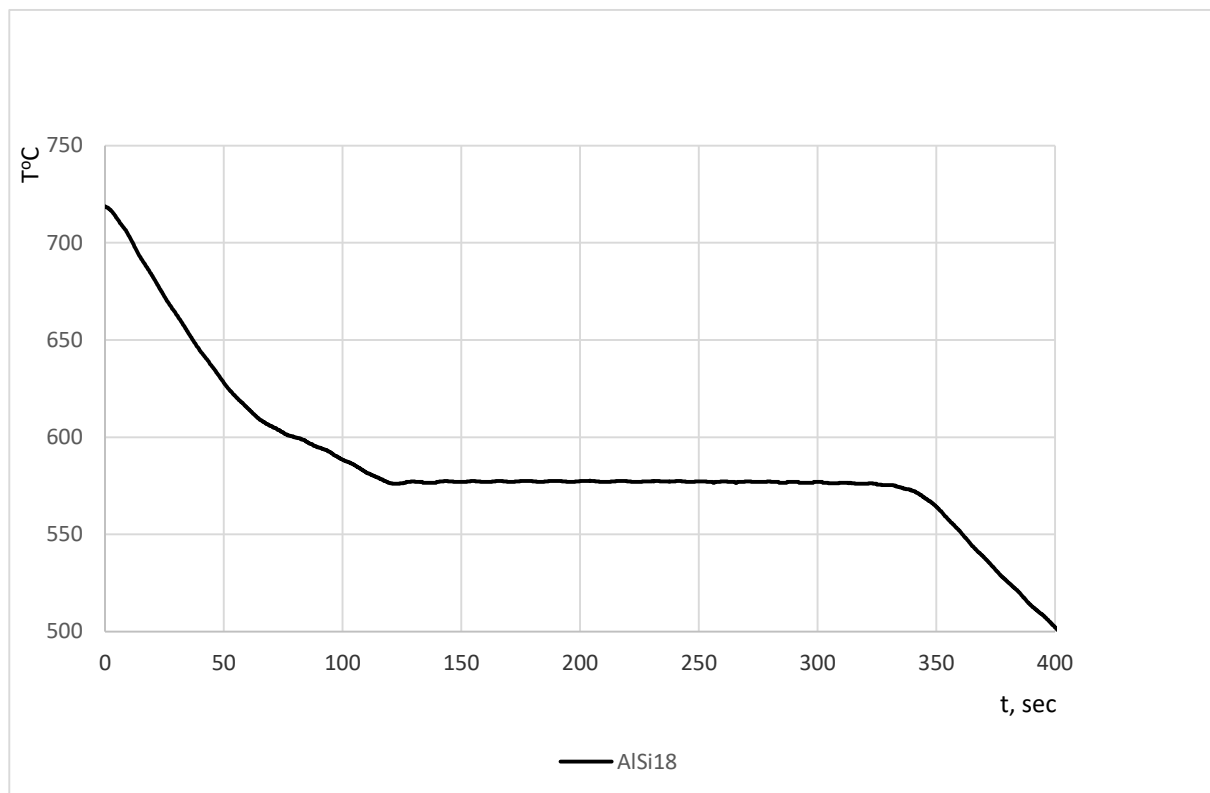
Изхождайки от фазовата диаграма на системата Al-Si показана на фигура 3.19 и препоръчителната температура за модифициране на надевтектични алуминий-силициеви сплави със стандартен модификатор фосфор (P) 750°C - 820°C [45], избраната температура за модифициране на сплавта с модификатор (P) е 760° C. С цел създаване на еднакви условия за провеждане на експериментите с различни видове модификатори е избрана температура 760°C. При тази температура (760°C) е проведена металургичната обработка на стопилката (рафиниране и дегазиране) и разливането на изследваните сплави.



Фиг.3.19 Фазова диаграма на система Al-Si

Проведеният термичен анализ на немодифицирана сплав AlSi18 (фиг.3.20) показва, че при температура 668° C се наблюдава лека промяна в наклона на време-температурната крива, което е показателно за началото на процеса на отделяне от стопилката на незначителни количества кристализационни зародиши. Следваща промяна в наклона на кривата се наблюдава при температура от 651° C. При тази температура време-температурната крива значително променя своя ъгъл, следователно отделянето на кристализационни зародиши е в значително по-големи количества, отколкото при предходната регистрирана температурна промяна (668° C). Най-голяма промяна в наклона на регистрираната време-температурната крива започва при температура 635° C и продължава до температура 630° C. Това показва, че в този температурен интервал от стопилката се отделят най-интензивно кристали първичен силиций. От температура 630° C до температура 577° C, не се наблюдават промени в наклона на време-температурната крива на сплавта и съответно, в скоростта на отделяне от стопилката на кристали първичен силиций. При солидус линията на сплавта при температура 577° C е регистрирана степен на преохлаждане по време на кристализация от (един) 1° C за време 5,6sec., следователно са налични енергетични условия за протичане процеса на евтектична кристализация. Поради отделяне на скрита топлина на

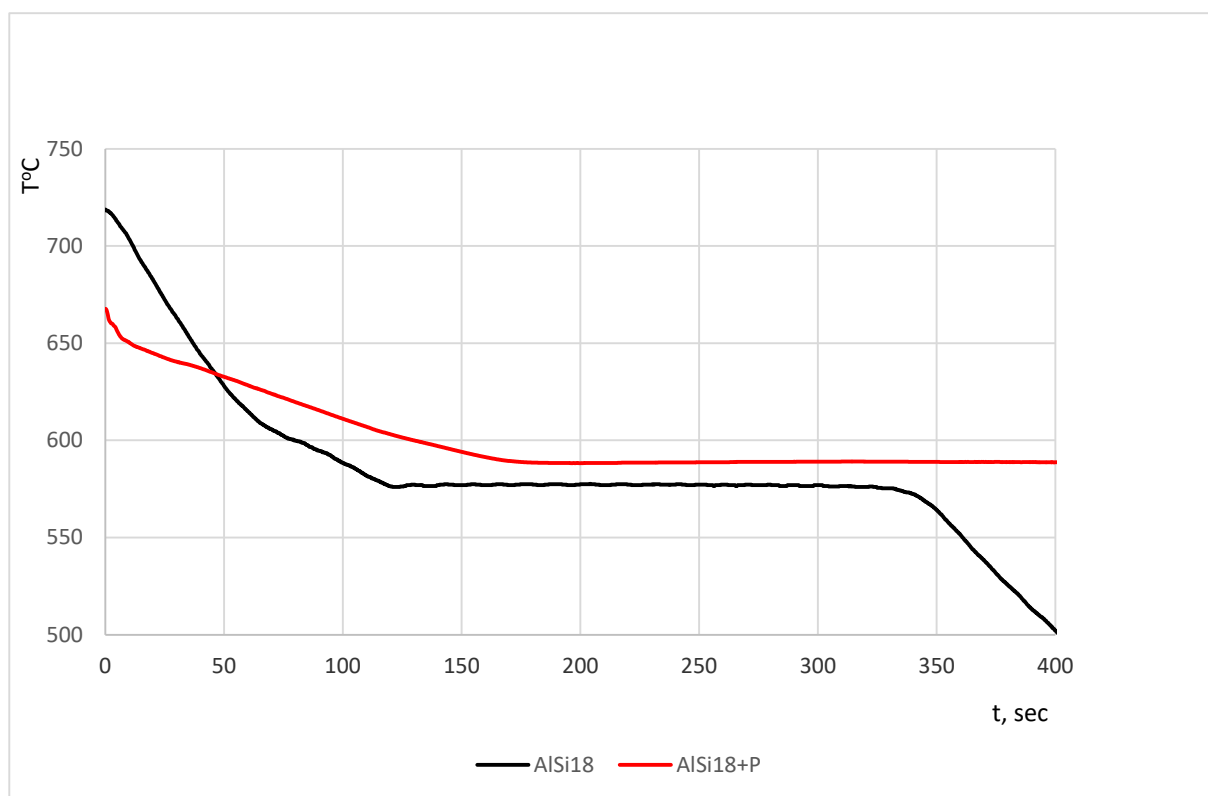
кристализация, температурата на сплавта отново се повишава до  $577^{\circ}\text{C}$  и се задържа при тази температура до пълното затвърдяване (кристализация) на стопилката. От проведеното микроструктурно изследване се установи, че при ниска скорост на кристализация на немодифицираната сплав AlSi18 се наблюдава характерната за сплавите с широк температурен интервал на кристализация права ликвация.



Фиг.3.20 Време-температурна крива на сплав AlSi18

От регистрираната време-температурна крива на сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор Р (фиг. 3.21), първата промяна в наклона на време-температурната крива се наблюдава при температура  $660^{\circ}\text{C}$ , което се обяснява с отделянето на кристализационни зародиши. Промяната в наклона на кривата е незначителна, което показва, че количеството кристализационни зародиши не е голямо. При температура  $651^{\circ}\text{C}$  се наблюдава отново промяна в наклона на време-температурната крива, като при тази температура има и задържане за време - 1,4sec., което е показател за по-голямо количество отделени кристализационни зародиши. Следваща промяна в наклона на време-температурната крива е регистрирана при температура  $639^{\circ}\text{C}$ . Времето за задържане при тази температура е 3,4sec. Това показва, че при тази температура се извършва най-интензивното отделяне на кристали първичен силиций от стопилката. От температура  $639^{\circ}\text{C}$  до температурата на солидус линията ( $588,5^{\circ}\text{C}$ ) не се наблюдават други промени в наклона на време-температурната крива.

При солидус линията на сплавта е регистрирана степен на преохлаждане по време на кристализация от  $0,2^{\circ}\text{C}$  ( $588,3^{\circ}\text{C}$ ) за време - 24,8 сек., следователно налични са енергетични условия за протичане на процеса на евтектична кристализация. Поради отделяне на скритата топлина на кристализация, температурата отново се повишава до  $588,5^{\circ}\text{C}$  и се задържа при тази температура до пълното затвърдяване на стопилката. Доказано е, че модифициращият ефект на фосфора (P) върху първичните силициеви кристали е не само чрез съединението AlP, но и чрез образуването на разтвори и адсорбирането им по границите на зърната [51]. Като се има предвид, че модификаторите най-често имат двойно действие [45] предполагаме, че (P) би могъл да се адсорбира и по границите на зърната на алфа фазата (твърд разтвор на силиций в алуминий), като по този начин не позволява те (зърната на алфа фазата) да нарастват т.е. има въздействие върху структурата и като модификатор от първи род. Възпрепятствайки нарастването на зърната на алфа фазата, разстоянията между разклоненията на дендритите остава малко, а точно там се разпределят отделените силициеви кристали при образуване на евтектиката. Според нас това е предпоставка, фосфора (P) да оказва влияние и върху размера на силициевите кристали в състава на евтектиката на сплавта. Тъй като в колоидната теория за кристализацията на първичният силиций в надевтектичните алуминий-силициеви сплави е игнорирано действието на модификаторите, можем да се придържаме към другите две теории на структурообразуването за този тип сплави - теорията на преохлаждането и адсорбционната теория. При модифицираната с фосфор (P) сплав AlSi18 се наблюдава обемна хетерогенна кристализация, както и значително по-равномерно разпределение на силициевите кристали в обема на пробния образец, което се установява от направеният микроструктурен анализ на модифицирани с фосфор (P) пробни тела.



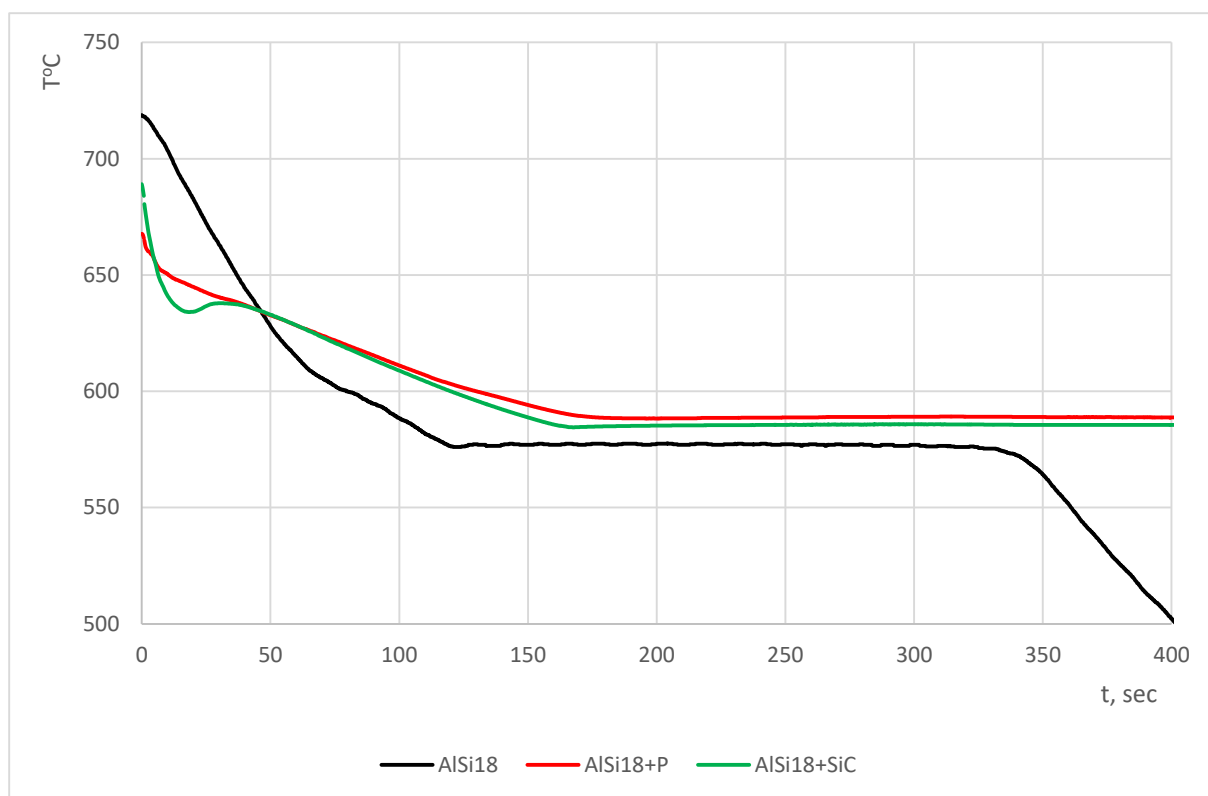
Фиг.3.21 Време-температурни криви на сплав AlSi18 немодифицирана и AlSi18 модифицирана с P

Върху време-температурните криви на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатори силициев карбид (SiC) и нанодиаменти (ND) се наблюдава степен на преохлаждане, както при ликвидус линиите, така и при солидус линиите на сплавите.

При модифицирана с наномодификатор (SiC) сплав AlSi18 (фиг.3.22) е регистрирана степен на преохлаждане при ликвидус линията на сплавта от 2° C (636° C) за време 7 секунди, повишаване на температурата на стопилката до 638° C и задържане при тази температура за време от 13,4 секунди. От температура 638° C до температурата на солидус линията (585,7° C) не се наблюдават други промени в наклона на време-температурната крива. Степента на преохлаждане по време на кристализация на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор (SiC) при солидус линията е 1,2° C (584,5° C) за време от 20,4sec., след което температурата отново се повишава до 585,7° C и остава постоянна при тази температура до пълното затвърдяване на стопилката. От получените резултати може да предположим, че в зоната на ликвидус линията на сплавта под действието на наномодификатора (SiC) са се образували кристализационни центрове с което се обяснява и степента на преохлаждане. Най-вероятно критичният радиус на образувалите се кристализационни центрове е много малък, поради което върху тях не могат да нараснат първични силициеви кристали (резултати от микроструктурен анализ).

Доказано е, че наномодификаторът (SiC) има модифициращо действие върху подевтектичните алуминий-силициеви сплави, но при използваните концентрации не може да модифицира първичните силициеви кристали в надевтектичните алуминий-силициеви сплави, което потвърждава мнението, че при използваните от нас концентрации той действа единствено като модификатор от първи род. Може да се предположи, че наномодификаторът (SiC) се адсорбира по границите на зърната на алфа фазата, като по този начин възпрепятства нарастването на алфа кристалите, а върху разклоненията на дендритите в резултат на концентрационни флуктуации се образуват множество силициеви кристалчета, които също нямат възможност значително да увеличат размерите си. Най-вероятно това е причината силициевите кристали в състава на евтектиката да са силно издребнени, което се потвърждава от резултатите от микроструктурния анализ на сплавта. Преохлаждането при солидус линията на сплавта показва, че са налице енергетични условия за протичане на процеса на евтектична кристализация. Можем да предположим, че процеса на кристализация на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор (SiC), протича според адсорбционната теория на кристализация.

От изнесените до тук резултати можем да заключим, че наномодификаторът (SiC) не е подходящ при тези концентрации за модификатор на надевтектични алуминий-силициеви сплави (издребнена евтектика и немодифицирани първични силициеви кристали).



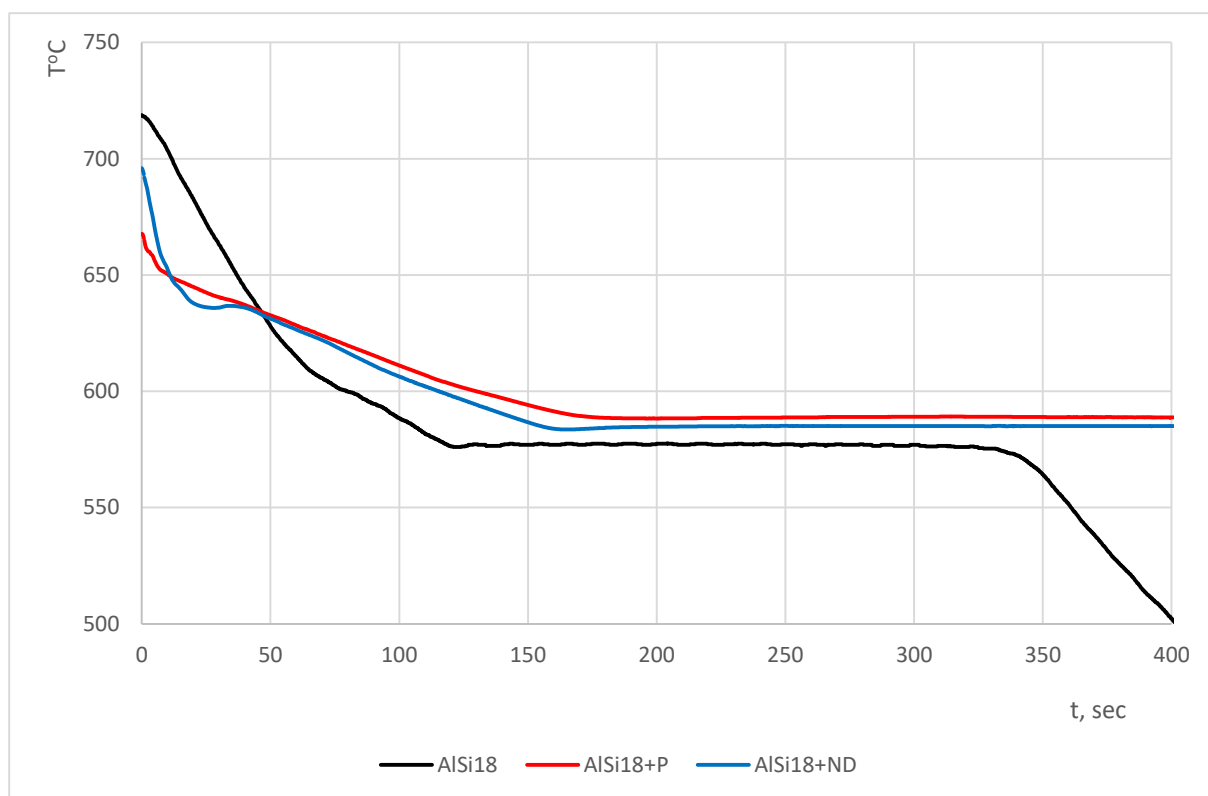
Фиг.3.22 Време-температурни криви на сплав AlSi18 немодифицирана, AlSi18 модифицирана с P и сплав AlSi18 модифицирана със SiC

Регистрираната време-температурна крива на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти (ND) (фиг.3.23) показва степен на преохлаждане при ликвидус линията на сплавта от  $0,9^{\circ}\text{C}$  ( $635,8^{\circ}\text{C}$ ) за време - 1,6sec., след което следва повишаване на температурата до  $636,7^{\circ}\text{C}$  и задържане при тази температура за време - 3,2sec. При температура  $628^{\circ}\text{C}$  се наблюдава промяна в наклона на време-температурната крива и в температурният интервал  $628^{\circ}\text{C}$  -  $617^{\circ}\text{C}$  е регистрирана и по-малка скорост на охлаждане. Това най-вероятно се дължи на по интензивното отделяне на кристали първичен силиций в този температурен интервал. При сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти (ND) е регистрирана степен на преохлаждане по време на кристализация при солидус линията от  $1,4^{\circ}\text{C}$  ( $583,6^{\circ}\text{C}$ ), за време - 5,8sec., последващо повишаване на температурата до солидус линията на сплавта ( $585^{\circ}\text{C}$ ), и задържане при тази температура до пълното затвърдяване на стопилката.

Степента на преохлаждане при ликвидус линията на сплавта, може да се обясни с действието на модификатора нанодиаменти (ND). Може да се предположи, че се образуват кристализационни центрове с необходимия критичен радиус, върху които могат да нарастват кристалите първичен силиций (визираме резултатите от микроструктурния анализ). Преохлаждането при солидус линията показва, че са налице

енергетични условия за протичане процеса на евтектична кристализация. Резултатите от проведения микроструктурен анализ на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти (ND), показват издребняване и на силициевите кристали и в състава на евтектиката на сплавта. Предвид твърдението, че модификаторите имат двойно действие, [45] предполагаме, че наномодификаторът нанодиаменти (ND) е комплексен модификатор, т.е. той има модифициращо действие както върху кристалите на първичния силиций, така и върху алфа фазата, съответно - върху силициевите кристали в състава на евтектиката. От получените резултати можем да предположим, че използването на наномодификатор (ND) е предпоставка, структурообразуването на AlSi18 да протича едновременно според адсорбционната теория и теорията на преохлаждането. При модифициране на сплав AlSi18 с наномодификатор нанодиаменти (ND) е регистрирано най-равномерно разпределение на силициевите кристали в обема на пробните образци.

Извода който се налага е, че наномодификаторът нанодиаменти (ND) успешно може да замени стандартният модификатор фосфор (P) при модифициране на евтектични алуминий-силициеви сплави.



Фиг.3.23 Време-температурни криви на сплав AlSi18 немодифицирана, AlSi18 модифицирана с P и сплав AlSi18 модифицирана с ND

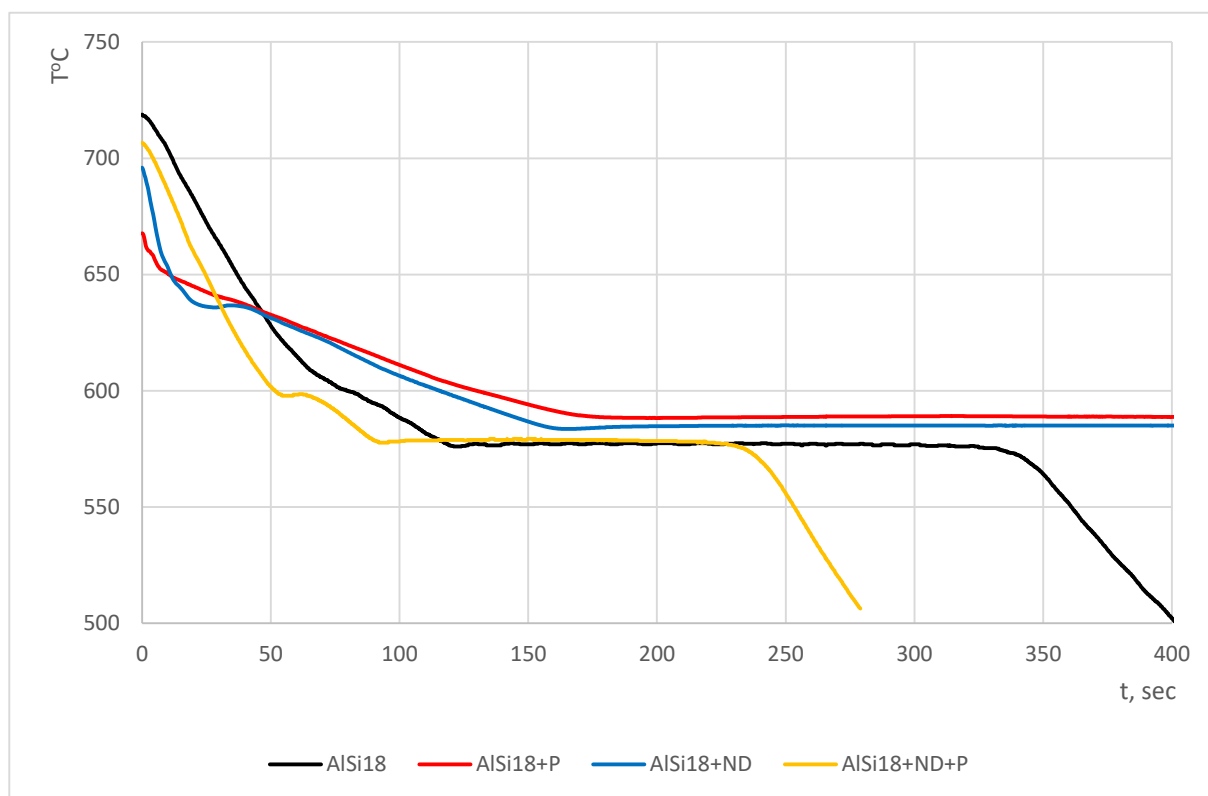
Върху време-температурната крива на сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P) и наномодификатор нанодиаменти (ND) (фиг.3.24) няма регистрирана промяна в наклона при ликвидус линията на сплавта. Регистрирано е преохлаждане при значително по-ниска температура,  $0,7^{\circ}\text{C}$  ( $597,9^{\circ}\text{C}$ ) за 2,2sec. и повишаване на температурата до  $598,6^{\circ}\text{C}$ . Времето на задържане при тази температура ( $598,6^{\circ}\text{C}$ ) е 1,4sec. Следва плавно понижаване на температурата до ликвидус линията на сплавта. Регистрирана е степен на преохлаждане (по време на кристализация при солидус линията на сплавта) от  $1,2^{\circ}\text{C}$  (при  $577,7^{\circ}\text{C}$ ) за 3,6sec. и последващо повишаване на температурата до  $578,9^{\circ}\text{C}$ , със задържане при тази температура до пълното втвърдяване на стопилката. От разгледаните време-температурни криви на сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P) и на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти (ND), може да се направи предположение за влиянието на стандартният модификатор (P) и на наномодификатора нанодиаменти (ND) върху структурообразуването на сплавта при едновременното им използване.

При сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор (P) не е регистрирана степен на преохлаждане при ликвидус линията, докато при сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти (ND) е регистрирана такава. Поради

факта, че в специализираната литература фосфора (P) е посочен като модификатор с най-голям коефициент на модифициране на първичните силициеви кристали [51], както и че за образуването на кристализационни центрове освен енергийни флуктоации са необходими и флуктоации по състав [2], може да предположим, че липсата на степен на преохлаждане в случая, при който използваме едновременно двата модификатора - (P) и (ND), се дължи на равномерно неинтензивно отделяне на кристали на първичен силиций върху кристализационни центрове на основата на съединението AlP, образувано в следствие на въвеждането на модификатора фосфор (P). В следствие на това, че в определен период от време, количеството на кристализационните центрове образували се в резултат на модифициращото действие на наномодификатора нанодиаменти (ND), става по-голямо от кристализационните центрове получени в резултат от въвеждането в сплавта на модификатора фосфор (P), започва интензивно отделяне на кристали първичен силиций, но вече върху кристализационни центрове образували се в резултат от модифициращото действие на наномодификатора нанодиаменти (ND). Най-вероятно това е причината да се наблюдава преохлаждане и задържане върху време-температурната крива на сплавта при значително по-ниска температура ( $0,7^{\circ}\text{C}$  при  $597,9^{\circ}\text{C}$  за 2,2sec.) и последващо повишаване на температурата на сплавта до  $598,6^{\circ}\text{C}$  със задържане при тази температура за време от 1,4sec. Преохлаждането при солидус линията показва, че са налице енергетични условия за протичане и на процеса на евтектична кристализация.

