

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент

Попова Марина Владимировна

Новокузнецк – 2015

Оглавление

Введение.....	4
1 Современные способы улучшения структуры и свойств алюминиевых сплавов.....	12
1.1 Влияние водорода на структуру и свойства сплавов на основе алюминия.....	12
1.2 Обработка шихты.....	16
1.3 Обработка расплава.....	17
1.4 Кристаллизация.....	27
1.5 Термическая и термоциклическая обработка.....	32
1.6 Выводы и задачи исследования.....	39
2 Воздействие обработки шихты и расплава на структуру и свойства силуминов.....	42
2.1 Влияние обработки шихты и расплава на параметры микроструктуры и физико-механические свойства силуминов с содержанием кремния от 3 до 11%	42
2.2 Влияние способов и режимов обработки расплава на структуру и свойства сплава Al-15%Si.....	61
2.3 Влияние легирования и обработки расплава на параметры микроструктуры и физико-механические свойства сплава Al-15%Si.....	89
2.4 Выводы.....	99
3 Влияние условий кристаллизации и термической обработки на структуру и свойства наводороженных заэвтектических силуминов.....	101
3.1 Влияние условий кристаллизации на параметры микроструктуры и физико-механические свойства сплава Al-15%Si.....	101

3.2 Влияние термической обработки на температурный коэффициент линейного расширения сплава Al-15%Si.....	115
3.3 Влияние термоциклической обработки на температурный коэффициент линейного расширения сплава Al-15%Si.....	121
3.4 Выводы.....	124
4 Апробация результатов экспериментальных исследований	126
4.1 Апробация результатов диссертационной работы в промышленных условиях.....	129
4.2 Использование результатов диссертационной работы в учебном процессе.....	131
4.3 Выводы.....	132
Заключение.....	134
Список литературы.....	137
Приложения	154
Приложение А Акт использования результатов научно-исследовательской работы	155
Приложение Б Акт об апробации способа обработки расплава заэвтектических силуминов	157
Приложение В Акт о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной работы.....	159

Введение

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 воздейст-

вии 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 содержание 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 долевое 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 (твёрдомер *Роквелла* и микротвёрдомеры *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: реальность 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 тер-

мическая 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.

1 Современные способы улучшения структуры и свойств алюминиевых сплавов

Многочисленными исследованиями доказана устойчивая связь между исходным состоянием шихты и расплава, и структурой, свойствами литых изделий, причем наследственность проявляется на всем пути их производства [1, 2]. Рациональный выбор способов и режимов обработки шихты и расплава, а также условий кристаллизации может обеспечивать получение модифицированной структуры алюминиевых сплавов и улучшение их механических, физических и технологических свойств. К тому же от предварительной обработки шихты и расплава и условий кристаллизации зависит характер влияния термической и термоциклической обработки на структуру и свойства алюминиевых сплавов. При этом известно, что формирование их структуры и свойств, как в процессе выплавки, так и при последующей обработке определяется изменением газосодержания [3-5]. Поэтому влияние обработки шихты и расплава, условий кристаллизации, термической и термоциклической обработки на структуру и свойства алюминиевых сплавов следует рассматривать с учетом изменения в них содержания водорода в результате проведения данных технологических операций.

1.1 Влияние водорода на структуру и свойства сплавов на основе алюминия

Значительное количество работ посвящено эффективному влиянию водорода на структуру и свойства металлов и сплавов [6, 7]. Положительное воздействие водорода на формирование отливок и слитков из промышленных алюминиевых сплавов многие исследователи стали отмечать уже с середины XX столетия. Однако ранее из-за способности водорода формировать в литом материале газовую пористость, снижающую пластические свойства, и проявления других форм водородной хрупкости его считали вредной примесью на протяжении всей истории

промышленного применения алюминия и его сплавов [8-11]. В работах [12, 13] показано, что причиной водородной хрупкости и коррозионного растрескивания является выделение атомарного водорода при коррозионных реакциях, его адсорбция на поверхности трещин и растворение в металле. Проблеме образования газовой пористости и борьбы с первичной и вторичной пористостями, то есть водородной хрупкостью I и II рода, металлов и сплавов посвящено значительное количество работ [14, 15]. При этом данные об отрицательном влиянии газовой пористости являются противоречивыми, так как имеются сведения, что поры в ряде случаев улучшают некоторые эксплуатационные характеристики литых сплавов. Даже в результате проведения теоретических и практических работ по созданию пористых сплавов появились уникальные литые материалы – газары, получаемые газозвтектическим превращением в системах «сплав-водород». В этих сплавах при кристаллизации формируются геометрически упорядоченные структуры, морфологически сходные с эвтектиками, с тем отличием, что одна из образующихся фаз – газообразная (водород) [16].

К тому же следует учитывать, что водород в алюминиевых сплавах может находиться не только в виде газовых пор, но и в твердом растворе, а также сегрегировать на межфазных границах. Он имеет аномально высокую скорость диффузии и благодаря этому оказывает значительное влияние на формирование структуры и свойств алюминиевых сплавов в процессе выплавки и последующей обработки. Повышение свойств достигается за счет изменения концентрации твердого раствора и его объемной доли в структуре сплава [17].

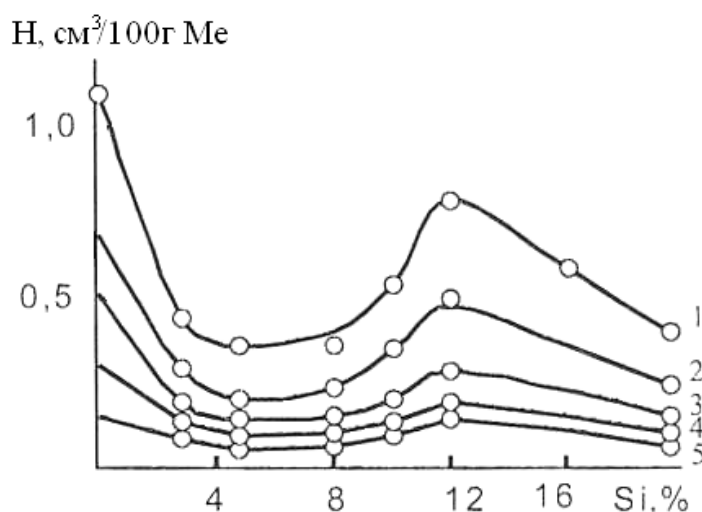
Таким образом, важным является использование положительного влияния водорода, который считается стандартной примесью в алюминиевых сплавах, и борьбы с проявлением его отрицательного воздействия на процессы получения алюминиевых сплавов. Кроме водорода, в алюминии и его сплавах, вследствие активного взаимодействия с окружающей средой, могут содержаться кислород, метан, азот и углеводороды (в суммарном количестве с водородом). Однако на долю водорода приходится 70-90% от общего объема содержащихся газов от 2 до 30 см³/100 г Me, поэтому особенно важным является учитывать его влияние на

структуру и свойства алюминиевых сплавов. Информация об изменении содержания водорода в алюминиевых сплавах на различных стадиях их приготовления и о влиянии водорода на их структуру и свойства крайне необходима для разработки и контроля технологии изготовления заготовок с заданным уровнем свойств [18, 19].

Известно, что водород образуется в алюминии при взаимодействии водяного пара, адсорбированного на внешней и внутренней поверхности, при температурах выше 500°C. Сущность реакции заключается в диссоциации адсорбированного поверхностью металла водяного пара и образовании оксида алюминия и атомарного водорода. Водород попадает в алюминий вместе с шихтовыми материалами, а также из атмосферы печи, и в большинстве случаев удерживается при кристаллизации. Поэтому двойные сплавы даже можно считать тройными (Al–Me–H), так как они состоят из алюминия, легирующего элемента и водорода [6, 20, 21].

Растворимость водорода в алюминии при 660 °C в твердом состоянии незначительна – 0,036 см³/100 г Me, а в жидком состоянии при той же температуре составляет 0,69 см³/100 г. Максимальная растворимость водорода наблюдается при 2070 °C – 15,6 см³/100 г Me и уменьшается с последующим ростом температуры, достигая нуля при температуре кипения алюминия [19]. При легировании элементы по-разному влияют на растворимость водорода в жидком алюминии. Повышают растворимость такие элементы, как Ni, Mn, Cr, Th, Cs, Ti, Mg, Fe. Уменьшение растворимости водорода в жидком алюминии наблюдается в результате введения в расплав Si, Cu, Pb, Sn, Bi, Cd. Таким образом, образование газовой пористости в силуминах, ухудшающей механические свойства, связано с тем, что кремний снижает растворимость водорода в алюминии при кристаллизации. Наблюдается зависимость между скоростью кристаллизации и содержанием водорода, вызывающего пористость в отливках. При больших скоростях кристаллизации практически весь растворенный в жидком металле водород при температуре начала кристаллизации фиксируется в твердом растворе. При этом существует предельно допустимая концентрация (ПДК) водорода в расплаве, исклю-

чающая образование газовой пористости в отливке [16, 22, 23]. По данным работы [22] ПДК водорода, при котором пористость в слитках минимальна, для алюминия составляет $0,15 \div 0,18 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Предельно допустимая концентрация водорода в зависимости от состава силуминов и скорости затвердевания отливки приводится на рисунке 1.1.



1 и 2 – кокиль: 20°C и $\tau=0,2$ мин (1), 450°C и $\tau=2$ мин (2); 3 – графитовая форма 300°C ; 4 и 5 – сырая песчаная форма: $\tau=6,8$ мин (4); $\tau=10-12$ мин (5)

Рисунок 1.1 – Влияние состава сплава и продолжительности кристаллизации (τ) отливок на содержание водорода (max), не вызывающее образование пористости

Причем ПДК водорода в расплаве, исключая образование газовой пористости в отливке, увеличивается по мере очистки расплава от неметаллических включений. По данным работы [16] водород оказывает рафинирующее влияние на алюминиевые сплавы, а именно всплывание выделившихся в процессе кристаллизации слитка пузырьков водорода способствует очистке расплава от неметаллических включений. Причем эффективность водородного рафинирования расплава от неметаллических включений пропорциональна степени его насыщения водородом. Очистка расплава с помощью водорода может способствовать уменьшению газовой пористости в отливках из алюминиевых сплавов.

Также имеются сведения о том, что водородная обработка способствует по-

давлению вредной всплывающей пористости, однако инициирует формирование междендритной пористости, регламентированной последующей термовременной обработкой, полезной в плане повышения размерной точности, геометричности и механических свойств отливок. Присутствие данной лимитируемой пористости снижает склонность к образованию трещин и, соответственно, повышает пластичность и позволяет устранить такой дефект, как утяжины поверхности [24]. В работе [25] было установлено такое же повышение пластичности с ростом пористости для доэвтектических и заэвтектических силуминов.

1.2 Обработка шихты

Состояние шихты и условия обработки шихтовых материалов существенно влияют на структуру и свойства алюминиевых сплавов. Среди способов обработки шихты известны следующие: пластическая деформация шихтовых материалов, наводороживание расплавленной шихты, термическая обработка, гальваническая обработка (анодирование), ультразвуковая обработка шихты, а также физические воздействия на шихтовые материалы [26-29].

Имеются сведения, что благоприятное влияние обработки шихты на свойства алюминиевых сплавов определяется изменением содержания в них водорода. Например, в работе [30] показано, что пластическая деформация шихтовых материалов в твердожидком состоянии способствует изменению содержания водорода в сплавах и позволяет повысить предел прочности отливок из сплавов Al–Cu на 45 – 55%. Предварительное наводороживание расплавленной шихты дополнительно повышает предел прочности на 20 – 30 %, относительное удлинение – на 15 – 45% и относительное сужение – на 45%. Повышение механических свойств алюминиевых сплавов при изменении содержания в них водорода в результате обработки шихты обусловлено модифицированием структуры. Пластическая деформация шихтовых материалов оказывает модифицирующее действие на структуру алюминиевых сплавов, а предварительное наводороживание усиливает этот эффект.

Термическая обработка шихты, так же, как и пластическая деформация и наводороживание, оказывает влияние на измельчение структуры и повышает свойства алюминиевых сплавов. Эффективность ее влияния зависит от температуры нагрева и скорости охлаждения [31].

К методам подготовки шихты, оказывающим благоприятное влияние на уровень свойств алюминиевых сплавов, в том числе и температурный коэффициент линейного расширения, за счет повышения содержания в них водорода, относятся также электрохимическое анодное травление шихтовых материалов в растворе плавиковой кислоты. Например, для сплавов Al–Si установлено, что электрохимическое анодное травление шихтового кремния в 10 – 30%-м растворе плавиковой кислоты способствует не только повышению механических свойств, но и снижению ТКЛР как доэвтектических, так и заэвтектических силуминов. Причем влияние обработки шихты усиливается с увеличением содержания кремния, и, соответственно, количества водорода в сплаве [32].

В работе [17] показано, что кипячение шихтового кремния в водном растворе щелочи (KOH+NaOH), за счет изменения его газосодержания, также способствует снижению ТКЛР силуминов: для сплава Al–30%Si ТКЛР в интервале температур 250 – 450 °C уменьшается на 13% (с 17,6 до $15,2 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$), а для сплава Al–50%Si – на 20% (с 11,3 до $9 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$). Такая обработка активизирует перераспределение водорода внутри сплавов Al–Si и усиливает старение в интервале 200 – 300 °C при охлаждении с кристаллизационных температур.

1.3 Обработка расплава

Одним из важных факторов изменения структуры и свойств алюминиевых сплавов, в том числе и силуминов, является обработка расплава, обеспечивающая диспергирование структурных составляющих в литой структуре (модифицирование). Для сплавов системы Al–Si модифицирование является обязательной технологической операцией как метод улучшения их структуры и механических

свойств, что связано с присутствием в структуре силуминов грубых выделений кремнистой фазы, охрупчивающих сплавы. Длительное время применение силуминов в промышленности было ограничено. Ситуация изменилась после открытия в 1920 году американским ученым А. Паксом эффекта модифицирования силуминов натрием. А. Пакс установил, что сплавы Al-Si после обработки в расплавленном состоянии фтористым натрием приобретают мелкозернистость и значительно лучшие механические свойства [33, 34].

Изучению природы и механизма модифицирования алюминиевых сплавов посвящено значительное количество исследований А. Кибулы, П.А. Ребиндера, В.К. Семенченко, М.В. Мальцева, Б.И. Бондарева, В.И. Напалкова, В.И. Тарарышкина и др. В настоящее время существует много теорий, объясняющих процесс модифицирования. Наиболее распространенными среди них являются теории зародышеобразования, переохлаждения, адсорбционная, коллоидная, образования тройного сплава Al-Si-Na [35].

Теория зародышеобразования получила развитие в трудах А. Кибулы, М.В. Мальцева, Б.И. Бондарева и В.И. Напалкова. Согласно данной теории зерно измельчается из-за наличия зародышей, образующихся в жидком расплаве или введенных перед кристаллизацией. В качестве таких частиц, выполняющих роль зародышевых центров при кристаллизации сплавов, могут выступать карбиды, бориды и алюминиды переходных металлов, имеющие параметры решетки, соответствующие параметру решетки алюминия [36, 37].

Согласно теории переохлаждения, предложенной Эдвардсом и Арчером, модифицирование структуры силумина объясняется переохлаждением эвтектики при введении добавок натрия, что приводит к возникновению в расплаве большого числа центров кристаллизации и, как следствие, к образованию дисперсной структуры. К тому же теория переохлаждения объясняет сдвиг эвтектической точки в сторону больших содержаний кремния при понижении температуры кристаллизации эвтектики. Это приводит при кристаллизации к появлению в структуре эвтектических и заэвтектических силуминов дендритов α -твердого раствора вместо кремния.

В последующие годы теория переохлаждения была модернизирована Ф. Кросли и Л. Мондольфо, которые установили, что модифицирование силуминов происходит вследствие влияния добавок натрия не только на зарождение центров кристаллизации, но и на рост кристаллов.

Адсорбционная теория была выдвинута Эдвардсом и Арчером и в дальнейшем получила развитие в работах советских исследователей П.А. Ребиндера, В.К. Семенченко, М.С. Липмана и др. По данной теории модифицирование силуминов объясняется адсорбцией поверхностно-активных веществ на гранях зарождающихся кристаллов, что тормозит их рост. Уменьшение скорости роста кристаллов приводит к увеличению общего количества центров кристаллизации и измельчению зерна. По мнению А.М. Королькова, такими поверхностно-активными веществами являются металлы, понижающие поверхностное натяжение сплава и алюминия: натрий, магний, свинец, висмут и др.

По мнению Гвайера и Филипса, модификатор рассматривается как своеобразный защитный коллоид, который замедляет рост коллоидных частичек алюминия и кремния и, таким образом, способствует образованию дисперсной структуры [33, 37].

