

На правах рукописи



Кибко Наталья Валерьевна

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СИЛУМИНОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСПЛАВА
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Специальность

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новокузнецк – 2015

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение, литейное и сварочное производство» ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»

Научный руководитель: **Попова Марина Владимировна**
доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры «Материаловедение, литейное
и сварочное производство» ФГБОУ ВПО «Сибирский
государственный индустриальный университет»

Официальные оппоненты: **Кондратьев Сергей Юрьевич**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Технология и исследование
материалов» ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра Великого»
(г. Санкт-Петербург)
Меркулова Галина Александровна
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Металловедение и термическая
обработка металлов имени В.С. Биронта»
ФГАОУ ВПО «Сибирский Федеральный университет»
(г. Красноярск)

Ведущая организация: ОАО «Всероссийский институт легких сплавов»
(г. Москва)

Защита состоится «30» июня 2015 г. в 13⁰⁰ часов в аудитории ЗП на заседании диссертационного совета Д 212.252.01 при ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» по адресу: 654007, г. Новокузнецк, Кемеровская область, ул. Кирова, д. 42, СибГИУ.

Факс: 8(3843) 46-57-92.

E-mail: ds21225201@sibsiu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» www.sibsiu.ru.

Автореферат разослан « » 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.252.01,
д.т.н, профессор



О.И. Нохрина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Сплавы системы Al-Si находят широкое применение в качестве конструкционных материалов и сплавов специального назначения в различных отраслях машиностроения и приборостроения. Востребованность силуминов в промышленном производстве связана с их хорошей технологичностью и достаточным уровнем физико-механических свойств. Однако ресурс свойств силуминов полностью не исчерпан. Недостаточно изученным остается вопрос о влиянии на них технологических факторов. Известно, что уровень свойств сплавов системы Al-Si в значительной степени зависит от параметров их микроструктуры. Одним из основных способов воздействия на размеры, форму и характер распределения структурных составляющих силуминов является модифицирование, которое чаще всего предусматривает обработку расплава. Проблемой модифицирования алюминиевых сплавов занимались известные российские и зарубежные ученые И.Ф. Колобнев, Г.Б. Строганов, А.А. Бочвар, Е.А. Боом, П.А. Ребиндер, М.В. Мальцев, Л.Ф. Мондольфо, А.Г. Спасский, Г.П. Борисов, В.Ю. Стеценко, П.Г. Данков, С.М. Воронов, В.И. Добаткин, В.А. Ливанов, Г.В. Самсонов, В.И. Елагин, В.И. Напалков, А. Кибула, М. Флемингс, М. Чу, А. Грэндер, В. Шнайдер и другие. Разработано значительное количество составов модификаторов и способов модифицирования сплавов системы Al-Si: использование натрийсодержащих смесей, введение модификаторов в виде солей и лигатур, фосфорсодержащих соединений, кислородсодержащих реагентов, добавок и присадок на основе высокодисперсных компонентов. В последнее время особый интерес у исследователей вызывает обработка расплава силуминов водородсодержащими веществами. В работах Г.П. Борисова, В.Ю. Стеценко, А.Е. Семенова, В.А. Засыпкина достоверно установлено, что правильно подобранные режимы такой обработки способствуют модифицированию структуры силуминов, за счет чего обеспечивается повышение их пластичности и прочности. Однако остается слабо изученным вопрос о воздействии обработки расплава водородсодержащими веществами на морфологию и количественные параметры микроструктуры силуминов, и такие их свойства, как твердость, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и плотность. Недостаточное внимание уделяется совместному влиянию наводороживания расплава и условий кристаллизации на структуру и свойства сплавов системы Al-Si. Слабо изученным остается вопрос о воздействии термической и термоциклической обработки на свойства силуминов с учетом изменения в них содержания водорода в результате предварительной обработки расплава.

Цели и задачи.

Цель диссертационной работы: улучшение параметров микроструктуры и физико-механических свойств силуминов с содержанием кремния от 3 до 15% путем использования рациональных режимов обработки расплава водородсодержащими веществами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить морфологические характеристики микроструктуры силуминов с 3, 5, 7, 11 и 15% кремния после способов и режимов обработки, увеличивающих со-

держание водорода в них. Получить численную информацию о параметрах структуры: размерах дендритов α -твердого раствора, частиц первичного и эвтектического кремния.

2. Установить закономерности влияния способов и режимов обработки расплава, увеличивающих содержание водорода, на твердость, микротвердость, плотность и ТКЛР силуминов с 3, 5, 7, 11 и 15% кремния.

3. Выявить особенности совместного влияния обработки расплава и условий кристаллизации на морфологию, размеры и характер распределения структурных составляющих, ТКЛР, твердость и плотность сплава Al-15%Si.

4. Изучить особенности совместного влияния легирования малыми добавками легкоплавких и тугоплавких металлов и последующего наводороживания расплава на структуру, ТКЛР, плотность и твердость сплава Al-15%Si.

5. Исследовать влияние термической и термоциклической обработки на ТКЛР сплава Al-15%Si после предварительной обработки расплава.

Научная новизна.

1. Получен комплекс новых экспериментальных данных о влиянии содержания диффузионно-подвижного водорода на морфологические особенности и численные параметры микроструктуры силуминов доэвтектического и заэвтектического состава, дополняющих представления об участии водорода в процессе модифицирования структуры силуминов.

2. Предложены рациональные способы и режимы обработки расплава, обеспечивающие достижение оптимального содержания водорода, оказывающие эффективное влияние на морфологию, размеры и характер распределения структурных составляющих и улучшающие физико-механические свойства силуминов доэвтектического и заэвтектического состава.

3. Выявлены особенности совместного влияния обработки расплава и условий кристаллизации на параметры микроструктуры и свойства силуминов. Показана возможность одновременного диспергирования структурных составляющих, увеличения объемной доли эвтектики, повышения твердости, снижения ТКЛР и уменьшения плотности сплавов системы Al-Si при обеспечении оптимальных условий обработки расплава и кристаллизации.

4. Доказано, что эффект одновременного модифицирования микроструктуры силумина Al-15%Si и снижения его ТКЛР, достигнутый за счет продувки расплава водородом, усиливается при увеличении скорости охлаждения сплава при кристаллизации.

5. Установлено, что совместное легирование малыми добавками титана и циркония и модифицирование водородом способствуют одновременному улучшению микроструктуры и свойств заэвтектических силуминов, заключающемуся в измельчении кристаллов первичного кремния, снижении ТКЛР и плотности, увеличении твердости.

6. Показана возможность применения термической и термоциклической обработки наводороженного сплава Al-15%Si для снижения значений ТКЛР в интервалах испытания 50–250 °C и 50–450 °C соответственно.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. С использованием экспериментальных методов исследования, основанных на различных физических принципах, в работе получены и систематизированы данные по влиянию обработки шихты и расплава, условий кристаллизации, термической и термоциклической обработки на морфологию, размеры и характер распределения структурных составляющих и на физико-механические свойства силуминов с содержанием кремния от 3 до 15%.

2. Результаты исследований расширяют границы применимости известного механизма формирования выделений кремнистой фазы при кристаллизации заэвтектических силуминов, модифицированных водородом. Это позволяет использовать его для описания процесса кристаллизации доэвтектических силуминов после наводороживания.

3. Выявлены закономерности изменения размеров эвтектического и первичного кремния, твердости и микротвердости сплава Al-15%Si в зависимости от режима продувки расплава водородом (времени и температуры обработки) и представлены на графиках уравнений линейной регрессии, построенных при помощи пакета программ StatSoft Statistika 6.0. Предложен рациональный режим обработки, позволяющий одновременно диспергировать все виды структурных составляющих и повышать физико-механические свойства заэвтектических силуминов.

4. Создана и зарегистрирована база данных «Параметры микроструктуры и твердость заэвтектических силуминов после обработки расплава», которая может быть использована при разработке и совершенствовании технологии получения сплавов Al-Si с заданными параметрами структуры и свойств (свидетельство РФ о государственной регистрации базы данных № 2014621712).