Резултатите от проведения микроструктурен анализ на сплав AlSi18, модифицирана със стандартен модификатор (P) и наномодификатор нанодиаменти (ND) показват, както издребняване на първичните силициеви кристали, така и издребняване на силициевите кристали в състава на евтектиката в структурата на сплавта. Тези резултати могат да затвърдят предположението, че наномодификаторът нанодиаменти (ND) е комплексен модификатор, т.е. има модифициращо действие, както върху кристалите на първичния силиций, така и върху алфа фазата в структурата на сплавта и съответно върху силициевите кристали в състава на евтектиката.

От получените резултати може да се предположи, че при комбинирано модифициране на сплав AlSi18 с използване на стандартен модификатор (P) и наномодификатор нанодиаменти (ND), структурообразуването на сплавта, протича едновременно по адсорбционната теория и теорията на преохлаждането.



Фиг.3.24 Време-температурна криви на сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана с P, модифицирана с ND, модифицирана с ND+P

От регистрираната време-температурна крива на сплав AlSi18 едновременно модифицирана със стандартен модификатор (P) и наномодификатор силициев карбид (SiC) (фиг.3.25) е регистрирана степен на преохлаждане по време на кристализация при ликвидус линията до температура 653,9° C и задържане за време - 1,4sec. при тази температура. Следва повишаване на температурата до 658,9° C и задържане при тази температура за 0,4sec. Следваща промяна в наклона на време-температурната крива е регистрирана при температура 649° C. В температурният интервал 649° C - 641° C се наблюдава по-малка скорост на охлаждане. До достигане на температура 581,7° C не се наблюдава друга промяна в наклона на време-температурната крива на изследваната сплав. Задържането при тази температура (581,7° C) е за време 5sec. и вследствие отделянето на скритата топлина при кристализация температурата на сплавта се повишава до 582,9° C и се задържа при тази температура до пълното затвърдяване на стопилката.

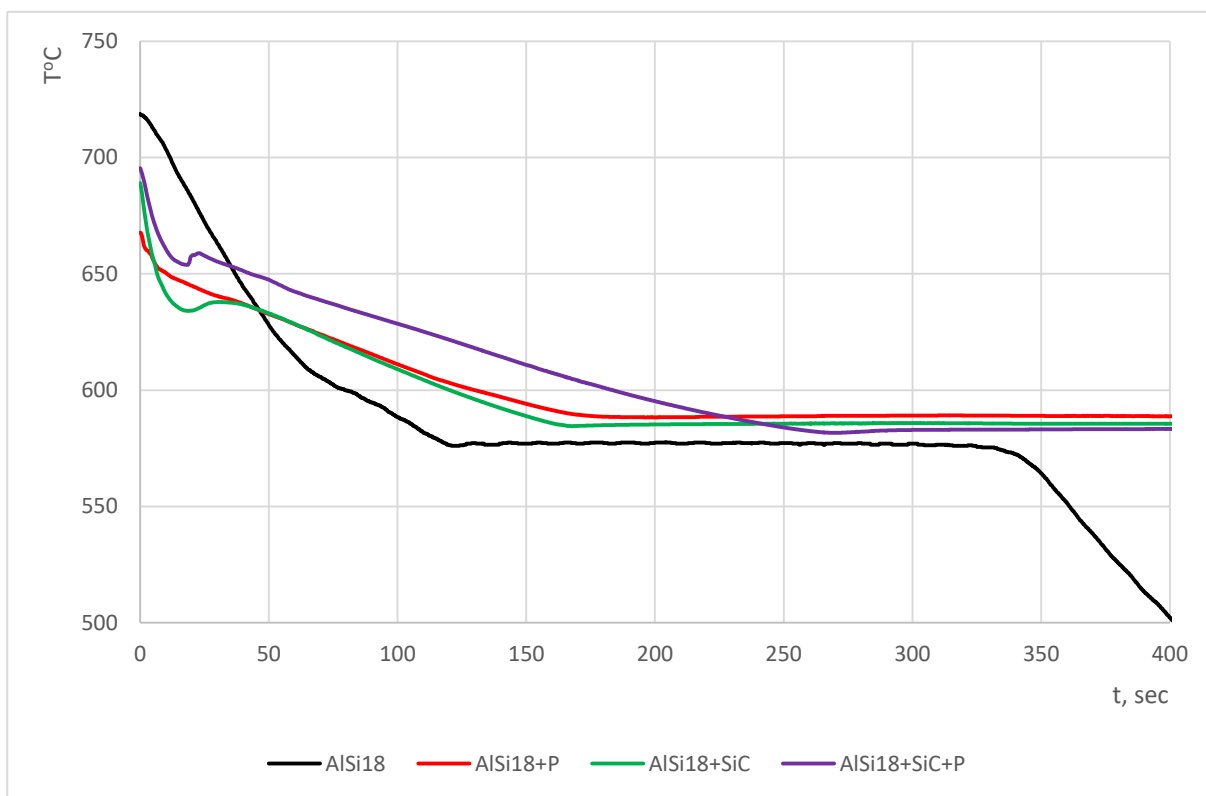
От разгледаните по горе време-температурни криви на сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P) и на сплав AlSi18 модифицирана

с наномодификатор SiC може да се направи предположение за влиянието на двата модификатора при едновременното им използване върху структурообразуването на сплавта. При сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P) не е регистрирана степен на преохлаждане при ликвидус линията докато при сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор SiC е регистрирана такава. При сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P), първата промяна в наклона на време-температурната крива се наблюдава при температура 660° C, а при сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор SiC, е регистрирана степен на преохлаждане до температура 636° C и последващо повишаване на температурата на стопилката до 638° C. При сплав AlSi18 едновременно модифицирана със стандартен модификатор P и наномодификатор SiC е регистрирана степен на преохлаждане по време на кристализация до температура 653,9° C, задържане при тази температура и следващо повишаване на температурата до 658,9° C.

Разглеждайки цитираните резултати можем да предположим, че тази степен на преохлаждане се дължи на отделянето на кристали първичен силиций върху кристализационни центрове от съединението AlP, а интензивността на отделянето на кристалите най-вероятно се дължи на действието на наномодификатора SiC. Върху кристализационните центрове получени от стандартният модификатор фосфор започва отделяне на кристали силиций, но наномодификатора SiC (за който отбелязахме, че действа като модификатор от първи род) се адсорбира върху нарастващите кристали, като по този начин възпрепятства нарастването им. Поради невъзможността да нарастват отделените вече кристали, започва образуване и нарастване на нови кристали, които също биват възпрепятствани да нарастват значително и най-вероятно това е причината за интензивното отделяне на значително количество кристали първичен силиций. С това може да се обясни регистрираната степен на преохлаждане на стопилката до температура 653,9° C. Повишаването на температурата до 658,9° C се дължи на отделяне на скритата топлина при кристализация. Следваща промяна в наклона на време-температурната крива е регистрирана при температура 649° C, където се наблюдава по-малка скорост на охлаждане. При сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P) също се наблюдава промяна на наклона на кривата при 651° C и по-малка скорост на охлаждане. Може да се предположи, че отново има отделяне на значително количество кристали първичен силиций поради модифициращото действие на стандартният

модификатор фосфор (P). До достигане на температура  $581,7^{\circ}\text{C}$ , не се наблюдава друга промяна в наклона на време-температурната крива на изследваната сплав.

Резултатите от проведеният микроструктурен анализ на сплав AlSi18 едновременно модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P) и наномодификатор SiC показват издребняване както на първичните силициеви кристали така и на силициевите кристали в състава на евтектиката. От проведеният термичен анализ и от резултатите от микроструктурните изследвания можем да предположим, че при едновременното използване на един модификатор от първи род (SiC) и един модификатор от втори род (P), структурообразуването на сплав AlSi18 протича едновременно по адсорбционната теория и теорията на преохлаждането.



Фиг.3.25 Време-температурна криви на сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана с P, модифицирана със SiC, модифицирана със SiC и P

В работа [87] е изследвана сплав AlSi15 като авторите посочват температура на топене около  $610^{\circ}\text{C}$ , температура на модифициране и разливане на сплавта при нормални условия  $730^{\circ}\text{C}$ . При изследване на сплав AlSi15 при която съдържанието на Si е 15%, а евтектично съдържание на Si е 12,6% в сплавите от системата Al-Si, разликата в съдържанието на Si е 2,4% . От посочената от авторите температура на топене на AlSi15 около  $610^{\circ}\text{C}$  и евтектичната температура  $577^{\circ}\text{C}$ , разликата е  $33^{\circ}\text{C}$ . При разлика

в съдържанието на Si от 2,4% (AlSi15 и евтектичен състав на Al-Si сплав) и разлика от 33°C от евтектичната температура и посочената температура на леене на сплав AlSi15 се получава, че за 1% Si над евтектичният състав се повишава температурата на ликвидус линията с 13,8°C.

Ако се приеме, че в този температурен интервал съществува приблизително линейна зависимост между съдържанието на Si в сплавта и температурата на ликвидус линията за надевтектични AlSi сплави, то за изследваната сплав AlSi18 със съдържание на Si-17,2% може да се изчисли температурата на ликвидуса и тя е 640,5°C.

В таблица 3.3 са посочени регистрираните резултати при определяне на температурата на ликвидуса на сплав AlSi18, немодифицирана и модифицирана с различни видове модификатори.

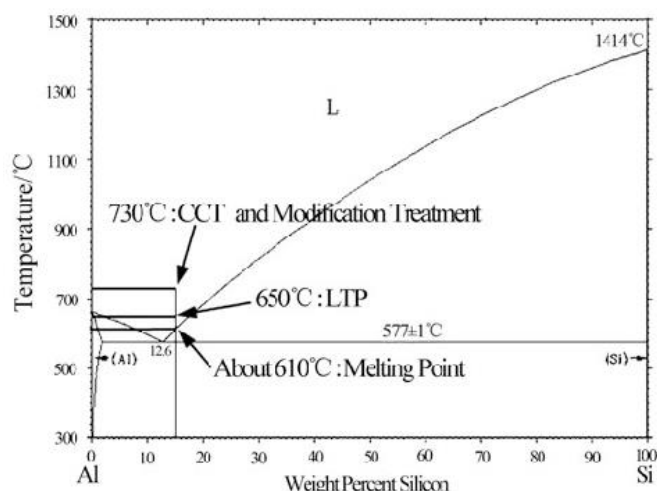


Таблица 3.3 Влияние на различните видове модификатори и комбинации от тях върху ликвидус линията на изследваната сплав

| Сплав | AlSi18 | AlSi18+P | AlSi18+SiC | AlSi18+ ND | AlSi18+ND+P       | AlSi18+SiC+P |
|-------|--------|----------|------------|------------|-------------------|--------------|
| Тл°C  | 635°C  | 639°C    | 638°C      | 636,7°C    | Не е регистрирана | 658,9°C      |

Получените резултати показват, че зависимостта между съдържанието на Si и температурата на ликвидуса на сплавта не е линейна и, че температурата на началото на кристализацията на изследваната надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 е около 635°C. От таблицата се вижда и влиянието на различните видове модификатори и комбинации от тях върху температурата на ликвидуса на сплавта. За провеждане на

металургичната обработка на сплав AlSi15 както и за разливане авторите [87] са избрали температура 730°C или със 120°C над точката на топене за сплав AlSi15. Избраната температура за рафиниране, модифициране с наномодификатори, дегазиране и разливане на сплав AlSi18 е 760°C, която е с около 120°C над температурата на ликвидуса на сплавта.

При немодифицирана сплав AlSi18, са регистрирани промени в наклона на време-температурната и крива при температури 668° C и 651° C, т.е. над температурата на начало на кристализацията, което вероятно се дължи на енергийни и концентрационни флуктуации. Съществуват микрообеми в стопилката, при които се наблюдава структура характерна за кристализиралата сплав или твърдо-подобна течност (кълъстерна теория). В температурният интервал 668° C- 635° C е регистриран така нареченият близък порядък, което е характерно за процеса на хомогенна кристализация (немодифицирани сплави).

При сплав AlSi18 модифицирана с фосфор (P) е регистрирана промяна в наклона на време-температурната крива над температурата на ликвидуса на сплавта ( при температури 660°C и 651°C ), което се обяснява с образуването на кристализационни центрове от AlP, създадени под действието на модификатора фосфор (P), непосредствено след неговото въвеждане в стопилката. Поради това, има отделяне на незначително количество кристализационни зародиши при температури по-високи от регистрираната температура на ликвидус линията на сплавта.

От регистрираните време-температурните криви на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатори SiC и нанодиаменти (ND), до достигане температурата на преохлаждане при ликвидус линията на сплавта, не са регистрирани промени в наклона на кривите. Следователно, отделяне на кристализационни зародиши преди достигане на ликвидус линията на сплавта не се наблюдава - т.е. кристализирането на сплавите модифицирани с наномодификатори SiC и нанодиаменти (ND) започва при регистрираните от нас температури (посочени в таблица 3.3).

От проведенният термичен анализ на сплав AlSi18, едновременно модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P) и наномодификатор нанодиаменти (ND) до регистрираната степен на преохлаждане до температура 597,9° C не се наблюдава промяна в наклона на време-температурната крива.

Както вече беше отбелязано по-горе, това най-вероятно се дължи на допускането, че в началото на кристализационния процес отделянето на първични силициеви кристали е поради действието на стандартният модификатор (P), а на следващ по-късен етап, започва отделяне на първични силициеви кристали върху кристализационни центрове образувани от наномодификатора нанодиаменти (ND).

При сплав едновременно модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P) и наномодификатор SiC е регистрирана степен на преохлаждане до температура 658,9°C, която е значително по-висока от регистрираната температура на начало на кристализация (ликвидус линията) на сплавта при 635° C. От получените резултати можем да предположим, че тази степен на преохлаждане се дължи на нарастване на кристализационни зародиши върху кристализационни центрове от AlP, а повишената интензивност на отделяне на кристалите, най-вероятно се дължи на действието на наномодификатора SiC.

При използване на различни видове модификатори и комбинации от тях за модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18, не бяха регистрирани еднакви стойности за температурата на евтектична кристализация (таблица 3.4).

*Таблица 3.4 Влияние на различните видове модификатори и комбинации от тях върху температурата на евтектична кристализация на изследваната сплав*

| Сплав             | AlSi18 | AlSi18+P | AlSi18+SiC | AlSi18+ ND | AlSi18+ND+P | AlSi18+SiC+P |
|-------------------|--------|----------|------------|------------|-------------|--------------|
| T <sub>c</sub> °C | 577°C  | 588,5°C  | 585,7°C    | 585°C      | 578,9°C     | 582,9°C      |

От получените резултати се вижда, че немодифицираната сплав AlSi18 има температура на солидус линията еднаква с теоретичната такава от фазовата диаграма на системата Al-Si (фиг.3.19). Модифицирайки изследваната AlSi18 сплав, чрез използване на различни видове модификатори и комбинации от тях, се измества температурата на солидус линията към по-високи стойности на температурата, в сравнение с теоретичната за солидус линията на тази сплав.

При използване за модифициране на сплавта AlSi18 на стандартен модификатор фосфор (P) и наномодификатори SiC и нанодиаменти (ND), се наблюдава почти еднаква скорост на охлаждане на сплавите и при трите модификатора, както и това, че при тези

сплави скоростта на охлаждане е по-малка от тази на немодифицираната сплав. Температурата на солидус линията при модифицираните с тези модификатори (P), SiC и (ND) сплави е по-висока от теоретичната температура на солидус линията за сплав AlSi18, като варира в температурният интервал 588,5° C - 585° C.

При сплав AlSi18, комбинирано модифицирана със стандартен модификатор фосфор (P) и наномодификатор SiC е регистрирана най-малка скорост на охлаждане, но измерената температура на кристализация (солидус линията) (582,9° C) е значително по-близка до теоретичната, в сравнение със сплавите модифицирани с фосфор (P), SiC и нанодиаменти (ND). Сплав AlSi18, модифицирана с комбинация от стандартен модификатор фосфор (P) и наномодификатор нанодиаменти (ND), има скорост на охлаждане по-голяма от тази на немодифицираната сплав и кристализира при температура 578,9° C, която е най-близка до теоретичната температура на солидус линията на тази сплав. Модифицирането на сплав AlSi18 с различни видове модификатори и комбинации от тях, явно води до образуване на нови фази, които оказват влияние върху скоростта на кристализация и върху температурата на евтектична кристализация на изследваната сплав, поради което регистрираме по-високи температури на затвърдяване на така модифицираните сплави.

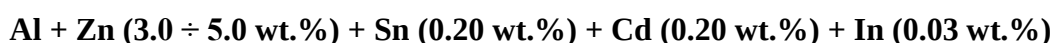
#### 4 Модифициране на алуминиеви сплави от системата AlZn, използвани като галванични аноди (протектори) за катодна защита от корозия.

Основен критерий, който определя практическото приложение на протекторните сплави, е осигуряване на достатъчно висок и стабилен електроотрицателен потенциал на анодно-поляризиращия протектор, обезпечаващ в галванична двойка със защитавания метал катодна поляризация до стойност над защитния му потенциал [36]. Технически чистият алуминий не се използва за протектори. Той има висока термодинамическа активност. Стандартният му потенциал е  $-1660 \text{ mV}$ . Във водни разтвори на електролити при  $\text{pH} > 5.0$ , алуминият се разтваря с образуване по повърхността си на комплексен хидрооксид от типа  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Образуваният повърхностен филм е с високо електрическо съпротивление, висока плътност и предизвиква пасивиране на повърхността на алуминия. Стационарният потенциал на алуминия в слаби електролити е  $-540 \text{ mV}$ . При анодна поляризация във вода с плътност на тока от 0 до  $10 \text{ A/m}^2$ , потенциалът му се премества в положителна посока и достига до  $-470 \text{ mV}$ . При тези условия чистият алуминий не може да изпълни функциите си на протектор, поради необходим защитен потенциал на стоманата в студена вода от  $-550$  до  $-600 \text{ mV}$  /спрямо водороден сравнителен електрод /. От гледна точка на теоретичното токоотдаване, чистият алуминий има високо токоотдаване  $-2985 \text{ Ah/kg}$ . При анодна поляризация той осигурява и висок коефициент на полезно използване /КПИ/ -  $\text{КПИ} = 79\text{-}82\%$ . От тази гледна точка алуминият се явява подходящ материал за изработване на аноди. За да се използва успешно за аноден материал, в чистия алуминий трябва да бъдат въведени подходящи легиращи елементи, които биха понижали силно поляризацията му. Най-често такива активиращи легиращи добавки са цинк или магнезий и допълнително въведени антипасивиращи добавки като: кадмий, галий, индий, живак, талий и др. Те осигуряват продължителна активност на алуминиевите протектори. На тази основа са създадени алуминиеви протектори, предназначени за защита от корозия на стоманени корпуси на морски и речни кораби. Електроотрицателният им потенциал е най-често между  $-700$  до  $-1000 \text{ mV}$ , а КПИ-то им е от  $40\%$  до  $95\%$  [ 36].

Друго условие за получаване на добри електрохимични показатели на протекторите е наличието на монофазна структура, без отделяне на нови фази от

преситения твърд разтвор и минимални отделения по границите на зърната. Това изискване се постига с осигуряване на висока скорост на кристализация и охлаждане на анодите (с цел получаването на преситени твърди разтвори при стайна температура) характерно за отливането им в метални форми. Получаването на по-дребнозърнеста структура в резултат на ускореното охлаждане, предполага също така и по-висока механична якост на анодите, което е важно условие за стабилното им закрепване и добрата им експлоатационна надеждност.

В дисертационна работа [36] е установено, че максимален електрохимичен потенциал при анодна поляризация в температурния интервал от 20 до 85°C има алуминиева сплав със състав :



Посоченият състав формира и благоприятна от електрохимична гледна точка структура, състояща се от сравнително равноосни зърна от  $\alpha$ -твърд разтвор с минимално количество отлагания по границата на зърната. Тази сплав е използвана и в настоящите изследвания.

В световната практика, за защита от корозия на емайлирани водосъдържатели на бойлери за гореща вода се използват основно протектори (галванични аноди за пасивна катодна защита) от магнезиева сплав [97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106]. Последните имат много - висок отрицателен стационарен потенциал (- 1600mv), и от теоретична гледна точка притежават много-добро токоотдаване. Образуваните хидроокиси  $\text{Mg(OH)}_2$  се разтварят в слаби електролити и не създават условия за формирането на изолационен повърхностен слой. Основните легиращи елементи са : алуминий , цинк и манган. Съставите им са известни и са посочени в стандартите [98].

Магнезиевите протектори имат няколко основни недостатъка [99, 107, 112, 113, 114, 115]:

- Нисък коефициент на полезно използване (КПИ) т.е. малко токоотдаване. При използване на магнезий с висока чистота ( $\text{Fe} < 0,0035\%$ ), КПИ е 63 до 65% , а при използване на магнезий с техническа чистота ( $\text{Fe} < 0,05\%$ ) , КПИ е 30 до 40%.

- Водосъдържателите се поляризират до силно отрицателен потенциал от около ( - 1400 до -1600 mV ), спрямо сравнителен хлор - сребърен електрод. (Минимално необходимият защитен потенциал за нисковъглеродни стомани е – 920 mV)

- При този висок потенциал се отделя голямо количество водород на катодната повърхност, който предизвиква силното ѝ алкализирание и води до нарушаване на емайловото покритие, предимно в местата с дефекти в покритието.

- При този висок потенциал повърхностния слой на стоманения водосъдържател в областта на дефектите се насища с водород. Създават се условия за образуване на зони с т.нар. „водородна крехкост”, която води до интензивно окисляване и разрушаване на водосъдържателя в съответната зона.

- При създаване на потенциал по-висок от (-1350 mV) , се появява опасност и от образуване на т.н. „гърмящ газ“, поради отделяне на водород на катода и кислород на анода , съгласно електролизната реакция –  $2\text{H}_2\text{O}=2\text{H}_2+\text{O}_2$

- Поради високата си разтворимост в гореща вода (0,080 до 0,250 kg/m2.год) се явява необходимост от периодична подмяна на износените аноди на всеки 8-10 до 16-18 месеца, в зависимост от чистотата на използвания изходен магнезий.

- Получаването на аноди от магнезиеви сплави е свързано с трудна и взривоопасна лярска технология. Поради лесната запалимост и склонност към взривяване на магнезиевата стопилка е необходима постоянна защитна атмосфера, която се формира чрез непрекъснато подаване на сярна върху повърхността на стопилката и газообразен  $\text{SO}_2$ . Този газ е токсичен и опасен за работещите в лярната, както и за околната среда и предполага прилагането на мерки за защитата им [108].

- Стойността на магнезия и сплавите му е значително по - висока от тази на алуминия и неговите сплави.

На основание изложеното по-горе, се счита за нерационално от техническа, икономическа и екологична гледна точка използването на магнезиеви сплави за изработване на протектори [36].

Българската фирма “Суперсплав” ООД - Пловдив има голям практически опит в производството на “Long Life“ алуминиеви аноди (протектори с дълъг живот на експлоатация), предназначени за защита от корозия на емайлирани водосъдържатели на

бойлери. Магнезиевите протектори са активни максимум 2 – 2.5 години, а алуминиевите ”Long Life” протектори работят от 5 до 8 години, като цените им са по-ниски в сравнение с аналозите им от магнезиева протекторна сплав. Изследванията с протекторната сплав AlZn4 имат за цел да се изясни възможността за подобряване на технологичните и експлоатационни характеристики на сплавта чрез наномодифициране.

Експериментите са проведени с разработената от ”Суперсплав” ООД алуминиева протекторна сплав в системата Al-Zn и антипасивиращи добавки (Cd, In) с химически състав, показан по-горе.

Изследвано е влиянието на НМ добавки от алуминиев нитрид и нанодиамант [129] върху структурата и електрохимичните показатели на отливки „Анод” от сплав AlZn4. Отливките са с тегло 0.230 kg и размери диаметър 22 x 270 (фиг.4.1). Предназначени са за защита от корозия на емайлирани водосъдържатели на бойлери и корпуси на кораби.

Изследвани са следните варианти на сплави:

1. Без НМ
2. С добавка на AlN+Al (УЗД). Дозирането е за 0.05 wt. % чист AlN.
3. С добавка на ND+Ag. Дозирането е за 0.1 wt. % ND.

От тези сплави по установена технология [108] са отливани протектори в двугнездова метална форма (фиг.4.1) при температура на леење 720-725°C и температура на формата - 150-160°C. Проведени са две плавки, условията на които са представени в таблица 4.1. Отлети са пет отливки „Анод” – 1 без НМ и 4 с НМ. Вzeti са и три проби за термичен анализ. Изследвани са структурата и плътността на отливките, определен е потенциалът при анодна поляризация, като последният е измерван веднага след включване на аноден ток, след 1 час стабилизация и на всеки следващ час. Измерванията продължават 10 часа.



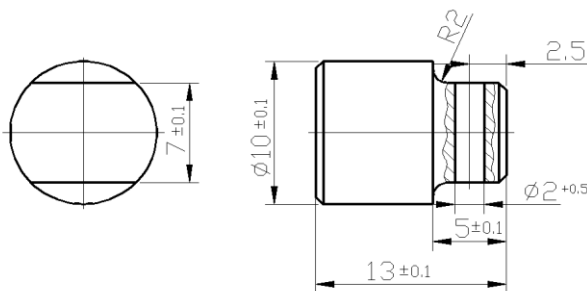
Фиг. 4.1 Общ вид на екипировката за отливане на аноди от сплав AlZn4

Таблица 4.1. Условия за провеждане на плавки с получаване на отливка „Анод” от сплав AlZn4

| Плавка №<br>Вид сплав, тегло<br>на метала $G_{me}$ ,<br>брой отливки и<br>проби за ТА                              | Отливка №<br>Вид и концентрация на<br>модификатора                                                                                     | 1. Условия на металургична обработка,<br>модифициране и леене                            |                                                                                                                                                                 |                           |                       |                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                    |                                                                                                                                        | Вид, $T^{\circ}C$ и<br>време на<br>обработка                                             | $T_{mod}, ^{\circ}C$ ,<br>време и начин<br>на<br>разбъркване                                                                                                    | $T_{зал},$<br>$^{\circ}C$ | $T_f,$<br>$^{\circ}C$ | Начин на<br>заливане                                        |
| 1<br><br>Сплав AlZn4<br>$G_{me} - 1.510 \text{ kg}$<br>1 отливка без<br>и 2 – с НМ<br><br>ТА1 без НМ<br>ТА2 – с НМ | 1 Без модификатор<br>(отливка в едно гнездо)<br>2-1 0.05 wt.%<br>AlN+Al(УЗД)<br>2-2 0.05 wt.%<br>AlN+Al(УЗД)<br>(отливки в две гнезда) | дегазиране с<br>аргон<br>(тръба от<br>неръждаема<br>стомана)<br>750 $^{\circ}C$<br>3 min | -<br><br>742 $^{\circ}C$<br>3 min<br>- бормашина на<br>стойка<br>- малка бъркалка<br>- НМ патрон със<br>стоманена тел<br>- обороти под<br>100 min <sup>-1</sup> | 720<br><br>720            | 155<br><br>160        | Загребване<br>от тигела и<br>заливане с<br>черпак 0.5<br>kg |
|                                                                                                                    | ТА1 без модификатор<br>ТА2 0.05 wt.%<br>AlN+Al(УЗД)                                                                                    |                                                                                          |                                                                                                                                                                 |                           |                       |                                                             |
| 2<br><br>Сплав AlZn4<br>$G_{me} - 2.420 \text{ kg}$<br>2 отливки с НМ<br>ТА3– с НМ                                 | 3.1 0.1 wt.% ND+Ag<br>3.2 0.1 wt.% ND+Ag<br>(отливки в две гнезда)<br><br>ТА3 0.1 wt.% ND+Ag                                           | дегазиране с<br>аргон<br>(тръба от<br>неръждаема<br>стомана)<br>732 $^{\circ}C$<br>6 min | 740 $^{\circ}C$<br>6 min<br>- бормашина на<br>стойка<br>- малка бъркалка<br>- НМ патрон със<br>стоманена тел<br>- обороти под<br>100 min <sup>-1</sup>          | 720                       | 152                   | Загребване<br>от тигела и<br>заливане с<br>черпак 0.5<br>kg |

#### 4.1 Влияние на наномодификаторите върху електрохимичните показатели на сплавите.

Електрохимичните показатели са определени с пробни тела, показани на фиг. 4.2. Те са почистени с финна шкурка и със спирт, като особено внимание при почистването се обръща на участъка, който ще бъде потопен във водата (електролита), както и на отвора за захващане.



