

УДК 669.017.3:536.421.4

Аубакирова Бакыт Майнышевна – ст. преподаватель (Алматы, КазАТК)

Аубакиров Ержан Габдувич – к.т.н., директор (Алматы, НПЦ

«Спецметалловедение»)

Оразбаков Галым Избасарович – к.э.н., гл. инженер (Алматы НПЦ

«Спецметалловедение»)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ АЛЮМИНИЙ-КРЕМНИЙ

В последнее время значительное распространение получило микролегирование и модифицирование сталей и сплавов редкоземельными металлами, в частности, мишметаллом. Типичный патентованный мишметалл с повышенным содержанием лантана состоит из 30мас.% лантана (миним.) 45 мас.% церия, 20-24 мас.% дидима (смеси неодима и празеодима) и иттрия, 1 мас.% железа и др. Известны также разновидности мишметалла – монацит и ланцерамп, отличающиеся небольшим содержанием редкоземельных компонентов [1]. Введение в сплав малого количества элементов, а тем более микродобавок, для получения гомогенной структуры отливок осуществляется с использованием лигатуры, приготовленной на основе одного из доминирующих компонентов сплава.

В работе поставлена задача исследования процессов модифицирования силуминов с содержанием кремния от 12 до 33%. В качестве модификатора использован мишметалл (М), содержащий лантан и церий, предварительно обработанные соляной кислотой для удаления оксидов. Оптимальное количество мишметалла в лигатуре составляет 8-10 мас.%. Увеличение его содержания приводит к удорожанию лигатуры, а низкоконцентрированную лигатуру необходимо вводить в модифицируемый сплав в большом количестве, что усложняет плавку.

Опытные сплавы готовили по следующей методике: алюминий и кремний перед сплавлением также обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты. Благодаря этому поверхностные оксиды алюминия и кремния частично растворяются, а при плавлении остатки кислоты играют роль флюса, взаимодействующего с алюминием с образованием пузырьков хлористого алюминия, пронизывающие массу металла. При всплывании на поверхность расплава они удаляют водород и неметаллические включения, то есть рафинируют сплав. Это в свою очередь, способствует равномерному распределению кремния в объеме сплава, измельчению зерен и, соответственно, повышению его механических свойств. Опытным путем установлено, что максимально равномерное распределение компонентов в сплаве и измельчение зерна достигается при использовании кремния с размером частиц менее 5мм.

Составы сплавов контролировали методами химического и спектрального анализов по стандартным методикам. Для исследования микроструктуры отливок использовались металлографические микроскопы МИМ-8М и Neophot-2. Природа процессов, происходящих в алюминиево-кремниевых расплавах изучалась на установке для термического анализа системы И. Паулик "Derivatograph Q - 1000" при скорости нагрева 10 град/мин в температурном интервале 20 – 1000 °С. Идентификацию фаз и распределение концентраций элементов в них проводили с помощью микроанализатора MS-46 «Камека» (Франция).

Металлографические исследования силуминов

Микроструктуры сплавов с содержанием кремния 12, 18, 21, 25, 29 и 33 мас.% приведены на рисунке 1. Исходный близэвтектический силумин имеет равномерную, достаточно дисперсную структуру механической смеси из алюминиевой и кремниевой фаз (рисунок 1 а). Имеются незначительные выделения избыточного по отношению к эвтектической концентрации кремния. В алюминиевой матрице его растворено 2,52 мас.%, т.е. больше, чем предельная растворимость при температуре эвтектики в равновесном состоянии. Повышенная растворимость кремния связана, по-видимому, с выдержкой расплава при температуре 820 °С, соответствующей высокому перегреву.

На темном фоне матрицы просматриваются мелкие вкрапления различной конфигурации и цвета, равномерно распределенные по всем участкам образца. Наиболее крупные (5-10мкм) из них (светло окрашенные) представляют собой кристаллы кремния с небольшим количеством растворенного в нем алюминия (0,9-1,2 %). Они имеют форму неправильных полиэдров и окружены светло-серыми вкраплениями с размытой игольчатой структурой, содержащими 52 ат.% Al и 48 ат.% Si. Более мелкие (до 5 мкм) светлые вкрапления сплава с достаточно выраженной кристаллической структурой имеют состав, отвечающий стехиометрическому соединению $Al_{10}Si$, характерному для доэвтектической области.