5. Проведено опытно-промышленное опробование предлагаемых способов обработки расплава силуминов водородсодержащими веществами, по результатам которого сделано заключение о перспективности их использования при производстве изделий из заэвтектических силуминов.

Реализация результатов работы.

Проведено опытно-промышленное опробование предлагаемых способов обработки расплава силуминов водородсодержащими веществами в условиях ОАО «РУСАЛ Новокузнецк» и ООО «НПП «Вектор машиностроения», по результатам которого сделано заключение о перспективности их использования при производстве изделий из заэвтектических силуминов. Рассчитан ожидаемый годовой экономический эффект при использовании предлагаемого способа обработки расплава. Согласно предварительным оценкам, он составит 16,2 млн. руб. в год (на 240 тонн сплава Al-15%Si, в ценах 2015 г.), а доленое участие диссертационной работы в полученном эффекте – 20%.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» (г. Новокузнецк) и используются при подготовке бакалавров по направлению 150100.62 «Материаловедение и технологии новых материалов» при изучении дисциплин профессионального цикла «Получение и свойства легких сплавов» и «Общее материаловедение и технологии материалов».

Методология и методы исследования.

Работа выполнена с применением современных методов исследования: оптическая микроскопия (микроскопы *Carl Zeiss Axio Observer A1m* и *OLYMPUS GX-51*, автоматический структурный анализатор «*EPIQUANT*»), растровая электронная микроскопия (микроскоп *Carl Zeiss EVO50 XVP*, оснащенный микроанализатором типа *X-ACT*, микроскоп *РЭМ-100У*), рентгеноструктурный анализ (дифрактометры *ARL X'TRA*, *ДРОН-2.0*, и дифрактометр фирмы *Shimadzu XRD-6000*), газовый анализ (анализатор водорода *B-1*), дифференциальная оптическая дилатометрия (фоторегистрирующий дилатометр системы *Шевенара*, прибор для термомеханического анализа *TMA 402* фирмы «*NETZSCH - Geratebau GmbH*»), определение плотности (аналитические весы *АДВ-200М*), определение твердости и микротвердости (твердомер *Роквелла* и микротвердомеры *Wolpert Group 402MVD* и *HVS-1000A*).

Положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность результатов исследования влияния способов и режимов обработки расплава водородсодержащими веществами на морфологию, размеры и характер распределения структурных составляющих, объемную долю эвтектики и физико-механические свойства силуминов доэвтектического и заэвтектического состава.
2. Результаты экспериментальных исследований совместного влияния обработки расплава, увеличивающей содержание водорода, и условий кристаллизации на морфологию, численные параметры микроструктуры и физико-механические свойства заэвтектических силуминов.
3. Результаты исследования совместного влияния легирования и последующей обработки расплава водородсодержащими веществами на структуру и свойства заэвтектических силуминов.
4. Результаты экспериментальных исследований влияния термической и термоциклической обработки на температурный коэффициент линейного расширения наводороженных заэвтектических силуминов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов подтверждаются использованием современных методов исследования металлических сплавов, применением методов статистической обработки результатов экспериментов и их сравнительном анализе с известными литературными данными, эффективностью предложенных технологических решений и опробованием результатов экспериментальных исследований в промышленных условиях.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены: на Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения» (г. Новокузнецк, 2008 г.), на Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: новые технологии, управление, инновации и качество» (г. Новокузнецк, 2008 г.), на Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, управление, инновации и качество» (г. Новокузнецк, 2009 г., 2010 г.), на Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2008 г.), на II Международной научно-практической конференции «Молодежь и наука: ре-

альность и будущее» (г. Невинномысск, 2009 г.), на Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов» (г. Белгород, 2009 г.), на VI Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (г. Екатеринбург, 2011 г.), на Всероссийской молодежной конференции «Физика и химия наноразмерных систем» (г. Екатеринбург, 2012 г.), на Международной молодежной научной конференции «XXXIX Гагаринские чтения» (г. Москва, 2013 г.), на первой Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении» (г. Новосибирск, 2014 г.).

Публикации.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 21 печатной работе, в том числе, в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, в 1 свидетельстве о государственной регистрации базы данных.

Личный вклад автора.

Автору принадлежит постановка задач исследования, выполнение теоретических исследований, проведение и участие в экспериментальных исследованиях, обработка, обобщение и анализ полученных результатов, формулирование выводов и положений, выносимых на защиту.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует пункту 2 «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях» и пункту 3 «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов» паспорта специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и приложений. Изложена на 159 страницах, содержит 14 таблиц, 58 рисунков. Список литературы составляет 163 наименования.

Основное содержание работы

Во **введении** дано обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, приведены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту, представлена структура диссертации.

В **первой главе** выполнен критический обзор литературных данных по влиянию обработки шихты и расплава, способов кристаллизации, термической и термоциклической обработки на микроструктуру, физико-механические свойства и газосодержание алюминиевых сплавов, в том числе силуминов. Показано, что данные

технологические факторы, изменяющие содержание водорода, оказывают существенное влияние на структуру и уровень свойств сплавов на основе алюминия.

Отмечается, что остается слабо изученным характер влияния способов и режимов обработки, увеличивающей содержание водорода, на численные параметры микроструктуры и физико-механические свойства силуминов. Недостаточное внимание уделяется влиянию обработки шихты и расплава водородсодержащими веществами совместно с такими технологическими факторами как легирование, условия кристаллизации, термическая и термоциклическая обработка на структуру и свойства сплавов системы Al-Si. С учетом вышеизложенного сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** проведен анализ влияния способов и режимов обработки шихты и расплава водородсодержащими веществами на морфологию, размеры, характер распределения и объемную долю структурных составляющих, на физико-механические свойства и содержание диффузионно-подвижного водорода в доэвтектических и заэвтектических силуминах. Установлены рациональные способы и режимы обработки расплава, оказывающие эффективное влияние на параметры структуры и свойства силуминов с 3, 5, 7, 11 и 15% кремния. Показано, что обработка расплава доэвтектических силуминов влажным асбестом обеспечивает модифицирование их структурных составляющих (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние обработки расплава влажным асбестом на содержание водорода и характеристики микроструктуры доэвтектических силуминов

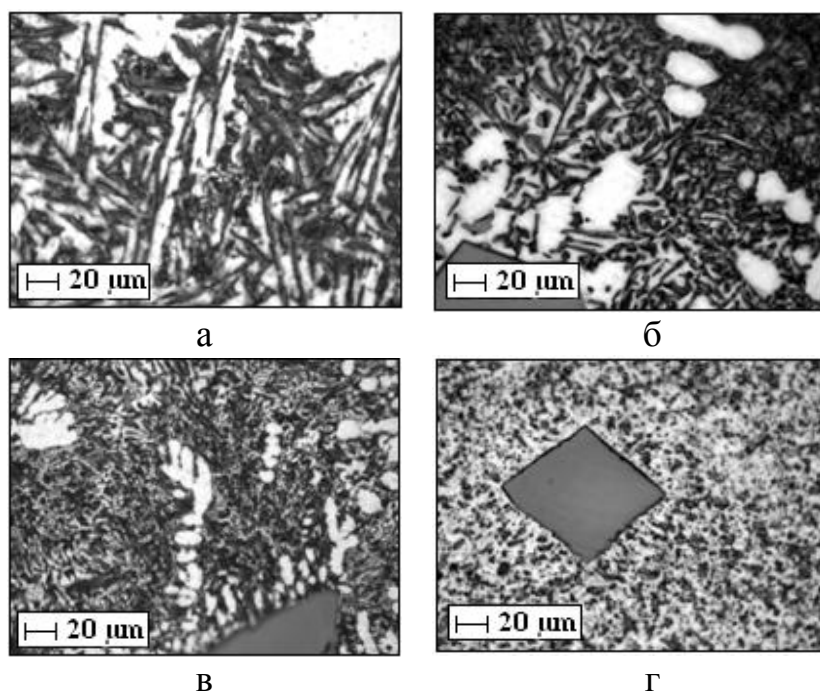
Сплав	Способ приготовления	Характеристики микроструктуры			[H], см ³ / 100гМе	HB
		Эвтектика	Размер эвтектического кремния, мкм	Размер дендритов твердого раствора, мкм		
Al-3%Si	—	Модифицированная	0,5-2,4	62-415	1,2	85
	Обработка расплава	Модифицированная	0,4-3,8	91-257	1,7	82
Al-5%Si	—	Модифицированная	0,5-2,8	120-1433	1,3	80
	Обработка расплава	Модифицированная	1,8-18,4	115-304	1,9	80
Al-7%Si	—	Модифицированная	0,5-4,0	77-549	1,3	81
	Обработка расплава	Модифицированная	0,3-3,1	186-1240	2,6	80
Al-11%Si	—	Модифицированная	1,6-4,2	183-1592	1,9	78
		Слабо модифицированная	12,3-75,0			
	Обработка расплава	Модифицированная	1,7-4,3	216-1957	2,1	80
		Слабо модифицированная	18-61			