Фиг. 4.2. Пробно тяло за определяне на електрохимичните показатели

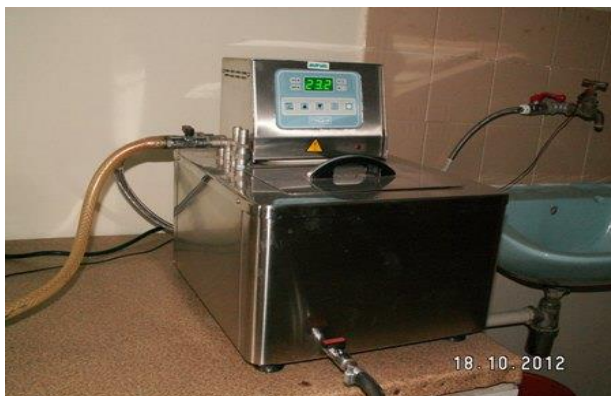
Снемането на електрохимичните показания от подготвените за целта пробни тела е извършвано с помощта на универсална електрохимична лаборатория, включваща:

- потенциостат /галваностат 263А – 1 (USA), предназначен за работа с компютър
- окомплектовка (компютърна система)
- термостат

Същите са показани на фигури 4.3, 4.4 и 4.5. На фиг. 4.6 е показана схема на уредбата за определяне на потенциала при анодна поляризация. Калиброването и тарирането на уредбата е извършено от фирма „MARVEL” ООД гр. Пловдив.



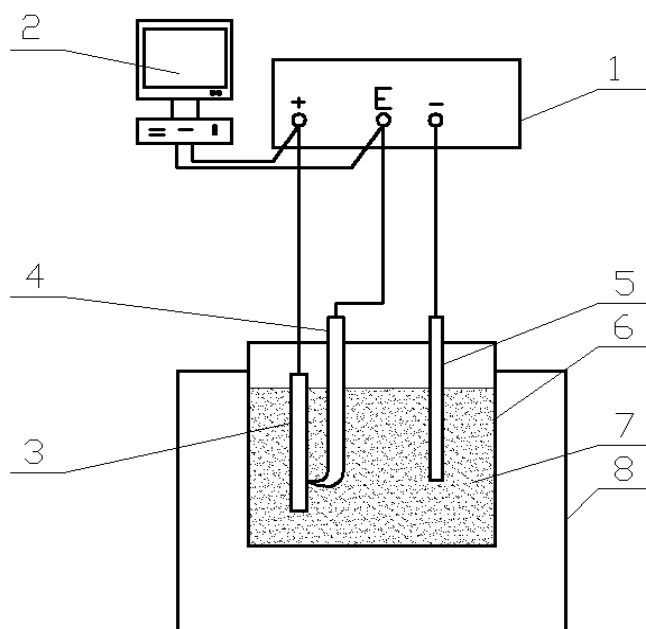
Фиг.4.3 Аналитична клетка с потенциостат-галваностат 263А-1 (USA)



Фиг. 4.4 Циркуляционен термостат UNIC-200



Фиг. 4.5 Компютърна система



- 1- потенциостат-гальваностат 263А – 1 (USA)
- 2- компютър
- 3- изследван електрод
- 4- сравнителен електрод (Ag/AgCl)
- 5- контролен електрод (платинов)
- 6- аналитична клетка
- 7- електролит (чешмяна, морска или дестилирана вода)
- 8- циркуляционен термостат UNIC- 200

Фиг. 4.6 Схема на уредба за определяне потенциала при анодна поляризация в лабораторни условия

Получените в [110, 111] експериментални данни от изследвания на фамилия протекторни Al-Zn сплави (без NM) са показали, че при плътност на анодния ток  $i_a = 0.01 \text{ mA/cm}^2$  започва бърза анодна поляризация. Базирайки се на тези данни, е подбрана плътност на анодния ток  $i_a = 12 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ . Тази стойност е малко по-голяма от тока, при който започва бърза поляризация.

Галваностатичната анодна поляризация е проведена при плътност на анодния ток  $i_a = 12 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$  при температури 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90°C. Потенциалът при анодна поляризация е измерен веднага след включване на аноден ток, след 1 час стабилизация и на всеки следващ час. Измерванията продължават 10 часа.

След измерване на потенциала при съответната температура, чрез термостата се задава следващата по-висока температура. Времето за достигане на новата зададена температура в термостата е 12 до 15 минути, което може да се отчете от терморегулатора на термостата. За изравняване на температурата в термостата и галваничната клетка и достигане на равновесен за тази температура потенциал се задържа още 45 минути – т.е. измерването на потенциала е на всеки час. Изравняването на температурата в термостата и галваничната клетка става за около 10 минути след като термостатът е достигнал зададената температура, т.е. около 20-25 минути след задаването на новата температура на термостата. Контролът на температурата в термостата и в галваничната клетка се извършва с предварително тарирана и проверена потопяема термодвойка с точност 0.5°C. Много важно за осигуряване на достоверни резултати е създаването на отличен контакт (премахващ контактното съпротивление) между пробата и сребърната тел с диаметър 0.5 или 1 mm, на която се окачва пробното тяло през отвора с диаметър 2 mm (фиг. 4.2).

Анодните сплави, които при тази плътност на тока имат потенциал равен или по-голям от приетия в изследването минимален граничен потенциал ( $E_{\min} = -980 \text{ mV}$ ), могат да изпълняват ролята на протектори. Трябва да се отбележи, че съгласно международните стандарти минимално необходимият защитен потенциал за нисковъглеродни стомани е както следва: при 20°C -  $E = -720 - 760 \text{ mV}$ ; при 85°C -  $E = -920 \text{ mV}$ .

Резултатите от измерванията на потенциала при анодна поляризация са представени в табличен и графичен вид, отделно за изпитанията в различните електролити – морска, питейна и дестилирана вода както следва:

- в морска вода при температура 20-25° C – табл. 4.2.
- в чешмяна (питейна) вода при температура от 20 до 85° C - табл. 4.3, 4.4 и фиг. 4.7, 4.8.
- в дестилирана вода при температура от 20 до 85° C – табл. 4.5 и фиг. 4.9.

В таблиците са показани и процентните изменения  $\Delta E$  [%] на потенциалите след внасяне на НМ.

Таблица 4.2 Електрохимични показатели в морска вода при 20-25° C

| ПРОБА |                        | Потенциал $-E$ [mV]            |                |                              |                |              |                |
|-------|------------------------|--------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|--------------|----------------|
|       |                        | Веднага след включване на тока |                | След едночасова стабилизация |                | След 10 часа |                |
| №     | Вид обработка          | $-E$ [mV]                      | $\Delta E$ [%] | $-E$ [mV]                    | $\Delta E$ [%] | $-E$ [mV]    | $\Delta E$ [%] |
| №1    | <b>Без модификатор</b> | 1355                           | -              | 1350                         | -              | 1357         | -              |
| №2    | 0.05 wt.% AlN+Al(УЗД)  | 1367                           | 0.9            | 1356                         | 0.4            | 1370         | 1.0            |
| №3    | 0.1 wt.% ND+Ag         | 1405                           | 3.4            | 1390                         | 3.0            | 1370         | 1.0            |

Таблица 4.3 Електрохимични показатели в питейна вода след едночасова стабилизация

| Потенциал $-E$ [mV] в питейна вода след едночасова стабилизация |           |                                |           |                |                        |           |                |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|----------------|------------------------|-----------|----------------|
| № 1 - Без модификатор                                           |           | № 2 - с 0.05 wt.% AlN+Al (УЗД) |           |                | № 3 - с 0.1 wt.% ND+Ag |           |                |
| T [°C]                                                          | $-E$ [mV] | T [°C]                         | $-E$ [mV] | $\Delta E$ [%] | T [°C]                 | $-E$ [mV] | $\Delta E$ [%] |
| 20                                                              | 689       | 20                             | 751       | 9.0            | 20                     | 725       | 5.2            |
| 30                                                              | 744       | 30                             | 780       | 4.8            | 30                     | 754       | 1.3            |
| 40                                                              | 770       | 40                             | 795       | 3.2            | 40                     | 785       | 3.2            |
| 50                                                              | 794       | 50                             | 845       | 6.4            | 50                     | 834       | 5.0            |
| 60                                                              | 891       | 60                             | 913       | 2.5            | 60                     | 913       | 2.5            |
| 70                                                              | 1005      | 70                             | 995       | -1.0           | 70                     | 998       | -0.7           |
| 80                                                              | 1039      | 80                             | 1023      | -1.5           | 80                     | 1027      | -1.1           |
| 85                                                              | 1049      | 85                             | 1031      | -1.7           | 85                     | 1045      | -0.4           |

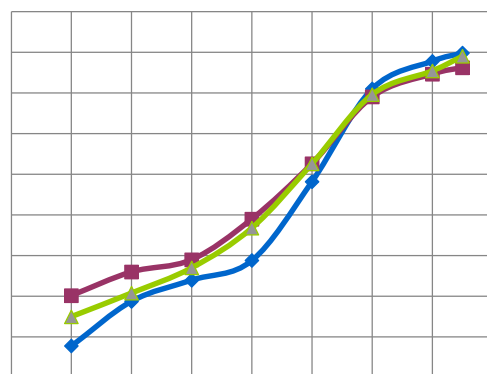
Таблица 4.4 Електрохимични показатели в питейна вода след 10 часа изпитания

| Сплав | Вид обработка          | Потенциал $-E$ [mV] след 10 часа изпитания |      |      |      |      |      |      |      |
|-------|------------------------|--------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|       |                        | Температура на питейна вода ° C            |      |      |      |      |      |      |      |
|       |                        | 20                                         | 30   | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   | 90   |
| №1    | <b>Без модификатор</b> | 1167                                       | 1175 | 1179 | 1202 | 1219 | 1230 | 1235 | 1253 |
| №2    | 0.05 wt.% AlN+Al(УЗД)  | 1175                                       | 1181 | 1193 | 1213 | 1236 | 1244 | 1255 | 1266 |
|       | $\Delta E$ [%]         | 0.7                                        | 0.5  | 1.2  | 0.9  | 1.4  | 1.1  | 1.6  | 1.0  |
| №3    | 0.1 wt.% ND+Ag         | 1173                                       | 1181 | 1192 | 1210 | 1233 | 1241 | 1254 | 1263 |
|       | $\Delta E$ [%]         | 0.5                                        | 0.5  | 1.1  | 0.7  | 1.4  | 0.9  | 1.5  | 0.8  |

Таблица 4.5 Електрохимични показатели в дестилирана вода след едночасова стабилизация

| Потенциал $-E$ [mV] в дестилирана вода след едночасова стабилизация |         |                                 |         |                |                         |         |                |
|---------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------|---------|----------------|-------------------------|---------|----------------|
| № 1- Без модификатор                                                |         | № 2 - с 0.05 wt. % AlN+Al (УЗД) |         |                | № 3 - с 0.1 wt. % ND+Ag |         |                |
| T [°C]                                                              | -E [mV] | T [°C]                          | -E [mV] | $\Delta E$ [%] | T [°C]                  | -E [mV] | $\Delta E$ [%] |
| 20                                                                  | 707     | 20                              | 710     | 0.4            | 20                      | 730     | 3.3            |
| 30                                                                  | 744     | 30                              | 793     | 6.3            | 30                      | 868     | 16.7           |
| 40                                                                  | 881     | 40                              | 972     | 10.3           | 40                      | 1029    | 16.8           |
| 50                                                                  | 1067    | 50                              | 1095    | 1.0            | 50                      | 1115    | 4.5            |
| 60                                                                  | 1129    | 60                              | 1163    | 3.0            | 60                      | 1162    | 2.9            |
| 70                                                                  | 1156    | 70                              | 1196    | 3.5            | 70                      | 1196    | 3.5            |
| 80                                                                  | 1161    | 80                              | 1204    | 3.7            | 80                      | 1225    | 5.5            |
| 85                                                                  | 1270    | 85                              | 1300    | 2.4            | 85                      | 1336    | 5.2            |

Потенциал  $-E$  [mV]

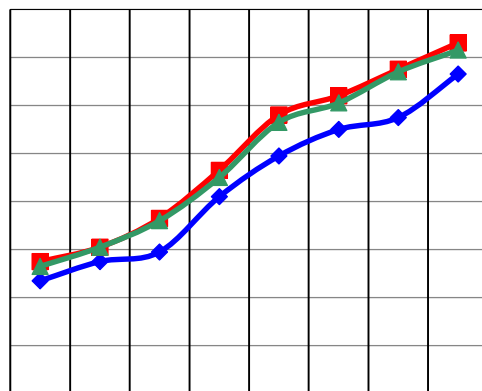


Вариант 1  
Вариант 2  
Вариант 3

Температура °C

Фиг. 4.7 Изменение на потенциала при анодна поляризация ( $E$ ) в зависимост от температурата на питейна вода след едночасова стабилизация

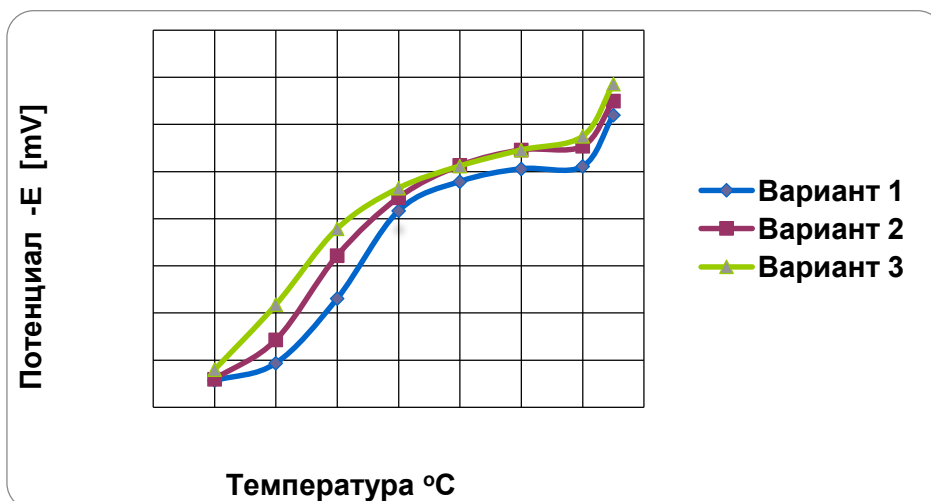
Потенциал  $-E$  [mV]



Вариант 1  
Вариант 2  
Вариант 3

Температура °C

Фиг. 4.8 Изменение на потенциала при анодна поляризация ( $E$ ) в зависимост от температурата на питейна вода след 10 часа изпитания



Фиг. 4.9 Изменение на потенциала при анодна поляризация ( $E$ ) в зависимости от температурата на дестилирана вода след еднoчасова стабилизация

От получените резултати се вижда, че използването на наноразмерни прахове от вида  $\text{AlN}+\text{Al}$  и  $\text{ND}+\text{Ag}$  влияят върху електрохимичния потенциал на използваната за база алуминиева протекторна сплав в посока на повишаване на електроотрицателността на защитния потенциал [130] както следва:

- в морска вода при температура  $20-25^{\circ}\text{C}$  след еднoчасова стабилизация  $E$  нараства с до 3 %, а след 10 часа изпитания - с 1 %. По-силно влияние оказва добавката на  $\text{ND}+\text{Ag}$ ;
- в питейна вода след еднoчасова стабилизация влиянието на двата вида НМ се проявява до температура  $50^{\circ}\text{C}$  ( $E$  се увеличава с 5-9 %), след което стойностите се изравняват с тези за сплав без НМ;
- в питейна вода след 10 часа изпитания защитният потенциал  $E$  през целия температурен интервал ( $20-90^{\circ}\text{C}$ ) и за двете модифицирани сплави е по-висок от този за сплав без НМ, като увеличението му при  $85^{\circ}\text{C}$  достига 1.5-1.6 %;
- в дестилирана вода след еднoчасова стабилизация увеличението на  $E$  е най-високо при  $40^{\circ}\text{C}$  (10.3-16.8 %). В гореща вода ( $85^{\circ}\text{C}$ )  $\Delta E$  е в рамките на 2.4 до 5.2 %. С по-добри показатели се отличава сплав с НМ на основа нанодиамант;
- и за трите изследвани сплави защитният потенциал при  $85^{\circ}\text{C}$  е по-голям от приетия от нас минимален граничен потенциал ( $E_{\min} = -980\text{ mV}$ ). Отлетите от тези сплави аноди могат да изпълняват ролята на протектори.

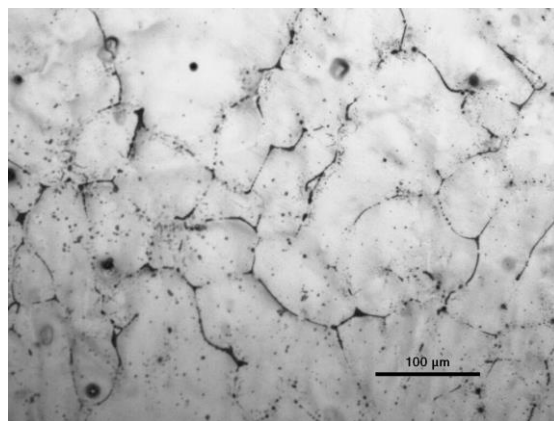
## 4.2 Влияние на наномодификаторите върху структурата на сплавите.

За изясняване на влиянието на нанодобавките върху структурата на изследваните сплави е проведен качествен и количествен металографски анализ върху макро- и микрошлифове на образци от отлетите аноди. Микроструктурата е проявявана чрез електролитно полиране. Определяни са средният диаметър на макрозърната, средният диаметър на микрозърната и тяхната закръгленост. Определяна е също така плътността на образци от протекторите. Резултатите са представени в табл. 4.6 и на фиг. 4.10.

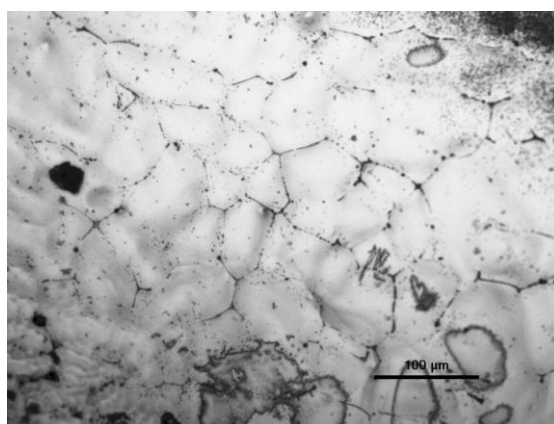
Таблица 4.6 Микроструктурни характеристики и плътност на отливки „Анод” от сплав AlZn4

| Отливка № | Вид и концентрация на модификатора | Среден диаметър на макро-зърната $d$ [mm] | Среден диаметър на микро-зърната [μm] | Закръгленост на микро-зърната | HV [kg/mm <sup>2</sup> ] | $d$ [g/cm <sup>3</sup> ] |
|-----------|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1         | Без модификатор                    | 1.96                                      | 61.18                                 | 1.42                          | 38.5                     | 2.7516                   |
| 2.1       | 0.05 wt. % AlN+Al(УЗД)             | 0.95                                      | 51.30                                 | 1.30                          | 36.9                     | 2.7556                   |
|           | Изменение в %                      | -51.5                                     | -16.1                                 | 8.5                           | -4.1                     | 0.15                     |
| 3.2       | 0.1 wt. % ND+Ag                    | 1.23                                      | 47.05                                 | 1.33                          | 41.2                     | 2.7587                   |
|           | Изменение в %                      | -37.2                                     | -23.1                                 | 6.3                           | 7.0                      | 0.26                     |

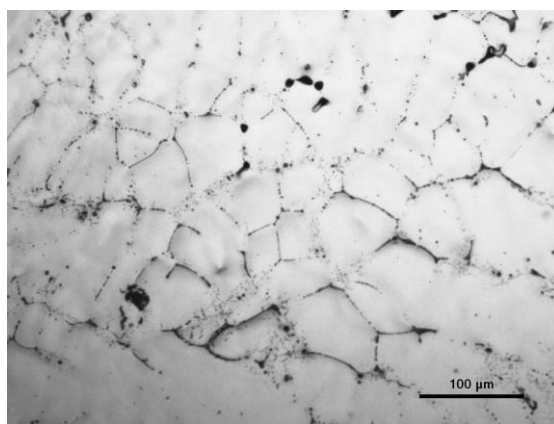
От получените количествени данни за макро- и микроструктурата [128] може да се направи заключение, че и при този вид отливки се проявява ефектът от въвеждането на НМ. Въвеждането на НМ води до издребняване на макро- и микроструктурата (фиг. 4.10 и табл. 4.6). Стойностите на средния диаметър на макрозърната намалява с 51.5 % за вариант №2 и с 37.2 % за вариант №3. Стойностите на средния диаметър на  $\alpha$ -кристалите, определяни върху микрошлифове, намаляват с 16-23% (табл. 4.3.6). Микрозърната след модифициране са по-закръглени (1 - пълен кръг), т.е. по-равноосни, което е предпоставка за увеличаване на защитния потенциал[130]. За НМ на основа нанодиамант се наблюдава нарастване на микротвърдостта с 7 %. Видна е тенденция за повишаване на плътността при добавка на наноматериали, по-изразена при вариант №3. Вероятно повишената микротвърдост и по-голямото издребняване на  $\alpha$ -зърната в сравнение с вариант №2 (0.05wt. % AlN+Al УЗД), както и повишената плътност на отливките, са причина за по-добрите електрохимични показатели на образците от модифицирана с 0.1 wt. % ND+Ag сплав.



без модификатор



+0.05 wt. % AlN+Al (УЗД)



+0.1 wt. % ND+Ag

Фиг. 4.10 Макро- (вляво) и микроструктура (вдясно) на аноди от сплав AlZn4

### 4.3 Влияние на наномодификаторите върху механичните и технологични свойства на протекторите



*Фиг.4.11 Пукнатини в анодите от немодифицирана сплав AlZn4.*

При отливане на анодите от немодифицирана сплав в част от отливките (около 10 до 15% от анодите) се появяват горещи пукнатини (фиг.4.11), което е непоправим брак и налага повторното им претопяване. Това се дължи на механичното възпрепятстване на свиването на отливката по време на кристализацията и свиването ѝ в твърдо състояние при високи температури. При задържане на шпилката в гнездото в което е поставена и невъзможността същата да бъде изтеглена от него по време на свиването на отливката, тя (отливката) е подложена на опън (стеблото на анода е запънато между шпилката и мъртвата глава ) в резултат на което, се получават показаните на фиг.4.11 дефекти.

Модифицирането на протекторната сплав с наномодификатори (+0.05 wt. % AlN+Al (УЗД) или +0.1 wt. % ND+Ag), води до повишаване на механичните свойства на сплавта [128] (пряк ефект от издребняване на зърната в структурата на отливките от протекторна сплав AlZn4) и избягване на получаваните преди модифицирането горещи пукнатини. Бракът от пукнатини в отливките след модифициране на сплавта е под 0,5%.

## 5 Запазване на модифициращия ефект при престой на наномодификатор в стопилката и след претопяване на сплавите.

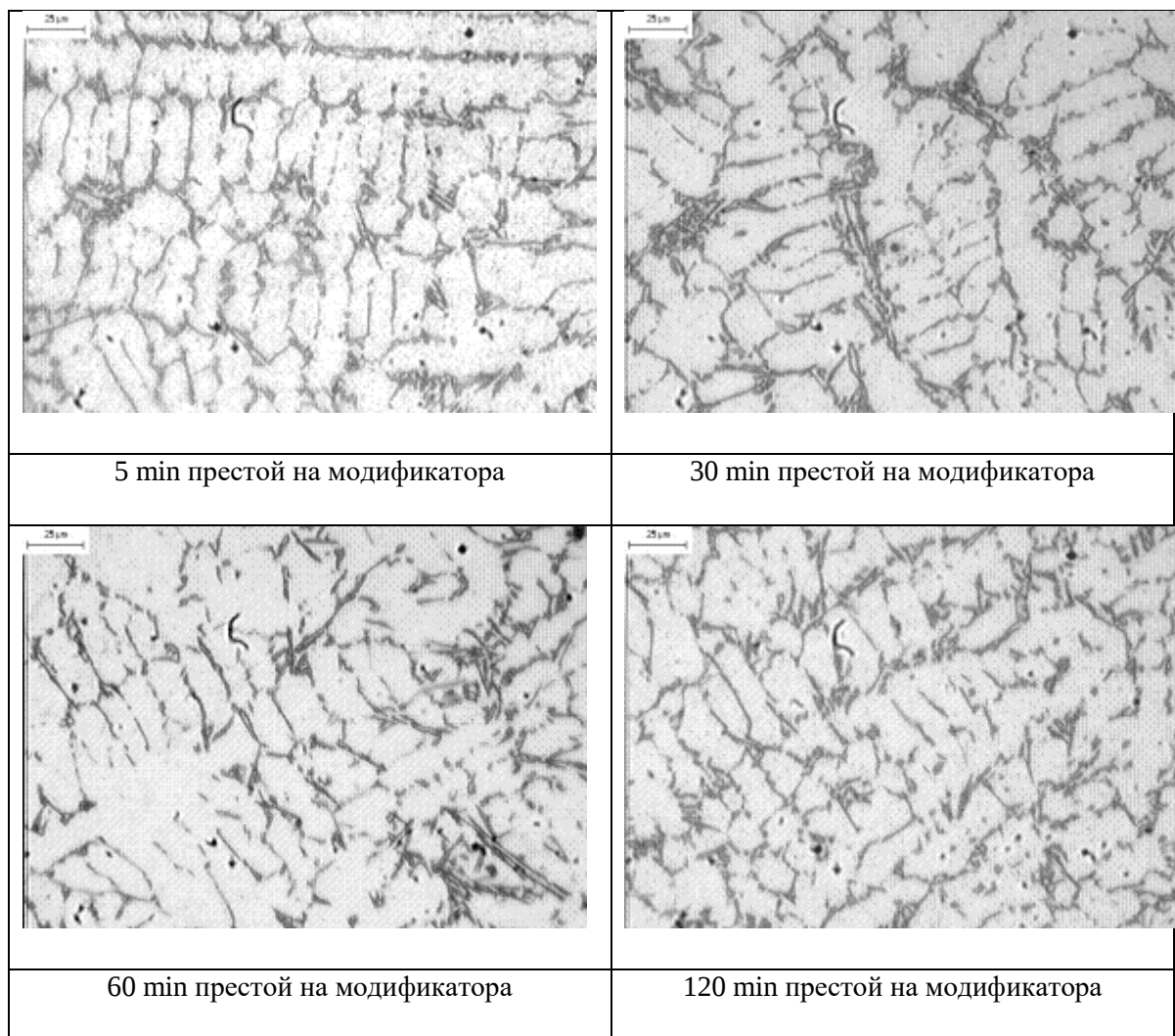
### 5.1 Запазване на модифициращия ефект при престой на наномодификатор в стопилката.