По мнению В.Ю. Стеценко, модифицирование заэвтектических силуминов связано с раскисляющей способностью модификатора [38].

Теория перитектической реакции, впервые предложенная японскими исследователями К. Иваси, Н. Наси, Дж. Асото, заключается в следующем: образующиеся в результате перитектического превращения в сплавах дендриты основной кристаллизующейся фазы под действием конвекционных токов жидкости дробятся на осколки, каждый из которых становится центром кристаллизации при затвердевании расплава. Данная теория в дальнейшем получила развития в работах Ф. Кросли и Л. Мондольфо, которые установили измельчение зерна алюминия при модифицировании добавками титана, циркония и других элементов, взаимодействующих с алюминием по перитектической реакции.

Г.В. Самсоновым и Л.К. Лемиховым выдвинута теория, согласно которой модифицирующее действие переходных металлов на структуру алюминиевых

сплавов зависит от их атомного строения. По мнению Самсонова и Лемихова, переходные металлы с недостроенными d-электронными оболочками их атомов являются наиболее эффективными модификаторами.

В работах [36, 39] предложена физическая модель оценки формоизменения кристаллов первичного кремния в структуре силуминов с учетом его кристаллохимического строения и межатомного взаимодействия с вводимыми модификаторами.

Е.А. Боом выдвинул теорию модифицирования, согласно которой модифицированная структура представляет собой не двойную эвтектику $\alpha + \text{Si}$, а тройную $\alpha + \text{Si} + \text{NaAlSi}$. В результате этого кристаллы кремния претерпевают изменения, то есть принимают сферическую форму [33].

Таким образом, проблеме модифицирования посвящено значительное количество работ. Однако не существует единой теории модифицирования и продолжается поиск наиболее эффективных модификаторов.

В настоящее время разработано значительное количество способов модифицирования, предусматривающих обработку расплава, оказывающих эффективное влияние на эвтектику и выделения первичного кремния в сплавах системы Al-Si.

Наиболее сильным модификатором эвтектики в структуре силуминов является натрий и натрийсодержащие соединения и смеси. Однако эффект модифицирования сплавов Al-Si натрием сохраняется всего лишь 20-50 минут. Наиболее положительное влияние по сравнению с натрием оказывают стронций, барий и сурьма, что связано с большей длительностью сохранения эффекта модифицирования и улучшением технологических и механических свойств силуминов [40-43].

К эффективным модификаторам эвтектики сплавов системы Al-Si относятся также Ti, Zr и В, которые, как и Na, Sb и Sr являются активными гидридообразующими элементами. Микроструктурные изменения вследствие введения в расплав Ti, Zr и В сопровождаются повышением механических свойств силуминов [44-46].

По данным работы [43] иттрий и кальций тоже можно использовать в каче-

стве модификаторов эвтектики сплавов Al-Si.

Имеются сведения о положительном влиянии редкоземельных металлов на диспергирование эвтектики силуминов и повышение их механических свойств [47, 48].

Известно, что модификаторы вводятся в расплав в основном в виде солей или лигатур. Причем комплексная обработка, например натрием и титаном, натрием и стронцием, цирконием, титаном и бором, титаном, бором и кадмием и др., по сравнению с отдельным введением в расплав этих элементов, оказывает наиболее существенное влияние на микроструктуру и механические свойства силуминов [49, 50].

Эффективным для измельчения эвтектики сплавов Al-Si является введение модификаторов в виде фтористых и хлористых солей: 25%NaF, 62,5%NaCl, 12,5%KCl, 60%NaF, 25%NaCl, 15%Na₃AlF₆, 30%NaF, 50%NaCl, 10%KCl, 10%Na₃AlF₆ и др [45, 51].

Имеются сведения о положительном влиянии на измельчение эвтектики и повышение механических свойств обработки расплава углекислыми солями (карбонатами) Li, Na, Ca, Sr, Y, Ba и Cs [52].

На диспергирование эвтектики силуминов существенное влияние оказывает модифицирование расплава лигатурами Al-Ti и Al-Ti-B, Al-Sr и др., а также введение в расплав совместных добавок лигатур AlTiB и AlSr [53, 54].

Для получения оптимального сочетания структуры и свойств силуминов, особенно заэвтектических, важным является не только диспергирование кремния в эвтектике, но и измельчение первичных кристаллов кремнистой фазы. Заэвтектические сплавы Al-Si в отличие от силуминов эвтектического состава обладают более низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения, наиболее высокой жаропрочностью, износостойкостью, теплопроводностью и твердостью. Однако их недостатком является присутствие в структуре грубых первичных кристаллов кремния, охрупчивающих силумины, что ограничивает их применение [55].

Одним из наиболее эффективных модификаторов первичных кристаллов

кремнистой фазы является фосфор – самый активный раскислитель силуминов. Модифицирование фосфором положительно воздействует как на микроструктуру, так и на механические свойства силуминов и их износостойкость. Однако введение в расплав фосфора в чистом виде приводит к необоснованным затратам и ухудшает свойства сплавов Al-Si, так как требует большого перегрева 850-900 °С и опасно выбросом металла. В связи с перечисленными недостатками использования чистого фосфора, заэвтектические силумины чаще всего модифицируют фосфором в виде лигатур: фосфористая медь или феррофосфор [56-58].

В работах [59, 60-62] показано, что обработка расплава заэвтектических силуминов фосфористой медью, а также фосфористой медью совместно с ее оксидом или оксидом свинца или интерметаллидом титана Al_3Ti диспергирует первичные кристаллы кремнистой фазы, и приводит к снижению значений ТКЛР и повышению прочности. Например, введение в расплав заэвтектических силуминов вместе с фосфористой медью оксида свинца эффективно воздействует на структуру, снижает ТКЛР на 3-15% и повышает предельную степень пластической деформации в 1,6-1,7 раза у силуминов с содержанием кремния 15-50%. Применение данного способа модифицирования расширяет возможности использования заэвтектических сплавов Al-Si для узлов и деталей двигателей внутреннего сгорания и в приборной технике.

Способ модифицирования заэвтектических силуминов, заключающийся в обработке расплава фосфористой медью совместно с борной кислотой и оксидами железа и никеля, также способствует модифицированию структуры силуминов, что приводит к повышению механических свойств [63, 64].

Широко распространенными модификаторами заэвтектических силуминов являются реакционные смеси солей с фосфором и его соединения. К таким смесям относятся «Альфозит», состоящая из 20 % красного фосфора, 70 % хлорида калия и 10 % фтортитаната калия, и «Фораль», в состав которой входят фосфорсодержащие соединения щелочных и щелочноземельных металлов и алюминиевого порошка. Имеются данные о положительном влиянии экзотермических фосфористых смесей, а также пентахлорида фосфора на измельчение первичных кри-

сталлов кремния [44].

В работе [65] приводятся сведения о положительном влиянии введения фосфора в расплав в виде фосфидов меди, алюминия, бора и цинка на диспергирование первичных кристаллов кремнистой фазы в структуре силуминов и повышение их механических свойств.

Эффективным модификатором первичных кристаллов кремнистой фазы, уступающим только фосфору, является сера. Она также как и фосфор обладает хорошей раскисляющей способностью. При этом наиболее положительное влияние на структуру и физико-механические свойства заэвтектических силуминов сера оказывает при совместном ее введении в расплав со стронцием или сурьмой.

Модификаторами первичных кристаллов кремнистой фазы кроме фосфора и серы, обладающими хорошей раскисляющей способностью, являются мышьяк, селен, бериллий, а также иттрий (0,2%) и церий (0,1%) [66].

В литературе сообщается о положительном влиянии на измельчение первичных кристаллов кремнистой фазы олова (0,1–0,2 %) и сурьмы (до 0,1%) [57].

Имеются сведения, что обработка расплава, изменяющая содержание водорода, оказывает эффективное влияние на микроструктуру, механические свойства, а также на температурный коэффициент линейного расширения силуминов [66 - 69].

Одним из способов модифицирования, оказывающих положительное влияние на микроструктуру и свойства заэвтектических сплавов Al-Si, является обработка расплава влажным асбестом [66].

К способам, обеспечивающим модифицирование структуры и снижение ТКЛР алюминиевых сплавов, относится продувка расплава парообразными продуктами разложения смеси $AlCl_3 + AlF_3$. Такая обработка расплава приводит к измельчению выделений промежуточных фаз, к разложению этих выделений при дальнейшей термической обработке и снижению температурного коэффициента линейного расширения сплавов Al – (40–50)%Si на 20–25% при температурах испытания 50–150 °С. Однако применение Cl и F требует дополнительных мер защиты [27, 68].

Способами обработки расплава, изменяющими содержание водорода, которые тем самым оказывают значительное влияние на микроструктуру и свойства силуминов, являются также продувка расплава водородом и обработка гидридом лития (LiH). В данном случае литий обеспечивает получение мелкозернистой структуры за счет адсорбции на границах зародившихся кристаллов и понижения скорости их роста. Водород в свою очередь, вводимый в сплавы и удерживаемый в них при кристаллизации, тоже оказывает модифицирующее действие. Получение модифицированной структуры способствует повышению степени пластической деформации, что расширяет область применения силуминов в машиностроении. Однако обработка расплава гидридом лития повышает температурный коэффициент линейного расширения заэвтектических силуминов, что обусловлено увеличением содержания водорода (до $3,5 - 16 \text{ см}^3/100\text{г Me}$). Продувка расплава водородом также позволяет модифицировать структуру, повышать прочность и пластичность силуминов. Однако данный способ обработки расплава увеличивает их ТКЛР [59].

Эффект модифицирования можно повысить в результате совместного применения двух модификаторов водорода и фосфора. Это связано с тем, что водород и фосфор лучше усваиваются при введении их в расплав в виде соединений. Например, комплексная обработка расплава смесью фосфористой меди и гидрида лития в количестве $0,1 - 0,2\%$ от массы расплава ($\text{Cu}_3\text{P} - 50-60\%$, $\text{LiH} - 40-50\%$) значительно повышает механические свойства заэвтектических силуминов ($\sigma_{\text{в}} = 142 \text{ МПа}$, $\delta = 0,8\%$) за счет измельчения выделений кремнистой фазы, чем при раздельном введении данных модификаторов [59, 69]. Эффективное комплексное влияние водорода и фосфора на структуру и свойства силуминов подтверждается в работе [70], где показано, что с целью измельчения первичных кристаллов кремния и для обеспечения хорошей деформируемости и высокого комплекса механических свойств, наряду с медью, магнием, марганцем, никелем, хромом и другими элементами, в сплавы на основе $\text{Al}-15-20\%\text{Si}$ вводили водород и фосфор.

Известно, что на содержание водорода в алюминиевых сплавах значитель-

ное влияние оказывает кислород. Таким образом, повысить количество водорода можно с помощью кислородсодержащих элементов и веществ или кислородсодержащей среды [17].

К обработке расплава веществами, содержащими кислород, относится продувка воздухом. Обработка расплава данным способом позволяет повысить механические свойства силуминов АК12 (АЛ2), АК7ч (АЛ9) и А1–11%Si: прочность на 3 – 10%, пластичность на 15 – 30% [71].

Имеются сведения о положительном влиянии обработки расплава водным раствором сульфата меди на температурный коэффициент линейного расширения заэвтектических силуминов. После модифицирования данным способом наблюдается уменьшение ТКЛР в низкотемпературном интервале испытания, то есть при температуре эксплуатации приборов, силуминов с содержанием кремния от 20 до 40%. Также модифицирование водным раствором сульфата меди уменьшает плотность и незначительно увеличивает микротвердость основы, количество кремнистой фазы и газонасыщенность [27].

В работе [44] показано, что измельчению первичных кристаллов кремнистой фазы и повышению механических свойств заэвтектических силуминов с высоким содержанием кремния способствует обработка расплава парами водного раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (30-40%).

Также применение в качестве модификатора смеси водных 50%-ных растворов кислот H_3PO_4 и H_2SO_4 и 25%-ного водного раствора фосфористой соли Na_3PO_4 и «жидкого стекла» позволяет значительно улучшить структуру высококремнистых силуминов.

Авторами работы [59] показано, что эффективное влияние на модифицирование микроструктуры оказывает обработка расплава парами ортофосфорной кислоты и парами водного раствора перекиси водорода. Значительное влияние паров водного раствора перекиси водорода на расплав связано с тем, что он разлагается уже при комнатной температуре с выделением атомарного кислорода, а при температуре расплава 750 – 780 °С его разложение происходит более активно и получают пары воды, обогащенные атомарным водородом. В результате насы-

щения расплава водородом после обработки кислородсодержащими веществами происходит модифицирование структуры алюминиевых сплавов и повышение их механических свойств.

По данным работы [72] обработка расплава парами водного раствора мочевины ($\text{CO}(\text{NH})_2$) совместно с введением сурьмы в количестве 0,3% также оказывает эффективное влияние на микроструктуру силуминов Al-20%Si.

Имеются сведения, что наводороживание расплава с одновременным введением в него оксида легирующего элемента способствует модифицированию структуры алюминиевых сплавов, а также повышает их механических свойств и снижает температурный коэффициент линейного расширения. Например, наводороживание расплава при 800 – 900 °С в течение 5 – 15 минут с одновременным введением оксида кремния в количестве 1 – 5% от массы расплава, приводит к повышению прочности и пластичности промышленных силуминов и может в значительной степени уменьшать ТКЛР при правильно подобранных параметрах обработки [59].

В настоящее время более эффективными модификаторами силуминов являются комплексные добавки и присадки на основе высокодисперсных компонентов (углеродные наночастицы, ультрадисперсные карбиды, нитриды, оксиды, лигатуры с дисперсными интерметаллидами-модификаторами (Al-Ti-B, Al-Ti и Al-Sr), мелкокристаллический сплав на основе алюминия и др.). Ультрадисперсная структура модификатора оказывает дополнительное модифицирующее воздействие на расплав силуминов, что обусловлено структурной наследственностью сплава. Введение в расплав таких модификаторов способствует появлению дополнительных центров кристаллизации, что влияет на измельчение выделений кремнистой фазы. Использование ультрадисперсных модификаторов позволяет не только в значительной степени измельчать структуру силуминов, но и положительно воздействует на их свойства. Например, обработка расплава дисперсными добавками карбида кремния позволяет получить следующие значения ТКЛР: $17,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ – для эвтектического силумина; $15,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ – для сплава Al-20%Si; $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ – для силумина Al-30%Si; $12,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ – для сплава

Al-40%Si; $11,0 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ – для сплава Al-50%Si [73-75].

Имеются сведения о модифицирующем влиянии на микроструктуру силуминов электрического тока, наложения вибрации, термоскоростной обработки расплава, плазменной обработки с использованием аргона [76-79].

Эффективным способом улучшения структуры и свойств силуминов является комплексное модифицирование фосфорсодержащими лигатурами и ультразвуковая обработка расплава. Комплексная обработка расплава позволяет в значительной степени уменьшить размер первичных кристаллов кремния и улучшить механические свойства, по сравнению с модифицированием без ультразвуковой обработки [80].

Авторы работы [81] сообщают, что такого же значительного измельчения первичных кристаллов кремнистой фазы в структуре заэвтектических силуминов можно достичь с помощью газового модифицирования, заключающегося в продувке расплава газовой смесью треххлористого фосфора и аргона. Микроструктурные изменения вследствие модифицирования расплава приводят к повышению твердости и прочности и снижению ТКЛР.

Обработка расплава силуминов в электромагнитном поле также оказывает эффективное влияние на их свойства. Например, наводороживание водяным паром расплава в электромагнитном поле в значительной степени (до 20%) снижает ТКЛР, что расширяет эксплуатационный диапазон применения силуминов прецизионного назначения [82].

Также в работе [83] отмечается положительное влияние магнитно-импульсной обработки расплава на модифицирование микроструктуры и повышение механических свойств силуминов.

1.4 Кристаллизация

Условия кристаллизации так же, как и обработка расплава, является эффективным способом регулирования структуры и свойств алюминиевых сплавов.

Наиболее распространенными способами кристаллизации сплавов на основе алюминия являются: литье под давлением, литье в кокиль, литье по выплавляемым моделям, литье в землю, центробежное литье, штамповка из жидкого металла [57].

Перспективным для измельчения структуры и повышения уровня свойств алюминиевых сплавов, в том числе и силуминов, считается применение способов кристаллизации с использованием высоких скоростей охлаждения. Имеются сведения, что кристаллизация при высоких скоростях охлаждения оказывает более эффективное влияние на структуру и механические свойства силуминов, по сравнению с медленным охлаждением расплава, которое способствует огрублению микроструктуры [84-87]. Диспергирование структуры сплавов Al-Si наблюдается вследствие увеличения переохлаждения в результате повышения скорости охлаждения при кристаллизации. При более сильном переохлаждении быстрее происходит обеднение жидкости, окружающей первичные выделения кремния, повышается концентрация центров кристаллизации и интенсивнее растут дендриты α -твердого раствора, которые затрудняют рост кристаллов кремния в связи с нарушением контакта с жидкостью. Модифицирование эвтектики при использовании высоких скоростей охлаждения проявляется в образовании кустоподобных зерен-колоний кремния с тонкими разветвлениями, растущих веерообразно из определенных центров кристаллизации, а не грубых и прерывистых пластин кремния [51, 88, 89].