В структуре малокремнистых силуминов наблюдается измельчение дендритов α -твердого раствора, достигающее 70 %. В сплавах Al-7%Si и Al-11%Si измельчается кремний в составе эвтектики (α +Si) дисперсного и грубого строения на 22 и 19% соответственно. Степень модифицированности структуры доэвтектических силуминов после обработки расплава влажным асбестом коррелирует с повышением содержания в них водорода (см. таблицу 1). При этом оптимальное содержание водорода, обеспечивающее улучшение структуры, составляет 1,7–2,6 см³/100 г Ме.

С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что наводороживание расплава за счет обработки влажным асбестом не изменяет фазовый состав доэвтектических силуминов. На полученных рентгенограммах не обнаружено других отражений, помимо рефлексов, соответствующих алюминию и кремнию.

Кроме измельчения структурных составляющих доэвтектических силуминов обработка расплава влажным асбестом оказывает влияние на их ТКЛР, практически не изменяя при этом значений твердости. Наиболее положительное ее воздействие проявляется для сплава Al-3%Si и заключается в уменьшении аномалии ТКЛР в интервале 250–350 °С, характерной для малокремнистых силуминов.

Наводороживание заэвтектического силумина Al-15%Si за счет обработки расплава влажным асбестом, хотя и приводит к диспергированию эвтектического кремния и дендритов α -твердого раствора, однако не обеспечивает измельчение кристаллов первичного кремния (КПК) (рисунок 1). Обработка расплава влажным асбестом увеличивает размеры КПК с 170 до 190 мкм и повышает содержание водорода в силумине с 1,6 до 2,4 см³/100 г Ме.



а – без обработки, б – обработка влажным асбестом,

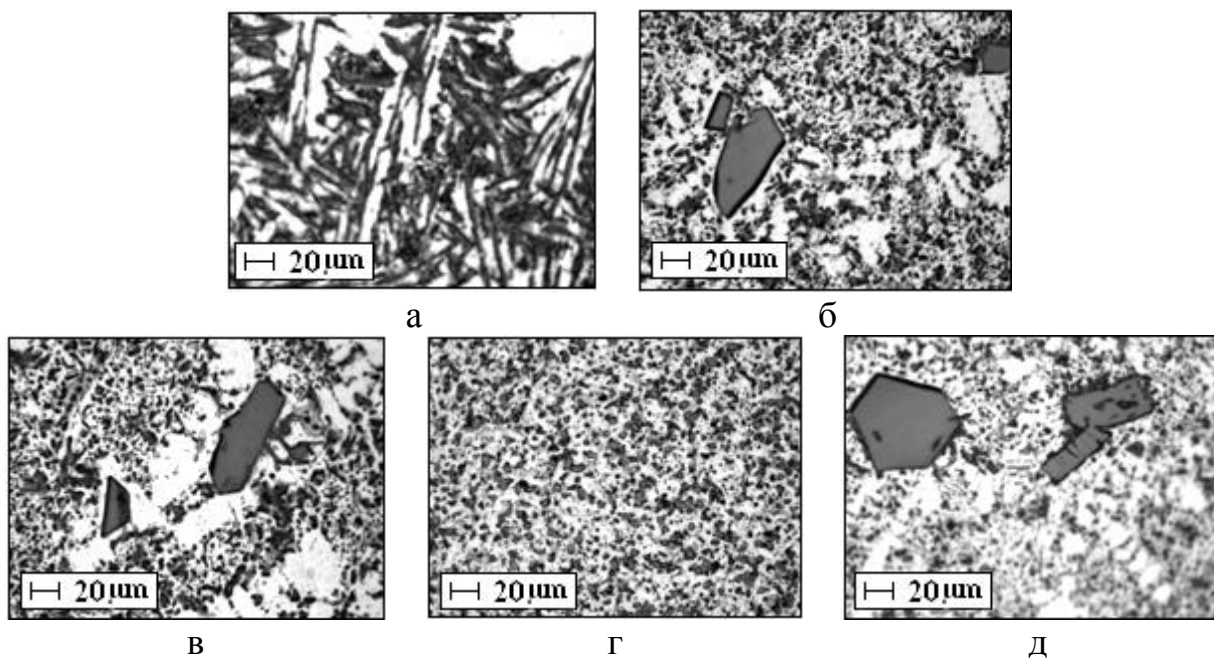
в – выстаивание в атмосфере водяного пара, г – продувка водородом

Рисунок 1 – Влияние способов наводороживания расплава на структуру сплава Al-15%Si

Поэтому в целях улучшения структуры силумина Al-15%Si было изучено влияние таких способов введения водорода в расплав, как выстаивание в атмосфере водяного пара и продувка водородом, получаемым при взаимодействии алюминия и щелочи (NaOH). Установлено, что наводороживание расплава в атмосфере водяного пара и продувка водородом обеспечивают измельчение КПК с 170 до 143–150 мкм и эвтектического кремния с 87,0 до 5,3–5,5 мкм, и увеличивают объемную долю эвтектики на 21 и 42% соответственно (см. рисунок 1). Одновременное измельчение эвтектического и первичного кремния, по-видимому, объясняется увеличением числа центров кристаллизации при затвердевании сплава и затруднением роста кристаллов кремния. Согласно известному механизму формирования выделений кремнистой фазы при кристаллизации заэвтектических силуминов, модифицированных водородом, в местах его скопления образуются кластеры, являющиеся центрами кристаллизации, кроме того, водород, адсорбируясь на гранях растущего кристалла способен замедлять скорость его роста. Модифицирование структуры сплава Al-15%Si после выстаивания расплава в атмосфере водяного пара и продувки расплава водородом обеспечивается достижением оптимального содержания диффузионно-подвижного водорода, которое составляет $1,8\text{--}1,9\text{ см}^3/100\text{ г Ме}$.

Установлено, что обработка расплава изученными способами приводит к повышению твердости сплава Al-15%Si. Максимальное увеличение ее значений с 80 до 87 НВ (с 784 до 853 МПа) наблюдается после продувки расплава водородом.