Експериментите за изследване на устойчивостта на модифициращия ефект при престой на наномодификатор в стопилката по време на леене са проведени при обработка на стопилка от сплав  $\text{AlSi7Mg}$  с внасяне на 0.03 wt. %  $\text{AlN}+\text{Al}+\text{Cu}$ . Модифициращият ефект е оценяван по изменението на структурата и механичните характеристики на отляти образци в зависимост от продължителността на престой (от 5 до 120 min) на наномодификатора в стопилката от момента на въвеждането му до момента на заливане на формата. Такава продължителност на технологичен престой, често се среща при различни методи за получаване на отливки (гравитационно леене, леене под ниско налягане, с противоналягане и др.).

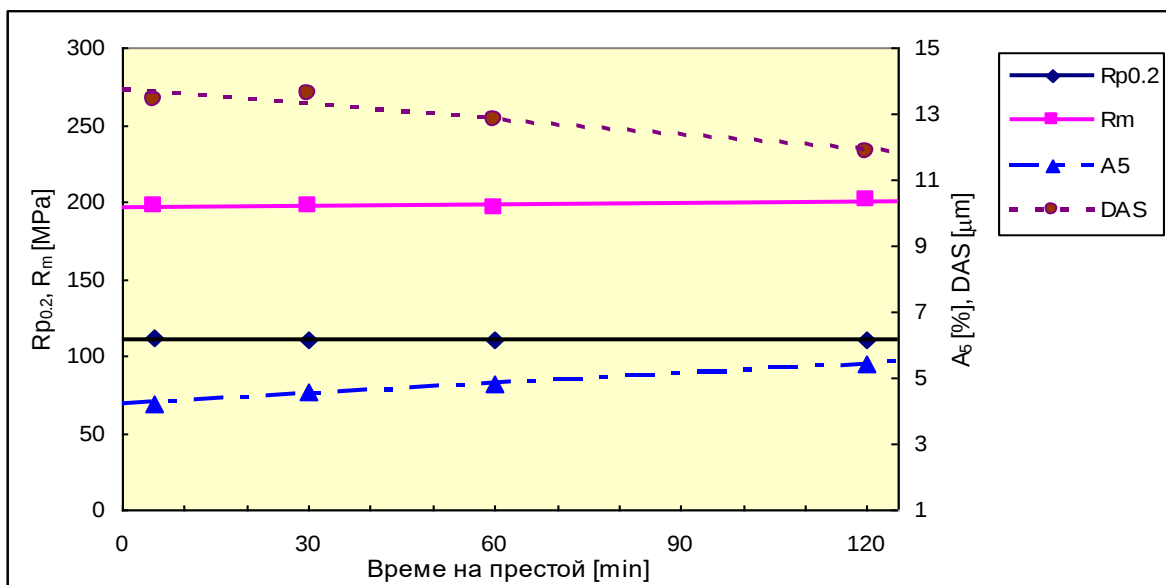
От представените в табл. 5.1 и на фиг. 5.1 и 5.2 резултати се вижда, че времето на задържане не оказва съществено влияние върху микроструктурата и свойствата на сплав  $\text{AlSi7Mg}$ . Якостните показатели практически остават без промяна [118,120]. Удължението е със слаба тенденция за нарастване, а DAS - за намаляване. Тези резултати свидетелстват за запазване на модифициращия ефект при престой на стопилката по време на леене и са от значение за постигане постоянство на качеството на отливките от една серия.

Таблица 5.1 Микроструктурни характеристики и механични свойства на сплав  $\text{AlSi7Mg}$  при различен престой на НМ в стопилката

| № | Време на престой, min | DAS, $\mu\text{m}$ | $R_{p0,2}$ , MPa | $R_m$ , MPa | $A_5$ , % |
|---|-----------------------|--------------------|------------------|-------------|-----------|
| 1 | 5                     | 13,42              | 112              | 197         | 4,2       |
| 2 | 30                    | 13,62              | 110              | 197         | 4,6       |
| 3 | 60                    | 12,82              | 110              | 196         | 4,8       |
| 4 | 120                   | 11,84              | 111              | 201         | 5,5       |



Фиг. 5.1 Микроструктура на сплав  $AlSi7Mg$  при различен престой на наномодификатор  $AlN+Al+Cu$  (0,03 wt.%) в стопилката



Фиг. 5.2 Зависимост на DAS и механичните свойства на сплав AlSi7Mg от времето на престой на HM 0.03 wt.% AlN+Al+Cu в стопилката

## 5.2 Запазване на модифициращия ефект на наномодификатор в стопилката след претопяване на сплавите.

За изследване запазването на модифициращия ефект на наномодификатор нанодиаменти (ND) върху структурата на сплав AlSi18 след първо и второ претопяване, са проведени експерименти с предварително модифицирана сплав. Експериментите са проведени при различни работни температури (температура на леење и температура на металната леярска форма). Времето за задържане на метала в течно състояние е еднакво при първото и второто претопявания и е равно на времето (40 минути), за задържане на метала в течно състояние след модифициране на изходната сплав AlSi18.

Работните температури за провеждане на експериментите след първо претопяване са: температура на сплавта 730°C, а избраните температури на използваните леярски метални форми са: 210°C и 260°C. Предварително модифицираната с наномодификатор нанодиаменти (ND с концентрация 0,1wt%) надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18, се стопява в лабораторна електросъпротивителна пещ с графитов тигел, под слой от покривно – рафиниращ флюс в количество 0,5 wt% от количеството на сплавта. След стопяване и рафиниране повърхността на стопилката се почиства и метала се дегазира. Дегазирането се извършва чрез продухване на стопилката с аргон в продължение на 3-5 min . Дегазираният метал се подгрява допълнително и след

достигане на температурата на леење се почиства от шлаката и се отлива в подгрети метални форми. Останалото количество сплав се отлива във вид на блок с цел използването му за второ претопяване.

За провеждане на експериментите след второто претопяване на сплавта, като шихтов материал се използва сплавта отлятата на блок след първото претопяване, модифицирана с ND надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18. Експериментите са проведени при температура на сплавта 760°C, а избраните температури на металната форма са както при проведените експерименти след първо претопяване - 210°C и 260°C. Стопяването и проведената металургична обработка на сплавта (рафиниране и дегазиране), са идентични с тези извършени при първото претопяване. От отлетите пробни тела след първо и второ претопяване са изработени шлифове за металографски анализ.

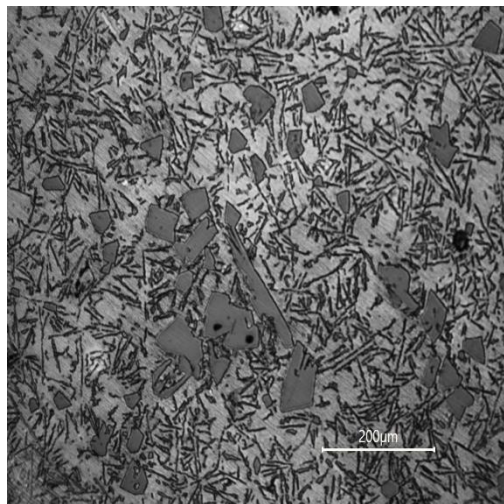
При проведения микроструктурен анализ са измерени първичните силициеви кристали и силициевите кристали в състава на евтектиката с цел установяване на запазване на модифициращия ефект. Получените резултати са показани в таблица 5.2.

*Таблица 5.2 Размери на Si кристали и Si кристали в състава на евтектиката на сплав AlSi18 (предварително модифицирана с ND) след първо и второ претопяване при различни работни температури*

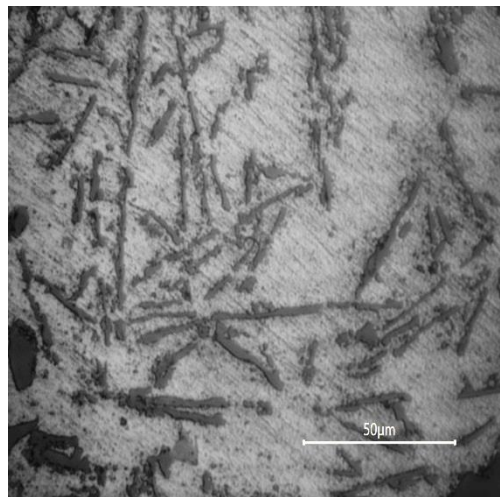
| Сплав  | Модификатор  | Претопяване | Температура на леење, °C | Температура на леярската форма, °C | Условен среден диаметър на Si кристали D [µm] | Размер на Si кристали в състава на евтектиката [µm] |
|--------|--------------|-------------|--------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| AlSi18 | нанодиаменти | Първо пр.   | 730 °C                   | 210 °C                             | 34,8                                          | 60-65                                               |
| AlSi18 | нанодиаменти | Първо пр.   | 730 °C                   | 260 °C                             | 32,5                                          | 55-65                                               |
| AlSi18 | нанодиаменти | Второ пр.   | 760 °C                   | 210 °C                             | 29,8                                          | 40-45                                               |
| AlSi18 | нанодиаменти | Второ пр.   | 760 °C                   | 260 °C                             | 35                                            | 55-65                                               |

Първичните силициеви кристали в структурата на изследваната сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти след първо претопяване и при работни температури (температура на разливане на сплавта - 730 °C, температура на металната леярска форма - 210 °C) са с формата на полигони с прави стени. Измереният условен

среден диаметър на кристалите първичен силиций е 34,8  $\mu\text{m}$  (фиг.5.3). Силициевите кристали в състава на евтектиката са под формата на много тънки прави, фини „игли“, като най-дългите от тях достигат дължина до 60-65  $\mu\text{m}$  (фиг.5.4).

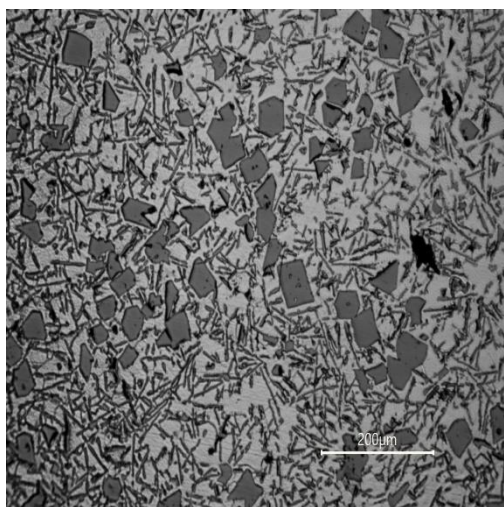


Фиг.5.3 AlSi18+ND ( $T_{\text{л}}-730^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{ф}}-210^{\circ}\text{C}$ )

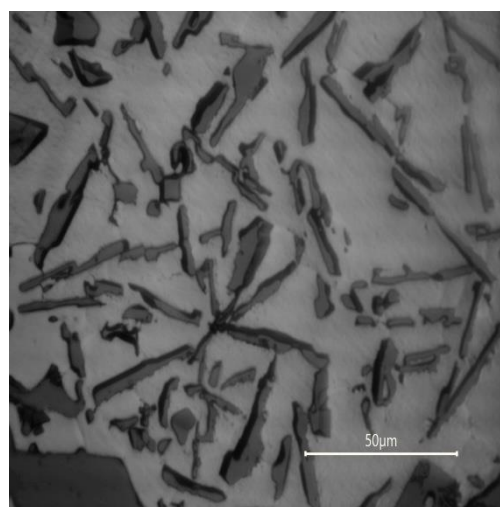


Фиг.5.4 AlSi18+ND ( $T_{\text{л}}-730^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{ф}}-210^{\circ}\text{C}$ )

Кристалите първичен силиций в структурата на изследваната сплав AlSi18 предварително модифицирана с наномодификатор нанодиаменти след първо претопяване и при работни температури (температура на разливане на сплавта -  $730^{\circ}\text{C}$ , температура на металната лярска форма -  $260^{\circ}\text{C}$ ) са с формата на полигони с прави стени. Измереният условен среден диаметър на кристалите първичен силиций е 32,5  $\mu\text{m}$  (фиг.5.5). Силициевите кристали в състава на евтектиката са под формата на сравнително груби „игли“, като най-дългите от тях достигат дължина до 55-65  $\mu\text{m}$  (фиг.5.6).

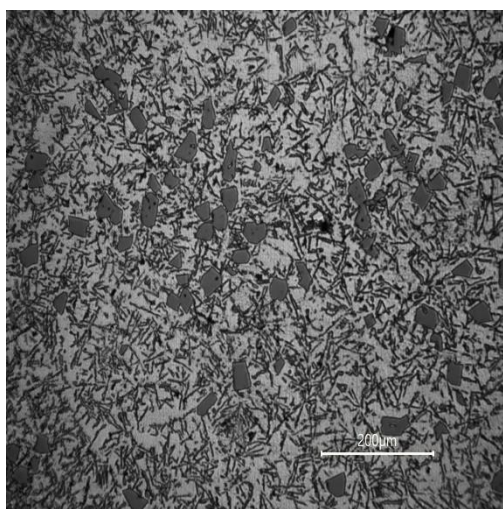


Фиг.5.5 AlSi18+ND ( $T_{\text{л}}-730^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{ф}}-260^{\circ}\text{C}$ )

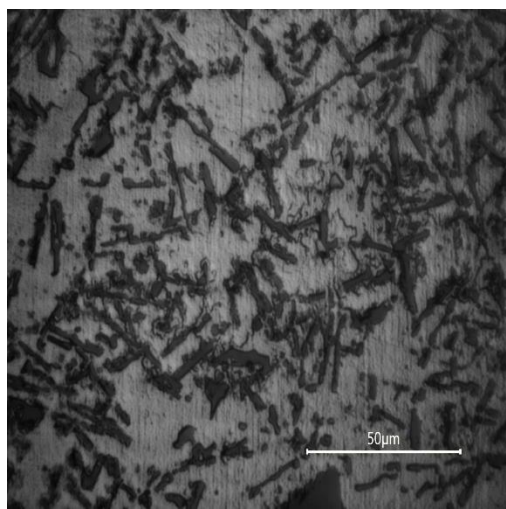


Фиг.5.6 AlSi18+ND ( $T_{\text{л}}-730^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{ф}}-260^{\circ}\text{C}$ )

Първичните силициеви кристали в структурата на изследваната сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти след второ претопяване и при работни температури (температура на разливане на сплавта - 760 °C, температура на металната леярска форма - 210 °C) са с формата на полигони с прави стени. Измереният условен среден диаметър на кристалите първичен силиций е 29,8  $\mu\text{m}$  (фиг.5.7). Силициевите кристали в състава на евтектиката са под формата на финни, много тънки едномерни „игли“, като най-дългите от тях достигат дължина до 40-45  $\mu\text{m}$  (фиг.5.8).

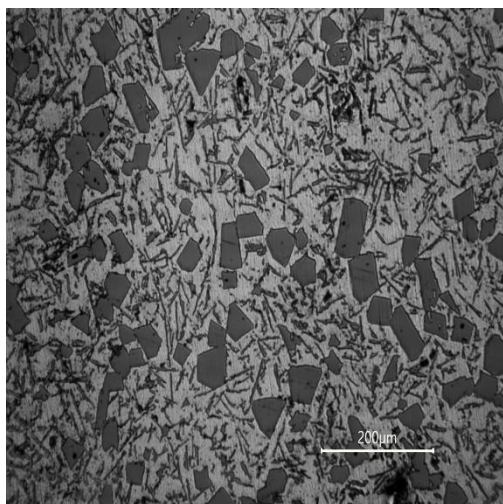


Фиг.5.7 AlSi18+ND ( $T_{\text{л}}=760^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{ф}}=210^{\circ}\text{C}$ )

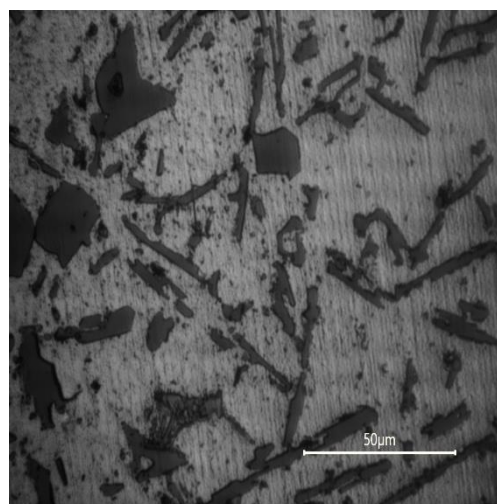


Фиг.5.8 AlSi18+ND ( $T_{\text{л}}=760^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{ф}}=210^{\circ}\text{C}$ )

Кристалите първичен силиций в структурата на изследваната сплав AlSi18 предварително модифицирана с наномодификатор нанодиаменти след второ претопяване и при работни температури (температура на разливане на сплавта - 760 °C, температура на металната леярска форма - 260 °C) са с формата на полигони с прави стени. Измереният условен среден диаметър на кристалите първичен силиций е 35  $\mu\text{m}$  (фиг.5.9). При проведените експерименти с така подбраните работни температури се наблюдава начупена евтектика. Преобладават дребни удължени полигони, по-рядко силициеви „игли“ в състава на евтектиката със среден размер 55-65  $\mu\text{m}$  (фиг.5.10).



Фиг.5.9 AlSi18+ND ( $T_{л}$ -760 °C;  $T_{ф}$ -260 °C)



Фиг.5.10 AlSi18+ND ( $T_{л}$ -760 °C;  $T_{ф}$ -260 °C)

Първичните силициеви кристали в структурата на изследваната сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти след първо и второ претопяване са модифицирани. Те са с форма на полигони с прави стени, като измереният условен среден диаметър е в границите 29,8-35 μm в зависимост от избраните работни температури (температура на разливане на сплавта и температура на металната леярска форма). Силициевите кристали в състава на евтектиката също са модифицирани, но размерите им са по-големи спрямо размерите в модифицираната с нанодиаменти сплав преди претопяване. Резултатите от проведените експерименти показват, че при работни температури: температура на разливане на сплавта - 760 °C и температура на металната леярска форма - 210 °C е измерен най-малък условен среден диаметър на кристалите първичен силиций (29,8 μm) и силициевите кристали в състава на евтектиката са модифицирани като са под формата на финни, много тънки едномерни игли, като най-дългите от тях достигат дължина до 40-45 μm. Като се има в предвид, че модифициращото действие на стандартният за този вид сплави модификатор фосфор има модифициращ ефект 4-6 h и няма модифициращо действие след претопяване [4,5] използването на наномодификатор нанодиаменти е целесъобразно.

Претопената наномодифицирана сплав е изследвана за корозионна устойчивост в глава 7.4.

## 6 Трибологични изпитвания на немодифицирани и наномодифицирани надевтектични AlSi сплави.

### 6.1 Изследване износоустойчивостта на сплав AlSi18 при абразивно износване

За изследване на абразивно износване са проведени експерименти със сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана със стандартен модификатор фосфор, модифицирана с наномодификатори SiC и нанодиаменти (ND), както и с комбинации от стандартен модификатор и наномодификатори (SiC + P; ND + P). Получени са експериментални резултати за характеристиките на износването – масово износване, интензивност на износване и износоустойчивост за изпитваните състави през определен брой цикли: N=300, 600, 900 и 1200, на които съответства път на триене S=33, 66, 99 и 132 m. Получените резултати са показани съответно в таблици 6.1, 6.2 и 6.3.

Таблица 6.1 Масово износване на изпитваните материали при различен път на триене

| № | Сплав        | Брой цикли, N        |      |      |      |
|---|--------------|----------------------|------|------|------|
|   |              | 300                  | 600  | 900  | 1200 |
|   |              | Път на триене, m     |      |      |      |
|   |              | 33                   | 66   | 99   | 132  |
|   |              | Масово износване, mg |      |      |      |
| 1 | AlSi18+ND    | 20.1                 | 26.3 | 31.6 | 36.9 |
| 2 | AlSi18+SiC   | 28.3                 | 35.8 | 43.1 | 48.7 |
| 3 | AlSi18+P     | 17.0                 | 25.4 | 33.8 | 39.6 |
| 4 | AlSi18+ND+P  | 19.1                 | 26.5 | 34.0 | 37.9 |
| 5 | AlSi18+SiC+P | 15.1                 | 21.6 | 26.9 | 31.6 |
| 6 | AlSi18       | 17.2                 | 23.2 | 28.7 | 32.7 |

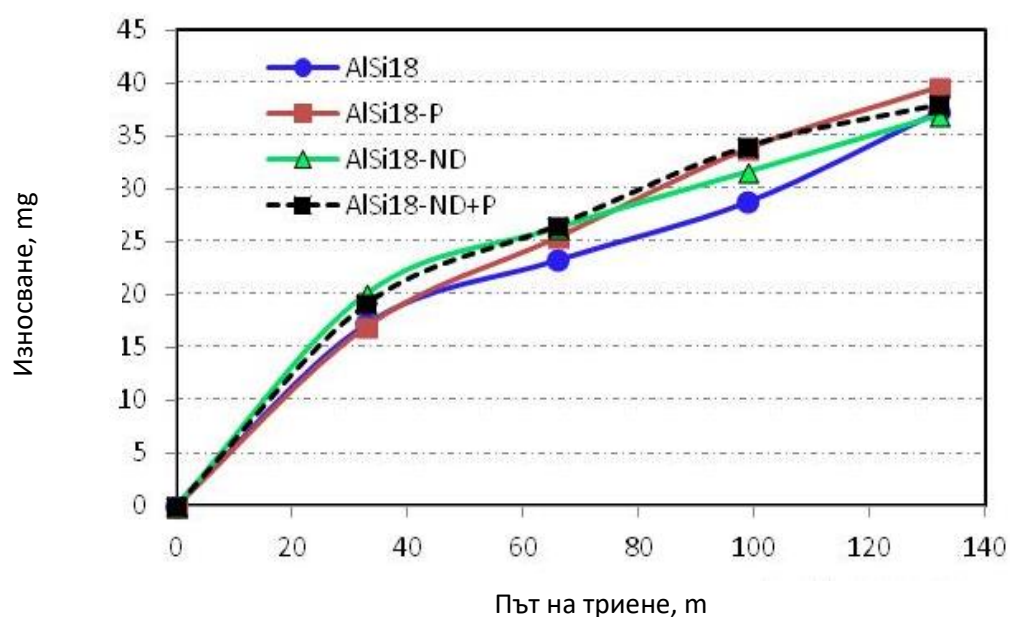
Таблица 6.2 Интензивност на износване на изпитваните материали при различен път на триене

| № | Сплав        | Брой цикли, N                   |      |      |      |
|---|--------------|---------------------------------|------|------|------|
|   |              | 300                             | 600  | 900  | 1200 |
|   |              | Път на триене, m                |      |      |      |
|   |              | 33                              | 66   | 99   | 132  |
|   |              | Интензивност на износване, mg/m |      |      |      |
| 1 | AlSi18+ND    | 0.61                            | 0.34 | 0.32 | 0.28 |
| 2 | AlSi18+SiC   | 0.86                            | 0.54 | 0.44 | 0.37 |
| 3 | AlSi18+P     | 0.52                            | 0.38 | 0.34 | 0.30 |
| 4 | AlSi18+ND+P  | 0.58                            | 0.40 | 0.34 | 0.29 |
| 5 | AlSi18+SiC+P | 0.46                            | 0.33 | 0.27 | 0.24 |
| 6 | AlSi18       | 0.52                            | 0.35 | 0.29 | 0.25 |

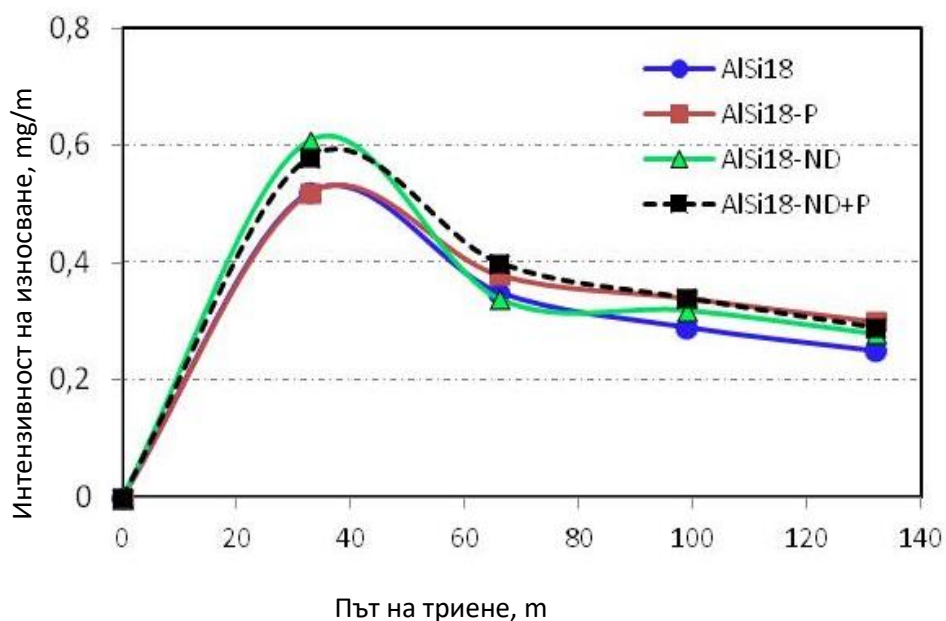
Таблица 3.15 Износоустойчивост на изпитваните материали при различен път на триене

| № | Сплав        | Брой цикли, N           |     |     |      |
|---|--------------|-------------------------|-----|-----|------|
|   |              | 300                     | 600 | 900 | 1200 |
|   |              | Път на триене, m        |     |     |      |
|   |              | 33                      | 66  | 99  | 132  |
|   |              | Износоустойчивост, m/mg |     |     |      |
| 1 | AlSi18+ND    | 1.6                     | 2.9 | 3.1 | 3.6  |
| 2 | AlSi18+SiC   | 1.2                     | 1.9 | 2.3 | 2.7  |
| 3 | AlSi18+P     | 1.9                     | 2.6 | 2.9 | 3.3  |
| 4 | AlSi18+ND+P  | 1.7                     | 2.5 | 2.9 | 3.4  |
| 5 | AlSi18+SiC+P | 2.2                     | 3.0 | 3.7 | 4.2  |
| 6 | AlSi18       | 1.9                     | 2.8 | 3.4 | 4.0  |

На фигура 6.1 и фигура 6.2 са представени графични зависимости на изменението на масовото износване и интензивността на износване от пътя /времето/ на триене на фигури на сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана със стандартен модификатор P, модифицирана с нанодиаменти (ND), както и комбинирано модифицирана с фосфор и нанодиаменти.