Данная структурная составляющая распределяется по поверхности шлифа в виде небольших дуг, которые как бы обозначают или декорируют границы алюминиевого твердого раствора. На микрофотографии также просматриваются структурные образования правильной прямоугольной формы, состав которых соответствует соединению Al_7Si , ранее в литературе не описанному. В целом сплав эвтектического состава имеет структуру близкую к колониальной, составляющие которой отделены друг от друга мелкозернистыми выделениями различного состава. При этом по границам алюминиевых зерен расположены элементы структуры, обогащенные алюминием, а кристаллы кремния окружены фазой, отвечающей составу $AlSi$ с некоторым избытком алюминия.

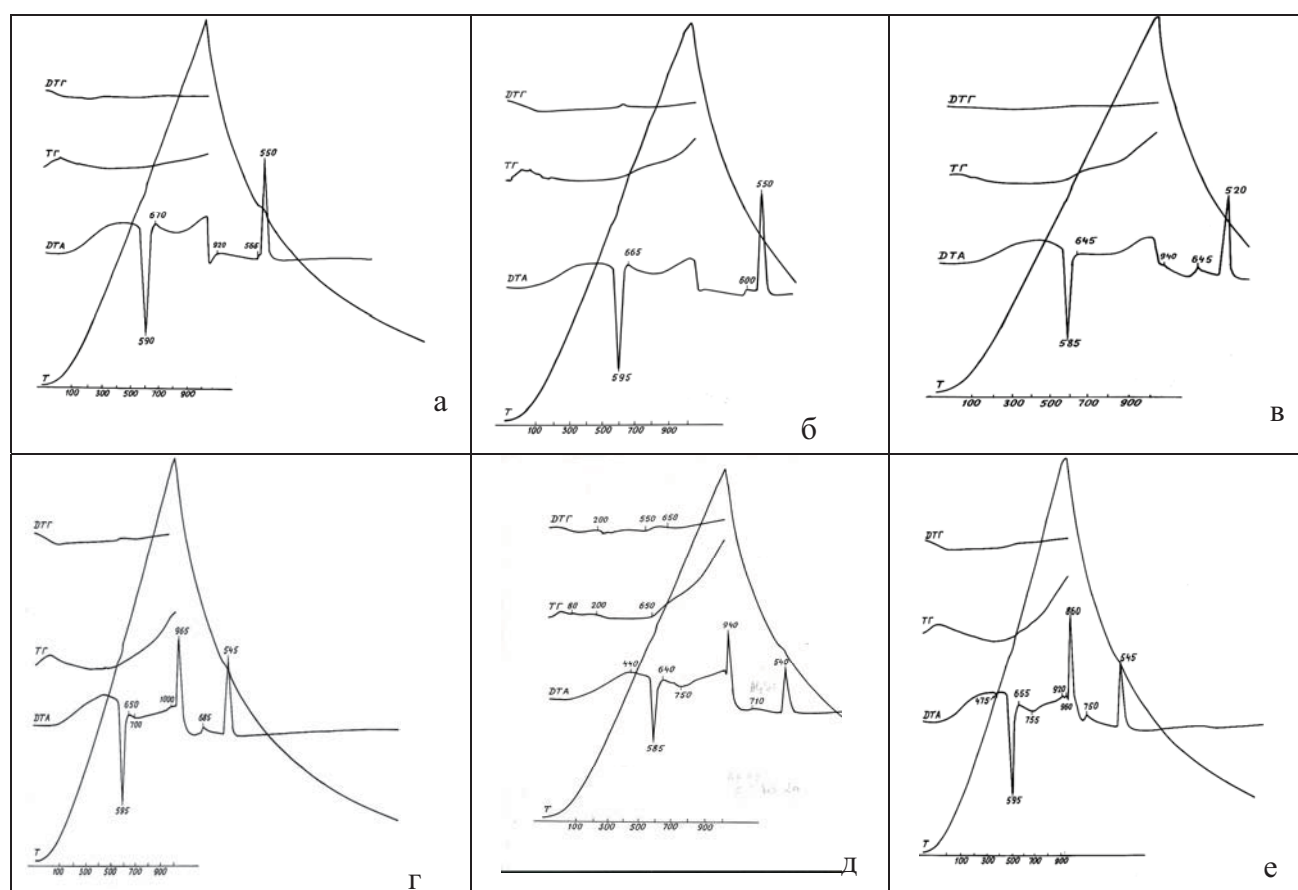
Для силумина с 18% кремния (рисунок 1 б) характерно появление крупных (20-80мкм) полиэдрических кристаллов первичного кремния, которые также огранены дисперсными выделениями фаз преимущественно игольчатой формы, состав которых соответствует химическому соединению $AlSi$ с некоторым избытком кремния (52 ат.%). Одновременно увеличивается количество мелких кристаллов эвтектического состава (Al_8Si), которые локализованы на межзеренных границах алюминиевой фазы. На отдельных участках исследуемого шлифа просматриваются полиэдрические образования с размытыми границами, отвечающие стехиометрическому соединению $Al_{28}Si_5$. Необходимо отметить, что структура алюминиевой фазы в заэвтектическом и эвтектическом сплаве отличаются между собой размером и формой составляющих. Зерна алюминиевого твердого раствора уменьшаются в размерах, их форма приближается к дендритной, пограничные ободки эвтектического состава заметно утолщены.