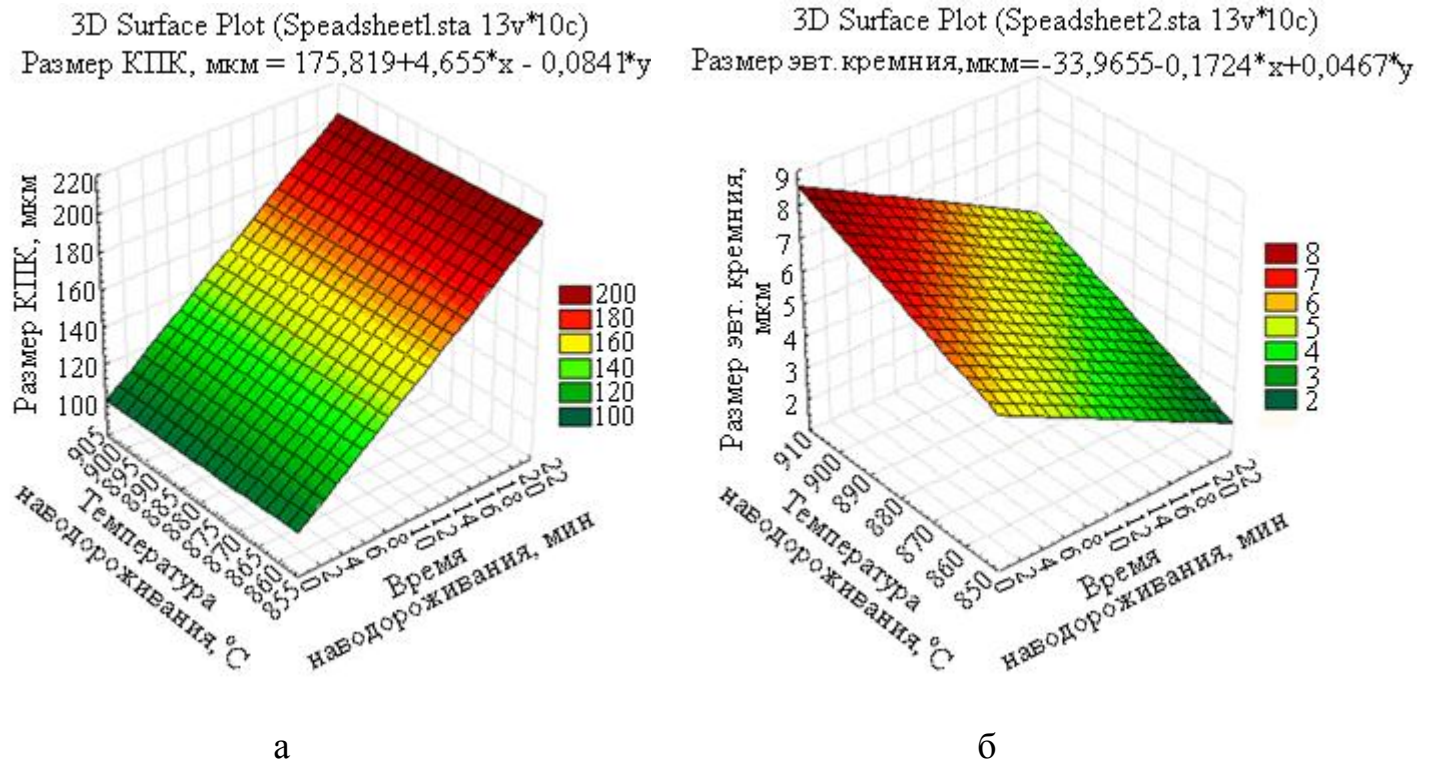
Дополнительно было изучено влияние режимов продувки расплава водородом на структуру и свойства силумина Al-15%Si, а также содержание в нем диффузионно-подвижного водорода. Показано, что обработка расплава в течение 1, 5 и 10 минут обеспечивает измельчение эвтектического и первичного кремния, а повышение времени наводороживания до 20 минут приводит к эффекту «перемодифицирования» структуры, заключающемуся в увеличении размеров КПК (рисунок 2).



а – без обработки, б – 1 мин, в – 5 мин, г – 10 мин, д – 20 мин

Рисунок 2 – Влияние времени продувки расплава водородом на структуру сплава Al-15%Si

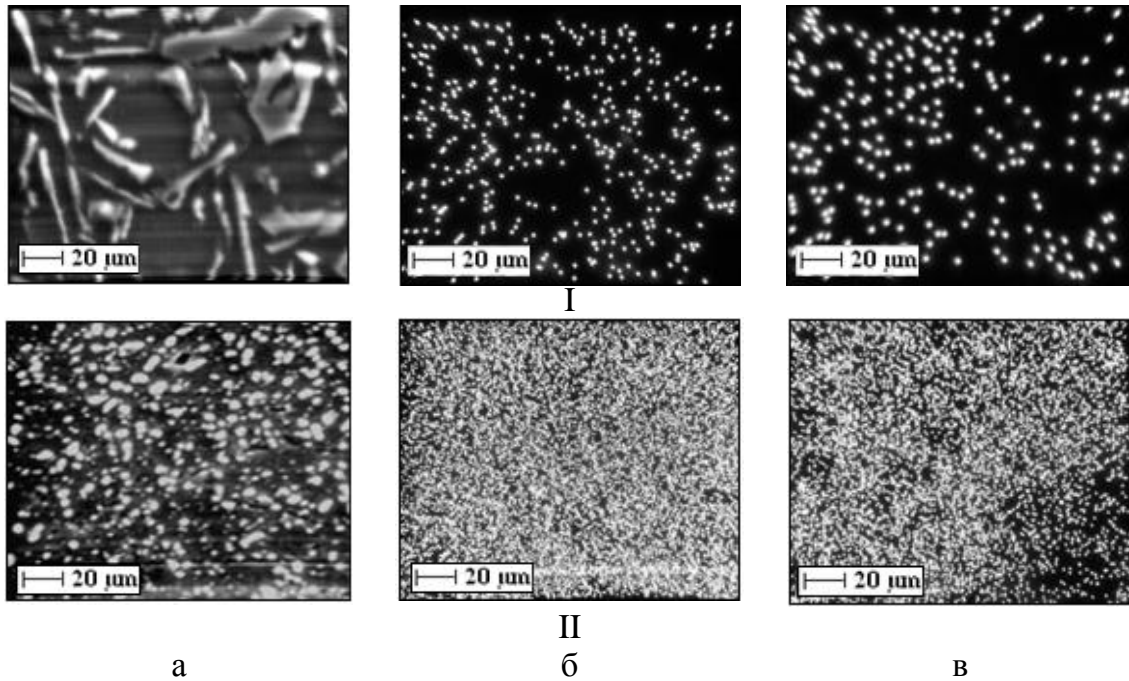
Закономерность изменения размеров частиц первичного и эвтектического кремния в зависимости от режима продувки расплава водородом получена на графиках уравнений линейной регрессии, представленных в виде трехмерной поверхности. Графики построены с помощью программы StatSoft Statistica 6.0 (рисунок 3). При этом показано, что существует возможность прогнозирования изменения размеров структурных составляющих в зависимости от режима обработки расплава.



а – размер КПК, б – размер частиц эвтектического кремния
 Рисунок 3 – Влияние режима продувки расплава водородом на размеры КПК и частиц эвтектического кремния сплава Al-15%Si

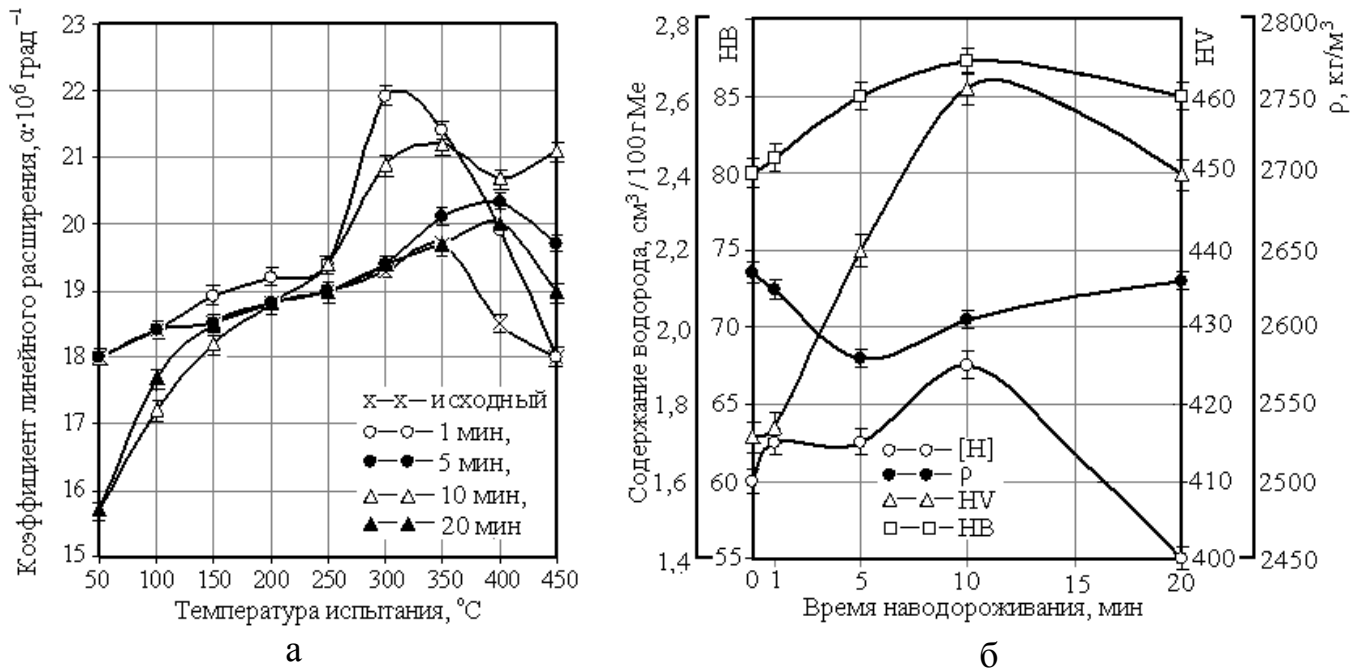
Установлено, что продувка расплава водородом (900 °С, 10 мин) эффективнее остальных изученных режимов обработки влияет на параметры структуры силумина Al-15%Si. Наводороживание расплава в течение 10 минут не только приводит к измельчению эвтектического и первичного кремния, но и увеличивает объемную долю эвтектики (на 42%), устраняет наличие участков дендритов α -твердого раствора и эвтектики грубого строения. Таким образом, продувка расплава водородом обеспечивает получение структуры сплава Al-15%Si, состоящей из эвтектики тонкого строения и КПК, присутствующих в небольшом количестве (см. рисунок 2).