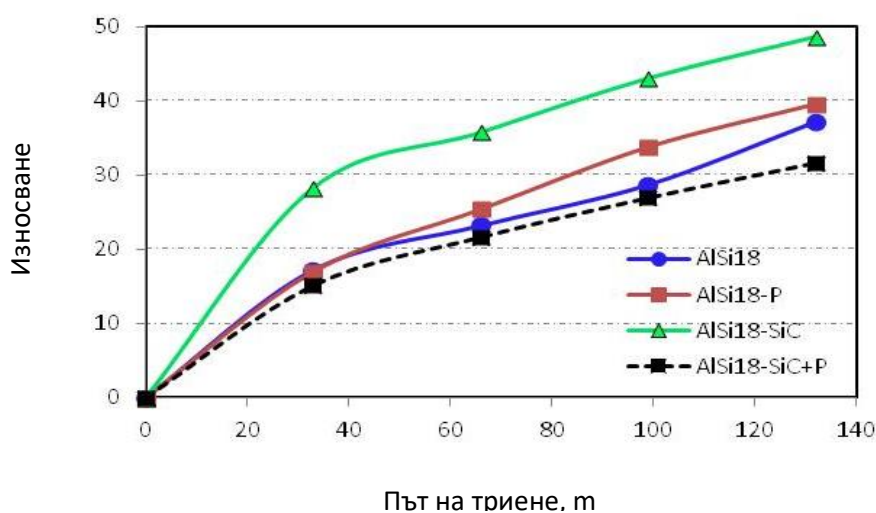


Фиг. 6.1. Изменение на масовото износване от пътя на триене на сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана с P, модифицирана с ND, модифицирана с P и ND

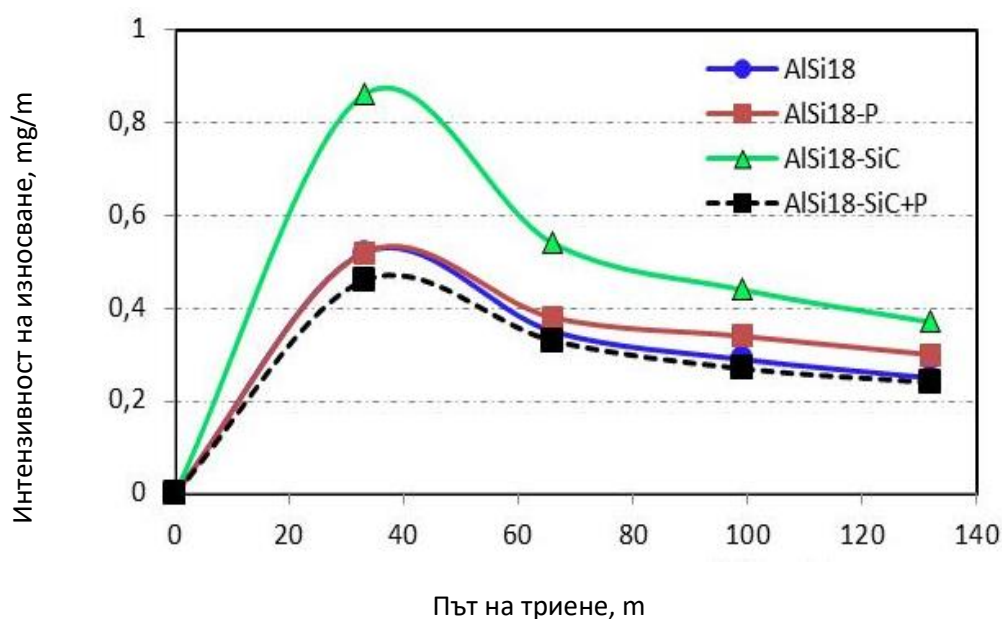


Фиг.6.2 Изменение на интензивността на износване от пътя на триене на сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана с P, модифицирана с ND, модифицирана с P и ND

На фигура 6.3 и фигура 6.4 са представени графични зависимости на изменението на масовото износване и интензивността на износване от пътя /времето/ на триене на фигури на сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана със стандартен модификатор P, модифицирана с наномодификатор SiC, както и комбинирано модифицирана с фосфор и наномодификатор SiC .

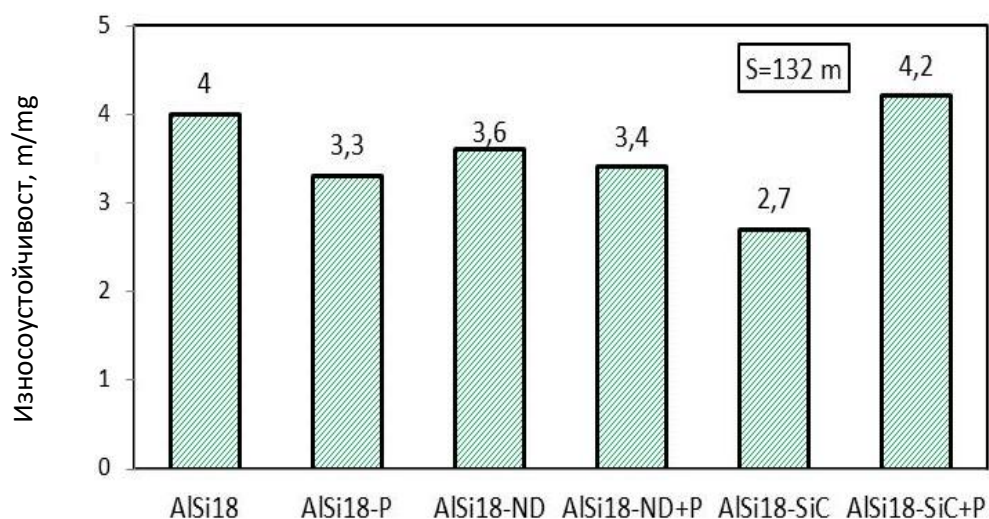


Фиг.6.3 Изменение на масовото износване от пътя на триене на сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана с P, модифицирана със SiC, модифицирана с P и SiC



Фиг.6.4 Изменение на интензивността на износване от пътя на триене на сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана с P, модифицирана със SiC, модифицирана с P и SiC

На фигура 6.5 графично е показана износоустойчивостта на абразивно износване на всички изследвани състави (AlSi18 немодифицирана, модифицирана с фосфор, модифицирана с наномодификатори SiC и нанодиаменти ND, както и комбинации от стандартен модификатор и наномодификатор).



Фиг.6.5 Диаграма на износоустойчивостта на всички изпитвани състави при път на триене S=132 m

## 6.2 Изследване на износоустойчивостта на надевтектични алуминий-силициеви сплави AlSi18 в трибологична система при триене с мазане на граничния слой

Изследванана е износоустойчивостта в трибологична система с мазане на граничния слой на сплав AlSi18 немодифицирана, модифицирана със стандартен модификатор фосфор, модифицирана с наномодификатори SiC и нанодиаменти (ND), както и с комбинации от стандартен модификатор и наномодификатори (SiC + P; ND + P). Получени са експериментални резултати за характеристиките на износването – масово износване, интензивност на износване и износоустойчивост за изпитваните състави. В таблица 6.4 и таблица 6.5 са представени данните от проведените експерименти.

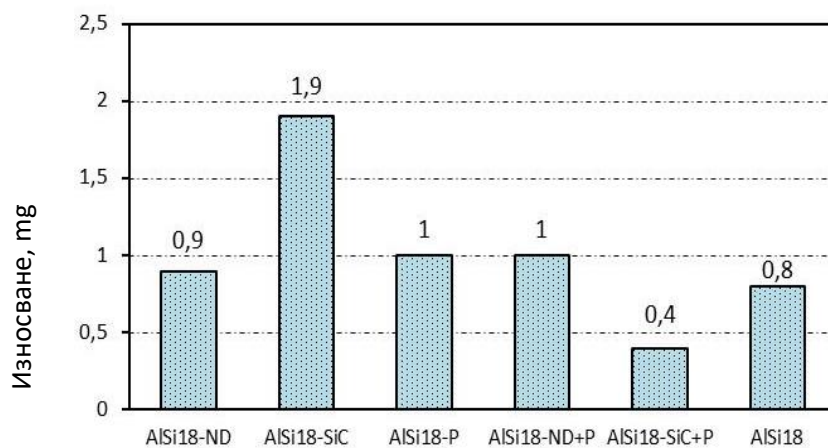
Таблица 6.4 Масово износване на елементите и на трибосистемата при гранично смазване с масло 15W40

| № | Обозначение  | Маса преди износване, g | Маса след износване, g | Масово износване,mg |      |
|---|--------------|-------------------------|------------------------|---------------------|------|
| 1 | AlSi18+ND    | 2.7592                  | 2.7583                 | 0.9                 | 21.9 |
|   | противотяло  | 34.7507                 | 34.7297                | 21.0                |      |
| 2 | AlSi18+SiC   | 2.7421                  | 2.7402                 | 1.9                 | 5.5  |
|   | противотяло  | 34.7297                 | 34.7261                | 3.6                 |      |
| 3 | AlSi18+P     | 2.6367                  | 2.6357                 | 1.0                 | 13.9 |
|   | противотяло  | 33.2337                 | 33.2208                | 12.9                |      |
| 4 | AlSi18+ND+P  | 2.7017                  | 2.7007                 | 1.0                 | 4.2  |
|   | противотяло  | 33.2208                 | 33.2176                | 3.2                 |      |
| 5 | AlSi18+SiC+P | 2.7002                  | 2.6998                 | 0.4                 | 1.9  |
|   | противотяло  | 35.0506                 | 35.0491                | 1.5                 |      |
| 6 | AlSi18       | 2.7482                  | 2.7474                 | 0.8                 | 2.9  |
|   | противотяло  | 35.0527                 | 35.0506                | 2.1                 |      |

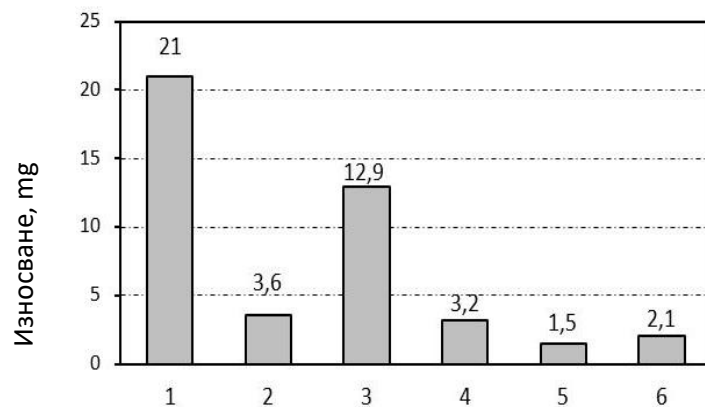
Таблица 6.5 Характеристики на износването и износостойчивостта на елементите и на трибосистемата при гранично смазване с масло 15W40

| № | Обозначение  | Износване<br>mg | Интензивност<br>на износване,<br>mg/m.N | Износостойчивост<br>m.N/mg | За трибосистемата |                       |                    |
|---|--------------|-----------------|-----------------------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|
|   |              |                 |                                         |                            | mg                | mg/mN                 | mN/mg              |
| 1 | AlSi18+ND    | 0.9             | $0.72 \times 10^{-4}$                   | $1.4 \times 10^4$          | 21.9              | $17.5 \times 10^{-4}$ | $0.06 \times 10^4$ |
|   | противотяло  | 21.0            | $16.8 \times 10^{-4}$                   | $0.06 \times 10^4$         |                   |                       |                    |
| 2 | AlSi18+SiC   | 1.9             | $1.5 \times 10^{-4}$                    | $0.7 \times 10^4$          | 5.5               | $4.4 \times 10^{-4}$  | $0.23 \times 10^4$ |
|   | противотяло  | 3.6             | $2.9 \times 10^{-4}$                    | $0.34 \times 10^4$         |                   |                       |                    |
| 3 | AlSi18+P     | 1.0             | $0.8 \times 10^{-4}$                    | $1.3 \times 10^4$          | 13.9              | $11.1 \times 10^{-4}$ | $0.09 \times 10^4$ |
|   | противотяло  | 12.9            | $10.3 \times 10^{-4}$                   | $0.1 \times 10^4$          |                   |                       |                    |
| 4 | AlSi18+ND+P  | 1.0             | $0.8 \times 10^{-4}$                    | $1.3 \times 10^4$          | 4.2               | $3.4 \times 10^{-4}$  | $0.29 \times 10^4$ |
|   | противотяло  | 3.2             | $2.6 \times 10^{-4}$                    | $0.4 \times 10^4$          |                   |                       |                    |
| 5 | AlSi18+SiC+P | 0.4             | $0.32 \times 10^{-4}$                   | $3.2 \times 10^4$          | 1.9               | $1.5 \times 10^{-4}$  | $0.66 \times 10^4$ |
|   | противотяло  | 1.5             | $1.2 \times 10^{-4}$                    | $0.8 \times 10^4$          |                   |                       |                    |
| 6 | AlSi18       | 0.8             | $0.64 \times 10^{-4}$                   | $1.6 \times 10^4$          | 2.9               | $2.3 \times 10^{-4}$  | $0.43 \times 10^4$ |
|   | противотяло  | 2.1             | $1.7 \times 10^{-4}$                    | $0.6 \times 10^4$          |                   |                       |                    |

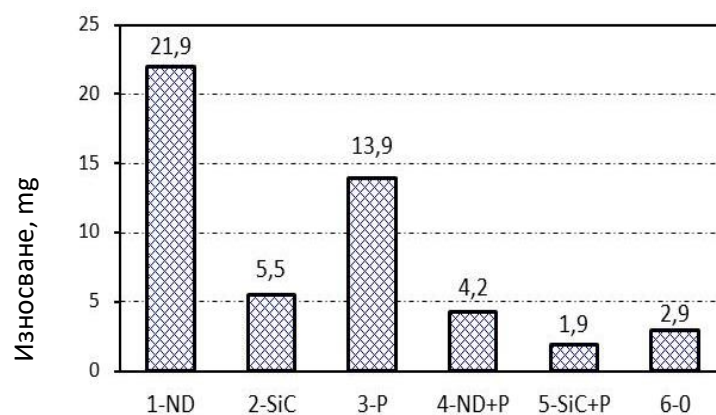
На фигури 6.6, 6.7 и 6.8 са представени диаграми на масовото износване на всеки образец, противотяло и на трибосистемата като цяло при гранично смазване с масло 15W40.



Фиг. 6.6 Диаграма на масовото износване на образците при гранично смазване с масло 15W40

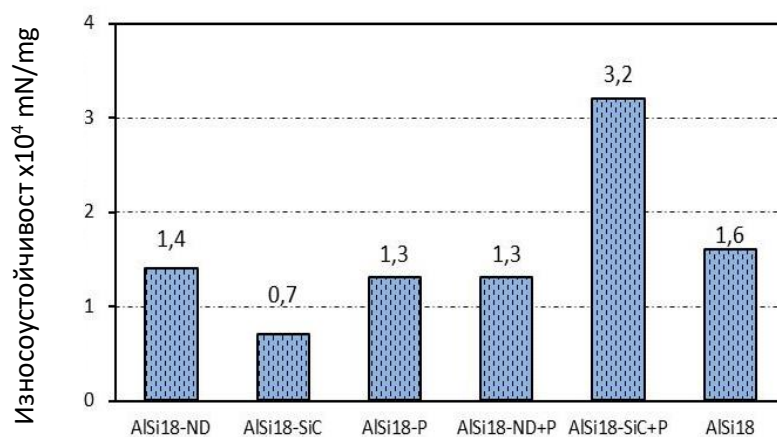


Фиг.6.7 Диаграма на масовото износване на противотялото при гранично смазване с масло 15W40

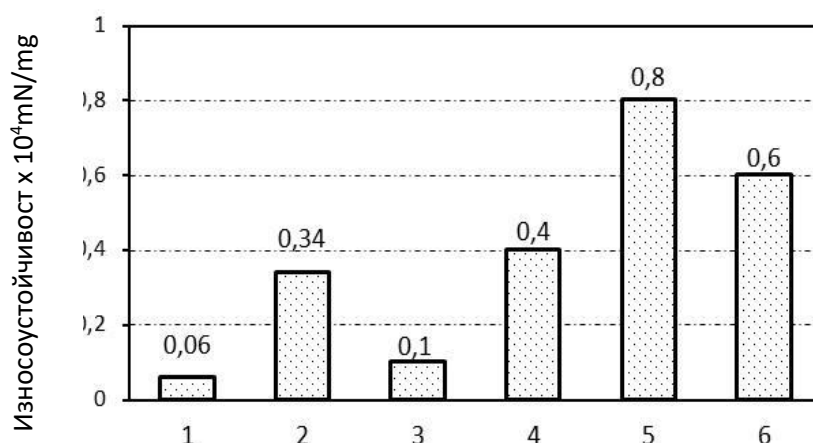


Фиг.6.8 Диаграма на масовото износване на трибосистеми при гранично смазване с масло 15W40

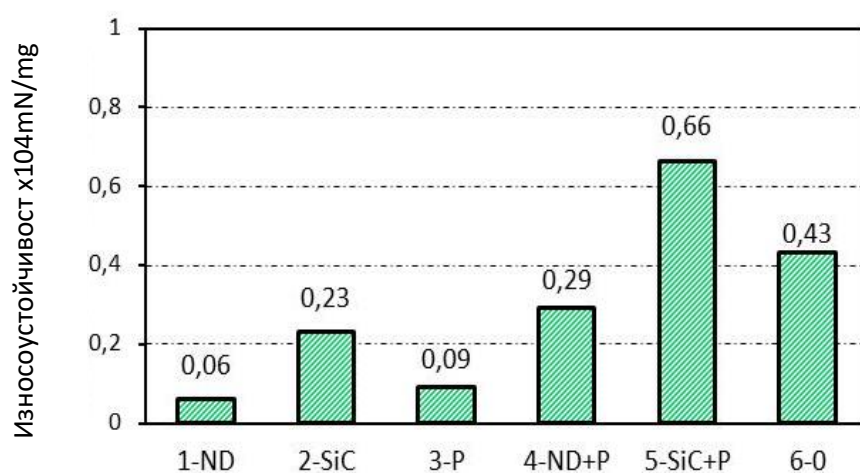
На фигури 6.9, 6.10 и 6.11 са представени диаграми на износоустойчивостта на елементите и на трибосистемите при гранично смазване с масло 15W40.



Фиг.6.9 Диаграма на износоустойчивостта на образците при гранично смазване с масло 15W40 без металоплакираща присадка



Фиг.6.10 Диаграма на износоустойчивостта на противотялото при гранично смазване с масло 15W40



Фиг.6.11 Диаграма на износоустойчивостта на трибосистемите при гранично смазване с масло 15W40

За изследване влиянието на металоплакиращата добавка AMP9VB върху износоустойчивостта в трибологична система с мазане на граничния слой са проведени експерименти със сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор P и сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти (ND). В таблица 6.6 и таблица 6.7 са представени резултати за масовото износване, интензивността на износване и абсолютната износоустойчивост на трибосистеми с образци AlSi18+ND (№1) и AlSi18+P (№3) при гранично смазване с масло 15W40 с металоплакираща присадка AMP9V.

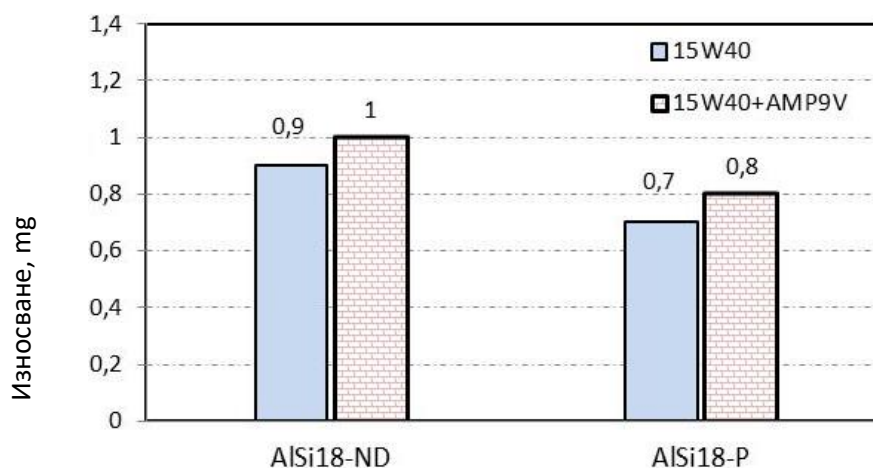
Таблица 6.6 Масово износване на елементите и трибосистемите с образци AlSi18+ND (№1) и AlSi18+P (№3) при гранично смазване с масло 15W40 с металоплакираща присадка AMP09V

| № | Обозначение | Маса преди износване, g | Маса след износване, g | Масово износване, mg |     |
|---|-------------|-------------------------|------------------------|----------------------|-----|
| 1 | AlSi18+ND   | 2.7583                  | 2.7576                 | 0.7                  | 8.8 |
|   | противотяло | 35.7535                 | 35.7454                | 8.1                  |     |
| 3 | AlSi18+P    | 2.6357                  | 2.6349                 | 0.8                  | 5.8 |
|   | противотяло | 35.7454                 | 35.7404                | 5.0                  |     |

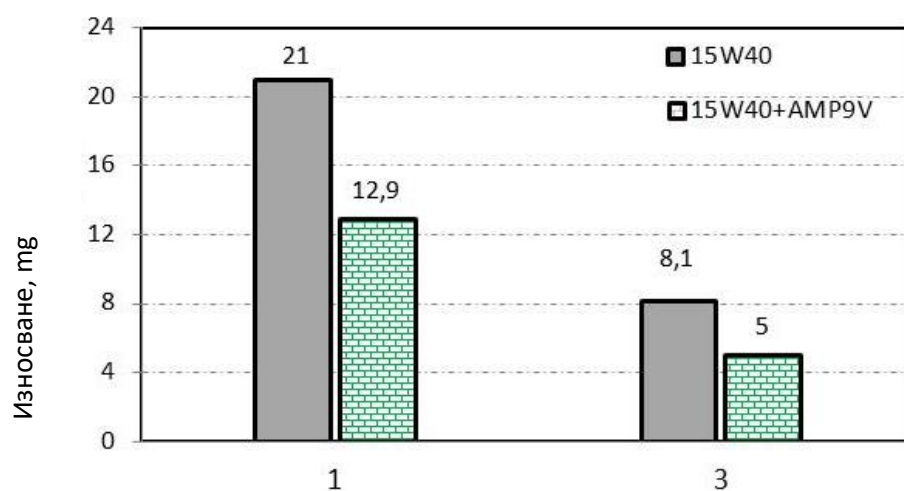
Таблица 6.7 Характеристики на износването и износоустойчивостта на елементите и на трибосистемите с образци №1 (AlSi18+ND) и №3 (AlSi18+P) при гранично смазване с масло 15W40 без и с металоплакираща присадка AMP9V

| № | Обозначение | Износване, mg |             | Интензивност, mg/mN   |                      | Износоустойчивост, mN/mg |                    |                   |                    |
|---|-------------|---------------|-------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|   |             | 15W40         | 15W40+AMP9V | 15W40                 | 15W40+AMP9V          | 15W40                    | 15W40+AMP9V        | За трибосистемата |                    |
|   |             |               |             |                       |                      |                          |                    | 15W40             | 15W40+AMP9V        |
| 1 | AlSi18+ND   | 0.9           | 0.7         | $0.7 \times 10^{-4}$  | $0.5 \times 10^{-4}$ | $1.4 \times 10^4$        | $1.78 \times 10^4$ | $1.5 \times 10^4$ | $1.95 \times 10^4$ |
|   | противотяло | 21            | 8.1         | $16.8 \times 10^{-4}$ | $6.5 \times 10^{-4}$ | $0.06 \times 10^4$       | $0.15 \times 10^4$ |                   |                    |
| 3 | AlSi18+P    | 1.0           | 0.8         | $0.8 \times 10^{-4}$  | $0.6 \times 10^{-4}$ | $1.3 \times 10^4$        | $1.56 \times 10^4$ | $1.3 \times 10^4$ | $1.81 \times 10^4$ |
|   | противотяло | 12.9          | 5.0         | $10.3 \times 10^{-4}$ | $4 \times 10^{-4}$   | $0.1 \times 10^4$        | $0.25 \times 10^4$ |                   |                    |

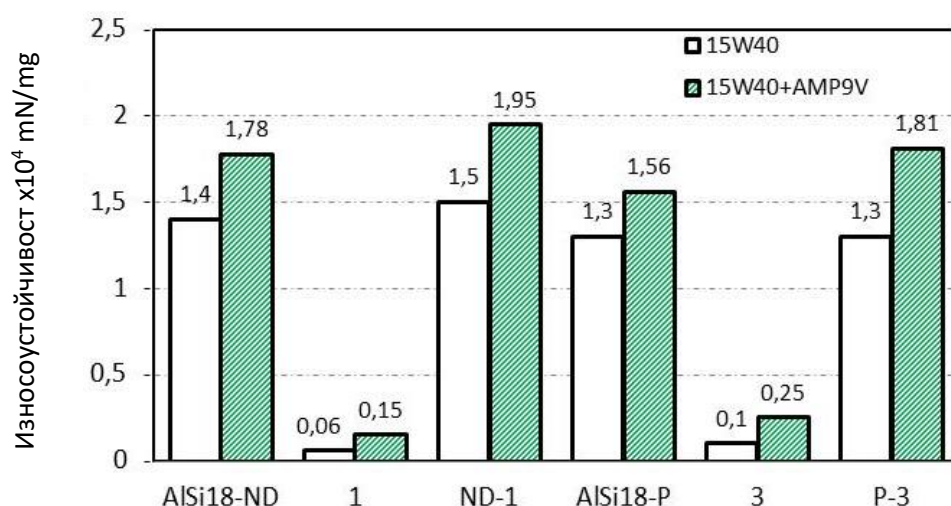
Резултатите от таблица 6.6 и таблица 6.7 са представени под формата на диаграми на фигури 6.12, 6.13 и 6.14.



Фиг. 6.12 Диаграма на износването на образци № 1 и № 3 при гранично смазване с масло 15W40 без и с металоплакираща присадка AMP9V



Фиг.6.13 Диаграма на износването на противотялото в трибосистеми с образци № 1 и № 3 при гранично смазване с масло 15W40 без и с металоплакираща присадка AMP9V



Фиг.6.14 Диаграма на износоустойчивостта на образца, противотялото и трибосистемите с образци № 1 и № 3 при гранично смазване с масло 15W40 без и с металоплакираща присадка AMP9V

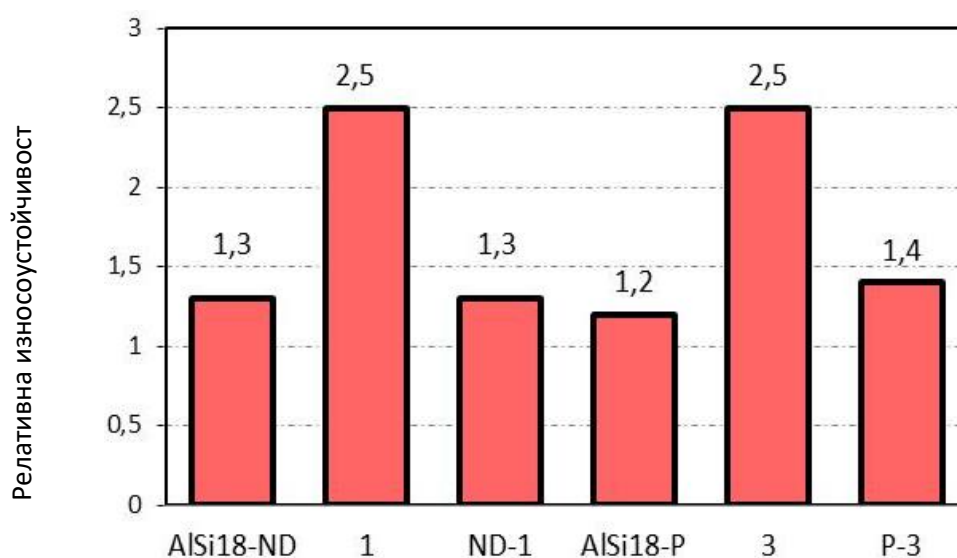
Релативната износоустойчивост образците, противотялото и на трибосистемата под действието на металоплакираща присадка AMP9V в маслото представлява отношение на износоустойчивостта на изпитвания образец/противотяло, трибосистема/  $I_s(15W40 + AMP9V)$  при смазване с масло с присадка към износоустойчивостта на същия образец при смазване с масло без присадка  $I_s(15W40)$ , получени при еднакви режими на триене, т.е.

$$R = \frac{I_s(15W40+AMP9V)}{I_s(15W40)}$$

В таблица 6.8 са представени резултати за релативната износоустойчивост на всеки образец, противотяло и трибосистемата като цяло. Резултатите са представени под формата на диаграма на фигура 6.15.