Имеются сведения, что при использовании высоких скоростей охлаждения при кристаллизации существует возможность получения эвтектической или доэвтектической структуры у заэвтектических сплавов Al-Si. Например, при кристаллизации со скоростью $10^3 - 10^4$ °C/с силумины с содержанием кремния до 17% могут иметь доэвтектическую структуру, а при увеличении скорости кристаллизации до 10^6 °C/с эвтектическая структура может наблюдаться у сплава с содержанием кремния 36% [59].

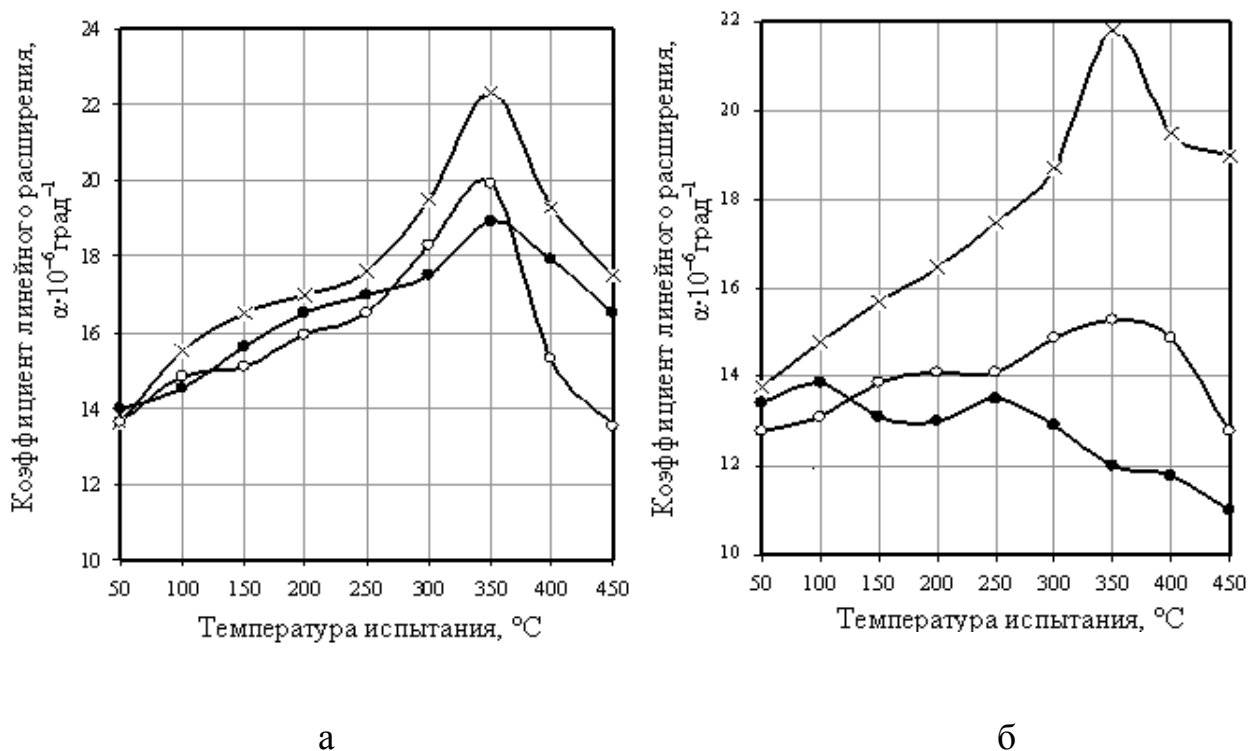
В работе [72] также приведены сведения об эффективном воздействии на структуру и свойства силуминов высоких скоростей охлаждения при кристалли-

зации в металлической форме с подстуживанием до 500 – 600 °С с последующей закалкой в воде. Применение данного способа кристаллизации приводит к увеличению эвтектической области в центральной зоне слитка, не имеющей первичных выделений кремнистой фазы, и получению у заэвтектических силуминов высоких механических свойств, превышающих свойства аналогичных спеченных порошковых сплавов. Получение такой структуры и свойств обусловлено пересыщением центральной части слитка водородом при кристаллизации.

Таким образом, скорость охлаждения при кристаллизации оказывает значительное влияние на содержание водорода в алюминиевых сплавах. Медленная кристаллизация уменьшает содержания водорода в слитке, что обусловлено диффузией водорода и легирующего элемента, в результате чего огрубляется эвтектика и укрупняются дендриты твердого раствора. С увеличением скорости охлаждения повышается содержание водорода вследствие чего наблюдается модифицирование структуры сплавов [59]. Поэтому очень важно, чтобы при кристаллизации не происходил процесс дегазации.

Эффективное влияние на микроструктуру и свойства силуминов оказывает использование предварительного наводороживания расплава, которое усиливает модифицирование структуры, и высоких скоростей кристаллизации. Например, за счет обработки расплава водородсодержащими реагентами и применения изотермической выдержки в твердо-жидком состоянии в интервале кристаллизации с последующей закалкой слитка в воде существует возможность формирования эвтектической зоны в слитках из заэвтектических силуминов, что повышает в значительной степени механические свойства [90].

Вследствие изменения скорости охлаждения при кристаллизации и содержания водорода в алюминиевых сплавах существует возможность регулировать не только их структуру и механические свойства, но температурный коэффициент линейного расширения. Так, в работе [59] показано, что кристаллизация заэвтектических силуминов с различной скоростью по-разному влияет на их ТКЛР (рисунок 1.2).



а – Al-30%Si, б – Al-40%Si

х – х – земляная форма, ○ – ○ – алюминиевый кокиль,

● – ● – жидкая штамповка

Рисунок 1.2 – Влияние условий кристаллизации на температурный коэффициент линейного расширения силуминов с содержанием кремния 30 и 40%

Имеются сведения, что повышение ТКЛР и возникновение высокотемпературной аномалии после кристаллизации силуминов обусловлено увеличением количества водорода [59].

Перспективными для улучшения структуры и свойств силуминов являются способы их получения методами порошковой металлургии с применением сверхбольших скоростей ($10^3 - 10^8$ °C/с), позволяющими получать мелкодисперсную структуру, повышать предел прочности до 400 МПа и снижать ТКЛР до $(14 - 15) \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ при 20-200 °C [91-94].

Эффективным способом получения мелкодисперсной структуры и повышения уровня свойств алюминиевых сплавов является также применение повышенной скорости охлаждения совместно с воздействием высокого давления. Литые с

кристаллизацией под давлением позволяет значительно модифицировать структуру силуминов, повышать прочность и пластичность, значительно сокращать удельный расход металла, что достигается исключением прибыли и литниковой системы. Отливки, полученные литьем под давлением, с благоприятным сочетанием структуры, механических и эксплуатационных свойств могут применяться для деталей ответственного назначения в автомобилестроении. С помощью этого способа кристаллизации осуществляется возможность замены сплавов на основе железа легкими сплавами [95- 98].

Важными параметрами кристаллизации, оказывающими влияние на структуру и свойства силуминов, является температура заливки расплава в кокиль (t_3) и температура кокиля (t_k). Известно, что чем выше температура заливки расплава и соответственно медленнее будет затвердевать отливка, тем хуже ее структура и ниже уровень механических свойств. Например, для сплава AlSi10Mg более низкая температура заливки (690 °C) обеспечивает получение плотной отливки без пористости, что важно для возможности применения этого сплава в качестве головок цилиндров двигателя автомобиля. Отливка с более высокой температурой заливки (730 °C) имеет значительное количество усадочной пористости, которая охрупчивает сплав [99].

Температура заливки расплава в значительной степени влияет и на ТКЛР алюминиевых сплавов. Авторами работы [100] показано, что для наводороженного силумина Al-11%Si-4%Cu с уменьшением температуры заливки с 720 до 640 °C при кристаллизации под давлением наблюдается повышение ТКЛР на 4 – 12% практически во всем температурном интервале испытания.

В последние годы появились новые технологии литья алюминиевых сплавов, оказывающие существенное воздействие на структуру и свойства, в том числе и на ТКЛР: метод жидкофазного горячего изостатического прессования, способ непрерывного литья с электромагнитным перемешиванием низкой частоты (20 Гц), кристаллизация под действием ультразвуковой обработки или электрического тока [101-103].

1.5 Термическая и термоциклическая обработка

Термическая обработка. Термическая обработка является обязательной технологической операцией для получения алюминиевых сплавов, так как она обеспечивает достижение необходимого комплекса физико-механических свойств изделий из них. Алюминиевые сплавы имеют очень сложное внутреннее строение, которое может меняться в зависимости от температуры нагрева. Изменение в каких-либо пределах структуры вследствие нагрева приводит к изменению физико-механических свойств сплавов на основе алюминия, в том числе и силуминов. Однако двойные силумины обладают низкой восприимчивостью к термической обработке на упрочнение. Повысить восприимчивость сплавов Al-Si к термической обработке возможно с помощью предварительной обработки шихты и расплава, которые оказывают положительное влияние на их структуру и свойства, в том числе и на ТКЛР [104-106].

При проведении термической обработки алюминиевых сплавов следует учитывать поведение как основных и легирующих элементов, так и элементов внедрения, в частности водорода. Известно, что при нагреве водород взаимодействует с составляющими основы (легирующие элементы, примеси). Образующиеся продукты взаимодействия, располагаясь по границам и телу зерен, снижают пластичность. Наиболее низкие значения пластичности алюминия и его сплавов (провал пластичности) наблюдаются после нагрева в температурном интервале испытания 200 – 300 °С, в котором происходит распад алюминиевых твердых растворов. Причем увеличение количества водорода в сплаве способствует усилению распада твердого раствора и, соответственно, расширению интервала снижения пластичности до 200 – 400 °С. Чем выше содержание водорода в алюминиевых термообработанных сплавах, тем ниже их жаропрочность, свариваемость, коррозионная стойкость и, соответственно, выше хрупкость и чувствительность к коррозии под напряжением [107].

С помощью правильного выбора режима термической обработки алюминия

и сплавов Al-Si возможно уменьшить содержание водорода, исключить охрупчивание, устранить провал пластичности, уменьшить или полностью устранить образование продуктов распада при старении. Таким образом, водород, сыгравший роль модификатора и упрочнителя твердого раствора на первых стадиях приготовления и обработки расплава, может быть удален при последующей термической обработке. Например, после выдержки сплава АЛ23-1 в течение 6 – 9 часов при закалочной температуре не наблюдается его охрупчивание при последующем старении. Это объясняется тем, что в результате нагрева алюминиевых сплавов при температурах выше 300 °С водород покидает алюминий, благодаря чему происходит разложение продуктов распада, повышение пластичности и ослабление хрупкости при 200 – 300 °С. Нагрев под закалку предусматривает диссоциацию избыточных фаз и растворение водорода в твердом растворе (образование пересыщенного твердого раствора внедрения водорода в алюминий), а в дальнейшем – распад твердого раствора внедрения с образованием пористости (молизация), либо выходом водорода в атмосферу [21, 107].

При проведении термической обработки элементы внедрения оказывают влияние не только на механические свойства алюминиевых сплавов, но и на температурный коэффициент линейного расширения. В работе [108] приведены сведения, что на снижение ТКЛР алюминия оказывает влияние термическая обработка при температурах 300°С и выше. При этом влияние термической обработки на температурный коэффициент линейного расширения определяется количественным содержанием водорода. Так, предварительные нагревы (перед пластической деформацией) при 300 и 350 °С в наибольшей степени снижают ТКЛР мало-водородистого алюминия ($[H] = 0,16 \text{ см}^3/100 \text{ г Me}$), по сравнению с алюминием, содержание водорода в котором составляет $0,28 \text{ см}^3/100 \text{ г Me}$.

В работе [109] показано положительное влияние термической обработки при 400 и 450 °С на снижение температурного коэффициента линейного расширения сплава Al-Mg, что связано с перераспределением водорода в твердом растворе, молизацией и частичным выходом в атмосферу.

Однако при нагреве алюминиевых сплавов до высоких температур следует

учитывать, что некоторые из них (например, сплавы системы Al–Si–Cu–Mg) обладают повышенной склонностью к пережогу, так как проявляют возможность образования сложных легкоплавких эвтектик, температура плавления которых определяет режимы нагрева под закалку [70].

Для того, чтобы обеспечить полноту растворения легирующих элементов и не допустить возможности пережога, рекомендуется применять ступенчатый нагрев под закалку. Например, авторами работы [70] приведен оптимальный режим такой термообработки для поршневых деформированных заэвтектических силуминов, после которой прочность повышается до 370 – 470 МПа при сохранении показателей пластичности на высоком уровне, ТКЛР в низкотемпературном интервале испытания составляет $(17,4 - 18,6) \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ и $(20,9 - 21,9) \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ – при средних и высоких температурах испытания: ступенчатая закалка с выдержкой при 480°C 2 ч и 490 – 500°C 1 ч в холодную воду с последующим старением при 150°C 5 ч.

Правильный выбор режима термической обработки также во многом определяется назначением изделий из алюминиевых сплавов. Например, в зависимости от назначения детали из сплава АЛ9 подвергают упрочняющей или стабилизирующей термической обработке. Упрочняющая обработка заключается в закалке с охлаждением в воде и последующим естественным старением. В этом состоянии сплав АЛ9 имеет высокую пластичность ($\delta = 4 - 6 \%$) при временном сопротивлении 180 – 200 МПа. Для стабилизации, применяется высокотемпературный отжиг при 300°C в течение 2 – 4 ч с последующим охлаждением на воздухе или вместе с печью (режим Т2), если не требуется повышенная прочность [106].

В металлургическом производстве широкое распространение для алюминиевых сплавов получили три основных вида термообработки: отжиг, закалка, старение. Рекомендуемые режимы термической обработки некоторых алюминиевых сплавов, согласно ГОСТ 1583 – 93 [110] приведены в таблице 1.1.

Отжиг алюминиевых сплавов применяют для приближения их структуры к равновесной. В соответствии с тремя разновидностями неравновесных состояний в практике используют три вида отжига: гомогенизационный отжиг слитков, рек-

ристаллизационный отжиг изделий и отжиг термически упрочненных сплавов. Сравнительно редко для алюминиевых сплавов применяют разновидность отжига «для снятия остаточных напряжений» – нагрев до 280 – 300 °С [111 – 113].

Таблица 1.1 – Рекомендуемые режимы термической обработки для сплавов алюминий – кремний по ГОСТ 1583 – 93

Марка сплава	Вид термической обработки	Закалка			Старение	
		Температура нагрева, °C	Время выдержки, ч	Охлаждающая среда, °C	Температура нагрева, °C	Время выдержки, ч
AK12 (АЛ12)	T2	—	—	—	300±10	2 – 4
AK9ч (АЛ4)	T1 T6	— 535±5	— 2 – 6	— вода, 20 – 100	175±5 175±5	5 – 17 10 – 15
AK8 (АЛ34)	T1	—	—	—	190±5	3 – 4
	T2	—	—	—	300±10	2 – 4
	T4	535±5	10 – 16	вода, 20 – 100	—	—
	T5	535±5	10 – 16	вода, 20 – 100	150±5	6
AK7ч (АЛ9)	T2	—	—	—	300±10	2 – 4
	T4	535±5	2 – 6	вода, 20 – 100	—	—
	T5	535±5	2 – 6	вода, 20 – 100	175±5	1 – 3
AK5M (АЛ5)	T1	—	—	—	180±5	5 – 10
	T5	525±5	3 – 5	вода, 20 – 100	175±5	5 – 10
	T6	525±5	3 – 5	вода, 20 – 100	200±5	3 – 5
	T7	525±5	3 – 5	вода, 20 – 100	230±5	3 – 5
AK8M (АЛ32)	T1	—	—	—	200±10	5 – 8
	T2	—	—	—	280±10	5 – 8
	T6	515±5	2 – 8	вода, 20 – 50	170±5	8 – 16
AK12M2MgH (АЛ25)	T1	—	—	—	210±10	10 – 20

Примечание: T1 – искусственное старение без предварительной закалки; T2 – высокотемпературный отжиг; T4 – закалка; T5 – закалка и кратковременное (неполное) искусственное старение; T6 – закалка и полное искусственное старение; T7– закалка и стабилизирующий отпуск; T8 – закалка и смягчающий отпуск

Высокотемпературные нагревы под закалку применяют для получения гомогенной структуры алюминиевых сплавов за счет максимально возможного растворения промежуточных фаз в твердом растворе сплава. Также после закалки сплавы, обладая повышенной по сравнению с отожженным состоянием прочностью, сохраняют высокую пластичность [58, 106, 114].