Сравнительный анализ электронных изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии, силумина Al-15%Si без обработки расплава и наводороженного в течение различного времени, показал, что продувка расплава водородом (900 °С, 10 мин) обеспечивает получение дисперсной структуры. После такой обработки расплава частицы кремния имеют сферическую форму и гораздо меньшие размеры (2–10 мкм), а также наблюдается их равномерное распределение по объему сплава (рисунок 4).



I – без обработки, II – продувка расплава водородом (900 °C, 10 мин)
 а – объемное изображение, б – распределение алюминия, в – распределение кремния
 Рисунок 4 – Электронное изображение сплава Al-15%Si

Установлено, что продувка расплава водородом в течение 10 минут по сравнению с остальными режимами обработки оказывает более эффективное влияние не только на структуру, но и на физико-механические свойства сплава Al-15%Si (рисунки 5 и 6).



а – ТКЛР, б – содержание водорода и физико-механические свойства
 Рисунок 5 – Влияние времени продувки расплава водородом на ТКЛР, содержание водорода и физико-механические свойства сплава Al-15%Si

Продувка расплава водородом ($\tau=10$ мин) снижает ТКЛР силумина в интервале 50–100 °С ($\bar{\alpha}_{50-100}=16,4\cdot 10^{-6}\text{град}^{-1}$), важном для эксплуатации приборной техники, уменьшает плотность с 2638 до 2602 кг/м³, в наибольшей степени повышает микротвердость КПК с 417 до 461 НВ (с 4089 до 4520 МПа) и твердость сплава с 80 до 87 НВ (рисунки 5 и 6). Изменения структуры и свойств силумина Al-15%Si после продувки расплава водородом в течение различного времени коррелируют с содержанием диффузионно-подвижного водорода в нем. Их улучшение обеспечивается достижением оптимального содержания водорода в сплаве, которое составляет 1,9 см³/100 г Me (см. рисунок 5).

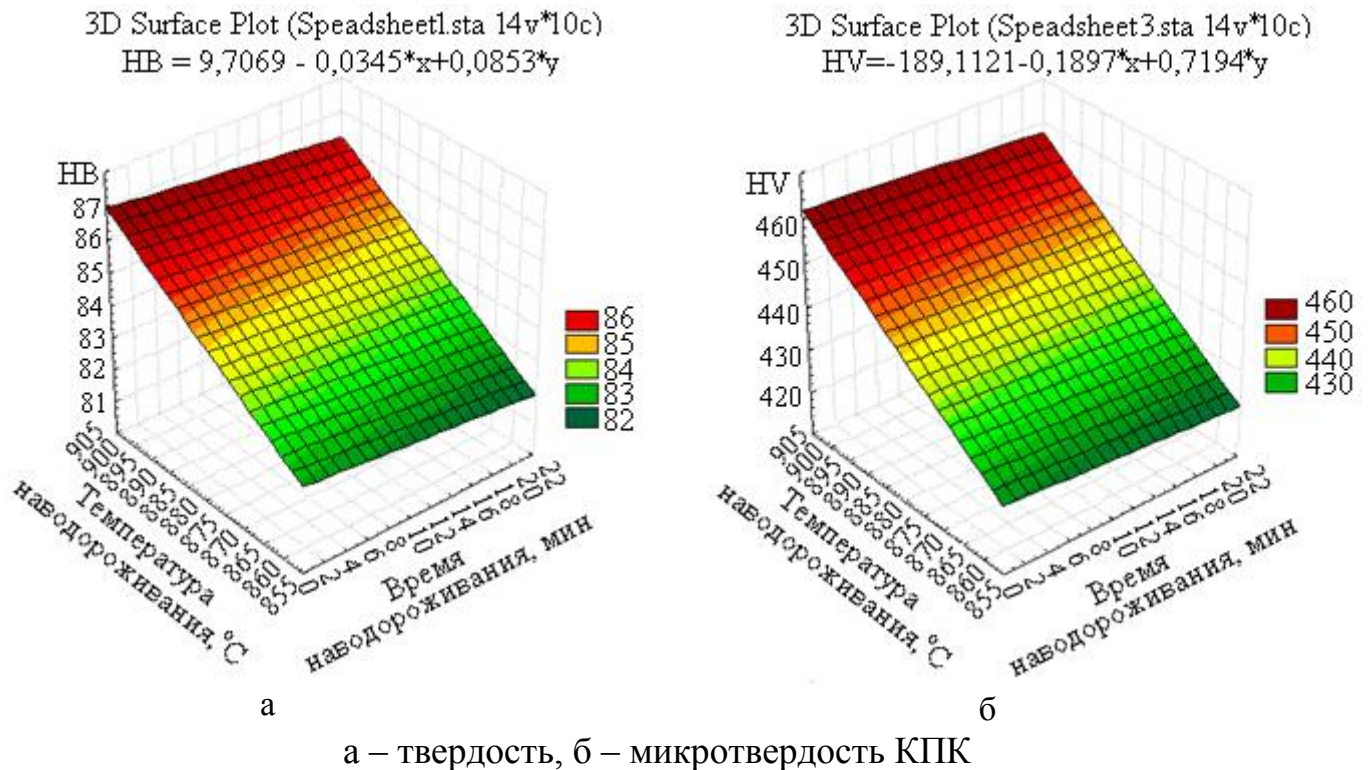
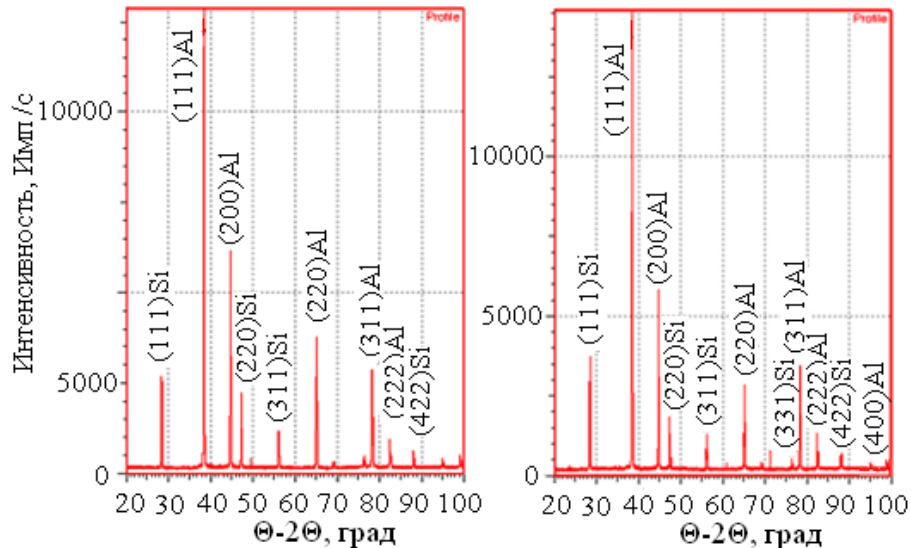