Таблица 6.8 Релативна износоустойчивост на елементите и на трибосистемите с образци №1 (AlSi18+ND) и №3 (AlSi18+P) при гранично смазване с масло 15W40 без и с металоплакираща присадка AMP9V

| № | Обозначение | Износоустойчивост на елементите, mN/mg |                    |           | на трибосистемата, mN/mg |                    |           |
|---|-------------|----------------------------------------|--------------------|-----------|--------------------------|--------------------|-----------|
|   |             | 15W40                                  | 15W40+ AMP9V       | R         | 15W40                    | 15W40+ AMP9V       | R         |
| 1 | AlSi18+ND   | $1.4 \times 10^4$                      | $1.78 \times 10^4$ | $R_s=1.3$ | $1.5 \times 10^4$        | $1.95 \times 10^4$ | $R_1=1.3$ |
|   | противотяло | $0.06 \times 10^4$                     | $0.15 \times 10^4$ | $R_c=2.5$ |                          |                    |           |
| 3 | AlSi18+P    | $1.3 \times 10^4$                      | $1.56 \times 10^4$ | $R_s=1.2$ | $1.3 \times 10^4$        | $1.81 \times 10^4$ | $R_3=1.4$ |
|   | противотяло | $0.1 \times 10^4$                      | $0.25 \times 10^4$ | $R_c=2.5$ |                          |                    |           |



Фиг.6.15 Диаграма на релативната износоустойчивост на образца, противотялото и трибосистемите с образци № 1 и № 3 при гранично смазване с масло 15W40 без и с металоплакираща присадка AMP9V

### 6.3 Анализ на резултатите от изследванията на износоустойчивост на сплави AlSi18

#### 6.3.1 Анализ на резултатите от изпитване на износоустойчивост при абразивно износване на сплави AlSi18

Резултатите от проведените експерименти за изследване износоустойчивостта на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 при абразивно износване за определен брой цикли показват, че влияние оказват не само размерите и формата на първичните силициеви кристали, а и размерите на кристалите силиций в състава на евтектиката.

При модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 със стандартен модификатор фосфор Р се издребняват както първичните силициеви кристали така и силициевите кристали в състава на евтектиката. Повишават се механичните свойства на сплавта. Масовото износване и интензивността на износване при изпитване на абразивно износване при различен брой цикли се увеличават, а съответно износоустойчивостта на абразивно износване на сплавта при определен брой цикли намалява спрямо немодифицираната сплав AlSi18.

Резултатите от структурният анализ на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор SiC показват, че този вид модификатор в използваната от нас концентрация (0,1%) не оказва модифициращ ефект върху кристалите първичен силиций, но силно издребнява силициевите кристали в състава на евтектиката. Поради невъзможността да се модифицират кристалите първичен силиций т.е. да се намали надрезното им действие механичните свойства на сплавта са влошени спрямо немодифицираната сплав. Масовото износване и интензивността на износване на така модифицираната сплав при различен брой цикли са най-големи, а износоустойчивостта на абразивно износване е най-малка. Износоустойчивостта на абразивно износване за определен брой цикли на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 с немодифицирани първични силициеви кристали и силно издребнени силициеви кристали в състава на евтектиката има най-ниска износоустойчивост. Неиздребнените и с неправилна форма кристали силиций разположени в уякчената евтектична матрица нямат положителен ефект върху износоустойчивостта.

Наномодификаторът нанодиаменти ND, както и комбинация от стандартен модификатор Р и наномодификатор нанодиаменти използвани за модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 оказват модифициращ ефект върху кристалите първичен силиций и върху силициевите кристали в състава на евтектиката. Получените резултати от модифициращата обработка са съизмерими. Механичните свойства на така модифицираните сплави са повишени. Масовото износване и интензивността на износване на така модифицираните сплави при определен брой цикли

е съизмеримо и е по-голямо отколкото при немодифицираната сплав. Износоустойчивостта на абразивно износване при определен брой на така модифицираните сплави е по-малка отколкото при немодифицираната сплав. Надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 при която са модифицирани първичните силициеви кристали, а силициевите кристали в състава на евтектиката са силно издребнени също е с ниска износоустойчивост на абразивно износване за определен брой цикли. Модифицираните силициеви кристали разположени в уякчената евтектична матрица също нямат положителен ефект върху износоустойчивостта.

При модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 с комбинация от стандартен модификатор P и наномодификатор SiC издребняването на кристалите първичен силиций е най-голямо. Кристалите силиций в състава на евтектиката също са модифицирани, но размерите им са значително по-големи от измерените при модифициране на изследваната сплав с наномодификатор ND и комбинация от стандартен модификатор P и наномодификатор ND. При сплав AlSi18 модифицирана с комбинация от стандартен модификатор P и наномодификатор SiC якостта на опън на сплавта е най-голяма, а относителното удължение е намалено. Масовото износване и интензивността на износване на така модифицираната сплав при определен брой цикли е най-малко. Износоустойчивостта на абразивно износване при определен брой цикли на така модифицираната сплав е най-голяма. Най-висока износоустойчивост на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 при абразивно износване за определен брой цикли е регистрирана тогава, когато първичните силициеви кристали са силно издребнени, кристалите силиций в състава на евтектиката са модифицирани до размери при които матрицата е уякчена, но не губи своята податливост, т.е. не става прекалено крехка.

Резултатите, получени от проведените експерименти за изследване износоустойчивостта на абразивно износване на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 при определен брой цикли, показват ниска износоустойчивост и са предпоставка за нови изследвания на износоустойчивостта на сплавта в трибологична система при триене с гранично смазване.

### 6.3.2 Анализ на резултатите от изпитване на изнosoустойчивост при триене с мазане на граничният слой в трибологична система AlSi18/стоманено противотяло

Модифицирането на изследваната сплав със стандартен модификатор (P), което има за резултат модифициране на кристалите първичен силиций и силициевите кристали в състава на евтектиката, води до увеличаване на якостта и пластичността на изследваната сплав. При изследване на трибологична система състояща се от пробно тяло от надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 модифицирана с фосфор и стоманено противотяло при триене с мазане на граничния слой, получените резултати показват незначително намаление на изнosoустойчивостта на пробното тяло и значително намалена изнosoустойчивост на противотялото, спрямо система от пробно тяло от немодифицирана сплав и стоманено противотяло. Увеличеното износване на стоманеното противотяло се дължи на модифицираните кристали първичен силиций в структурата на надевтектичната алуминий-силициева сплав AlSi18.

Използването на металоплакираща присадка AMP09V при изследване на триене с мазане на граничния слой на трибологична система AlSi18 модифицирана с P и стоманено противотяло, води до повишаване на изнosoустойчивостта както на пробното тяло от сплав AlSi18 модифицирана с P така и на стоманеното противотяло, спрямо същата трибологична система в условия на мазане на граничния слой без използване на металоплакиращата присадка AMP09V.

Резултатите от модифицирането на сплав AlSi18 с наномодификатор (ND) показват издребняване на първичните силициеви кристали и издребняване на силициевите кристали в състава на евтектиката, в сравнение с немодифицираната сплав. Регистрирано е увеличаване на якостта на опън в сравнение със сплав AlSi18 модифицирана със стандартен модификатор фосфор, но относителното удължение и твърдостта са по-малки, в сравнение с модифицираната с фосфор сплав. При изследване на трибологична система състояща се от пробно тяло от надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор нанодиаменти (ND) и стоманено противотяло при триене с мазане на граничния слой, получените резултати показват незначително намаление на изнosoустойчивостта на пробното тяло и значително намалена изнosoустойчивост на противотялото, спрямо система от пробно тяло от немодифицирана сплав и стоманено противотяло. Увеличеното износване на стоманеното противотяло се дължи както на издребнените първични силициеви

кристали, така и на издребнените силициеви кристали в състава на евтектиката на надевтектичната алуминий-силициева сплав AlSi18.

Използването на металоплакираща присадка AMP09V при изследване на триене с мазане на граничния слой на трибологична система AlSi18 модифицирана с наномодификатор ND и стоманено противотяло, води до повишаване на износоустойчивостта както на пробното тяло от сплав AlSi18 модифицирана с ND така и на стоманеното противотяло, спрямо същата трибологична система в условия на мазане на граничния слой без използване на металоплакираща присадка AMP09V.

От проведеният микроструктурен анализ на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор (SiC) е установено издребняване на силициевите кристали в състава на евтектиката с 98,1% до 98,4%, в сравнение с немодифицираната сплав, но модификатора не повлиява върху формата и размерите на първичните силициеви кристали. Невъзможността да бъдат модифицирани кристалите първичен силиций и така да се намали надрезното им действие върху структурата на сплавта, въпреки чувствителното издребняване на кристалите силиций в състава на евтектиката, води до намаляване на якостта на опън ( $R_m$ ) с 24,1% и намаляване на относително удължение ( $A_5$ ) с 43%, като твърдостта се запазва както при немодифицираната сплав. При изследване на трибологична система състояща се от пробно тяло от надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор SiC и стоманено противотяло при триене с мазане на граничния слой, получените резултати показват намаляване износоустойчивостта както на пробното тяло, така и на противотялото, спрямо система от пробно тяло от немодифицирана сплав и стоманено противотяло. Масовото износване на стоманеното противотяло се дължи на значително издребнените силициеви кристали в състава на евтектиката на изследваната сплав AlSi18. Масовото износване на пробното тяло от сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор SiC се дължи на откъртването на немодифицираните кристали първичен силиций (които са с неправилна форма и големи размери) от евтектичната матрица при провеждане на експериментите.

При комбинирано модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 със стандартен модификатор (P) и наномодификатор (ND) получаваме следните резултати: издребняване на първичните силициеви кристали с 35,1% и издребняване на силициевите кристали в състава на евтектиката с 93,1%-93,2%, в сравнение с немодифицираната сплав. Модифицирана с наномодификатор (ND) и стандартен

модификатор (P) сплав AlSi18 има увеличаване на якостта на опън ( $R_m$ ) с 7,4%, относителното удължение ( $A_5$ ) се запазва, а твърдостта се увеличава незначително. Може да се предположи, че формата и размерите на кристалите първичен силиций оказват по-голямо влияние върху якостните и пластичните показатели на сплавта AlSi18, отколкото размера на силициевите кристали в състава на евтектиката. При изследване на трибологична система състояща се от пробно тяло от надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 модифицирана с комбинация от стандартен модификатор P и наномодификатор нанодиаменти (ND) и стоманено противотяло при триене с мазане на граничния слой, получените резултати показват незначително намаление на износоустойчивостта както на пробното тяло, така и на противотялото, спрямо система от пробно тяло от немодифицирана сплав и стоманено противотяло. Увеличеното износване на стоманеното противотяло се дължи както на издребнените първични силициеви кристали, така и на издребнените силициеви кристали в състава на евтектиката на надевтектичната алуминий-силициева сплав AlSi18. Резултатите от проведеният микроструктурен анализ на сплав AlSi18 след модифициране с наномодификатор ND, както и комбинация от стандартен модификатор P и наномодификатор ND са съизмерими. Масовото износване на стоманеното противотяло в трибологична система, при която изследваната сплав AlSi18 е модифицирана само с наномодификатор нанодиаменти е в пъти по-голямо от масовото износване на противотялото в трибологична система, при която изследваната сплав AlSi18 е модифицирана с комбинация от стандартен модификатор P и наномодификатор нанодиаменти. Явно влияние върху износоустойчивостта на противотялото оказва не само размера и формата на кристалите първичен силиций и кристалите силиций в състава на евтектиката на сплавта, но и образуването на нови фази (фосфиди по границите на зърната) [15, 70], които имат антифрикционни свойства и благоприятстват намаляването на триенето на граничния слой на разглежданата трибологична система.

Резултатите от механичните изпитвания на надевтектична алуминий-силициева сплав комбинирано модифицирана със стандартен модификатор P и наномодификатор SiC са следните: увеличаване на якостта на опън ( $R_m$ ) с 23,2%, относителното удължение ( $A_5$ ) се намалява с 14,3%, а твърдостта се увеличава с 6,2%. При така проведената модифицираща обработка на изследваната сплав кристалите първичен силиций са издребнени с 51,1%, а силициевите кристали в състава на евтектиката със 77,2%-77,3%, в сравнение с немодифицираната сплав. При изследване на трибологична система

състояща се от пробно тяло от надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 модифицирана с комбинация от стандартен модификатор Р и наномодификатор SiC и стоманено противотяло при триене с мазане на граничния слой, получените резултати показват увеличаване на износоустойчивостта както на пробното тяло, така и на противотялото, спрямо система от пробно тяло от немодифицирана сплав и стоманено противотяло. Получените резултати за износоустойчивостта на трибологичната система са най-добри в сравнение с всички други проведени експерименти. Увеличената износоустойчивост на пробното тяло се дължи на издребнените първични силициеви кристали в структурата на изследваната сплав. Влияние върху износоустойчивостта на противотялото оказва не само размера и формата на кристалите първичен силиций и кристалите силиций в състава на евтектиката на сплавта, но и образуването на фосфиди по границите на зърната [15, 70], които имат антифрикционни свойства и благоприятстват намаляването на триенето на граничния слой в разглежданата трибологична система. От резултатите от всички проведени експерименти с надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18, при комбинацията на модификатор (Р) и наномодификатор (SiC) издребняването на кристалите първичен силиций е най-голямо и са измерени най-големи стойности на якостта на опън и твърдостта на сплавта, както и най-голяма износоустойчивост на трибологичната система при изпитване на износоустойчивост с мазане на граничния слой.

При модифициране на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 с наномодификатор нанодиаменти (ND), размера на първичните силициевите кристали и силициевите кристали в състава на евтектиката са издребнени. Механичните свойства на изследваната сплав AlSi18 са увеличени. От изследването на триене с мазане на граничния слой, трибологичната двойка съставена от пробно тяло от изследваната сплав и стоманено противотяло показва незначително масово износване на пробното тяло и голямо масово износване на стоманеното противотяло. Получените резултати са предпоставка за изследване на износоустойчивостта при триене с мазане на граничния слой на така модифицираната сплав в триеща двойка с противотяло от същата сплав или друга с подходяща структура, която би образувала по-износоустойчива трибологична система.

## 7 Корозионни изпитвания на наномодифицирани AlSi18 сплави.

Алуминия има стандартен електроден потенциал  $E_0 = -1.66 \text{ V}$  и поради това той се отнася към най – неустойчивите в термодинамично отношение метали. В зависимост от рН на средата характера на деполяризацията на алуминия е различен. С водородна деполяризация корозията на алуминия се извършва в кисели среди, а в неутрални среди – както с водородна така и с кислородна деполяризация. Поради голямата си склонност към пасивиране в присъствие на кислород и други окислителни агенти, алуминия има висока устойчивост в редица среди независимо от силно отрицателния си електроден потенциал. Повърхността на алуминия в пасивно състояние е покрита със защитен филм от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с дебелина, в зависимост от условията, от 5 до 10 nm. Съдържанието на примеси от други метали, винаги понижават неговата корозионна устойчивост. Особено неблагоприятно е влиянието на примесите от Cu, Fe, Si, с които алуминият образува интерметални съединения ( $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{CuAl}_2$ ) [112].

Целта на изследването е да се установи корозионната устойчивост на сплави AlSi18 модифицирани с наномодификатори, като и комбинации от класически и наномодификатори. Изследвани са следните състави:

1. AlSi18-немодифицирана
2. AlSi18-модифицирана с P
3. AlSi18-модифицирана с наномодификатор SiC
4. AlSi18-модифицирана с наномодификатор нанодиаменти (ND)
5. AlSi18-модифицирана с P и SiC
6. AlSi18-модифицирана с P и нанодиаменти (ND)

За провеждане на корозионните изпитвания на изследваните сплави са използвани по три броя пробни образци във вид на пластини с дебелина  $3 \div 5 \text{ mm}$  и средна площ около  $15 \text{ cm}^2$ . Два от образците са изпитвани на обща корозия и един на интеркристална корозия.

Преди да бъдат проведени корозионните изследвания всички пробни образци са последователно почистени с ацетон, обработен с 5% NaOH, 30%  $\text{HNO}_3$  и са измити с гореща вода. Количеството на корозионната среда, в която са проведени изпитванията е винаги най-малко по  $10 \text{ ml/cm}^2$  от площта на изпитвания образец.

## 7.1 Изпитване на обща корозия

Изследването на обща корозия е извършено гравиметрично по метода на непрекъснато потапяне на образците в среда на 3%NaCl +0,1%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в продължение на 15 денонощия (360 часа) при температура 25°C. От всяка сплав са изследвани по два образца. На всеки 3 дни от изпитването е добавяно по 1ml 0.1%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Контролиран е рН на разтвора в границите 5,0÷5,2. След приключване на изпитването корозионните продукти са отстранени с разтвор на 30% HNO<sub>3</sub> в ултразвукова вана.. Образците са претеглени преди и след изпитването на аналитична везна с точност до 0,00001 g.

Определен е показателят загуба на маса  $\Delta m = m_1 - m_0$ , [g], където  $m_1$  е масата на образца преди корозионното изпитване, а  $m_0$  – масата на образца след приключване на изпитването и отстраняването на корозионните продукти. Изчислена е скоростта на корозия  $K = \frac{\Delta m}{St}$  [g/m<sup>2</sup>h], където  $S$  е площта на образца [m<sup>2</sup>], а  $t$  – продължителността на изпитването в часове [h].

## 7.2 Изпитване на интеркристална корозия

Изследването на интеркристална корозия (ИКК) е извършено в смесен разтвор на 3%NaCl+1%HCl при температура 25°C в условията на пълно потапяне. Дълбочината на проникването на ИКК е отчетено след 48-мия час върху металографски шлиф, подготвен перпендикулярно на изследваната повърхност по стандартна процедура чрез шлайфане и полиране с диамантена паста.

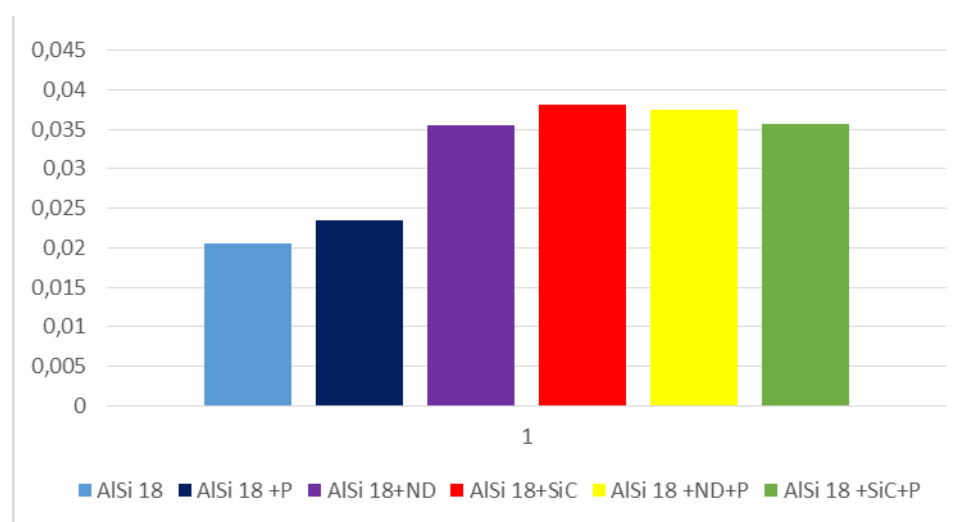
## 7.3 Резултати от изпитване на корозия на сплави AlSi18

### 7.3.1 Резултати от изпитването на обща корозия

Резултатите от проведените изпитвания на обща корозия са представени в таблица 7.1 и фигура 7.1. Изчислена е загубата на маса  $\Delta m$  и скоростта на корозия  $K$  за всяка от изследваните сплави. Получените данни са средноаритметични стойности от резултатите, получени от два изпитани образца от всяка сплав.

Таблица 7.1 Резултати от изпитване на обща корозия на сплави AlSi18

| № сплавта | Модификатор | Скорост на корозия К [g/m <sup>2</sup> h] | Промяна на К на модифицираните сплави спрямо К на немодифицираната AlSi18 [%] |
|-----------|-------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | -           | 0,0206                                    | -                                                                             |
| 2         | P           | 0,0234                                    | + 13,59                                                                       |
| 3         | ND          | 0,0355                                    | + 72,33                                                                       |
| 4         | SiC         | 0,0381                                    | + 84,95                                                                       |
| 5         | ND+P        | 0,0374                                    | + 81,55                                                                       |
| 6         | SiC+P       | 0.0357                                    | +73,30                                                                        |

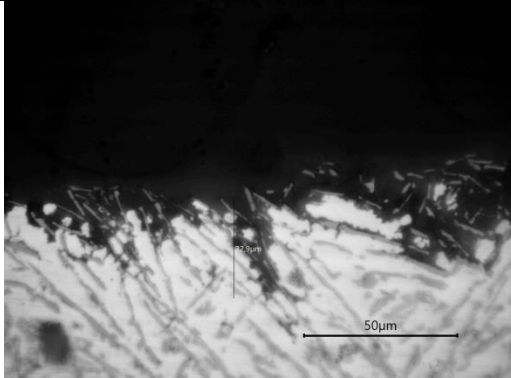
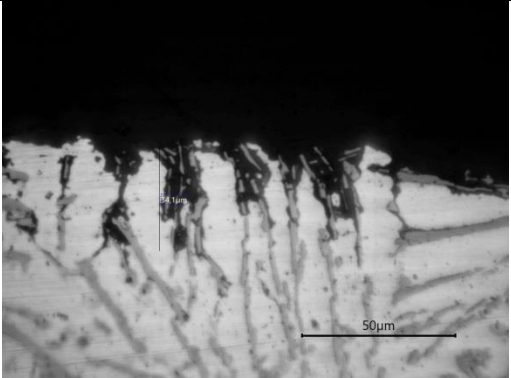
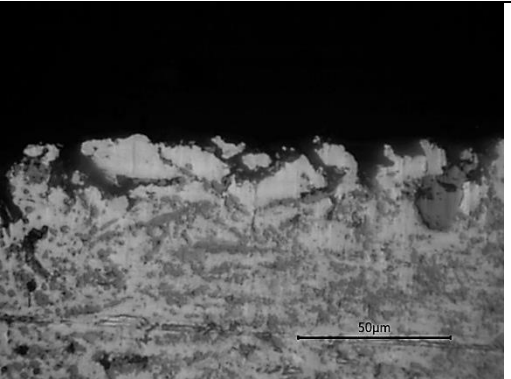
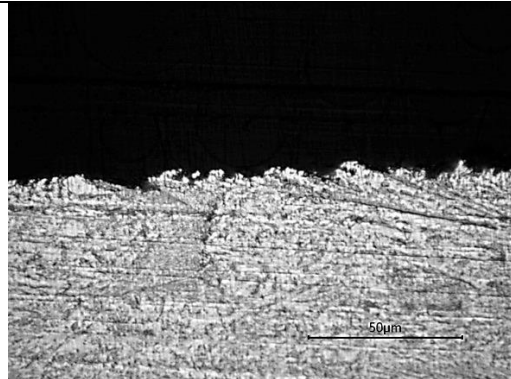
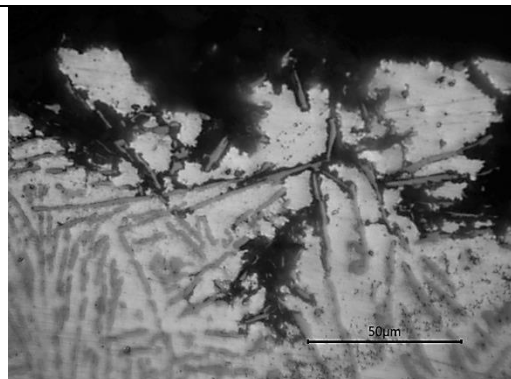
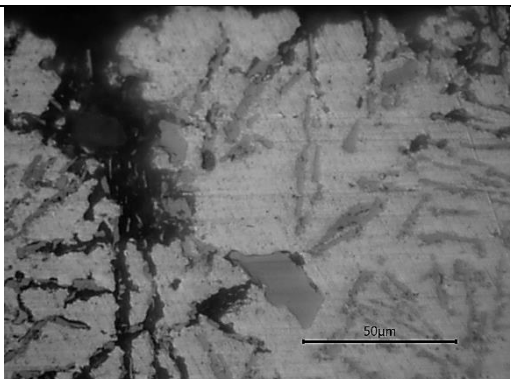


Фигура 7.1 Скорост на корозия на изследваните образци при температура 25°C.

Общата корозия на алуминиевите сплави се развива във времето като функция на рН, температурата на разтвора и концентрацията на хлорните йони в него. Основният корозионен продукт е алуминиевият хидроксид  $Al(OH)_3$  – сиво-бяло вещество, което се задържа по повърхността на образците. От представените данни се вижда, че добавените модификатори повишават скоростта на корозия на изследваните сплави. Най-малко е увеличението на скоростта на корозия на сплавта, модифицирана с фосфор - около 13%. За всички останали модифицирани сплави, с отчитане на фактора „неопределеност на измерването“, може да се твърди, че техните скорости на корозия и съответно промяната им спрямо скоростта на корозия на немодифицираната сплав AlSi18, са съизмерими.

### 7.3.2 Резултати от изпитването на интеркристална корозия

Резултатите от изпитването на интеркристална корозия са отчетени на металографски шлифове, подготвен перпендикулярно на изпитваната корозирала повърхност, на повече от 5 mm от края на изпитвания образец. Резултатите са представени на фигура 7.2.

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 1. AlSi18                                                                           | 2. AlSi18 модифицирана с P                                                           |
|   |   |
| 3. Al Si18 модифицирана с ND                                                        | 4. Al Si18 модифицирана със SiC                                                      |
|  |  |
| 5. Al Si18 модифицирана с ND+P                                                      | 6. Al Si18 модифицирана със SiC+P                                                    |

Фигура 7.2 Интеркристална корозия на изследваните сплави AlSi18

Дълбочината на проникване на корозионните продукти в изходната немодифицирана сплав AlSi18 достига до  $30 \div 35 \mu\text{m}$ , в сплавта AlSi18, модифицирана със стандартен модификатор P – до  $25 \div 30 \mu\text{m}$ , в сплавта, модифицирана с ND – до  $08 \div 20 \mu\text{m}$ , в сплавта, модифициран със наномодификатор SiC – около  $7 \div 8 \mu\text{m}$ , сплавта, модифицирана с ND+P – до  $90 \mu\text{m}$  и в сплавта, модифицирана с SiC+P – до  $120 \mu\text{m}$ . Микроскопското наблюдение показва, че разпространението на корозията става в места, близо до стените на първичните силициевите кристали или силициевите пластини от евтектиката.

### 7.3.3 Анализ на резултатите от изследване на обща и интеркристална корозия на сплав AlSi18

Подевтектичните и евтектичните сплави от системата Al-Si се отличават с много добри леярски свойства и висока корозионна устойчивост в окислителни среди ( $\text{HNO}_3$ ) поради това, че по повърхността им се образува  $\text{SiO}_2$ . Модифицирането на този вид сплави се извършва с Na т.е. в състава на сплавта не се внасят примеси, които да повлияват негативно върху корозионната устойчивост на сплавите. Надевтектичните алуминий-силициеви сплави се модифицират с P или S. Въвеждането на фосфора в стопилката се извършва с лигатурата фосфорна мед ( $\text{CuP}$ ). Това е предпоставка за влошаване на корозионната устойчивост на двукомпонентни Al-Si сплави поради въвеждане на Cu в състава на сплавта и образуване на интерметалното съединение  $\text{CuAl}_2$  по границите на зърната.