Для получения гомогенной структуры и повышения механических свойств алюминиевых сплавов чаще всего применяют термическую обработку по режиму T4 (таблица 1.1).

Согласно данным работы [114], достижению более высокого уровня структуры и свойств сплавов на основе алюминия способствует применение нетрадиционного метода термической обработки, основанного на обработке сплавов в кипящей воде перед закалкой по режиму T4. Такая предварительная обработка приводит к снижению устойчивости промежуточной фазы, что при последующем нагреве сплавов под закалку способствует более быстрому получению гомогенной структуры и достижению необходимых механических свойств. Снижение ТКЛР алюминиевых сплавов обеспечивает кипячение их в водном растворе перманганата калия (KMnO_4) перед закалкой [114, 115].

Роль закалки не ограничивается ее непосредственным влиянием на свойства. Обуславливая получение пересыщенных твердых растворов легирующих компонентов в алюминии, закалка обеспечивает возможность дальнейшего повышения прочности при старении [116, 117].

Имеются сведения о положительном влиянии на структуру и свойства алюминиевых сплавов двухступенчатого и трехступенчатого старения, которые оказывает эффективное влияние на повышение предела прочности при растяжении, предела текучести и улучшение сопротивления развитию трещин [118, 119].

Последующее старение закаленных силуминов оказывает влияние не только на механические свойства алюминиевых сплавов, но и на температурный коэффициент линейного расширения. Авторами работы [120] для снижения ТКЛР силуминов предложен способ упрочняющей термической обработки с использованием среды карбамида. Старение промышленных силуминов в среде паров водно-

го раствора карбамида позволяет в значительной степени уменьшать температурный коэффициент линейного расширения, а также время их старения, по сравнению с термической обработкой, регламентированной ГОСТ 1583-93.

Хотя старение в основном применяют для улучшения свойств закаленных сплавов, имеются данные о повышении прочностных свойств в результате проведения старения без предшествующей закалки. В работе [121] отмечено упрочнение сплавов АЛ9 после использования такого режима термообработки. Старение алюминиевых сплавов из литого состояния также вызывает объемные изменения. После старения при 175°C в течение 6 часов сплавы обладают меньшим расширением, а после старения при 200°C в течение 6 часов расширение уже не наблюдается. К тому же такой режим старения является оптимальным для повышения прочности и предела текучести и снижения остаточных напряжений.

Термоциклическая обработка. Термоциклическая обработка является одним из эффективных способов улучшения структуры и свойств алюминиевых сплавов. По сравнению со стандартными режимами термической обработки, после которой наблюдается унаследованная от литой заготовки неравномерность структуры и свойств, ТЦО для алюминиевых сплавов является наиболее перспективной. Особенно для силуминов, имеющих в своей структуре фазы с резко различающимися ТКЛР. Термоциклическая обработка в отличие от термической обработки основана на многократном прохождении структурных превращений и за счет накопления структурных изменений материал может приобретать структуру, которую нельзя получить при использовании стандартных режимов термической обработки. При термоциклической обработке появляются дополнительные источники воздействия на структуру: градиенты температуры, термические (объемные) и межфазные напряжения, обусловленные разницей теплофизических характеристик, составляющих структуру фаз [92, 122].

Для алюминиевых сплавов применяют три основных вида термоциклической обработки: высокотемпературная термоциклическая обработка (ВТЦО), криогенная термоциклическая обработка (КТЦО) и низкотемпературная термоциклическая обработка (НТЦО).

КТЦО в основном используют для стабилизации размеров деталей. ВТЦО и НТЦО применяют для повышения физико-механических свойств сплавов, а также для повышения размерной стабильности материалов. При этом ВТЦО, если она обеспечивает высокую растворимость компонентов в матрице, может заменить стандартную закалку или гомогенизацию. НТЦО возможно проводить вместо старения. Резкая смена температур при НТЦО не исключает возможности протекания процессов, характерных не только для искусственного, но и для естественного старения [92].

Положительный эффект термоциклической обработки во многом определяется выбранным режимом и его параметрами: число циклов, интервал термоциклирования, температура нагрева и охлаждения [92, 123].

Влияние термоциклической обработки на структуру силуминов определяется диспергированием эвтектики или первичных кристаллов кремнистой фазы. При термоциклической обработке происходит перераспределение кремния в твердом растворе, в результате чего повышается однородность твердого раствора, и наблюдается измельчение игольчатых частиц кремния в эвтектике, их сфероидизация и коагуляция. Также термоциклическая обработка вызывает деление протяженных кристаллов кремнистой фазы путем образования трещин, которые могут появляться уже после первого цикла тепловой обработки. Возникновению трещин способствует наличие концентраторов напряжений в кристаллах кремния и их слоистое строение [124-126].

Термоциклическая обработка, способствуя получению деталей из алюминиевых сплавов с однородной рекристаллизованной структурой и равномерным распределением остаточных напряжений, оказывает значительное влияние на их свойства. Она позволяет существенно улучшить механические свойства литейных сплавов Al–Si, и следовательно, повысить работоспособность изделий из них. Например, в работе [126] показано, что механические свойства образцов из сплава АЛ2, вырезанных из лопастей лодочных гребных винтов, после термоциклической обработки выше, чем литых образцов.

Улучшение структуры и комплекса свойств алюминиевых сплавов после

термоциклической обработки увеличивает возможность получения из них высококачественных деталей машин. Например, термоциклическую обработку ($20 \leftrightarrow 500^\circ\text{C}$, 5 циклов) можно применять в качестве упрочняющей обработки деталей дизелей из литейного сплава АЛ25. После нее в значительной степени повышается кратковременная и длительная прочность ($\sigma_{\text{в}} = 376$, $\sigma_{200}^{100} = 171$ МПа). Такого уровня свойств нельзя достичь применяя стандартное для этого сплава старение ($\sigma_{\text{в}} = 210$, $\sigma_{200}^{100} = 108$ МПа) [123].

Термоциклическая обработка положительно влияет не только на структуру и механические свойства алюминиевых сплавов, но и на снижение температурного коэффициента линейного расширения. В работе [127] показано, что с помощью термоциклической обработки легированных силуминов существует возможность получения инварного эффекта у литейных легких сплавов, без применения обработки давлением. В результате проведения термоциклической обработки (10 циклов) высоколегированного силумина Al-30%Si-20%Sb наблюдается значительное снижение ТКЛР при температуре испытания 100°C , а после повышения количества циклов до 20 получены значения температурного коэффициента линейного расширения $(1-2) \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ [127].

1.6 Выводы и задачи исследования

Анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Обработка шихты и расплава оказывают наследственное влияние на формирование модифицированной структуры и повышение уровня физико-механических свойств отливок из алюминиевых сплавов, в том числе и силуминов. Эффективным способом улучшения структуры и свойств сплавов системы Al-Si является обработка шихты и расплава водородсодержащими веществами. Многочисленными исследованиями установлено, что водород может оказывать положительное влияние на структуру и свойства алюминиевых сплавов, хотя длительное время его считали вредной примесью. Вместе с тем, в недостаточной степени изу-

чено влияние обработки расплава водородсодержащими веществами на численные параметры микроструктуры силуминов и их физико-механические свойства. К тому же важным является установление закономерностей влияния содержания водорода в силуминах на морфологию и размеры структурных составляющих, а также на свойства.

2. Одним из значимых факторов формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов являются условия кристаллизации. Значительное влияние на модифицирование их микроструктуры и повышение уровня свойств оказывает скорость охлаждения при кристаллизации. Однако в настоящее время в недостаточной степени изучено влияние условий кристаллизации на морфологию, размеры и характер распределения структурных составляющих, а также на физико-механические свойства сплавов системы Al-Si, с учетом изменения в них содержания водорода в результате предварительной обработки расплава.

3. Термическая и термоциклическая обработка могут способствовать сохранению модифицированной структуры и обеспечивать достижение оптимального уровня свойств алюминиевых сплавов, в том числе силуминов. Однако в недостаточной степени изученным остается влияние данных технологических операций на температурный коэффициент линейного расширения сплавов системы Al-Si после обработки расплава водородсодержащими веществами.

В данной работе с учетом выводов по анализу состояния вопроса были поставлены следующие задачи:

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

2 Воздействие обработки шихты и расплава на структуру и свойства силуминов

Способы обработки шихты и расплава, изменяющие содержание водорода, оказывают значительное влияние на структуру и уровень физико-механических свойств сплавов системы Al-Si [59, 128]. Весьма важно, что положительный эффект наводороживания расплава зависит от правильного выбора его способа и режима. Однако остается слабо изученным воздействие обработки шихты и расплава водородсодержащими веществами на морфологию, размеры, характер распределения структурных составляющих и такие свойства, как температурный коэффициент линейного расширения, плотность, твердость и микротвердость силуминов. В связи с этим, в работе было исследовано влияние способов и режимов обработки шихты и расплава, предусматривающих изменение содержания водорода, на численные параметры микроструктуры и физико-механические свойства доэвтектических и заэвтектических силуминов.

2.1 Влияние обработки шихты и расплава на параметры микроструктуры и физико-механические свойства силуминов с содержанием кремния от 3 до 11%

В настоящее время имеются сведения о влиянии обработки шихты и расплава водородсодержащими веществами на структуру и свойства высококремнистых силуминов [66, 72]. Однако остается слабо изученным их воздействие на параметры микроструктуры и физико-механические свойства доэвтектических сплавов системы Al-Si. В связи с этим было исследовано влияние обработки шихты и расплава, предусматривающих изменение содержания водорода, на морфологию, размеры и характер распределения структурных составляющих, ТКЛР и твердость силуминов до- и околоэвтектического состава.

Материалами исследования являлись силумины с содержанием кремния 3,

5, 7 и 11%. Для приготовления сплавов использовали чушковый алюминий марки А7 производства ОАО «РУСАЛ Новокузнецк» и кремний марки Кр0, химический состав которых соответствует ГОСТ 11069-2001 и 2169-69 [129, 130].

Для силуминов до- и околоэвтектического состава проводили наводороживание расплава влажным асбестом при температуре 740–760 °С в течение 10 – 15 минут. Дополнительно использовали следующие виды обработки: для сплава Al-5%Si – продувка расплава воздухом с температуры 900 °С в течение 30 минут, кипячение сплава в 5%-ом щелочном растворе (KOH) в течение 1 часа; для сплава Al-11%Si – продувка шихтового кремния воздухом с температуры 1100 °С в течение 30 минут, электролитическое наводороживание шихтового кремния в 20%-ом водном растворе H_2SO_4 в течение 1 часа, выстаивание расплава в атмосфере водяного пара при температуре 900 °С в течение 30 минут.

Обработку расплава влажным асбестом осуществляли следующим образом. Проводили намотку необожженного асбеста (20-30 г.) на металлический стержень (формирование так называемого асбестового тампона). Сформированный асбестовый тампон опускали в емкость с водой, а затем погружали в расплав. Обработка предусматривала введение в расплав трех асбестовых тампонов. Насыщение расплава проводили до тех пор, пока на его поверхности не начинали появляться пузырьки (по аналогии с методом Дарделла-Гудченко). При этих условиях степень насыщения расплава водородом определялась температурой, временем выдержки и количеством введенных в расплав влажных асбестовых тампонов.

Продувка расплава воздухом предусматривала введение его в расплав через резиновый шланг и керамическую двухканальную трубку. Для электролитического наводороживания шихтового кремния в 20%-ном водном растворе H_2SO_4 использовали установку, работающую по методу катодного процесса. Обработку шихтового кремния проводили при плотности тока 600 – 700 А/м².

Выстаивание расплава в атмосфере водяного пара осуществляли следующим образом: на расплавленный металл подавалась каплями вода через фарфоровую трубку, что обеспечивало атмосферу водяного пара. Расход воды дозировался с помощью капельницы. При проведении экспериментов расход воды составлял

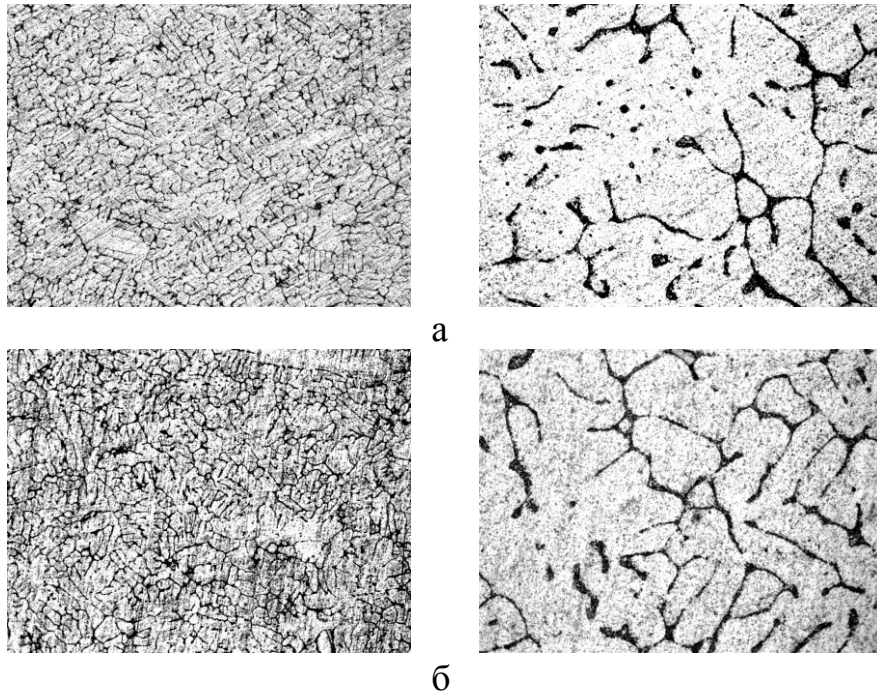
0,5 см³/мин на 0,1 кг металла, а влажность пара 100 – 200 г/м³. При этих условиях степень насыщения расплава водородом определялась температурой и длительностью выдержки [131].

Для выплавленных силуминов применяли следующие способы кристаллизации: заливка в холодный алюминиевый кокиль, имитация жидкой штамповки (между двумя медными пластинами) и имитация литья в землю (охлаждение на асбесте). Температура кристаллизации в алюминиевый кокиль соответствовала температуре предварительной обработки шихты или расплава.

Металлографический анализ силуминов до- и околоэвтектического состава проводили в диапазоне увеличений от $\times 100$ до $\times 1000$ на оптическом микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer Alm* и на инвертированном металлографическом микроскопе OLYMPUS GX-51. Определение размеров структурных составляющих осуществляли с помощью пакета прикладных программ для металлографических исследований Siam Photolab 700.

Установлено, что микроструктура сплава Al-3%Si обычного приготовления (без обработки расплава) с кристаллизацией в холодный алюминиевый кокиль представляет собой участки α -твердого раствора, между которыми располагается мелкодисперсная эвтектика (рисунок 2.1). Характеристики микроструктуры силумина приведены в таблице 2.1. Установлено наличие в сплаве пор, средний размер которых составляет 0,01 – 0,08 мм [132]. При этом балл пористости, оцениваемой по пятибалльной шкале согласно ГОСТ 1583-93 [110], соответствует II (пониженная пористость). Результаты газового анализа, приведенные в таблице 2.1, показали, что содержание атомарного водорода в силумине Al-3%Si составляет 1,2 см³/100 г Ме. Количество атомарного водорода определяли на анализаторе водорода В-1 методом нагрева образца в токе инертного газа-носителя (аргона).

Установлено, что обработка расплава влажным асбестом хотя и увеличивает размеры кремния в составе мелкодисперсной эвтектики, однако обеспечивает измельчение дендритов α -твердого раствора в структуре сплава Al-3%Si (рисунок 2.2, таблица 2.1) [133].