Рисунок 6 – Влияние режима продувки расплава водородом на твердость и микротвердость КПК сплава Al-15%Si

Модифицирующее действие водорода подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, согласно которым продувка расплава водородом в течение различного времени не приводит к образованию новых фаз в сплаве Al-15%Si. Показано, что сильные отражения по своему положению в экспериментальной дифракционной картине соответствуют положениям дифракционных углов алюминия. Кроме того, установлено присутствие кремния в меньшем количестве, по сравнению с алюминием. Помимо рефлексов, соответствующих указанным фазам, на рентгенограмме не обнаружено иных отражений (рисунок 7). По методике, предложенной С.С. Гореликом, Л.Н. Расторгуевым, Ю.А. Скаковым для силумина Al-15%Si без обработки расплава и наводороженного в течение различного времени были определены размеры мозаичных блоков когерентного рассеяния (субзерен) алюминия и кремния. Установлено, что продувка расплава водородом в течение 10 минут обеспечивает минимальные размеры субзерен, по сравнению с остальными режимами наводороживания и, таким образом, приводит к формированию более тонкой субструктуры сплава Al-15%Si (рисунок 8).



а – без обработки, б – продувка водородом ($\tau=10$ мин)

Рисунок 7 – Рентгенограммы, полученные при анализе образцов сплава Al-15%Si без обработки расплава и после наводороживания

Кроме того, показано, что продувка расплава водородом в течение 1, 5 и 10 минут способствует увеличению параметра решетки α -твердого раствора с 0,4044 до 0,4048 нм, что говорит о растворении водорода в кристаллической решетке алюминия и упрочнении твердого раствора. При этом наводороживание в течение 10 минут в наибольшей степени увеличивает параметр решетки алюминия.

Таким образом, комплексные исследования показали, что оптимальным режимом обработки расплава силумина Al-15%Si является продувка водородом при 900 °C в течение 10 минут. Она обеспечивает измельчение первичного и эвтектического кремния, увеличение объемной доли эвтектики, улучшение субструктуры и повышение уровня физико-механических свойств сплава.

Исследовали совместное влияние легирования и последующей продувки расплава водородом (900 °C, 10 мин) на параметры структуры и физико-механические свойства сплава Al-15%Si. Установлено, что введение в расплав титана и циркония в суммарном количестве 0,3% с последующей обработкой расплава способствуют одновременному улучшению структуры и свойств силумина, которое заключается в измельчении КПК на 29%, снижении ТКЛР с 19,1 до $18,6 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ в интервале 200–400 °C, уменьшении плотности с 2638 до 2575 кг/м³ и повышении твердости с 80 до 87 НВ. При этом предварительное легирование усиливает эффект модифицирования первичного кремния, достигнутый продувкой расплава водородом. Введение в расплав свинца или бериллия не обеспечивает такого же улучшения структуры и свойств сплава Al-15%Si.

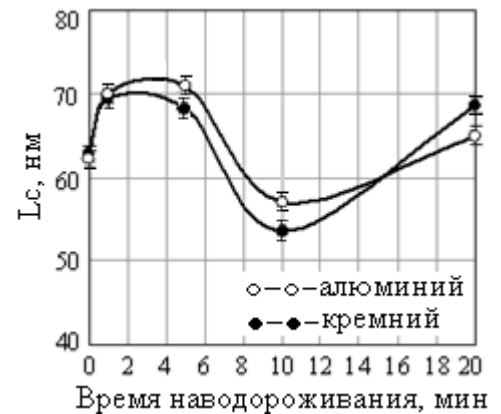


Рисунок 8 – Влияние времени продувки расплава водородом на размеры субзерен алюминия и кремния

В **третьей главе** представлены результаты влияния условий кристаллизации, термической и термоциклической обработки (ТЦО) на параметры микроструктуры, ТКЛР, плотность и твердость заэвтектических силуминов.

Определены оптимальные условия кристаллизации наводороженного сплава Al-15%Si. Установлено, что продувка расплава водородом с последующей кристаллизацией в металлический кокиль ($t_k=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_3=900\text{ }^{\circ}\text{C}$) способствуют одновременному измельчению эвтектического и первичного кремния, увеличению объемной доли эвтектики, повышению твердости, снижению ТКЛР и плотности силумина.

Показано, что увеличение скорости охлаждения сплава при кристаллизации положительно влияет на структуру и свойства наводороженного силумина Al-15%Si. Продувка расплава водородом с последующей кристаллизацией в холодном медном кокиле ($t_k = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), по сравнению с подогретым до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, обеспечивает диспергирование эвтектического и первичного кремния (рисунок 9), и приводит к уменьшению ТКЛР при высоких температурах испытания (рисунок 10), не снижая твердость сплава.

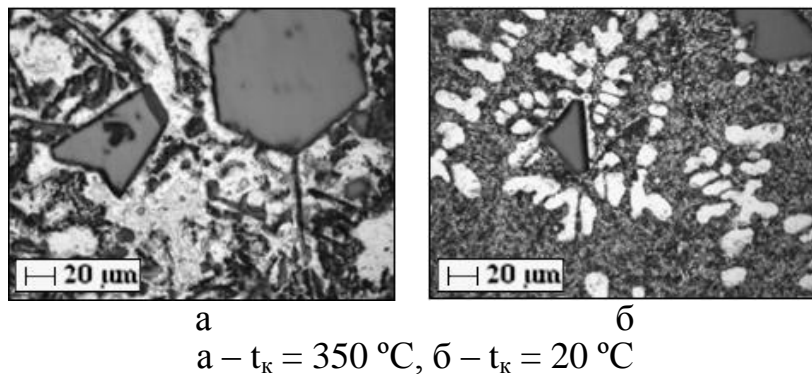


Рисунок 9 – Влияние условий кристаллизации на структуру наводороженного сплава Al-15%Si

Снижение ТКЛР сплава Al-15%Si при низких температурах испытания обеспечивает наводороживание расплава и последующая кристаллизация в алюминиевом кокиле. Показано, что заливка расплава в медный или алюминиевый кокиль является оптимальным способом кристаллизации по сравнению с имитацией жидкой штамповки или литья в землю. Кристаллизация как с большей (при имитации жидкой штамповки), так и с меньшей (при имитации литья в землю) скоростью охлаждения, способствует аномальному повышению ТКЛР сплава (рисунок 10).

Определены оптимальные виды и режимы термической и термоциклической обработки, позволяющие снижать ТКЛР наводороженного сплава Al-15%Si. Установлено, что старение при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа умень-

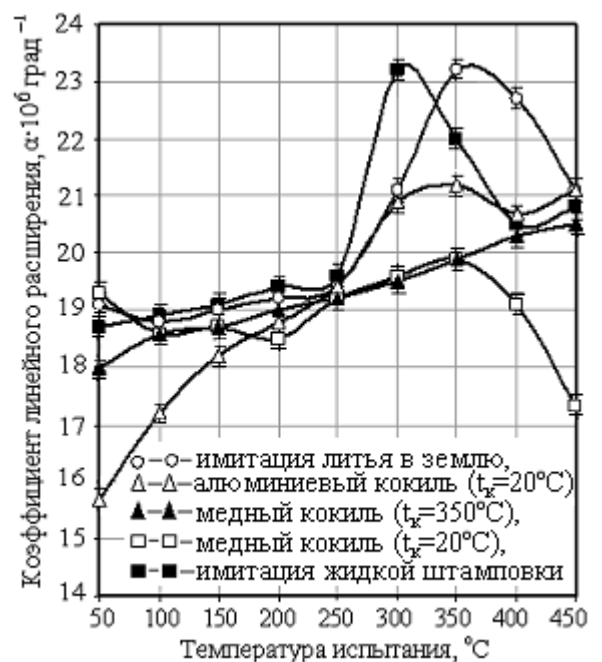


Рисунок 10 – Влияние способа кристаллизации на ТКЛР наводороженного сплава Al-15%Si