Резултатите от проведените изследвания за обща корозия и определяне скоростта на корозия на сплав AlSi18 показват, че всички използвани модификатори и комбинации от тях намаляват корозионната устойчивост на изследваната сплав. Това вероятно се дължи на образуваните при модифициране нови фази, които повлияват върху устойчивостта (плътността и поръзността) на пасивиращият слой. Те увеличават дебелината на границите между отделните зърна и благоприятстват корозията в тези участъци. Това е причина за намаляване на корозионната устойчивост и увеличаване на скоростта на общата корозия на изследваната двукомпонентна алуминий-силициева сплав AlSi18. Въпреки това скоростта на корозия на тези сплави остава сравнително ниска. Трябва да се отбележи, че тук разглеждаме скоростта на корозия само на двукомпонентната AlSi18 сплав, при което не са предприети никакви други мерки за повишаване на корозионната и устойчивост (например чрез легиране с Ni и/или Cr ).

При проведените изследвания на интеркристална корозия на сплав AlSi18 е установено, че стандартният модификатор фосфор, наномодификаторите ND и SiC намаляват дълбочинното проникване на корозионните продукти спрямо немодифицираната сплав. Въпреки, че при използване на тези модификатори в стопилката се въвеждат елементи, които влошават корозионната устойчивост на сплавта са регистрирани положителни резултати. Положителен ефект върху интеркристалната корозия явно оказва издребняването след модифициране на кристалите първичен силиций и силициевите кристали в състава на евтектиката на изследваната сплав. При комбиниране на различни видове модификатори (ND+P; SiC+P) е регистрирано по-голямо дълбочинно проникване на корозионните продукти, въпреки че първичните силициеви кристали и силициевите кристали в състава на евтектиката на изследваната сплав са модифицирани. Най-вероятно по-голямата интеркристална корозия се дължи на увеличеното количество на образуваните нови фази по границите на зърната както и разпределението им, въпреки получената модифицирана структура.

При проведените изследвания на интеркристалната корозия на модифицирана с фосфор сплав AlSi18 установено намаляване на проникването на корозионните продукти (25-30 $\mu$ m) спрямо немодифицираната сплав. При модифициране на сплав AlSi18 със стандартен модификатор фосфор се издребняват първичните силициеви кристали и силициевите кристали в състава на евтектиката спрямо немодифицираната сплав. Количеството образували се нови фази (фосфиди и CuAl<sub>2</sub>) са разположени върху значително по-голяма специфична повърхност и това е предпоставка за намаляване на дълбочинното проникване на корозионните продукти.

Изследванията на интеркристалната корозия на модифицирана с наномодификатор нанодиаменти сплав AlSi18 показват намаляване на проникването на корозионните продукти (18-20 $\mu$ m) спрямо немодифицираната сплав. При модифициране на сплав AlSi18 с наномодификатор нанодиаменти се издребняват първичните силициеви кристали и силициевите кристали в състава на евтектиката спрямо немодифицираната сплав. Поради това, че количеството на образувалите се нови фази са разположени върху значително по-голяма специфична повърхност е възможно намаляване на дълбочинното проникване на корозионните продукти при изследвания състав.

При проведените изследвания на интеркристалната корозия на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор SiC е установено намаляване на проникването на корозионните продукти (7-8 $\mu$ m) спрямо немодифицираната сплав. При модифициране на сплав AlSi18 с наномодификатор SiC не се издребняват първичните силициеви кристали, но силициевите кристали в състава на евтектиката са силно издребнени спрямо силициевите кристали в състава на евтектиката на немодифицираната сплав. При така модифицираната сплав е регистриран най-малък размер на силициевите кристали в състава на евтектиката от всички проведени експерименти. Силно издребнената евтектика е предпоставка за намаляване на дълбочинното проникване на корозионните продукти при проведените изследвания на интеркристална корозия на сплав AlSi18 модифицирана с наномодификатор SiC.

При проведените изследвания на интеркристалната корозия на сплав AlSi18 модифицирана с комбинация от стандартен модификатор фосфор и наномодификатор нанодиаменти [136], е установено увеличаване дълбочината на проникване на корозионните продукти (90 $\mu$ m) спрямо немодифицираната сплав. Резултатите от проведеното микроскопско наблюдение показват, че разпространението на корозията става в места, близо до стените на първичните силициевите кристали или силициевите кристали в състава на евтектиката. При модифициране на сплав AlSi18 със стандартен модификатор фосфор и наномодификатор нанодиаменти се издребняват първичните силициеви кристали и силициевите кристали в състава на евтектиката спрямо немодифицираната сплав. Явно вида, количеството и разпределението на образувалите се нови фази (фосфиди, CuAl<sub>2</sub> и други) върху границата на зърната е такова, че дори и разположени върху значително по-голяма специфична повърхност това не повлиява положително върху дълбочинното проникване на корозионните продукти.

При проведените изследвания на интеркристалната корозия на сплав AlSi18 с комбинация от стандартен модификатор фосфор и наномодификатор SiC е установено увеличаване дълбочината на проникване на корозионните продукти (120-140 $\mu$ m) спрямо немодифицираната сплав. Резултатите от проведеното микроскопско наблюдение показват, че разпространението на корозията става в места, близо до стените на първичните силициевите кристали или силициевите кристали в състава на евтектиката. При модифициране на сплав AlSi18 със стандартен модификатор фосфор и наномодификатор SiC се издребняват първичните силициеви кристали и силициевите кристали в състава на евтектиката спрямо немодифицираната сплав. Явно вида,

количеството и разпределението на образувалите се нови фази (фосфида,  $\text{CuAl}_2$  и други) върху границата на зърната е такова, че дори и разположени върху значително по-голяма специфична повърхност, това не повлиява положително върху дълбочинното проникване на корозионните продукти.

#### 7.4 Корозионни изследвания на претопена, наномодифицирана с ND сплав AlSi18

Експериментите са извършени след първо и второ претопяване на предварително модифицираната с наномодификатор нанодиаменти сплав AlSi18. Отляти са пробни тела при различни температури на леене и различни температури на металната форма. Проведени са изследвания за установяване влиянието на работните температури (температура на леене и температура на формата) върху корозионните свойства на сплавта [134,136]. Определят се електродните потенциали в 1M  $\text{AlCl}_3$ , корозинните потенциали в 1M  $\text{NaCl}$  и скоростта им на корозия в 3%  $\text{NaCl}$ . Химичният състав на изследваната сплав е показан в таблица 7.2.

Таблица 7.2 Химически състав на сплав AlSi18, wt.%

| Si    | Fe    | Cu    | Mn    | Mg    | Cr    | Ni    | Zn    | Pb   | Al   |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 17.55 | 0.120 | 0.025 | 0.047 | 0.001 | 0.001 | 0.005 | 0.102 | 0.01 | Ост. |

За целите на настоящото изследване са въведени са следните означения:

##### след първо претопяване

**AlSi18-1** -  $t^\circ$  леене  $730^\circ\text{C}$  /  $t^\circ$  форма  $210^\circ\text{C}$

**AlSi18-2** -  $t^\circ$  леене  $730^\circ\text{C}$  /  $t^\circ$  форма  $260^\circ\text{C}$

##### след второ претопяване

**AlSi18-3** -  $t^\circ$  леене  $760^\circ\text{C}$  /  $t^\circ$  форма  $210^\circ\text{C}$

**AlSi18-4** -  $t^\circ$  леене  $760^\circ\text{C}$  /  $t^\circ$  форма  $260^\circ\text{C}$

##### 7.4.1 Определяне на електродния и корозионния потенциали на образци от надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18

Изследвани са четири пробни образци от алуминий-силициева сплав AlSi18 с обща повърхнина  $5,60 \text{ cm}^2$ . Преди изпитването образците са поставени в етилов алкохол за 5 мин., промити са с дестилирана вода и са подсушени. Опитно са определени стойностите на електродвижещото напрежение (ЕДН) на алуминий-силициеви сплави в 1M  $\text{AlCl}_3$  и 1M  $\text{NaCl}$ . Измерването се състои в определяне на ЕДН на галваничен

елемент, съставен от два полueleмента – наситен каломелов електрод и изследвания електрод от алуминиева сплав AlSi18. Потенциалът на наситения каломелов електрод е постоянен  $ESCE = + 0.242 \text{ V}$  [113]. Търсения потенциал се изчислява по формулата:

$$E_{ДН} = E_K - E_A, (1)$$

където

$E_K$  - електроден потенциал на катода, V

$E_A$  - електроден потенциал на анода, V.

Всички лабораторни тестове са проведени при температура  $293^\circ \text{ K}$  с помощта на дигитален мултиметър MAS830 с клас на точност 1,5.

За оценка на корозионния риск на изследваната сплав е определен електродния потенциал, като във водни разтвори електродите се разглеждат като смесени, поради протичането на повече от една спрегнати електродни реакции [114]. За определяне на активното (пасивно) поведение на сплавта, при дадените условия, е изчислен корозионния потенциал ( $E_{corr}$ , V) на двете сплави [115].

#### 7.4.2 Определяне на скоростта на корозия на образци от алуминий-силициева сплав AlSi 18 в 3% разтвор на NaCl

Изследвани са същите четири образци от алуминий-силициева сплав AlSi18 използвана при определяне на електродния и корозионния им потенциал. Преди изпитването образците са поставени в етилов алкохол за 5 мин., промити са с дестилирана вода и са подсушени. След което са потопени в 0,5M разтвори на NaCl при стайна температура в продължение на 4 часа. С помощта на аналитична везна Acculab ATILON с точност до  $\pm 0,0001 \text{ g}$  е измерена масата на образците преди ( $m_1$ ) и след ( $m_2$ ) изпитването.

За оценка на корозионното поведение на изследваните сплави[134,136], при посочените условия, е използван гравиметричният метод като по промяната на теглото на изпитваните образци в корозионната среда е определена скоростта на корозия ( $K_m$ ):

$$K_m = (m_1 - m_2) / S.t \text{ [g/m}^2\text{.h]} (1),$$

където

$m_1$  – масата на изходния образец, g;

$m_2$  – масата на образца след корозионното изпитване, g;

$S$  – площта на образца,  $\text{m}^2$ ;

$t$  – времето на изпитване, h.

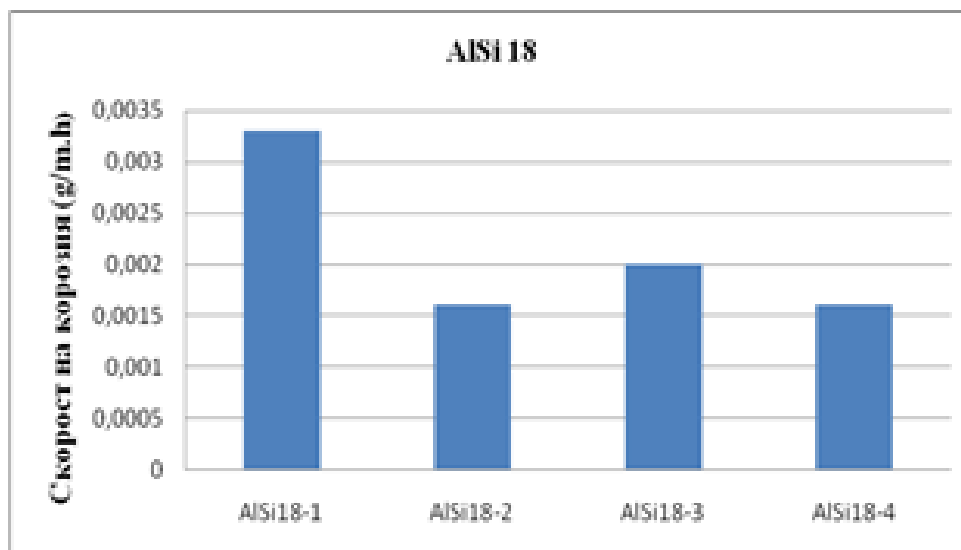
От получените стойността на  $K_m$  са направени изводи за корозионното поведение на образците от алуминий-силициева сплав.

Резултатите от измерване на електродния и корозионния потенциал на образците от надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 модифицирана с ND след първо и второ претопяване показват че измерените потенциали на електродите от изследваната сплав AlSi18, потопени в 1M AlCl<sub>3</sub>, са по-положителни от стандартния електроден потенциал на алуминия (-1,66V), което показва, че активността на изследваните образци е силно понижена, най-вероятно поради образуването на защитен слой от Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Опитните резултати са показани в таблица 7.3.

Таблица 7.3. Корозионни потенциали на електроди от алуминиева сплав AlSi 18 в 1M AlCl<sub>3</sub> и 1M NaCl

| Разтвор, 1M       | E <sub>corr</sub> (V)AlSi18<br>1 | E <sub>corr</sub> (V)AlSi18<br>2 | E <sub>corr</sub> (V)AlSi18<br>3 | E <sub>corr</sub> (V)AlSi18<br>4 |
|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| AlCl <sub>3</sub> | -0.340                           | -0.300                           | -0.320                           | -0.310                           |
| NaCl              | -0.528                           | -0.524                           | -0.526                           | -0.523                           |

Резултатите от изследване скоростта на корозия на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 в 3% разтвор на NaCl са обработени чрез гравиметричния метод и резултатите са представени графично на фиг.7.3.



Фиг.7.3 Скорост на корозия на образци от надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18 в 3% разтвор на NaCl след 4 часа

При проследяване на корозионното поведение на образците от изследваните сплави се забелязва, че в 3% разтвор на NaCl, най-висока е скоростта на корозия при сплав AlSi 18-1. Параметрите за отливане на тези пробни тела са температура на леене 730°C и температура на металната леярска форма 210°C. Това показва, че тези сплави проявяват неустойчивост в посочената среда и по-бързо се разрушават в сравнение с останалите сплави.

При изследваните условия скоростта на корозия при сплави AlSi18-2 и AlSi18-4 е най-ниска и демонстрират по-висока корозионна устойчивост спрямо другите образци. Параметрите за отливане на тези пробни тела са температура на леене 730°C, температура на металната леярска форма 260°C за образец 2 и температура на леене 760°C, температура на металната леярска форма 260°C за образец 4.

Корозионните потенциали на електродите от изследваната сплав AlSi18 измерени в 1M NaCl са по-отрицателни от опитно определените стойности на ЕДН в 1M AlCl<sub>3</sub>.

Получените данни показват, че корозионният потенциал на сплав AlSi18 с температура на леене 730°C и температура на формата 210°C в 1M NaCl е по-отрицателен от този на другите изследвани сплави, поради това тя по-лесно се окислява и при нея корозионният риск е по-голям.

Образците от изследваните сплави отляти при различни температури (730°C и 760°C), но при еднаква температура на формата (260°C) имат съизмерими корозионни потенциали при изследване в 1M NaCl. При тези образци корозионният им потенциал

при изследване в 1M AlCl<sub>3</sub> е близък и по-малък отколкото при сплавите отляти при по-ниска температура на формата (210°C).

Най-висока корозионна устойчивост демонстрират сплавите отляти при по-високата температура на металната форма (260°C). Получаването на сплавите при тази температура на формата предполага формирането на по-груба евтектика в сравнение с финнодисперсната такава получавана в металната леярска форма с температура 210°C. Предвид разпространението на корозията по границита на силициевите кристали, това би обяснило и по-високата корозионна устойчивост при сплавта отлята във метална форма с температура 260°C. За доказване на това твърдение обаче, са необходими допълнителни металографски изследвания.

## Публикации на автора обобщени в монографията

№ Сигнатура<sup>1</sup>

Публикации

1. [36]. Панов Ив., Автореферат на дисертация за защита на степен „доктор“ на тема: „Създаване на алуминиеви протекторни сплави, предназначени за защита от корозия на емайлирани водосъдържатели за гореща вода“, ТУ-София, 2012.
2. [125]. N. Bojanova, I. Panov, R. Lazarova, V. Manolov. Investigation of nanomodified aluminum alloys melts and castings from them. // Journal of Materials Science and Technology, Vol. 21, 2013, No. 4, pp. 271–285, ISSN 0861-9786 /Участие в конкурс за най-добра научна разработка в чест на 24 май - 21.05.2013 ИМСТХЦА-БАН, София, България с доклад: Н. Божанова, И. Панов, Р. Лазарова, В. Манолов. Изследване на стопилки от наномодифицирани алуминиеви сплави и отливки от тях./
3. [126]. Н. Божанова, В. Ковачев, И. Панов, В. Манолов, Р. Лазарова. "Изследване влиянието на наноразмерни прахове върху електрохимичните показатели на протекторна алуминиева сплав". Сборник с доклади от Третата национална конференция с международно участие "Металознание, хидро и аеродинамика, национална сигурност '2013" , ISSN 1313-8308, № 1.30, стр.151-157 /
4. [127]. Н.М. Божанова, Ив.Т. Панов, В.К. Манолов, А.Н. Черепанов, Р.Л. Лазарова. „Влияние наноразмерных порошков на электрохимические характеристики алюминиевых протекторных анодов“. В кн.: Доклады на VI Всероссийской конференции. „Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине“. Новосибирск, Россия. 24-27 марта 2015 г. Новосибирск: Параллель. Т.2. С. 16 -20. ISBN: 978-5-98901-15
5. [128]. R. Lazarova, N. Bojanova, R. Dimitrova, I. Panov & V. Manolov, „Influence of Nanoparticles Introducing in the Melt of Aluminum Alloys on Castings Microstructure and Properties“, International Journal of Metalcasting, 2016, Vol. 10, Issue 4, pp 466-476, ISSN:1939-5981
6. [129]. Н.М. Божанова<sup>1</sup> , И.Т. Панов<sup>2</sup> , В.К. Манолов<sup>1</sup> , А.Н. Черепанов<sup>3</sup> , Р.Л. Лазарова, Теплофизика и аэромеханика, 2018, том 25, № 5, УДК 541.13(076.5) , Модифицирование свойств алюминиевых протекторных анодов нанопорошковыми материалами\* , "Теплофизика и аэромеханика", ISSN: 0869-8635, pp 791-796

7. [130]. Панов И. Т., Манолов В. К., Черепанов А. Н. Повышение свойств алюминиевых протекторных анодов с помощью нанопорошковых модификаторов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2018. Т. 8. № 4. С. 437–443. DOI: 10.28999/eISSN2541-9595-2018-8-4-437-443.
8. [131]. Iv. Panov, B. Dochev, V. Manolov, A. Velikov, V. Diakova, P. Kuzmanov, Study of the influence of both a modifier P and a nanomodifier ND on the structure of a hypereutectic aluminium-silicon alloy AlSi18, 8th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE “TechSys 2019” – ENGINEERING, TECHNOLOGIES AND SYSTEMS, Technical University of Sofia, Plovdiv Branch 16-18 May 2019, ISBN:2535-0048, TechSys2019, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 618 (2019) 012050, IOP Publishing, doi:10.1088/1757-899X/618/1/012050
9. [132]. I. Panov, B. Dochev, V. Manolov, A. Velikov, V. Diyakova, P. Kuzmanov., Investigation of the potential of simultaneous modification of hypereutectic aluminum-silicon AlSi18 alloy with conventional and nano-modifier, 19th IFAC CONFERENCE ON TECHNOLOGY, CULTURE AND INTERNATIONAL STABILITY TECIS 2019, 26 - 28 september, 2019 / Sozopol Bulgaria, Pages 488-493
10. [133]. Assistant Dochev B., eng., Head Assistant Velikov A., PhD, Head Assistant Panov Iv., PhD, Head Assistant Diakova V., PhD, Head Assistant Kuzmanov P., PhD, Associate Professor Manolov V., PhD., Microstructure and mechanical properties of a hypereutectic alloy AlSi18, modified by a nanodiamond and phosphorus, "MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS", INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL, ISSN PRINT 1313-0226, ISSN WEB 1314-507X, YEAR XIII, ISSUE 12 / 2019
11. [134]. Райчо Райчев, Калина Камарска, Иван Панов, Боян Дочев. Статистическо изследване на структурата и корозионните свойства на сплав AlSi18. “Наука, технологии, иновации, бизнес“ Пловдив 2019г., стр.120-123, ISSN 2367 - 8569
12. [135]. Иван Панов, Райчо Райчев, Боян Дочев. Определяне механичните свойства на надевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18. “Наука, технологии, иновации, бизнес“ Пловдив 2019г., стр.124-127, ISSN 2367 - 8569
13. [136]. Калина Камарска, Иван Панов, Боян Дочев. Корозионно поведение на алуминиева сплав AlSi18. “Наука, технологии, иновации, бизнес“ Пловдив 2019г., стр.117-119, ISSN 2367 – 8569
14. [137]. Iv Panov<sup>1</sup>, B Dochev<sup>2</sup>, V Manolov<sup>3</sup>, A Velikov<sup>4</sup>, V Dyakova<sup>5</sup> and P Kuzmanov<sup>5</sup>, Effect of P modifiers, SiC nanomodifiers and combinations them on the structure of a hypereutectic aluminum-silicon AlSi18 alloy, IOP Conf. Series: Materials Science and

Engineering 878 (2020) 012061 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/878/1/012061,  
9TH INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE "TechSys 2020" –  
ENGINEERING, TECHNOLOGIES AND SYSTEMS 14-16 May 2020, Plovdiv, Bulgaria,  
ISBN:2535-0048

15. [138]. Iv Panov<sup>1</sup>, B Dochev<sup>2</sup>, V Manolov<sup>3</sup>, A Velikov<sup>4</sup>, V Dyakova<sup>5</sup> and P Kuzmanov<sup>5</sup>,  
Influence of a P modifier, a nanosized SiC modifier, and a combination of them on the  
mechanical properties of a hypereutectic aluminium-silicon alloy AlSi18, IOP Conf. Series:  
Materials Science and Engineering 878 (2020) 012061 IOP Publishing doi:10.1088/1757-  
899X/878/1/012061, 9TH INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE "TechSys  
2020" – ENGINEERING, TECHNOLOGIES AND SYSTEMS 14-16 May 2020, Plovdiv,  
Bulgaria, ISBN:2535-0048

<sup>1</sup> Сигнатура на труда от списъка на литературните източници

## Исползвана литература

1. Арбузов Б.А., Аристов Н.А., Глазунов С.Г., Захаров А.З., Колобнев И.Ф., Крымов В.В., Лебедев А.А., Лебедев В.М., Мельников А.В., Морозов Е.И., Телис М.Я., Фарбман С.А., Федорова В.К., Швырева Л.В., Цветное литье легкие сплавы. Москва 1966г.
2. Градинаров Ал., Технология на лярското производство. Русе 1980
3. Дроздов В. О., А.Н.Черепанов. Об устойчивости плакирующей поверхности дисперсной частицы металлического слоя в перегретом расплаве. – В кн.: Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине: докл. V Всерос. конф., 26-29 марта 2013 г., Новосибирск, Паралель, 2013, 102-105, ISBN 978-5-98901-110-0.
4. Елагин В. И., В. В. Захаров, Т.Д. Ростова. Перспективы легирования алюминиевых сплавов скандием. – Цветные металлы 1982, №12, 96-99.
5. Емелевский Я., Цветных металлов Москва 1977г.
6. Жуков М. Ф., И. Н. Черский, А. Н. Черепанов и др., Низкотемпературная плазма. Том 14. Упрочнение металлических полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками. Новосибирск, Наука, 1999. 312 с.
7. Кавац О.А., Н.Е. Калинина и др., опубл. 10.12.2007, Бюл. № 20, кн. 1, 2007, Украина. Патент UA 28570 С 22 С 1/00. Состав для модифицирования алюминиевых сплавов.
8. Калинина А. П., А. Н. Черепанов, О. В. Борисов. Влияние линейного натяжения на скорость гетерогенного зародышеобразования на дисперсных частицах. – Металлы, 1999, № 5, 40-43.
9. Калинина А.П., А. Н. Черепанов, В. А. Полубояров, З. А. Коротаева. Математическая модель нуклеации в жидких металлах на ультрадисперсных керамических частиц. – Журнал Физической химии, 2001, т. 75, № 2, 283-289.
10. Калинина Н.Е., Кавац О.А., Калинин В.Т., Коррозионная стойкость модифицированных литейных алюминиевых сплавов, Авиационно-космическая техника и технология, 2009, №10 (67).
11. Калинина Н.Е., Кавац О.А., Калинин В.Т., Модифицирующая обработка литейных силуминов дисперсными композициями, Авиационно-космическая техника и технология, 2008, №7 (54).

12. Калинина Н.Е., Калинин В.Т. и др. Наноматериалы и нанотехнологии: получение, строение, применение. Монография. Днепропетровск: Изд. Маковецкий Ю.В., 2012, 188 стр.
13. Калинина Н.Е., О.А. Кавац, В.Т. Калинин, Повышение технологических свойств литейных алюминиевых сплавов при модифицировании нанодисперсными частицами, Авиационно-космическая техника и технология, 2010, бр.4 (71), 17-20.
14. Карагьозова З., Божанова Н., Р. Димитрова, А. Великов, С. Станев. Отлагане на метални покрития по химически начин. <http://www.nanomodifiers-ims.com/botl.htm>
15. Косторнов Анатолий, Олга Фущич, ТатьянаЧевичелова, Юлика Симеонова, Алексей Костенко. Високоэффективни самосмазващи се композитни антифрикционни материали. SENS'2006 Second Scientific Conference with International Participation SPACE, ECOLOGY, NANOTECHNOLOGY, SAFETY 14 – 16 June 2006, Varna, Bulgaria
16. Крушенко Г. Г., Жуков М. Ф., Корнилов А. А. и др., Способ модифицирования сплавов, Бюллетень изобретений, 1981, №23. А.с. 839680 СССР.
17. Крушенко Г. Г., Фильков М. Н. Применение нанопорошка нитрида титана с целью получения сложнагруженных алюминиево-кремниевых сплавов с требуемыми механическими свойствами.-Нанотехника, 2008, № 3, 77-79.
18. Крушенко Г. Г., Черепанов А. Н., Полубояров В. А., Кузнецов В. А. Результаты опытно-промышленных исследований повышения свойств черных и цветных металлов с помощью тугоплавких нанопорошковых материалов. Изв. вузов. Черная металлургия, 2003, № 2, 12-14.
19. Крушенко Г.Г. Нанопорошки химических соединений – средство повышения качества металлоизделий конструкционной прочности, Заводская лаборатория. Диагностика материалов, №11, т. 65, 1999, 42-50.
20. Крушенко Г.Г., Балашов Б.А, Миллер Т.Н. и др. Способ модифицирования сплава алюминий-титан и состав для модифицирования сплава алюминий-титан, Бюллетень изобретений, 1985, №27. А.с.1168622 СССР.
21. Крушенко Г.Г., Балашов Б.А., Упрочнение частиц  $TiAl_3$  в алюминиевом композиционном материале, Литейное производство, 1995, №10, с.16-17.

22. Крушенко Г.Г., Т.Н. Миллер, М.Н. Фильков, Б.А. Балашов, З.А. Василенко. Применение ультрадисперсных порошков химических соединений при литье слитков из алюминия и деформируемых алюминиевых сплавов. -Цветные металлы, 1992, № 10, 56-58.
23. Лякишев Н. П. Энциклопедический словарь по металлургии. — М.Интермет Инжиниринг, 2000. <http://metallurgicheskiy.academic.ru/10586>
24. Манолов В., Черепанов А., Лазарова Р., Константинова С., Свойства алюминиевого сплава AlSi7Mg, модифицированного тугоплавкими нанопорошками, Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине: докл. IV Всерос. конф., 22-25 марта 2011 г., Новосибирск, 2011, 186-190, ISBN 9785-93089-034-1.
25. Манолов В., Черепанов А., Лазарова Р., Константинова С., Влияние нанопорошковых инокуляров на структуры и свойства сплава AlSi7Mg, Литейное производство - М., 2011, № 11, 11-14, ISSN: 0024-449X, IF 0,088.
26. Митков Атанас, Теория на експеримента. Русе 2011
27. Михаленков К. В., В. Г. Могилатенко, В. Райф. Новые аспекты в применении нитрида титана для упрочнения алюминиевых сплавов. -Процессы литья, 1997, № 1, 41-49.
28. Михаленков К. В., В. Г. Могилатенко, С. И. Лысенко. Формирование структуры алюминия, содержащего дисперсные частицы нитрида титана. -Процессы литья, 2001, № 1, 40-47.
29. Михаленков К. В., Д.Ф. Чернега, В. Г. Могилатенко, А. Г. Моляр. К вопросу об усваиваемости тугоплавких соединений жидкими алюминиевыми сплавами. - Процессы литья, 1996, № 1, 3-10.
30. Михаленков К. В., С. И. Лысенко, В. Райф. Измельчение зерна алюминия с помощью частиц нитрида и карбонитрида титана. Часть 2. -Процессы литья, 2000, № 3, 49-57.
31. Модифицирование алюминиевых сплавов применением лигатур с дисперсными интерметалидами. -Цветные металлы, 1989, № 5, 93-96.
32. Момчилов Е., Г. Бъчваров, Р. Ковачева, С. Константинова. Исследование эффекта обработки Al-Si литейных сплавов лигатурой TiBloy. -Scientific Proceedings of the Scienific-Technical Union of Mechanical Engineering, Jan. VIII, vol. 2 (57), June 2001, 309-312.