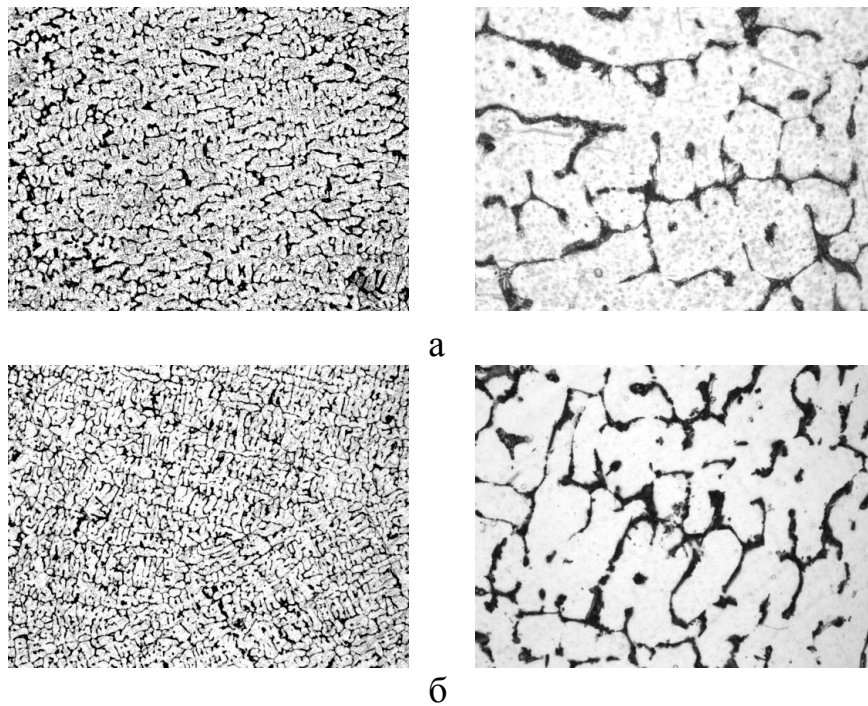


x100

x500

а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.1 – Микроструктура сплава Al-3%Si (обычное приготовление)
по сечению шлифа при различных увеличениях



x100

x500

а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.2 – Микроструктура наводороженного сплава Al-3%Si (обработка
расплава влажным асбестом) по сечению шлифа при различных увеличениях

Таблица 2.1 – Влияние обработки расплава влажным асбестом на содержание водорода и характеристики микроструктуры доэвтектических силуминов

Сплав	Способ приготовления	Характеристики микроструктуры				Балл пористости (ГОСТ 1589-93)	[Н], см ³ /100 г Me
		Эвтектика	Размер эвтектического кремния, мкм	Размер КПК, мкм	Размер дендритов α-твердого раствора, мкм		
Al-3%Si	—	Модифицированная	$\frac{0,5-1,0}{0,5-2,4}$	—	$\frac{91-149}{62-415}$	2	1,2
	Обработка расплава	Модифицированная	0,4-3,8	—	91-257	—	1,7
Al-5%Si	—	Модифицированная	$\frac{0,6-1,3}{0,5-2,8}$	—	$\frac{193-749}{120-1433}$	—	1,3
	Обработка расплава	Модифицированная	$\frac{1,8-7,5}{1,8-18,4}$	—	$\frac{154-270}{115-304}$	1	1,9
Al-7%Si	—	Модифицированная	$\frac{0,5-3,1}{0,5-4,0}$	—	$\frac{155-319}{77-549}$	1	1,3
	Обработка расплава	Модифицированная	0,3-3,1	—	$\frac{408-621}{186-1240}$	—	2,6
Al-11%Si	— (заливка в алюминиевый кокиль)	Модифицированная	0,2-0,3	—	$\frac{128-251}{86-865}$	3	1,4
	— (имитация литья в землю)	Модифицированная	1,6-4,2	—	$\frac{183-300}{183-1592}$	—	1,9
		Слабо модифицированная	12,3-75,0				
	Обработка расплава (имитация литья в землю)	Модифицированная	1,7-4,3	$\frac{13,4-17,7}{8,7-22,3}$	$\frac{369-478}{216-1957}$	2-3	2,1
		Слабо модифицированная	18-61				

Примечание: в числителе приведен средний размер структурных составляющих, в знаменателе - минимальный и максимальный размер

Изменения микроструктуры силумина Al-3%Si после обработки расплава влажным асбестом коррелируют с увеличением содержания атомарного водорода с 1,2 до 1,7 см³/100 г Ме. Причем такое повышение содержания водорода не только не приводит к увеличению пористости в силумине, а даже устраняет ее, по сравнению со сплавом обычного приготовления. Вероятно, это связано с тем, что растворенный в расплаве водород при кристаллизации практически весь фиксируется в твердом растворе [16, 59].

Обработка расплава влажным асбестом, хотя и обеспечивает улучшение структуры силумина Al-3%Si и устранение пористости, однако, на его твердость оказывает незначительное влияние, снижая ее с 85 до 82 НВ. Твердость определяли по методике, описанной в ГОСТ 9012-59 [134].

Металлографический анализ силумина с более высоким содержанием кремния 5% показал, что в его структуре наблюдаются дендриты α -твердого раствора большего размера и не обнаруживается пористость, по сравнению со сплавом Al-3%Si (рисунок 2.3, см. таблицу 2.1) [132]. При этом установлено, что введение в расплав кремния в большем количестве, практически не влияет на содержание атомарного водорода в силумине (1,2 и 1,3 см³/100г Ме соответственно для сплавов Al-3%Si и Al-5%Si).

Обработка расплава влажным асбестом оказывает влияние на структуру силумина Al-5%Si аналогичное сплаву Al-3%Si: измельчает дендриты α -твердого раствора и укрупняет выделения эвтектического кремния (рисунок 2.4, см. таблицу 2.1) [133]. Однако в данном случае изменения микроструктуры после наводороживания проявляются наиболее ярко. При этом в результате обработки расплава наблюдается повышение содержания атомарного водорода с 1,3 до 1,9 см³/100гМе, что в отличие от силумина Al-3%Si приводит к порообразованию. Балл пористости, оцениваемой по пятибалльной шкале, соответствует I (мелкая пористость), средний размер пор составляет 0,03 – 0,08 мм.

На твердость силумина Al-5%Si наводороживание расплава данным способом не оказывает влияние, оставляя ее на уровне 80 НВ.

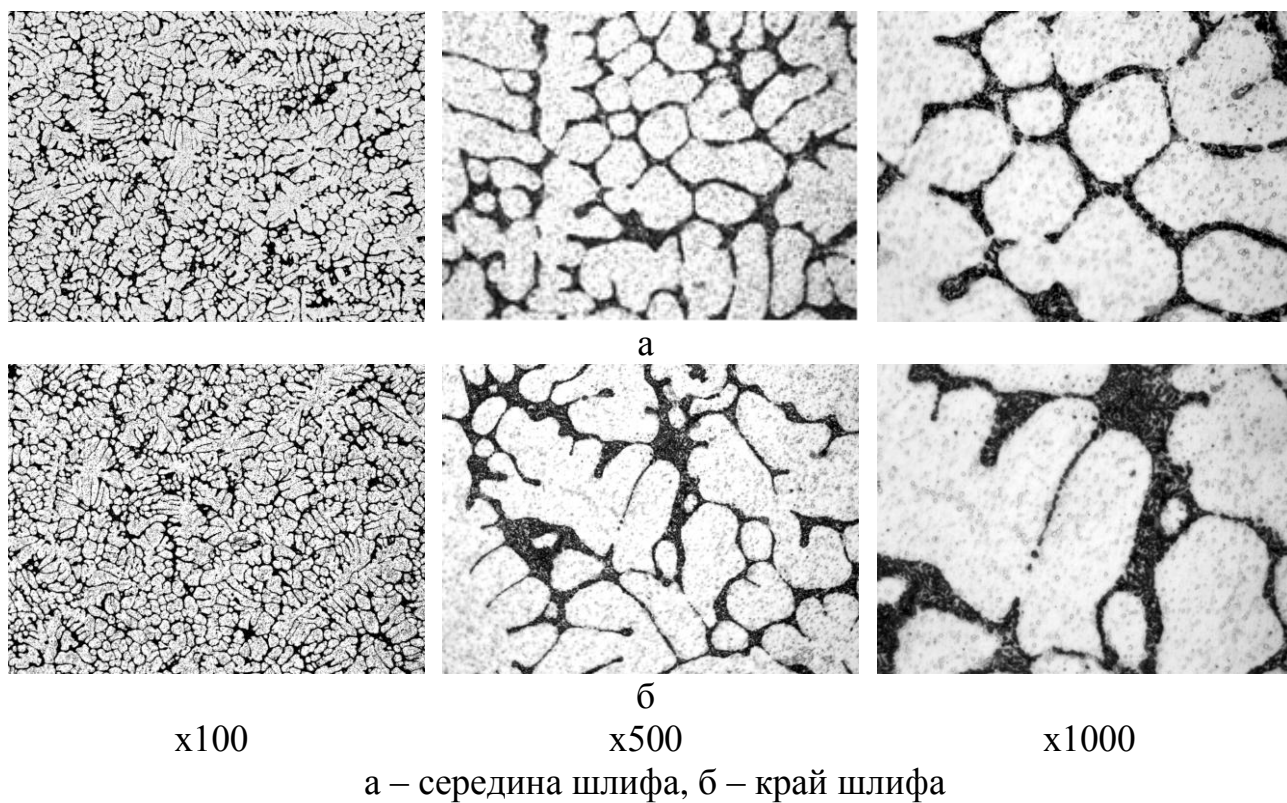


Рисунок 2.3 – Микроструктура сплава Al-5%Si (обычное приготовление)
по сечению шлифа при различных увеличениях

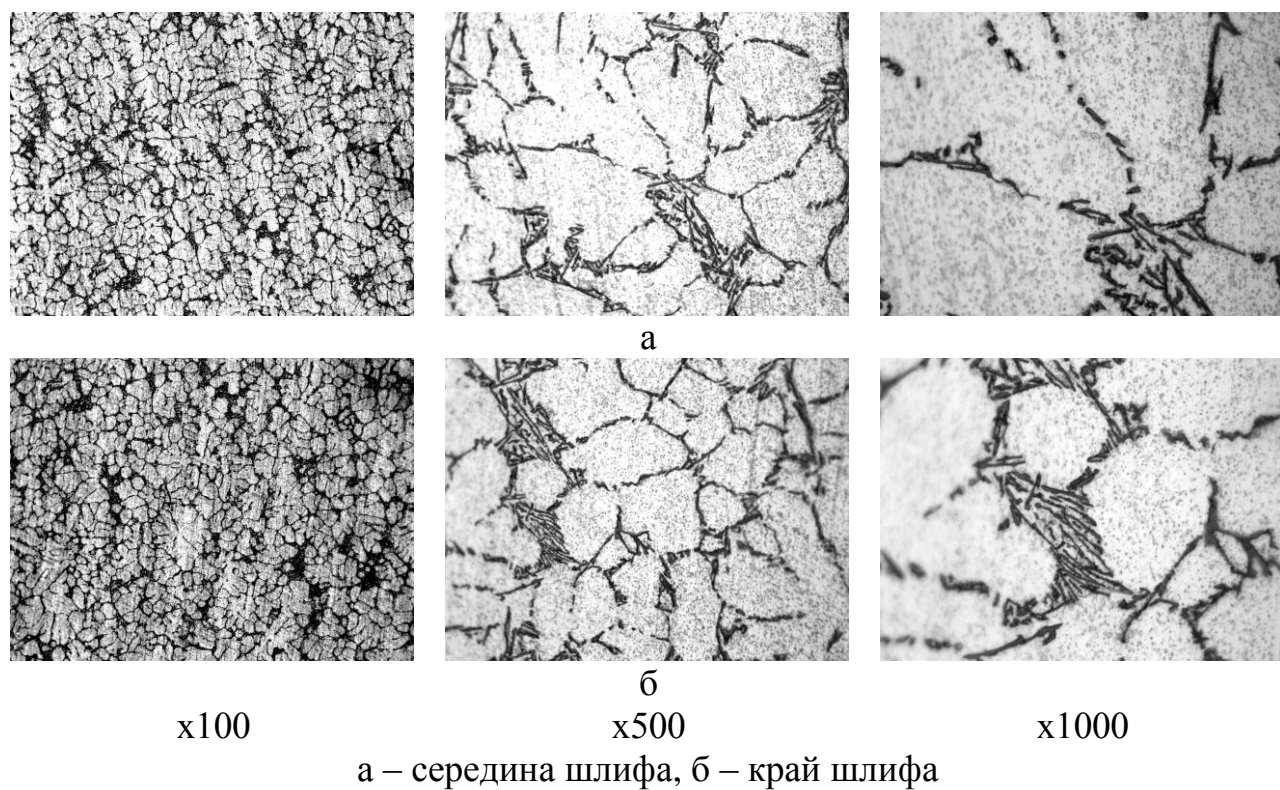


Рисунок 2.4 – Микроструктура наводороженного сплава Al-5%Si (обработка расплава влажным асбестом) по сечению шлифа при различных увеличениях

Металлографический анализ сплава Al-7%Si обычного приготовления показал, что в его структуре наблюдаются дендриты α -твердого раствора гораздо меньшего размера, по сравнению с силумином Al-5%Si, и мелкодисперсная эвтектика (рисунок 2.5, см. таблицу 2.1). Однако, повышение количества кремния в сплаве до 7% приводит к порообразованию, не изменяя при этом содержания атомарного водорода ($1,3 \text{ см}^3/100 \text{ г Me}$) [132]. Балл пористости, оцениваемой по пятибалльной шкале, соответствует III (средняя пористость), средний размер пор составляет 0,04 - 0,4 мм (см. таблицу 2.1).

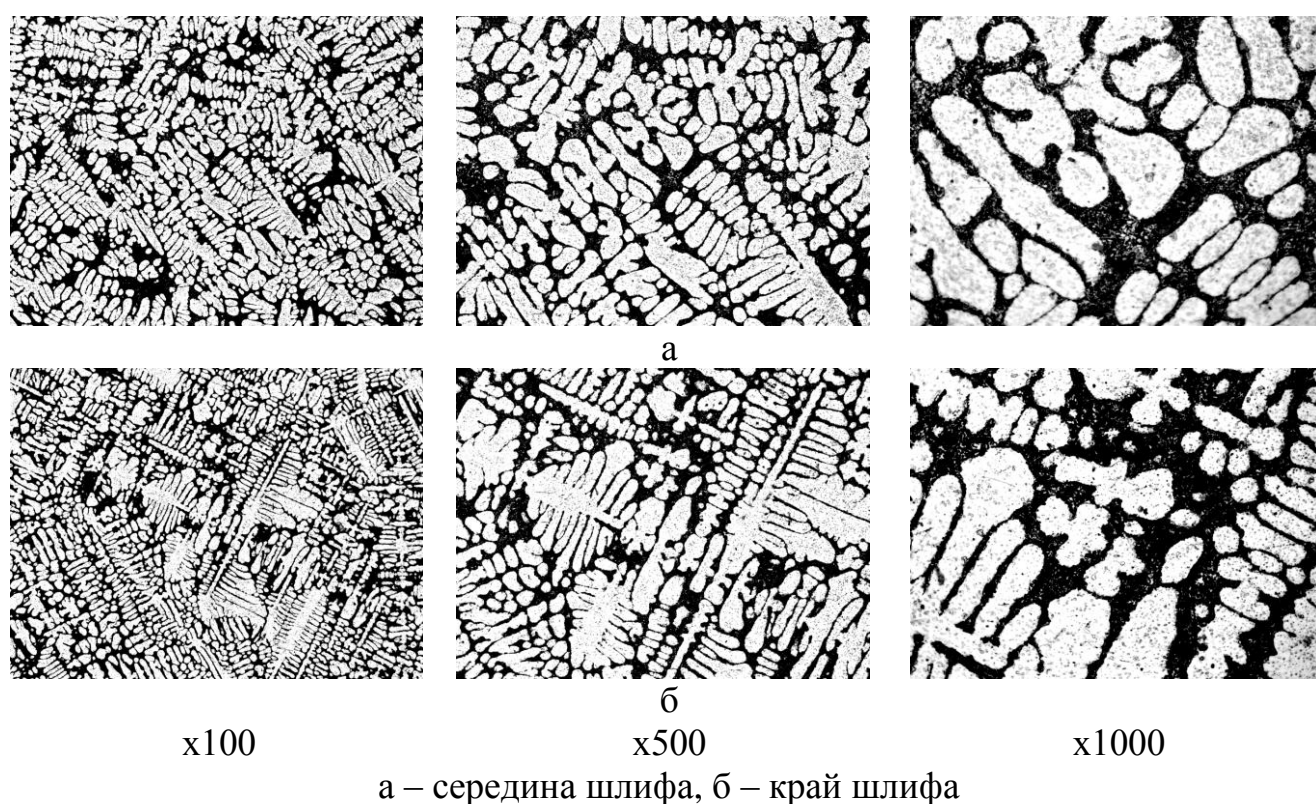


Рисунок 2.5 – Микроструктура сплава Al-7%Si (обычное приготовление) по сечению шлифа при различных увеличениях

Установлено, что обработка расплава влажным асбестом оказывает обратное влияние на размеры структурных составляющих сплава Al-7%Si, по сравнению с малокремнистыми силуминами Al-3%Si и Al-5%Si. В данном случае наводороживание расплава приводит к измельчению кремния в составе эвтектики и увеличению размеров дендритов α -твердого раствора, ветви которых имеют четкую огранку (рисунок 2.6, см. таблицу 2.1). К тому же в результате обработки расплава Al-7%Si

влажным асбестом наблюдаются отклонения от нормальных структур: внутри дендритов α -твердого раствора располагаются иглы кремния, образование которых, вероятно, происходит вследствие быстрого охлаждения модифицированного силумина (кристаллизация в алюминиевом кокиле) (рисунок 2.6).