Увеличение содержания кремния в силумине до 21 % приводит к перераспределению элементного состава в обеих фазах, как на основе алюминия, так и цинка. Появляются мелкие кристаллы, преимущественно вытянутой формы, состав которых отвечает стехиометрическому соединению $Al_{11}Si$. Эта фаза, как и $Al_{10}Si$, в эвтектическом силумине, также локализована по границам зерен алюминиевой матрицы. Наряду с этим в пограничной зоне алюминиевых колоний появились новые структурные образования. По форме и цвету они похожи на полиэдрические кристаллы кремния, но имеют состав Al_3Si_2 и гораздо более мелкие размеры. В общем, микроструктура сплава Al-21 %Si похожа на структуру сплава Al-18 %Si.

отвечающие заэвтектическим составам Al_4Si и $AlSi_2$. Матрица при этом имеет мелкозернистую структуру и содержит 6% Si. Поскольку кремний в алюминии практически не растворяется, можно предположить образование высокодисперсных включений кремния, равномерно распределенных в алюминиевой матрице.

Термографические исследования сплавов

Термоаналитические кривые сплавов, на которых очень четко выделяются эндо- и экзотермические минимумы и максимумы, обусловленные их плавлением и кристаллизацией при нагреве и охлаждении, соответственно, приведены на рисунке 2. По сравнению с чистым алюминием в системе алюминий-кремний, как и следует из диаграммы состояния, они смещены в сторону низких температур и приходятся на 585-595°C. На кривой ДТА в интервале температур 650-820 °C для трех сплавов с 12, 18 и 21 % кремния имеет место слабо выраженный прогиб (рисунок 2а,б,в), связанный, по-видимому, с переходом в жидкое состояние нескольких структурных составляющих сплавов, имеющих близкие температуры плавления. У сплавов с более высоким содержанием кремния в области температур 720-755 °C регистрируются четко выраженные эндотермические эффекты (рисунок 2 г,д,е). Данный факт может свидетельствовать о том, что в расплавах высококремнистых силуминов существуют соединения с более выраженной «кристалличностью», чем у сплавов с низким содержанием кремния.



а- Al-12 мас.% Si, б- Al-18 мас.% Si, в- Al-21 мас.% Si, г - Al-25 мас.% Si,
д- Al-29 мас.% Si, е - Al-33мас.% Si

Рисунок 2 – Термограммы силуминов

Кривые охлаждения ДТА силумина эвтектического состава и сплавов с 18 и 21%Si (рисунок 2а,б,в) помимо экзотермического эффекта кристаллизации при 550 °С, содержат небольшой экзотермический пик в интервале температур 565-600 °С, обусловленный, согласно диаграмме состояния Al-Si, кристаллизацией фаз близэвтектического состава. С повышением содержания кремния этот эффект смещается в более высокотемпературную область и характеризует кристаллизацию фаз заэвтектического состава.

Для более богатых кремнием сплавов с 25, 29 и 33 мас.% Si ход кривых ДТА принципиально другой (рисунок 2г,д,е) не только при высоких, но и низких температурах. Так, при нагреве вблизи 475 °С наблюдается небольшой эндотермический пик, особенно заметный у сплава с 33% кремния. Основной эндотермический пик, связанный с процессом плавления, несколько ассиметричен, с более крутой восходящей ветвью. Вероятно, это является реакцией термоаналитической кривой на экзотермический эффект, обусловленный начавшимся достаточно медленным окислением образцов (кривые ТГ и ДТГ).

В высокотемпературной области нагрева на дифференциальной температурной кривой наблюдаются два четких максимума при 920 и 960 °С, которые с сильным смещением регистрируются на кривых охлаждения при 750 и 860 °С. Не исключено, что определенную роль в формировании этих максимумов также вносят процессы окисления различных структурных составляющих в объеме расплава, поскольку примерно на эти же температуры приходится резкий подъем кривой ТГ и небольшие пики на кривых ДТГ. Однако, скорее всего, проявление окислительных процессов имеет более медленную кинетику, как наблюдается в начале нагревания в интервале температур 400-650 °С. Во всех случаях происходит некоторое увеличение веса, обусловленное поверхностным окислением, причем с повышением содержания кремния увеличивается температура начала окисления и интенсивность процесса. Предшествующее ему небольшое снижение массы навески, скорее всего, связано с испарением органических веществ, попавших на поверхность образца при его изготовлении.