шает ТКЛР силумина с $20,2$ до $18,4 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ в интервале испытания $50\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, по сравнению с остальными изученными режимами старения и гомогенизирующим отжигом. Кроме того, старение ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч) способствует уменьшению аномалии ТКЛР в температурном интервале $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Снижение ТКЛР при $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, по-видимому, связано с тем, что согласно литературным данным в этом температурном интервале определяемое количество водорода уменьшается, а количество продуктов распада твердого раствора увеличивается, что, вероятно, может быть обусловлено более интенсивным взаимодействием водорода и азота с образованием устойчивых Н-Н комплексов. Такие комплексы являются готовыми центрами зарождения частиц новых фаз, образующихся при старении. Дисперсные частицы, образовавшиеся в температурном интервале $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, армируют основу и препятствуют расширению сплава. Установлено, что ТЦО, проведенная в интервале температур старения ($200\text{--}300^{\circ}\text{C}$), эффективнее влияет на ТКЛР наводороженного сплава Al-15%Si, по сравнению со старением (300°C , 1 ч). Определен оптимальный режим такой ТЦО (6 циклов), который обеспечивает снижение ТКЛР в большей степени (на 13%) и более широком интервале испытания ($50\text{--}450^{\circ}\text{C}$) (рисунок 11).

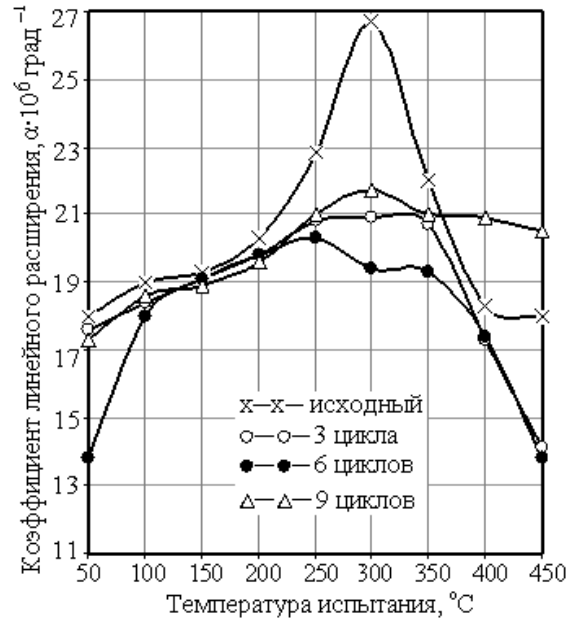


Рисунок 11 – Влияние термоциклической обработки на ТКЛР наводороженного сплава Al-15%Si

В четвертой главе проведен анализ апробации результатов диссертационной работы в промышленных условиях и использования их в учебном процессе. В условиях ОАО «РУСАЛ Новокузнецк» и ООО «НПП «Вектор машиностроения» было проведено опытно-промышленное опробование предлагаемых способов обработки расплава заэвтектических силуминов водородсодержащими веществами, по результатам которого сделано заключение о перспективности их использования при производстве изделий из силуминов заэвтектического состава. Рассчитан ожидаемый годовой экономический эффект при использовании предлагаемого способа наводороживания расплава заэвтектических силуминов. Согласно предварительным оценкам, он составит 16,2 млн. руб. в год (на 240 тонн сплава Al-15%Si, в ценах 2015г.), а долевое участие диссертационной работы в полученном эффекте – 20%. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 150100.62 «Материаловедение и технологии новых материалов» при изучении дисциплин «Получение и свойства легких сплавов» и «Общее материаловедение и технологии материалов», а также при выполнении курсовых и дипломных научно-исследовательских работ.

В приложениях приведены акты об использовании и апробации результатов диссертационной работы в промышленных условиях и внедрении их в учебный процесс.

Заключение

1. Получен комплекс новых экспериментальных данных о влиянии содержания диффузионно-подвижного водорода на морфологические особенности и численные параметры микроструктуры силуминов доэвтектического и заэвтектического состава, дополняющих представления об участии водорода в процессе модифицирования структуры силуминов.

2. Установлено, что наводороживание доэвтектических силуминов за счет обработки расплава влажным асбестом обеспечивает модифицирование их структурных составляющих. В сплавах, содержащих 3–5% кремния, максимальный эффект измельчения, достигающий 70%, наблюдается для дендритов α -твердого раствора. В силуминах с содержанием кремния 7–11% в наибольшей степени измельчается эвтектический кремний (на 20%). Показано, что для изученных условий получения и обработки силуминов оптимальное содержание водорода составляет 1,7–2,6 см³/100 г Ме.

3. Предложены рациональные способы обработки расплава водородсодержащими веществами, обеспечивающие получение модифицированной структуры заэвтектического сплава Al-15%Si. Установлено, что выстаивание в атмосфере водяного пара и продувка водородом приводят к измельчению как первичных выделений кремнистой фазы с 170 до 143–150 мкм, так и эвтектического кремния с 87 до 5,3–5,5 мкм, и увеличивают объемную долю эвтектики на 21 и 42% соответственно. Показано, что оптимальное содержание водорода в сплаве Al-15%Si, обеспечивающее модифицирование его структуры, составляет 1,8–1,9 см³/100г Ме.

4. Проведен сравнительный анализ влияния температуры и времени продувки расплава водородом на структуру и свойства силумина Al-15%Si. Установлено, что оптимальным режимом является продувка расплава водородом при 900 °С в течение 10 минут, обеспечивающая одновременное улучшение параметров микроструктуры и субструктуры, а также повышение уровня физико-механических свойств силумина. Такая обработка расплава приводит к формированию структуры, состоящей из эвтектики тонкого строения и небольшого количества КПК, уменьшению размеров субзерен, снижению ТКЛР ($\bar{\alpha}_{50-100} = 16,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), уменьшению плотности с 2638 до 2602 кг/м³, повышению твердости с 80 до 87 НВ и увеличению микротвердости КПК с 417 до 461 НВ.

По результатам изменения микроструктуры и свойств силумина в зависимости от режима продувки расплава водородом была создана и зарегистрирована база данных, которая может быть использована при разработке и совершенствовании технологии получения сплавов Al-Si с заданными параметрами структуры и свойств.

5. Выявлены особенности совместного влияния наводороживания расплава и условий кристаллизации на параметры микроструктуры и свойства сплава Al-15%Si. Установлено, что продувка расплава водородом с последующей кристаллизацией в металлический кокиль ($t_k=20$ °С, $t_3=900$ °С) обеспечивают одновременное измельчение КПК, модифицирование эвтектики и увеличение ее объемной доли, снижение ТКЛР и уменьшение плотности, повышение твердости сплава и микротвердости КПК.

Доказано, что эффект одновременного измельчения эвтектического и первичного кремния в структуре силумина и снижения его ТКЛР, достигнутый за счет про-

дувки расплава водородом, усиливается при увеличении скорости охлаждения сплава при кристаллизации.

6. Выявлены особенности совместного влияния легирования тугоплавкими металлами и наводороживания расплава на структуру и физико-механические свойства силумина Al-15%Si. Установлено, что комплексное легирование малыми добавками титана и циркония и последующая продувка расплава водородом (900°C, 10 мин) обеспечивают одновременное улучшение структуры и свойств сплава Al-15%Si, заключающееся в измельчении КПК на 29%, снижении ТКЛР с 19,1 до $18,6 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ в интервале 200–400°C, уменьшении плотности с 2638 до 2575 кг/м³ и повышении твердости с 80 до 87 НВ.

7. Показана возможность применения термической и термоциклической обработки для снижения значений ТКЛР наводороженного сплава Al-15%Si. Установлено, что старение (300 °C, 1 ч) и 6 циклов термоциклической обработки, проведенной в интервале 200–300 °C, обеспечивают снижение ТКЛР при температурах испытания 50–250 °C и 50–450 °C на 9 и 13% соответственно.