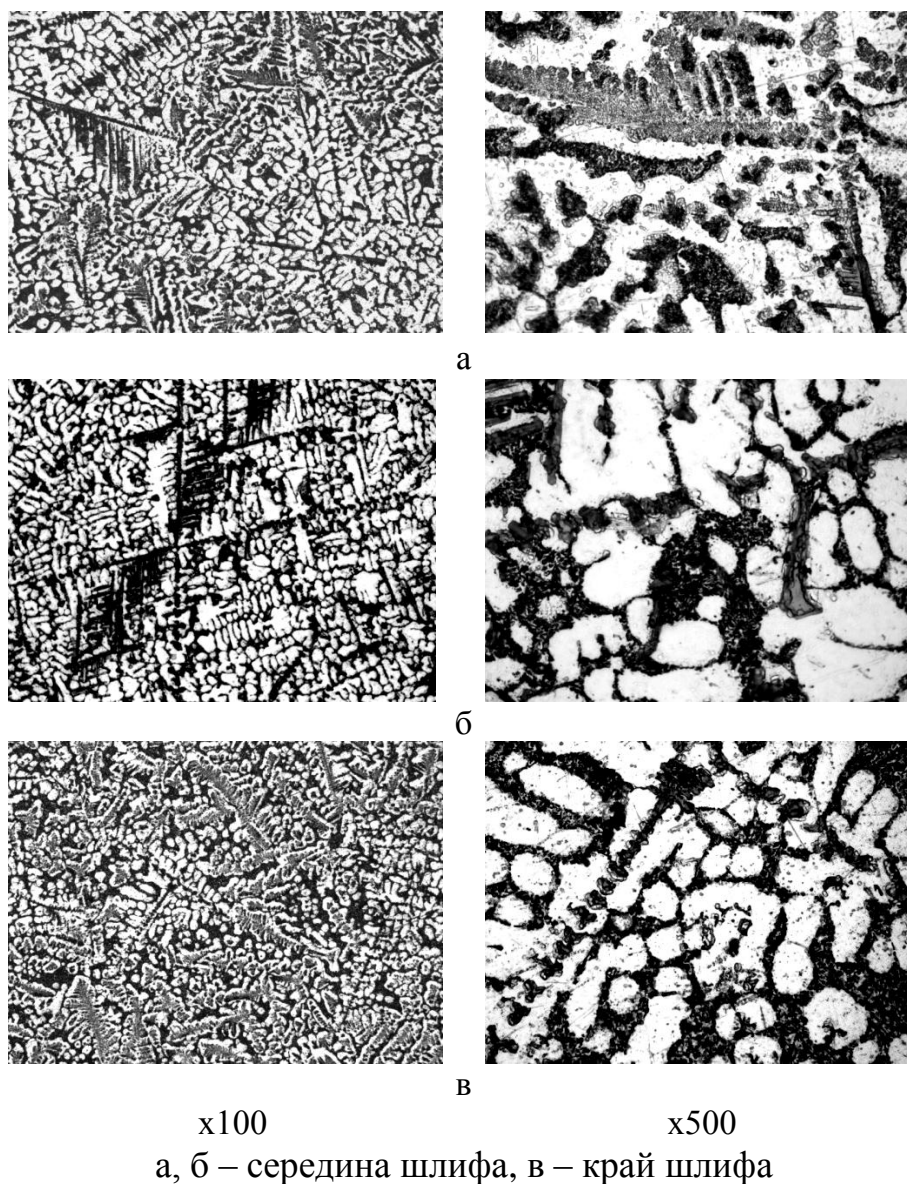


Рисунок 2.6 – Микроструктура наводороженного сплава Al-7%Si (обработка расплава влажным асбестом) по сечению шлифа при различных увеличениях

Также после обработки расплава в структуре силумина Al-7%Si внутри дендритов наблюдаются скелетообразные кристаллы железосодержащей фазы (рисунок 2.6) [133]. Этому, как установлено с помощью микрорентгеноспектрального анализа, способствует повышенное содержание железа (2,13 – 2,19%) в ис-

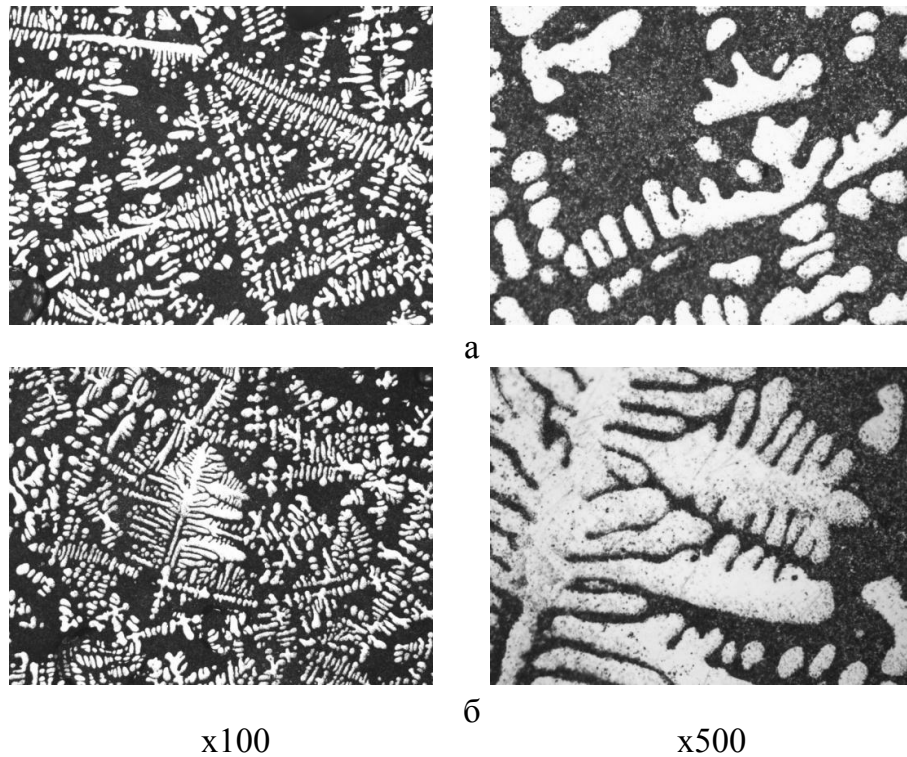
следуемом микрообъеме шлифа. Полученные результаты металлографического анализа согласуются с данными работы [37], где показано, что в структуре малокремнистых силуминов внутри дендритов может присутствовать железосодержащая фаза (AlSiFe) в виде игольчатых или пластинчатых кристаллов.

Изменения микроструктуры после обработки расплава влажным асбестом коррелируют с более значительным повышением содержания водорода в силумине Al-7\%Si (с 1,3 до 2,6 $\text{см}^3/100 \text{ г Me}$), по сравнению с изученными малокремнистыми силуминами. При этом такая обработка расплава оказывает аналогичное сплаву Al-3\%Si влияние на пористость в силумине Al-7\%Si , то есть способствует ее устранению.

Установлено, что повышение содержания водорода в сплаве Al-7\%Si за счет обработки расплава влажным асбестом, оказывая влияние на структуру, практически не изменяет значений твердости, которые находятся в пределах 80 – 81 НВ.

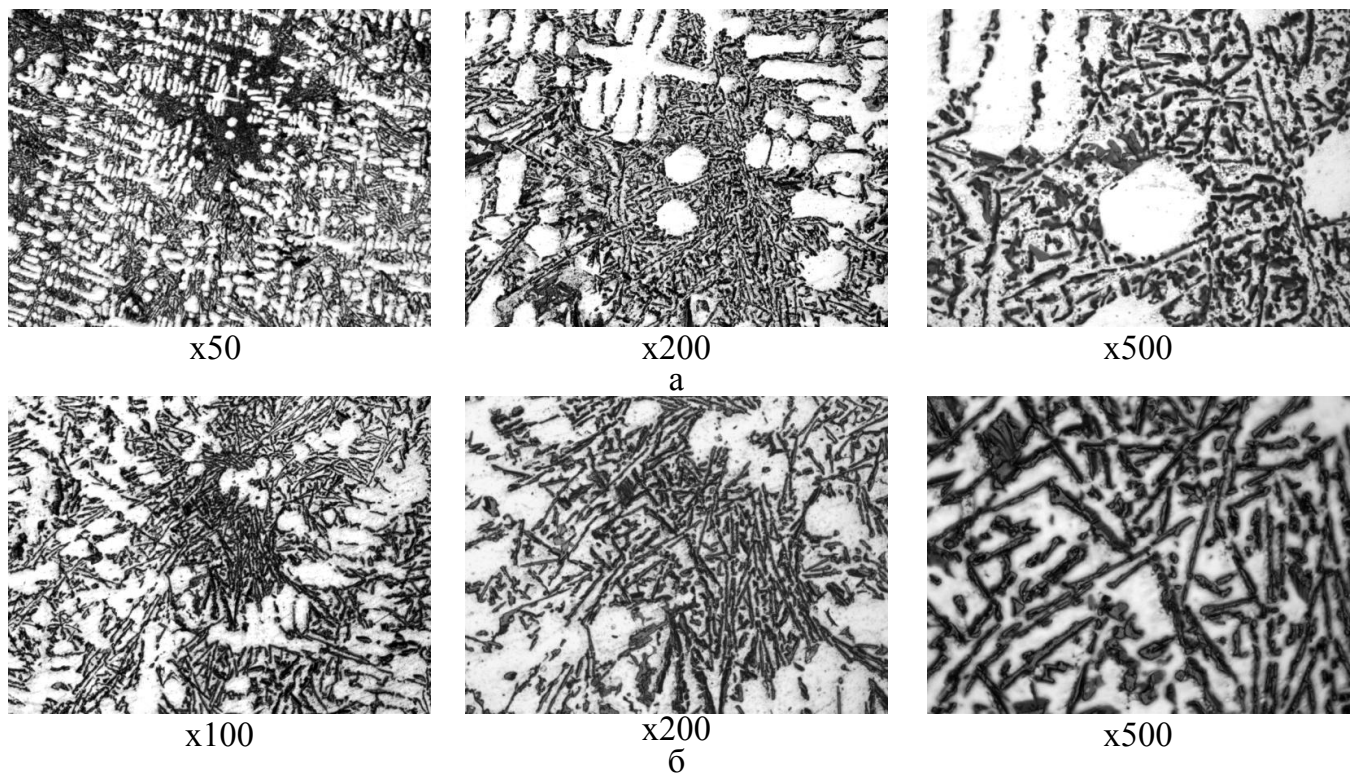
Сравнительный металлографический анализ сплавов Al-7\%Si и Al-11\%Si показал, что увеличение содержания кремния в силумине способствует измельчению эвтектического кремния и повышению размеров дендритов α -твердого раствора (рисунок 2.7, см. таблицу 2.1). В данном случае также установлено наличие пор. Однако средний размер пор и балл пористости для сплава Al-11\%Si гораздо выше (0,2 – 0,4 мм по сравнению с 0,04 – 0,4 мм и III по сравнению с I соответственно) [132]. При этом показано, что в результате повышения количества кремния с 7 до 11% содержание атомарного водорода в силумине практически не меняется и остается на уровне 1,3 – 1,4 $\text{см}^3/100 \text{ г Me}$.

Установлено, что кристаллизация расплава Al-11\%Si с более низкой скоростью охлаждения при имитации литья в землю ($v_{\text{охл}} = 50^\circ\text{C/мин}$), по сравнению с заливкой в холодный алюминиевый кокиль ($v_{\text{охл}} = 200^\circ\text{C/мин}$), приводит к огрублению структуры эвтектики, что согласовывается с результатами работ [90, 135]. Уменьшение скорости охлаждения при кристаллизации способствует появлению в структуре сплава Al-11\%Si участков слабо модифицированной эвтектики, увеличению размеров дендритов α -твердого раствора с 865 до 1592 мкм и эвтектического кремния с 0,3 до 75 мкм (рисунок 2.8, см. таблицу 2.1).



а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.7 – Микроструктура сплава Al-11%Si (обычное приготовление, заливка в алюминиевый кокиль) по сечению шлифа при различных увеличениях



а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.8 – Микроструктура сплава Al-11%Si (обычное приготовление, имитация литья в землю) по сечению шлифа при различных увеличениях

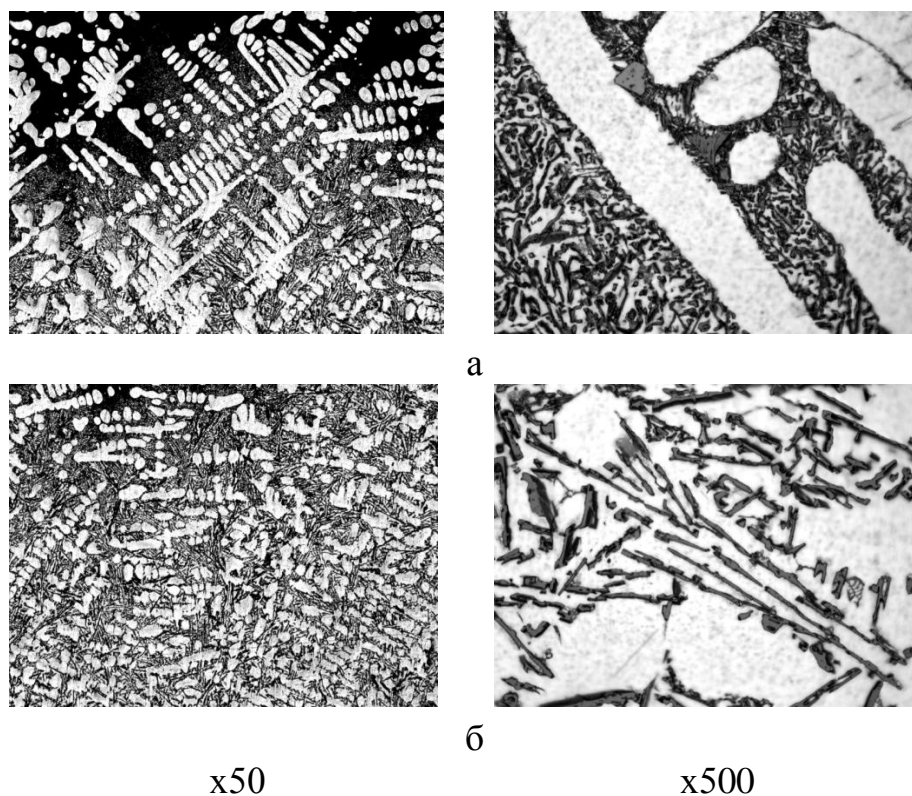
Такие микроструктурные изменения в результате уменьшения скорости охлаждения при кристаллизации расплава сопровождаются снижением в значительной степени твердости силумина Al-11%Si с 90 до 78 НВ.

Кристаллизация расплава с меньшей скоростью охлаждения, несмотря на ухудшение структуры силумина Al-11%Si, приводит к устранению пористости. При этом со снижением скорости охлаждения при кристаллизации количество водорода в силумине повышается с 1,4 до 1,9 см³/100 г Ме. В данном случае отсутствие пор, возможно, связано с тем, что водород в сплаве находится не в молекулярном, а в атомарном состоянии [59].

Обработка расплава Al-11%Si влажным асбестом с последующей имитацией литья в землю, хотя и приводит к появлению в его структуре в небольшом количестве мелких полиэдрических кристаллов первичного кремния и увеличению размеров дендритов α -твердого раствора на 19%, однако способствует диспергированию эвтектического кремния игольчатой формы (рисунок 2.9, см. таблицу 2.1). К тому же после такой обработки расплава в структуре силумина Al-11%Si появляется больше участков с мелкодисперсным строением эвтектики (в середине литого образца наблюдается только модифицированная эвтектика) и происходит незначительное повышение твердости с 78 до 80 НВ [133].

Таким образом, установлено, что обработка расплава Al-11%Si влажным асбестом даже с последующей кристаллизацией при низких скоростях охлаждения способствует модифицированию эвтектики. Изменения микроструктуры силумина коррелируют с повышением содержания атомарного водорода с 1,9 до 2,1 см³/100 г Ме. Однако в данном случае увеличение содержания водорода в результате обработки расплава приводит к порообразованию. Балл пористости, оцениваемой по пятибалльной шкале, согласно ГОСТ 1583-93 [110], соответствует II - III (см. таблицу 2.1), а средний размер пор составляет 0,1 – 0,5 мм.