Сопоставление результатов металлографического и рентгенофазового анализов с данными термографических исследований позволяет найти корреляцию между температурами тепловых эффектов и обнаруженными химическими соединениями разной стехиометрии. Так, согласно положению линии ликвидус, тепловые эффекты при 645 °С (сплав Al-21 %Si), 685 (сплавы Al-25 %Si и Al-29 %Si) соответствуют следующим соединениям Al_6Si , Al_5Si , Al_4Si . Для кривой ликвидуса диаграммы состояния алюминий-кремний, прилегающей к кремниевому углу, тепловые экстремумы при 750 и 860 °С соответствуют составам Al_3Si и Al_2Si .

Образование большого количества химических соединений разного состава и их «привязка» к линиям диаграммы состояния системы в области жидкой фазы находится в хорошем соответствии с моделью эвтектической кристаллизации, изложенной в работе [3]. Согласно этой модели, из-за ускоренного неравновесного охлаждения кристаллизация эвтектических систем имеет колебательный характер с поочередным выделением или образованием фаз, состав которых определяется температурой расплава и положением линии ликвидус.

Выводы

1. Микроструктура эвтектического силумина представлена дисперсными кристаллами кремния (<10мкм), которые декорированы мелкокристаллическими выделениями фаз эквиатомного AlSi и близэвтектического $Al_{10}Si$, Al_7Si составов.

2. В сплаве с 18 мас.% кремния образуются кремниевые кристаллы более крупных размеров (до 80 мкм) полиэдрической формы, которые сопряжены с AlSi, фаза близэвтектического состава Al_8Si и химические соединения с высоким содержанием

кремния ($Al_{28}Si_5$ и Al_5Si). На дифференциальной кривой охлаждения ДТА зафиксирован слабый экзотермический эффект при $600\text{ }^{\circ}C$.

3. Увеличение содержания кремния до 21мас.% приводит к укрупнению кремниевых кристаллов (до $100\text{ }\mu m$), появлению высококремниевой структурной составляющей стехиометрического состава Al_3Si_2 . На термоаналитических кривых это выражается перегибом на высокотемпературном участке ДТА-кривой охлаждения.

4. Сплав, содержащий 25 % кремния, отличается тем, что высококремнистая фаза, локализованная на границах кремниевых образований, в значительной степени обогащена алюминием (Al_9Si_2), структурная составляющая доэвтектического состава отсутствует

5. Дальнейшее повышение содержания кремния приводит к резкому укрупнению кремниевых кристаллов (до $300\text{ }\mu m$), изменению их конфигурации, появлению рентгеноаморфной кремниевой фазы, внедренной в алюминиевую матрицу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов Н.Н. Современные направления работ по модифицированию алюминиевых сплавов. В сб. статей Института проблем материаловедения АН «Модифицирование силуминов» УССР, Киев, 1970, с. 20

2. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов М.: Metallurgia, 1978. 312 с.

3. Пресняков А.А., Дегтярева А.С., Аубакирова Р.К., Жумартбаева Т.В. Металлические расплавы, их затвердевание и кристаллизация. Алматы: Гылым, 1994. 208 с.

ЭКОНОМИКА И СИСТЕМА МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА

УДК 330.101.2

Азатбек Толкын – к.э.н., доцент (Астана, ЕНУ им.Л.Н.Гумилева)

ВЛАСТЬ АДМИНИСТРАТИВНОЙ МОНОПОЛИИ: ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ И ИНСТРУМЕНТЫ РЕАЛИЗАЦИИ

В современных исследованиях государственные органы рассматриваются только с позиции институциональных субъектов, способных создавать своим поведением условия для монополизации на отдельных рынках. По утверждению И.В.Князевой: «Нарушение Закона РФ «О конкуренции...» органами политической власти и местного самоуправления продолжают оставаться одним из самых распространенных видов нарушений антимонопольного законодательства, ограничивающих конкуренцию и ущемляющих права и интересы коммерческих организаций и граждан» [1].

Однако, на эффективность функционирования экономики особое негативное влияние оказывает монополизм самих этих институциональных субъектов, определенных автором как административная монополия. Она основана на обладании политической властью и возможности проводить политику регулирования социальных отношений. Х. Лассуэлл и Э. Кэплэн определяют политическую власть как «основанный на власти контроль над политикой властвования» [2]. Политическую власть в широком смысле рассматривает П.Моррис определяя ее, как «власть добиваться того, чтобы в процессе принятия коллективных решений наши индивидуальные власти преобразовались в другие