8. Проведено опытно-промышленное опробование предлагаемых способов обработки расплава силуминов водородсодержащими веществами, по результатам которого сделано заключение о перспективности их использования при производстве изделий из заэвтектических силуминов. Рассчитан ожидаемый годовой экономический эффект, который при использовании предлагаемого способа обработки расплава, согласно предварительным оценкам, составит 16,2 млн. руб. в год (на 240 тонн сплава Al-15%Si, в ценах 2015 г.), а долевое участие диссертационной работы в полученном эффекте – 20%.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс и используются при подготовке бакалавров по направлению 150100.62 «Материаловедение и технологии новых материалов».

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ:

1. Попова, М.В. Влияние обработки расплава на параметры микроструктуры и тепловое расширение силуминов с различным содержанием кремния / М.В. Попова, **Н.В. Кибко** // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2014. – № 2 (63). – С. 107–116.

2. Влияние обработки расплава водородсодержащими веществами на тепловое расширение алюминия / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, М.А. Старостина, Н.В. Кривичева (**Н.В. Кибко**) // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 3 – С. 30–33.

3. Попова, М.В. Особенности влияния термоциклической обработки на тепловое расширение сплава Al-15%Si / М.В. Попова, Н.В. Кривичева (**Н.В. Кибко**) // Известия вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 4. – С. 56–57.

4. Попова, М.В. Влияние малых добавок легкоплавких элементов на коэффициент линейного расширения алюминия / М.В. Попова, Н.В. Кривичева (**Н.В. Кибко**), А.А. Копытько // Известия вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 8. – С. 27–28.

Научные статьи, опубликованные в периодических изданиях и труды научно-практических конференций:

5. Попова, М.В. Влияние легирования на параметры микроструктуры и физические свойства сплава Al-15%Si / М.В. Попова, **Н.В. Кибко** // Актуальные проблемы в машиностроении : материалы первой междунар. науч.-практической конф., 26 марта 2014 г. – Новосибирск : НГТУ, 2014. – С. 419–426.

6. Попова, М.В. Особенности изменения параметров микроструктуры силуминов и их теплового расширения в зависимости от содержания кремния / М.В. Попова, **Н.В. Кибко** // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2013. – № 3 (5). – С. 14–16.

7. **Кибко, Н.В.** Влияние обработки расплава на структуру и тепловое расширение силуминов / Н.В. Кибко ; науч. рук. М.В. Попова // XXXIX Гагаринские чтения : науч. тр. междунар. молодежной науч. конф., 9–13 апреля, 2013 г. – Т.1. – М. : МАТИ, 2013. – С. 43–45.

8. **Кибко, Н.В.** Особенности теплового расширения силуминов, модифицированных водородом / Н.В. Кибко, М.В. Попова // Физика и химия наноразмерных систем : сб. тез. докл. всерос. молодежной конф., 13–17 ноября, 2012 г. – Екатеринбург : УрФУ, 2012. – С. 46–48.

9. Свойства деформируемых объемных наноматериалов Al-(20÷25)%Si-P-H / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, А.Н. Прудников, **Н.В. Кибко** // Физика и химия наноразмерных систем : сб. тез. докл. всерос. молодежной конф., 13–17 ноября, 2012 г. – Екатеринбург : УрФУ, 2012. – С. 39–40.

10. Попова, М.В. Тепловое расширение сплавов алюминия с сурьмой, свинцом, оловом и висмутом / М.В. Попова, **Н.В. Кибко** // Физические свойства металлов и сплавов : сб. тез. докл. VI всерос. науч.-технической конф., 17–19 октября 2011 г. – Екатеринбург : УрФУ, 2011. – С. 41.

11. Попова, М.В. Влияние термической обработки на тепловое расширение легированных сплавов системы Al-15%Si / М.В. Попова, Н.В. Кривичева (**Н.В. Кибко**) // Металлургия : технологии, управление, инновации, качество : тр. всерос. науч.-практической конф., 26–28 октября 2010 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2010. – С. 230–234.

12. Попова, М.В. Влияние модифицирования сульфидом меди на микроструктуру сплава Al-11%Si / М. В. Попова, Н.В. Кривичева (**Н.В. Кибко**) // Металлургия : технологии, управление, инновации и качество : тр. всерос. науч.-практической конф., 6–9 октября 2009 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2009. – С. 191–195.

13. Попова, М.В. Свойства объемных наноматериалов системы Al-Zr-H / М.В. Попова, М.А. Старостина, Н.В. Кривичева (**Н.В. Кибко**), Е.Н. Махонина // Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов : материалы всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи, 16–20 ноября 2009 г. – Белгород : БелГУ, 2009. – С. 49–50.

14. Коношенкина, Н.В. (Кибко, Н.В.) Наследственное влияние предварительной обработки жидкого алюминия на его расширение в твердом состоянии / Н.В. Коношенкина (**Н.В. Кибко**), М.А. Старостина, А.А. Копытько ; науч. рук. М.В. Попова // Молодежь и наука : реальность и будущее: материалы II междунар. науч.-

практической конф., 3 марта 2009 г. – Невинномысск : НИЭУП, 2009. – Т. VIII. Естественные и прикладные науки. – С. 56–59.

15. Коношенкина, Н.В. (**Кибко Н.В.**) Сравнительный анализ европейской и отечественной традиции получения алюминия / Н.В. Коношенкина (Н.В. Кибко) ; науч. рук. М.В. Попова // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения : тр. всерос. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 7–8 мая 2008 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2008. – Вып. 12. Ч. I. Гуманитарные науки. – С. 45–49.

16. Коношенкина, Н.В. (**Кибко, Н.В.**) Влияние термоциклической обработки на тепловое расширение силуминов / Н.В. Коношенкина (Н.В. Кибко) ; науч. рук. М.В. Попова // Наука и молодежь : проблемы, поиски, решения : тр. всерос. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 7–8 мая 2008 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2008. – Вып. 12. Ч. IV. Технические науки. – С. 13–16.

17. Коношенкина, Н.В. (**Кибко, Н.В.**) Влияние обработки расплава на тепловое расширение силуминов / Н.В. Коношенкина (Н.В. Кибко) ; науч. рук. М.В. Попова // Наука и молодежь : проблемы, поиски, решения : тр. всерос. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 7–8 мая 2008 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2008. – Вып. 12. Ч. IV. Технические науки. – С. 16–19.

18. Попова, М.В. Влияние технологических факторов на тепловое расширение сплава Al-11%Si / М.В. Попова, Н.В. Коношенкина (**Н.В. Кибко**) // Металлургия : новые технологии, управление, инновации и качество: тр. всерос. науч.-практической конф., 7–10 октября 2008 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2008. – С. 194–197.

19. Попова, М.В. Влияние условий кристаллизации на физико-механические свойства сплава Al-15% Si / М.В. Попова, Н.В. Коношенкина (**Н.В. Кибко**) // Металлургия : новые технологии, управление, инновации и качество : тр. всерос. науч.-практической конф., 7–10 октября 2008 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2008. – С. 197–200.

20. Коношенкина, Н.В. (**Кибко, Н.В.**) Способ модифицирования алюминия и его сплавов / Н.В. Коношенкина (Н.В. Кибко); науч. рук. М.В. Попова // Наука. Технологии. Инновации : материалы всерос. науч. конф. молодых ученых, 4–7 декабря 2008 г. – Ч.2. – Новосибирск : НГТУ, 2008. – С. 76–78.

Свидетельство на официальную регистрацию базы данных в государственном реестре:

21. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2014621712 Российская Федерация. Параметры микроструктуры и твердость заэвтектических силуминов после обработки расплава / **Н.В. Кибко**, М.В. Попова ; правообладатель Сибирский государственный индустриальный университет. – № 2014621712 ; заявл. 24.10.2014 ; опубли. 10.12.2014.

Подписано в печать « » 2015 г.

Формат бумаги 60×84 1/16. Бумага писчая. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,05. Уч.-изд. л. 1,10. Тираж 100 экз. Заказ

Сибирский государственный индустриальный университет

654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42,

Издательский центр СибГИУ