Результаты исследований, подтверждающие влияние обработки расплава на параметры микроструктуры, количество атомарного водорода и ТКЛР силуминов с содержанием кремния 3, 5, 7 и 11%, приведены в работе [136].



а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.9 – Микроструктура наводороженного сплава Al-11%Si (обработка расплава влажным асбестом, имитация литья в землю) по сечению шлифа при различных увеличениях

Сравнительная оценка влияния обработки расплава влажным асбестом на структуру и твердость изученных силуминов до- и околоэвтектического состава показала, что такая обработка положительно воздействует на морфологию и численные параметры их микроструктуры и практически не влияет на твердость, которая изменяется в пределах 1 – 3%. Обработка расплава влажным асбестом обеспечивает уменьшение размеров дендритов α -твердого раствора в структуре малокремнистых силуминов на 62 – 79% и измельчение эвтектического кремния в структуре сплавов Al-7%Si и Al-11%Si на 23 и 19% соответственно. Модифицирование структуры изученных силуминов после такой обработки расплава коррелирует с повышением содержания атомарного водорода (рисунок 2.10). Причем в данном случае модифицирующее действие водорода проявляется по-разному в зависимости от содержания в них кремния [133]. К тому же установлено, что с

повышением содержания кремния в наводороженных силуминах изученного состава наблюдается увеличение объемной доли эвтектики [132]. Результаты, полученные на автоматическом структурном анализаторе «EPIQUANT» показали, что объемная доля эвтектики наводороженных силуминов с содержанием кремния 3, 5, 7 и 11% составляет 19,7, 23,3, 31,6 и 65,2% соответственно.

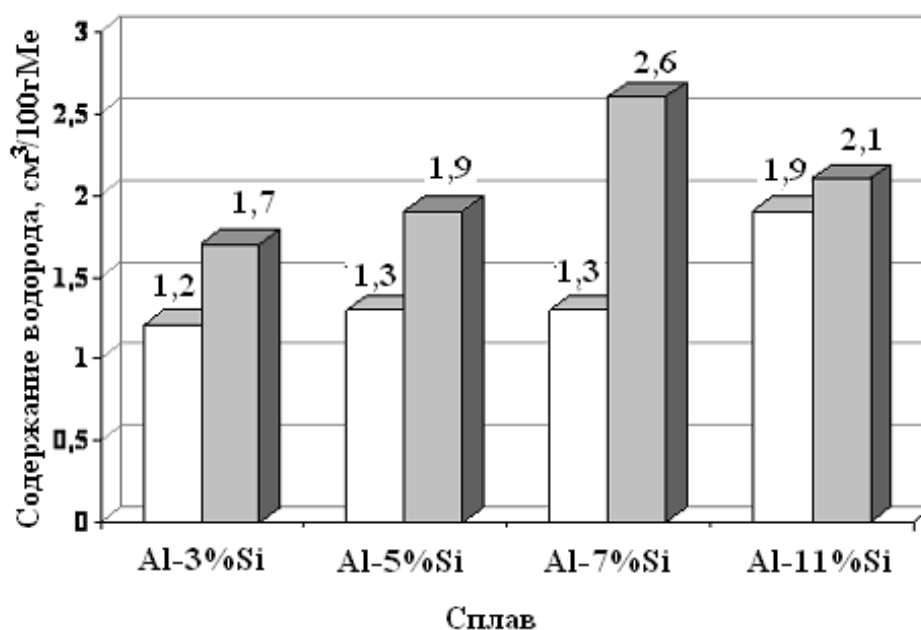


Рисунок 2.10 – Влияние обработки расплава влажным асбестом на содержание атомарного водорода в доэвтектических силуминах

Модифицирующее действие водорода подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, проведенного на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA, согласно которым введение водорода в расплав не приводит к образованию новых фаз (рисунок 2.11). 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. Методом профильного анализа были установлены точные позиции дифракционных пиков соответствующих алюминию и кремнию. Используя полученные с помощью рентгеноструктурного анализа данные, определены параметры

решетки анализируемых фаз. Установлено, что параметр решетки алюминия составляет 0,4051 нм, а кремния – 0,357 нм.

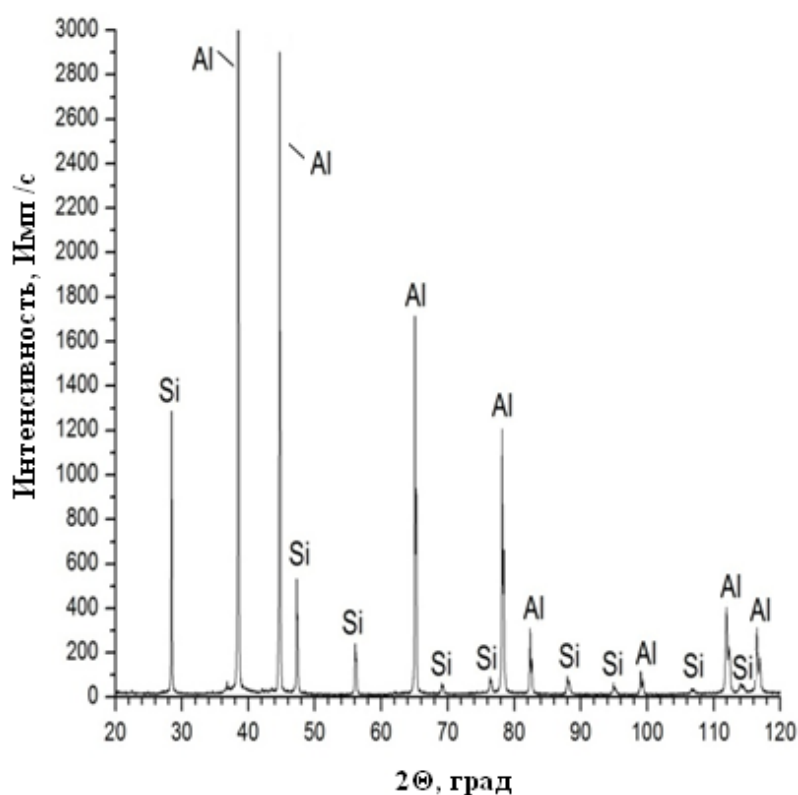
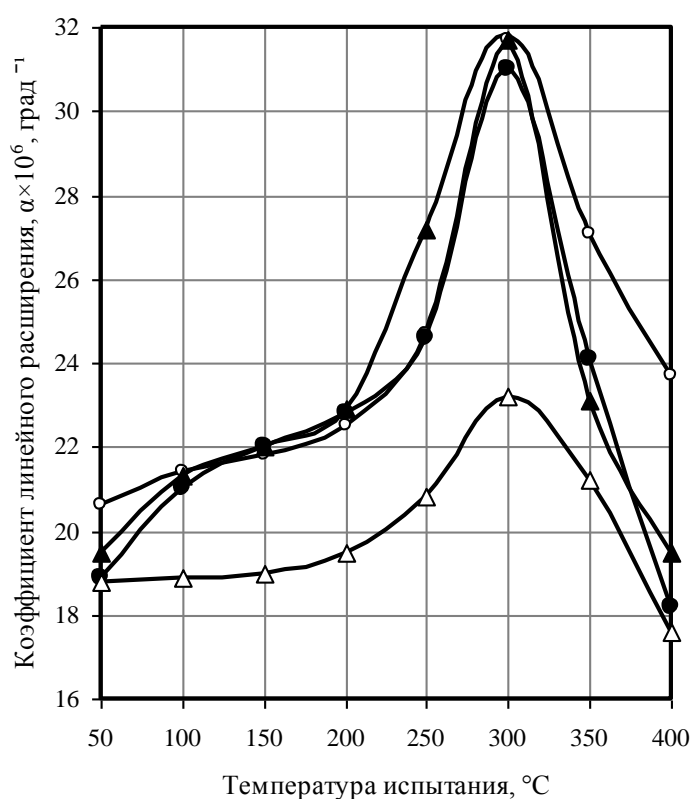


Рисунок 2.11 – Рентгенограмма, полученная при анализе наводороженного сплава Al-11%Si (обработка расплава влажным асбестом)

Установлено, что обработка расплава влажным асбестом является не только способом модифицирования структуры доэвтектических силуминов, но и оказывает влияние на снижение их ТКЛР. Температурные коэффициенты линейного расширения изученных силуминов были определены на оптическом дифференциальном dilatометре Шевенара [137], фиксирующем разность удлинений двух определенных материалов. Для подтверждения полученных результатов измерение ТКЛР проводили в условиях ОАО «Информационные спутниковые системы им. академика М.Ф. Решетнева» (г. Железногорск) на приборе термомеханического анализа ТМА 402 фирмы «NETZSCH - Geratebau GmbH».

В результате дифференциального dilatометрического анализа установлено, что наиболее положительное воздействие обработки расплава влажным асбестом

на ТКЛР проявляется для силумина Al-3%Si. Сплав Al-3%Si обычного приготовления имеет высокие значения температурного коэффициента линейного расширения ($24,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$), а в интервале температур испытания 250-350°C наблюдается аномальное повышение ТКЛР, что свойственно для малокремнистых силуминов. Обработка расплава влажным асбестом уменьшает аномалию теплового расширения силумина на 8% и способствует снижению значений ТКЛР на 23% при высоких температурах испытания, и на 5% – при низких температурах (рисунок 2.12) [132, 133].



○ – ○ – Al-3%Si, без обработки; ● – ● – Al-3%Si, наводороженный
 △ – △ – Al-7%Si, без обработки; ▲ – ▲ – Al-7%Si, наводороженный

Рисунок 2.12 – Влияние обработки расплава влажным асбестом на температурный коэффициент линейного расширения доэвтектических силуминов

Обработка расплава влажным асбестом силумина с более высоким содержанием кремния 7% наоборот повышает его ТКЛР на 18% в интервале температур испытания 100 – 400 $^{\circ}\text{C}$ (рисунок 2.12). При температурах 250 – 300 $^{\circ}\text{C}$ на-

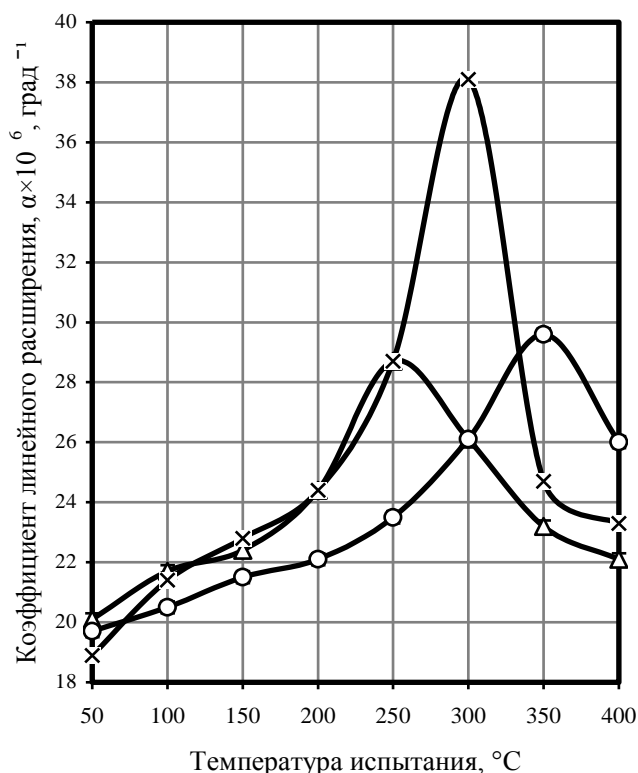
блюдается аномальное повышение температурного коэффициента линейного расширения (на 34%). Возникновение аномалии ТКЛР коррелирует с изменениями микроструктуры сплава Al-7%Si, наблюдающимися после обработки расплава (см. рисунок 2.6) [133].

Аномальное повышение ТКЛР в этом температурном интервале испытания можно объяснить следующим образом. Предположительно, появление аномалии теплового расширения, ее характер и температурный интервал проявления зависят не только от содержания основных и легирующих элементов, но и от содержания элементов внедрения, в частности H и N. Количество атомарного водорода и азота, скорость их диффузии и полнота взаимодействия оказывают влияние на значения ТКЛР в определенном температурном интервале испытания. При температурах испытания 50-150 °C происходит направленное движение атомов водорода. При более высоких температурах испытания (200-300 °C) начинается активное перемещение атомов азота. Общий вклад движения атомов азота и водорода выражается в виде резкого повышения значений ТКЛР [138].

Установлено, что к способам наводороживания, оказывающим положительное влияние на уменьшение аномалии теплового расширения и снижение ТКЛР малокремнистых доэвтектических силуминов, относятся также продувка расплава воздухом и кипячение сплава в 5%-ом щелочном растворе (KOH) (рисунок 2.13).

Они смещают аномалию теплового расширения сплава Al-5%Si при 250-350°C в область более высоких (после продувки расплава воздухом) или более низких (после кипячения сплава в щелочном растворе) температур испытания и уменьшают ее по величине на 11 и 14% соответственно. К тому же продувка расплава воздухом снижает ТКЛР силумина в интервале температур испытания 100-300 °C на 16%, а кипячение сплава в щелочном растворе – на 17% при температурах испытания 300 – 400 °C (рисунок 2.13) [133].

Выстаивание расплава в атмосфере водяного пара с последующей имитацией жидкой штамповки практически не влияет на значения ТКЛР сплава Al-11%Si (рисунок 2.14) [139].



х – х – без обработки;

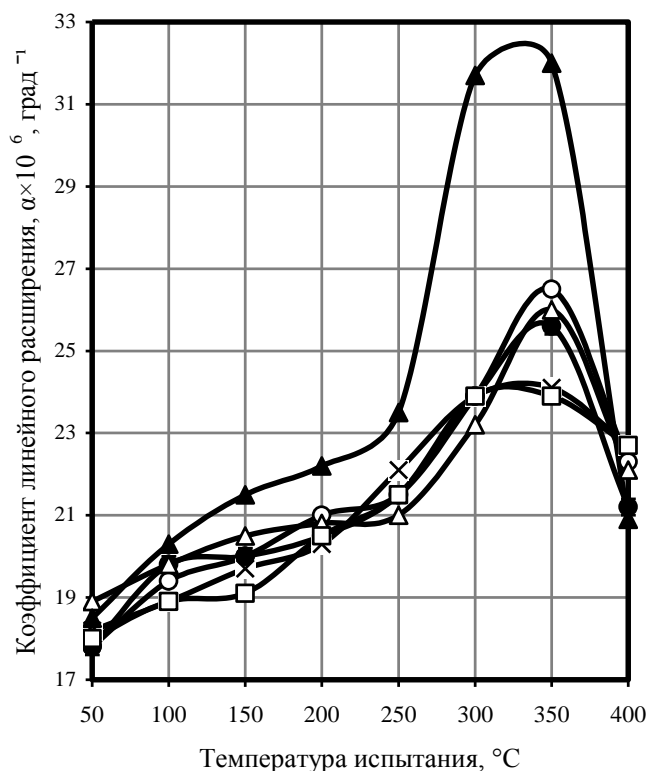
о – о – продувка расплава воздухом;

Δ – Δ – кипячение сплава в 5%-ом растворе (KOH)

Рисунок 2.13 – Влияние способов обработки расплава на температурный коэффициент линейного расширения сплава Al-5%Si

Продувка шихтового кремния воздухом и электролитическое наводороживание шихтового кремния в 20%-ном растворе H_2SO_4 в случае последующей кристаллизацией расплава в холодном алюминиевом кокиле оказывают незначительное влияние на ТКЛР сплава Al-11%Si практически во всем интервале температур испытания, а при 350 $^{\circ}\text{C}$ повышают его значения на 9 и 7% соответственно (рисунок 2.14) [133]. Кристаллизация при более высоких скоростях охлаждения (имитация жидкой штамповки, $v_{\text{охл}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) после продувки шихтового кремния воздухом снижает температурный коэффициент линейного расширения силумина на 4% при 350-400 $^{\circ}\text{C}$ по сравнению с кристаллизацией в алюминиевом кокиле. Имитация жидкой штамповки сплава Al-11%Si наводороженного другим способом (электролитическое наводороживание шихтового кремния) наоборот усили-

вает аномалию его теплового расширения при 300 – 350 °С, по сравнению с кристаллизацией в алюминиевый кокиль. Значения ТКЛР в интервале 300 – 350 °С в данном случае выше на 29% по сравнению с кристаллизацией в алюминиевом кокиле (рисунок 2.14).