33. Напалков В.И., Б. И. Бондарев, В. И. Тарарышкин, М. В. Чухров. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов. -М., Металлургия, 1983, 160 с. В. Г. Кокулин, М. П. Боргояков, Э. М. Гильдербрант.
34. Новокрещенов Виктор Владимирович. Диссертация по теме „Технология производства отливок особо сложной конфигурации из силумина для двигателестроения”, Министерство образования и науки РФ, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, 2014.
35. Оришич А.М., А. Н. Черепанов, В. П. Шапеев, Н. Б. Пугачева. Наномодифицирование сварных соединений при лазерной сварке металлов и сплавов. Новосибирск, издательство СО РАН, 2014, 247 с.
36. Панов Ив., Автореферат на диссертация за защита на степен „доктор“ на тема: „Създаване на алуминиеви протекторни сплави, предназначени за защита от корозия на емайлирани водосъдържатели за гореща вода“, ТУ-София, 2012.
37. Панфилов А. В. Литые композиционные материалы, армированные тугоплавкими дисперсными частицами, Литейное производство, 1983, №6, 15-18.
38. Попов С., В. Манолов, А. Черепанов. Математично моделиране на кристализацията на метални сплави. <http://www.nanomodifiers-ims.com/botl.htm>
39. Пужайло Л.П., С. Л. Поливода. Проблемы и перспективы модифицирования алюминиевых сплавов скандием. -Процессы литья, 2006, № 2, 29-33.
40. Ребиндер П.А., Поверхностные явления в дисперсных системах. - В кн. Физико-химическая механика. М., Наука, 1979, 143-154.
41. Решетникова Светлана Николаевна, диссертация на тема "Применение нанопорошков химических соединений для повышения физико-механических характеристик изделий машиностроения". Работа выполнена в „Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева” и в Отделе машиноведения Института вычислительного моделирования СО РАН (г. Красноярск), 2008.
42. Сабуров В. П., Выбор модификаторов и практика модифицирования литейных сплавов. Омск: Изд-во ОмПИ, 1984. 98 с.
43. Сабуров В. П., Еремин Е. Н., Черепанов А. Н., Миннеханов Г.Н. „Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами. Омск: изд-во ОмГТУ. 2002, 212 с.

44. Святкин Б. К., А. С. Мещеряков. Производство отливок из сплавов с ультрамелким зерном. –Литейное производство, 1994, № 7, 20-22.
45. Славов Р. М.Манолов, В.Атанасова. Наръчник по леење на цветни метали и сплави. София, Техника, 1976.
46. Сороченко В.Ф., Д. Ф. Чернега, П. Д. Кудь. Теоретические основы влияния оксида скандия на флюсовое повышение химического и механического сопротивления литейных алюминиевых сплавов. -Процессы литья, 2002, № 3, 43-51.
47. Сороченко В.Ф., Д. Ф. Чернега, П. Д. Кудь. Теоретические основы влияния оксида скандия на повышение механических свойств литейного алюминиевого сплава АК5М2. -Процессы литья, 2003, № 3, 36-39.
48. Сороченко В.Ф., Д. Ф. Чернега, П. Д. Кудь. Физико-химические основы оптимизации содержания  $Sc_2O_3$  в составе комплексного модификатора для модифицирования литейного сплава АК12М2. -Процессы литья, 2006, № 2, 34-38.
49. Станев С., Р. Лазарова, С. Константинова, В. Манолов. Изследване ефекта от модифициране на сплав  $AlSi7Mg$  с нанопраховете чрез термичен и металографски анализи. – Сборник доклади на XXVI Международна научна конференция 65 години Машинно-технологичен факултет ТУ – София, Созопол, България, септ. 2010, 277-282.
50. Стоянов Н.,Технология на лелярството.София 1987г.
51. Строганов Г. Б., В.А.Ротенберг, Г.Б.Гершман, Сплавы алюминия с кремнием. М., Металлургия, 1977
52. Троицкий В.И., Гуров В. С., Берестенко В. И. Химия высоких энергий. 1979. Т. 13, №3. С. 267.
53. Черепанов А. Н. и др., К теории гетерогенного зародышеобразования на ультрадисперсных сферических частицах. -Докл. РАН, 1996. т. 351, № 6, 783-785.
54. Черепанов А. Н., А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков. Практикум по курсу «Термодинамика и структура твёрдого тела», Ч. 2. Синтез ультрадисперсных материалов и нанопорошков, Екатеринбург, 2011
55. Черепанов А. Н., В. Н. Попов, О. П. Солоненко. Объемная кристаллизация капли никеля, содержащей тугоплавкие наночастицы, при соударении с подложкой. - Прикладная механика и техническая физика, 2006, т. 47, № 1, 29-34.
56. Черепанов А. Н., отв. ред. В. М. Фомин, Низкотемпературная плазма. Том 12. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для

модифицирования металлов и сплавов, Новосибирск, Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995, 344 с.

57. Akbari M Karbalaeei, S Rajabi, K Shirvanimoghaddam, HR Baharvandi, Wear and friction behavior of nanosized TiB<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> particle-reinforced casting A356 aluminum nanocomposites: A comparative study focusing on particle capture in matrix, <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0021998314568327?journalCode=jca>
58. Basavakumar K.G., P.G. Mukunda, M. Chakraborty. Influence of grain refinement and modification on microstructure and mechanical properties of Al–7Si and Al–7Si–2.5Cu cast alloys. *Materials Characterization* 59 (2008), pp 283-289.
59. Bercovici Serge, Control of solidification structures and properties of Al-Si alloys. - Проспектен материал на Aluminium Pechiney, Jyly, 1980.
60. Bondhus E., T. Sagstad et. al. Grain refinement of hypoeutectic Al-Si foundry alloys with TiB<sub>2</sub>. -TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, 1999.
61. Borodianskiy K., Zinigrad M., Gedanken A., Aluminum A356 Reinforcement by Carbide Nanoparticles // *Journal of Nano Research*, Vol. 13 (2011), 41-46.
62. Borodianskiy Konstantin, Michael Zinigrad, Nanomaterials Applications in Modern Metallurgical Processes [https://www.researchgate.net/publication/309599932\\_Nanomaterials\\_Applications\\_in\\_Modern\\_Metallurgical\\_Processes](https://www.researchgate.net/publication/309599932_Nanomaterials_Applications_in_Modern_Metallurgical_Processes)
63. Borodianskiy, K., Kossenko A., Zinigrad M., Improvement of the mechanical properties of Al-Si alloys by TiC nanoparticles, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Nov. 2013, Vol.44, Iss.11, pp 4948-4953.
64. Cao Lamei, A.N. Cherepanov, Tang Xin et al. Effect of nanopowdered refractory compound on the refinement of solidifying structure and properties of K403 superalloy. –*Rare Metals*, Oct. 2009, Vol. 28, Spec. Issue, 1-4.
65. Dimitrova R., P. Kuzmanov, S. Stanev, R. Lazarova, V. Manolov, Investigation of metal alloys modified with nano-sized particles, *Journal of Materials Science and Technology*, vol.20, 2012, No 2, 98 pp.
66. El-Mahallawi, H.Abdelkader, L.Yousef, A.Amer, J.Mayer, A.Schwedt Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-dispersions on microstructure features and mechanical properties of cast and T6 heat-treated AlSi hypoeutectic Alloys. *Materials Science&Engineering A* 556 (2012) 76–87.
67. Feikus F.J., Leichtmetall-Sand-und-Kokillenguss (Teil 3: Schmelzen, Gießen und Erstarren). –*Giesserei*, 94, 6/2007, 230-235.

68. Gaidarova V.N., R. L. Lazarova, S.V. Vaseva, V.K. Manolov, and S.G. Konstantinova. Microstructure and Mechanical Properties of AlSi7Mg Alloy: Effect of Added Nanodiamond. –In: Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations. Edited by A.A. Deribas and Yu.B. Scheck, Moscow, TORUS PRESS, 2010, ISBN 978-5-94588-073-3, p. 25 (Proceedings of the X International Symposium EPNM-2010 Bechichi, Montenegro, June 2010).
69. Gong, Chunjie; Tu, Hao; Wu, Changjun; Wang, Jianhua; Su, Xuping, Study on Microstructure and Mechanical Properties of Hypereutectic Al-18Si Alloy Modified with Al-3B. PubMed
70. Grozdanova Tinka, Physico-chemical changes in the structure of Self-lubricating composite materials operating under vacuum conditions. 148ses 2010 Sixth Scientific Conference with International Participation space, ecology, safety 2–4 november 2010, Sofia, Bulgaria
71. Hetke A., R.Gundlach. Aluminium casting quality in alloy 356 engine components. - AFS Transactions, vol. 102, 367-380 (1994).
72. Hongseok Choi, Hiromi Konishi, Xiaochun Li. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles induced simultaneous refinement and modification of primary and eutectic Si particles in hypereutectic Al–20Si alloy. Materials Science and Engineering A 541 (2012) 159–165 (Department of Mechanical Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI 53706, USA)
73. Iman S. El-Mahallawi, Ahmed Yehia Shash and Amer Eid Amer, Metals 2015, 5(2), 802-821; doi:10.3390/met5020802, Nanoreinforced Cast Al-Si Alloys with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles
74. Jones G.P. and J. Pearson., Factors affecting the grain-refinement of aluminum using titanium and boron additives, Metallurgical Transactions B, Vol. 7, Nr.2, (1976), p. 223-234.
75. Kannan C., R. Ramanujam, Comparative study on the mechanical and microstructural characterisation of AA 7075 nano and hybrid nanocomposites produced by stir and squeeze casting, Comparative study on the mechanical and microstructural characterisation of AA 7075 nano and hybrid nanocomposites produced by stir and squeeze casting, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5374855/>
76. Knuutinen, K. Nogita, S. D. McDonald, A. K. Dahle, Modification of Al–Si alloys with Ba, Ca, Y and Yb, Journal of Light Metals, Volume 1, Issue 4, November 2001, Pages 229-240.

77. Kori S. A., B. S. Murty and M. Chakraborty, Development of an efficient grainrefiner for Al–7Si alloy and its modification with strontium, Materials Science and Engineering A, Vol. 283, Issues 1-2, 15 May 2000, Pages 94-104.
78. Kumar, Parveen; Wani, M. F., Effect of load on the tribological properties of hypereutectic Al-Si alloy under boundary lubrication conditionsNASA Astrophysics Data System (ADS)
79. Kuzmanov P., Dimitrova R., Lazarova R., Cherepanov A. and Manolov V., Investigations of the structure and mechanical properties of castings of alloy AlSi7Mg, cast iron GG15 and GG25 and steel GX120Mn12, modified by nanosized powders, Journal of Nanoengineering and Nanosystems, March 2014 vol. 228 no. 1, pp. 11-18.
80. Lazarova R., Dimitrova R., Bojanova N., Stanev S., Velikov A., Manolov V., Modifying of aluminum alloys using nanosized powders, Project TK 01/076 funded by the National Fund “Scientific Researches”, published on <http://www.nanomodifiers-ims.com/>.
81. Lazarova R., Gaidarova V., Manolov V., Manchev M., Konstantinova S., Cherepanov A. Investigation of the influence of modifying nanopowders on the characteristics of metal alloys. - Proceedings of the VII International Scientific-Technical Congress “Machines, Technologies, Materials” - MTM’2010, Sofia, Bulgaria, May 2010, 48-53.
82. Lee, Jung-Moo; Kang, Suk-Bong; Yoon, Sang-Chul, Role of the primary silicon particle on the dry sliding wear of hypereutectic aluminium-silicon alloy A390, NASA Astrophysics Data System (ADS) <http://adsabs.harvard.edu/abs/1999MM..5..357L>
83. Li, Jiehua; Hage, Fredrik S; Liu, Xiangfa; Ramasse, Quentin; Schumacher, Peter, Revealing heterogeneous nucleation of primary Si and eutectic Si by ALP in hypereutectic Al-Si alloys. PubMed
84. Majhi, J.; Sahoo, S. K.; Patnaik, S. C.; Sarangi, B.; Sachan, N. K. , Effect of alumina on grain refinement of Al-Si hypereutectic alloys NASA Astrophysics Data System (ADS)
85. Mondolfo L.F. Aluminum Alloys: Structure and Properties. London-Boston, Butterworth & Co (Publishers) Ltd, 1976.
86. Pan E. N., H. S. Chion, G. J. Liao. Effect of modification and solidification conditions on the feeding behaviour of A356 Al alloy. - AFS Transactions, 99, 1991, 605-621.
87. Qinglei Wang, Shuo Zhang, Zhenwei Zhang, Haoran Geng, Study of Melt Thermal-Rate Treatment and Low-Temperature Pouring on Al-15%Si Alloy

88. Rao Arjuna, B.S. Murty and M. Chakraborty, Role of zirconium and impurities in grain refinement of aluminium with Al-Ti-B, Mater. Sci. Technol., Vol.13, №9, (1997), p. 769-777.
89. Schneider W. (Bonn), P.Hoefs und W.Reif (Berlin) und M.Kearns (London). Entwicklung einer AlTiC-Vortlegierung für die Kornfeinung von Aluminium. ALUMINIUM, 74, 1996, 7/, 536-538.
90. Schneider W., D. Granger. Aluminium Grain refinement in DC casting of aluminium, Part II. – Aluminium, vol. 83, 6/2007,74-75.
91. ShiB W.X..GaoG.F.TuS.W.Li, Effect of Nd on microstructure and wear resistance of hypereutectic Al–20%Si alloy <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.098>Get rights and content
92. Shin J.H., J.H. Jeon, D.H. Bae, Microstructure refining of aluminum alloys using aluminothermic reaction with ZnO nanoparticles, [https://www.researchgate.net/publication/274405702\\_Microstructure\\_refining\\_of\\_aluminum\\_alloys\\_using\\_aluminothermic\\_reaction\\_with\\_ZnO\\_nanoparticles](https://www.researchgate.net/publication/274405702_Microstructure_refining_of_aluminum_alloys_using_aluminothermic_reaction_with_ZnO_nanoparticles)
93. Simon R., R. Smetek MTS 1500 – an automated melt treatment system for aluminium alloys utilizing granular fluxes. WFO Technical Forum, June 2007 –GIFA, Düsseldorf, 106-108.
94. Stavrev S., Karaguiozova Z., Formation of nickel layer – covers on nanodiamond powder. Nanoscience&Nanotechnology, 7, Heron Press, Sofia, 2007, 219-221.
95. Stavrev S.et al. Patent US005353708A, Oct.11, 1994., Method for production of ultradispersed diamond
96. Tiwery H., W. Hoziefa, Adel B. El-Shabasy, I. El-Mahallawi, Effective Nanoparticles Feeding Treatment in Casting of A356/ZrO2 Nano-reinforced Composite casting-of-a356-zro/15431056 <https://www.springerprofessional.de/en/effective-nanoparticles-feeding-treatment-in->
97. Kong, X., Ding, Z., Zhu, M,- Efficiency and effecting factors of Mg con-taining al alloy sacrificial anodes,2010, Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection 30 (1), pp. 6-10
98. БДС. EN 12438, май 2001 г. „Магnezий и магнезиеви сплави. Магнезиеви сплави за лети аноди
99. W. v. Baeckmann, W. Schwenk. - Handbuch des kathodischen Korrosions-schutzes, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida,Basel -1980.
100. David Talbot, James Talbot - CorrosionScience and Technology, [CRC Press 1998]

101. Baril G.,Blanc C.,Keddam M.,Pebere N.- Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy, Journal of The Electrochemical Society, B488 – B493,[ 2003 ]
102. Baril G.,Galicia G.,Deslouis C.,Pebere N.,Tribollet B.,Vivier V.-An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solution, Journal of The Electrochemical Society, C108 – C113,[ 2007 ]
103. Y-J. Kim, P. L. Andresen, Data Quality, Issues, and Guidelines for Electrochemical Corrosion Potential Measurement in High-Temperature Water., Corrosion: July 2003, Vol. 59, No. 7, pp. 584-596.
104. Corrosion and Corrosion Control in Drinking Water Systems, Proceedings from a Corrosion ,Workshop and Seminar, Oslo, March 1990.
105. V. Evans: The Corrosion and Oxidation of Metals, Arnold, London 1980.
106. U. Heinzelmann: Konferenz über Korrosion in Kalt- und Warmwassersystemen der Hausinstallation, Bad Neuheim, October 1974.
107. Gerhard Hitz – “ Korrosionsschutz von Brauchwasser – Wärmepumpen-speichern “ – Heizungs journal, November/ Dezember 1981.
108. Ангелов Г. – Леене на металите, Техника, София, 1973
109. S.M.A.Shibli, V.S.Dilimon, Asha Mohan - Development of nickel incorpo-rated aluminum alloy matrix as an efficient sacrificial anode, Journal of Applied Electrochemistry ,Volume 37, Number 9 (2007), 1015-1019
110. S.M.A. Shibli, V.S.Dilimon, V.S.Saji - RuO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> mixed oxide compo-site coating for improvement of Al-alloy sacrificial anodes, Journal of Solid State Electrochemistry, Volume 11, Number 2 (2007), 201-208
111. S. Valdez, B. Mena, J. A. Juarez-Islas, J. Genesca, - Evaluation of an Al-Zn-Mg-Li alloy /potential candidate as Al-sacrificial anode, Journal of Materials Engineering and Performance ,Volume 10, Number 5 (2001), 596-601,
112. Райчев Р., Коррозия на металите
113. Antelman, M., Harris, F. The encyclopedia of chemical electrode potentials, NY: Plenum press, 1982.
114. Киш, Л., Кинетика електрохимического растворения металлов, Москва: Мир, 1990.
115. Ashworth, V., Booker, C. Cathodic Protection. Theory and Practice. NY: Halsted Press, 1986.

116. Р. Димитрова, А. Великов, Б. Кръстев, П. Кузманов, Р. Лазарова, В. Манолов, Casting technology for receiving aluminum alloy AlSi12CuNiMg refined by nanosized powders, Proceedings in 6th National Conference with IP "Materials Science, Hydro- and Aerodynamics and National Security'2017", 29-30.05.2017, ISSN 1313-8308, pp. 110-114.
117. Bojanova, N.; Dimitrova, R.; Velikov, A.; Stanev, S. Effect of nanomodifiers on the density and the porosity of AlSi7Mg alloy castings. J. Mach. Technol. Mater. 2013, 3, 56–59.
118. R. Dimitrova, S. Stanev, A. Velikov, A. Cherepanov, R. Lazarova, N. Bojanova. Investigations of AlSi7Mg castings refined with SiC nano-powder. Journal of Materials Science and Technology, 20, 4, 2012, ISSN:0861-9786, 319-326
119. Великов А., Кузманов П., Манолов В., Димитрова Р., Кръстев Б., „Investigation of the influence of modifying with nanocompositions on the crystallization process and the structure of aluminum alloy ALSI7Mg. Scientific technical union of mechanical engineering "INDUSTRY-4.0", II, 1 (2), 2018, ISSN:2535-017X (Print), ISSN 2535-0188 (Online), 15-18
120. Павел Кузманов, Сергей Станев, Бойко Кръстев, Росица Димитрова, Ангел Великов, Анатолий Черепанов, Валентин Манолов. Изследване на микроструктурата и механичните свойства на отливки от алуминиеви сплави, модифицирани с нанопрахове, Сборник с материали на Шеста национална конференция с международно участие „Металознание, хидро- и аеродинамика, национална сигурност '2017“. 2017, ISSN:1313-8308
121. Angel VELIKOV, Stefan BUSHEV. Foundry-Gas Pressing Method. Bulgarian Society for NDT International Journal "NDT Days", Volume II, Issue 2, 2019, ISSN:ISSN: 2603-4018, eISSN: 2603-4646, 224-229
122. Nogita, K., McDonald, S. D., Tsujimoto, K., Yasuda, K. and Dahle, A. K., Aluminium Phosphide as a Eutectic Grain Nucleus in Hypoeutectic Al-Si Alloys. J. Electron Microscopy, 2004. 53(4): p. 361-369.
123. Do, Y.R., Dwight, K. and Wold, A., Crystal Growth and Characterization of the Solid Solutions (ZnS)<sub>1-x</sub>(CuMS<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (M = Al, In, or Fe). J. Chem. Mater., 1992. 4(5): p. 1014-1017.
124. She, Y., Yang, J. and Qiu, K., Synthesis of ZnS Nanoparticles by Solid-Liquid Chemical Reaction with ZnO and Na<sub>2</sub>S under Ultrasonic. Trans. Nonferrous Metals Soc. China 2010. 20: p. 211-215.

125. N. Bojanova, I. Panov, R. Lazarova, V. Manolov. Investigation of nanomodified aluminum alloys melts and castings from them. // Journal of Materials Science and Technology, Vol. 21, 2013, No. 4, pp. 271–285, ISSN 0861-9786 /Участие в конкурс за най-добра научна разработка в чест на 24 май - 21.05.2013 ИМСТХЦА-БАН, София, България с доклад: Н. Божанова, И. Панов, Р. Лазарова, В. Манолов. Изследване на стопилки от наномодифицирани алуминиеви сплави и отливки от тях./
126. Н. Божанова, В. Ковачев, И. Панов, В. Манолов, Р. Лазарова. "Изследване влиянието на наноразмерни прахове върху електрохимичните показатели на протекторна алуминиева сплав". Сборник с доклади от Третата национална конференция с международно участие "Металознание, хидро и аеродинамика, национална сигурност '2013", ISSN 1313-8308, № 1.30, стр.151-157 /
127. Н.М. Божанова, Ив.Т. Панов, В.К. Манолов, А.Н. Черепанов, Р.Л. Лазарова. „Влияние наноразмерных порошков на электрохимические характеристики алюминиевых протекторных анодов”. В кн.: Доклады на VI Всероссийской конференции. „Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине“. Новосибирск, Россия. 24-27 марта 2015 г. Новосибирск: Параллель. Т.2. С. 16 -20. ISBN: 978-5-98901-151-3
128. R. Lazarova, N. Bojanova, R. Dimitrova, I. Panov & V. Manolov, „Influence of Nanoparticles Introducing in the Melt of Aluminum Alloys on Castings Microstructure and Properties“, International Journal of Metalcasting, 2016, Vol. 10, Issue 4, pp 466-476, ISSN:1939-5981
129. Н.М. Божанова<sup>1</sup>, И.Т. Панов<sup>2</sup>, В.К. Манолов<sup>1</sup>, А.Н. Черепанов<sup>3</sup>, Р.Л. Лазарова, Теплофизика и аэромеханика, 2018, том 25, № 5, УДК 541.13(076.5), Модифицирование свойств алюминиевых протекторных анодов нанопорошковыми материалами\*, "Теплофизика и аэромеханика", ISSN: 0869-8635, pp 791-796
130. Панов И. Т., Манолов В. К., Черепанов А. Н. Повышение свойств алюминиевых протекторных анодов с помощью нанопорошковых модификаторов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2018. Т. 8. № 4. С. 437–443. DOI: 10.28999/eISSN2541-9595-2018-8-4-437-443.

131. Iv. Panov, B. Dochev, V. Manolov, A. Velikov, V. Diakova, P. Kuzmanov, Study of the influence of both a modifier P and a nanomodifier ND on the structure of a hypereutectic aluminium-silicon alloy AlSi18, 8th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE "TechSys 2019" – ENGINEERING, TECHNOLOGIES AND SYSTEMS, Technical University of Sofia, Plovdiv Branch 16-18 May 2019, ISBN:2535-0048, TechSys2019, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 618 (2019) 012050, IOP Publishing, doi:10.1088/1757-899X/618/1/012050
132. I. Panov, B. Dochev, V. Manolov, A. Velikov, V. Diyakova, P. Kuzmanov., Investigation of the potential of simultaneous modification of hypereutectic aluminum-silicon AlSi18 alloy with conventional and nano-modifier, 19th IFAC CONFERENCE ON TECHNOLOGY, CULTURE AND INTERNATIONAL STABILITY TECIS 2019, 26 - 28 september, 2019 / Sozopol Bulgaria, Pages 488-493
133. Assistant Dochev B., eng., Head Assistant Velikov A., PhD, Head Assistant Panov Iv., PhD, Head Assistant Diakova V., PhD, Head Assistant Kuzmanov P., PhD, Associate Professor Manolov V., PhD., Microstructure and mechanical properties of a hypereutectic alloy AlSi18, modified by a nanodiamond and phosphorus, "MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS", INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL, ISSN PRINT 1313-0226, ISSN WEB 1314-507X, YEAR XIII, ISSUE 12 / 2019
134. Райчо Райчев, Калина Камарска, Иван Панов, Боян Дочев. Статистическо изследване на структурата и корозионните свойства на сплав AlSi18. "Наука, технологии, иновации, бизнес" Пловдив 2019г., стр.120-123, ISSN 2367 - 8569
135. Иван Панов, Райчо Райчев, Боян Дочев. Определяне механичните свойства на хиперевтектична алуминий-силициева сплав AlSi18. "Наука, технологии, иновации, бизнес" Пловдив 2019г., стр.124-127, ISSN 2367 - 8569
136. Калина Камарска, Иван Панов, Боян Дочев. Корозионно поведение на алуминиева сплав AlSi18. "Наука, технологии, иновации, бизнес" Пловдив 2019г., стр.117-119, ISSN 2367 – 8569

137. Iv Panov<sup>1</sup>, B Dochev<sup>2</sup>, V Manolov<sup>3</sup>, A Velikov<sup>4</sup>, V Dyakova<sup>5</sup> and P Kuzmanov<sup>5</sup>,  
Effect of P modifiers, SiC nanomodifiers and combinations them on the structure of a  
hypereutectic aluminum-silicon AlSi18 alloy, IOP Conf. Series: Materials Science  
and Engineering 878 (2020) 012061 IOP Publishing doi:10.1088/1757-  
899X/878/1/012061, 9TH INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE  
"TechSys 2020" – ENGINEERING, TECHNOLOGIES AND SYSTEMS 14-16 May  
2020, Plovdiv, Bulgaria, ISBN:2535-0048
138. Iv Panov<sup>1</sup>, B Dochev<sup>2</sup>, V Manolov<sup>3</sup>, A Velikov<sup>4</sup>, V Dyakova<sup>5</sup> and P Kuzmanov<sup>5</sup>,  
Influence of a P modifier, a nanosized SiC modifier, and a combination of them on  
the mechanical properties of a hypereutectic aluminium-silicon alloy AlSi18, IOP  
Conf. Series: Materials Science and Engineering 878 (2020) 012061 IOP Publishing  
doi:10.1088/1757-899X/878/1/012061, 9TH INTERNATIONAL SCIENTIFIC  
CONFERENCE "TechSys 2020" – ENGINEERING, TECHNOLOGIES AND  
SYSTEMS 14-16 May 2020, Plovdiv, Bulgaria, ISBN:2535-0048