х – х – без обработки, алюминиевый кокиль;

○ – ○ – продувка шихтового кремния воздухом, алюминиевый кокиль;

● – ● – продувка шихтового кремния воздухом, имитация жидкой штамповки;

Δ – Δ – обработка шихтового кремния в 20%-ном растворе H₂SO₄, алюминиевый кокиль;

▲ – ▲ – обработка шихтового кремния в 20%-ном растворе H₂SO₄, имитация жидкой штамповки;

□ – □ – выстаивание расплава в атмосфере водяного пара, имитация жидкой штамповки

Рисунок 2.14 – Влияние обработки шихты и расплава на температурный коэффициент линейного расширения силумина Al-11%Si

Таким образом, показано наследственное влияние обработки шихты на ТКЛР доэвтектических силуминов, проявляющееся после кристаллизации. Установлено, что в случае проведения продувки шихтового кремния воздухом на ТКЛР сплава Al-11%Si положительнее влияет последующая кристаллизация рас-

плава при более высоких скоростях охлаждения (имитация жидкой штамповки). Однако в результате осуществления другого способа обработки (электролитическое наводороживание шихтового кремния) более низкие значения ТКЛР наблюдаются наоборот после кристаллизации в алюминиевом кокиле.

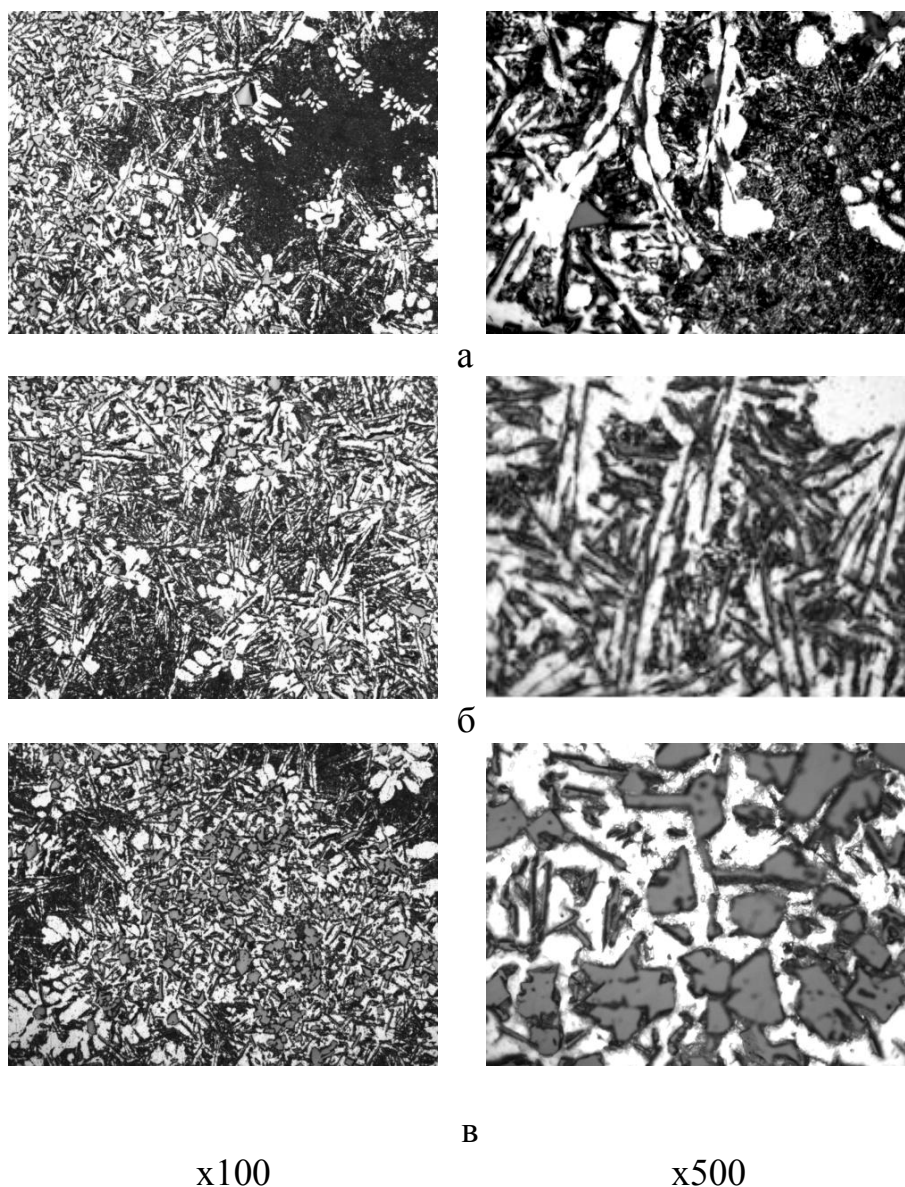
2.2 Влияние способов и режимов обработки расплава на структуру и свойства сплава Al-15%Si

В настоящее время разработано значительное количество способов обработки расплава, обеспечивающих модифицирование структуры заэвтектических силуминов. Многочисленными исследованиями показано, что к таким способам относится обработка расплава водородсодержащими веществами [21, 66, 140 - 142]. Однако слабо изученным остается вопрос о влиянии наводороживания расплава на численные параметры микроструктуры заэвтектических силуминов и их свойства. В связи с этим было исследовано воздействие обработки расплава водородсодержащими веществами на морфологию, размеры, характер распределения структурных составляющих, а также на ТКЛР, плотность, твердость и микротвердость заэвтектического сплава Al-15%Si.

Влияние способов наводороживания. Для заэвтектических силуминов важным является не только измельчение эвтектического кремния, но и первичных кристаллов кремнистой фазы, охрупчивающих сплавы. С целью модифицирования эвтектики и КПК в структуре сплава Al-15%Si применяли тот же способ наводороживания, что и для модифицирования структуры силуминов доэвтектического состава – обработку расплава влажным асбестом при температуре 780°C в течение 10 – 15 минут. После наводороживания расплав заливали в холодный алюминиевый кокиль. Температура заливки соответствовала температуре обработки расплава.

Металлографический анализ сплава Al-15%Si обычного приготовления показал, что его микроструктура представляет собой дендриты α -твердого раствора,

расположенные в местах скопления дендритов первичные кристаллы кремнистой фазы формой, стремящейся к правильным многогранникам, и неравномерно модифицированную эвтектику. При этом местами наблюдается эвтектика сотового строения [132]. Микроструктура сплава Al-15%Si показана на рисунке 2.15, а ее характеристики приведены в таблице 2.2.



а – середина шлифа; б, в – край шлифа

Рисунок 2.15 – Микроструктура сплава Al-15%Si (обычное приготовление)
по сечению шлифа при различных увеличениях

Твердость сплава Al-15%Si составляет 80 НВ, а содержание атомарного водорода в силумине – $1,6 \text{ см}^3/100 \text{ г Me}$. Пористость у заэвтектического силумина не

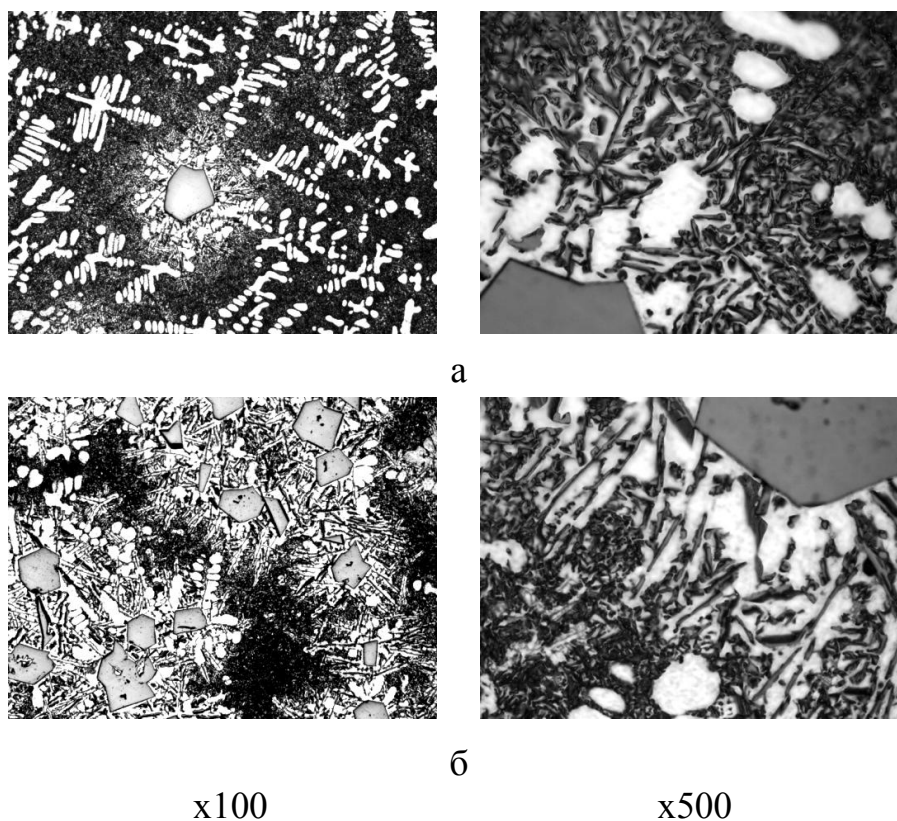
наблюдается, что возможно связано с присутствием водорода в данном случае не в молекулярном, а в атомарном состоянии.

Таблица 2.2 – Влияние способов обработки расплава водородсодержащими веществами на содержание водорода и характеристики микроструктуры сплава Al-15%Si

Способ обработки расплава	Характеристики микроструктуры					[H], см ³ / 100г Me
	Эвтектика	Размер эвтектического кремния, мкм	Размер КПК, мкм	Размер дендритов α-твердого раствора, мкм	Балл пористости (ГОСТ 1589-93)	
Без обработки	Модифицированная	$\frac{0,3-0,5}{0,2-1,9}$	$\frac{34-60}{12-170}$	$\frac{133-274}{133-441}$	–	1,6
	Слабо модифицированная	$\frac{41-60}{34-87}$				
Обработка влажным асбестом	Модифицированная	0,4-2,3	$\frac{103-140}{79-190}$	214-315	3	2,4
	Слабо модифицированная	12,3-57,9				
Выстаивание в атмосфере водяного пара	Модифицированная	$\frac{0,2-0,3}{0,2-5,3}$	63-143	$\frac{287-415}{206-517}$	–	1,8
Продувка водородом	Модифицированная	$\frac{0,9-4,3}{0,9-5,5}$	$\frac{30-72}{26-150}$	–	1	1,9
Примечание: в числителе приведен средний размер структурных составляющих, в знаменателе – минимальный и максимальный размер						

Установлено, что обработка расплава влажным асбестом оказывает влияние на морфологию и размеры структурных составляющих, свойства и содержание атомарного водорода в сплаве Al-15%Si. После наводороживания расплава таким способом в структуре силумина наблюдается меньше участков слабо модифицированной эвтектики. Обработка расплава влажным асбестом способствует из-

мельчению эвтектического кремния игольчатой формы и в некоторых областях структуры – дендритов α -твердого раствора. Однако такая обработка расплава не обеспечивает диспергирование первичных кристаллов кремнистой фазы. После обработки расплава влажным асбестом размеры КПК увеличиваются с 170 до 190 мкм (таблица 2.2, рисунок 2.16) [133, 136].



а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.16 – Микроструктура сплава Al-15%Si (обработка расплава влажным асбестом) по сечению шлифа при различных увеличениях

Изменения микроструктуры силумина в результате обработки расплава влажным асбестом коррелируют с количественным содержанием атомарного водорода в сплаве. После такой обработки расплава наблюдается повышение содержания водорода в силумине Al-15%Si с 1,6 до 2,4 см³/100 г Ме и порообразование, связанное, по-видимому, с присутствием водорода не только в атомарном, но и в молекулярном состоянии. Балл пористости, оцениваемой по пятибалльной

шкале согласно ГОСТ 1583-93, соответствует III (средняя пористость), средний размер пор составляет 0,3 мм.

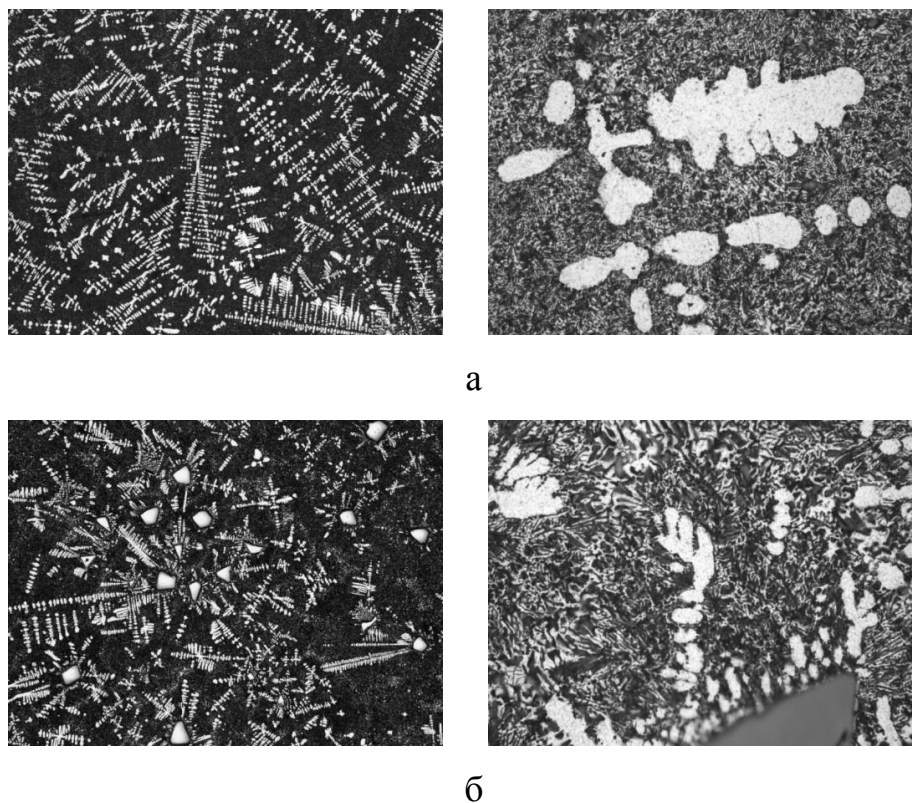
Обработка расплава влажным асбестом повышает твердость сплава Al-15%Si на 5% (с 80 до 84 НВ) и снижает его ТКЛР в низкотемпературном интервале испытания (на 3%). Однако при более высоких температурах испытания наводороживание таким способом повышает значения ТКЛР на 7% (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Влияние обработки расплава влажным асбестом на температурный коэффициент линейного расширения сплава Al-15%Si

Обработка расплава	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6 \text{град}^{-1}$ в интервале температур, °C	
	50-150	350-450
Без обработки	18,3	19,2
Наводороживание	17,8	20,5

Таким образом, установлено, что обработка расплава влажным асбестом не обеспечивает диспергирование первичного кремния, хотя и приводит к измельчению эвтектики и дендритов α -твердого раствора, и оказывает незначительное влияние на твердость и ТКЛР сплава Al-15%Si. В связи с этим было изучено влияние таких эффективных способов модифицирования структуры силуминов, как выстаивание расплава в атмосфере водяного пара при температуре 780°C в течение 10 минут и продувка расплава водородом с температуры 900°C в течение 10 минут. Выплавленные сплавы заливали в холодный алюминиевый кокиль. Температура заливки соответствовала температуре обработки расплава.

Металлографическими исследованиями установлено, что оба способа введения водорода в расплав обеспечивают измельчение как эвтектического, так и первичного кремния в структуре сплава Al-15%Si (рисунки 2.17 и 2.18, см. таблицу 2.2). При этом они оказывают влияние на объемную долю и морфологию структурных составляющих.



x50

x500

а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.17 – Микроструктура сплава Al-15%Si (выстаивание расплава в атмосфере водяного пара) по сечению шлифа при различных увеличениях

После выстаивания расплава в атмосфере водяного пара в структуре заэвтекктического силумина наблюдается эвтектика только мелкодисперсного строения, а эвтектический кремний игольчатой формы не обнаруживается даже при значительных увеличениях ($\times 1000$), в отличие от обработки расплава влажным асбестом (рисунок 2.17). Установлено, что выстаивание в атмосфере водяного пара увеличивает объемную долю эвтектики с 53,1 до 67,2%. Показано, что выстаивание расплава в атмосфере водяного пара, хотя и увеличивает размеры дендритов α -твердого раствора, имеющих четкую огранку, однако уменьшает их объемную долю (см. таблицу 2.2). Одновременное повышение размеров дендритов α -твердого раствора и измельчение первичного кремния в данном случае согласуется с данными работы [37]. Авторами работы [37] показано, что модификатор, адсорбируясь на поверхность кристалликов кремния, сдерживает их развитие,

вследствие чего алюминий становится ведущей фазой. Таким образом, в результате кристаллизации дендрит алюминия приобретает способность к росту в виде сильно разветвленных кристаллов с тончайшими осями, разделяющими жидкость на ряд микрообъемов, замкнутых в межосных пространствах дендритов. При этом кристаллизация кремния в таких микрообъемах приводит к его измельчению.

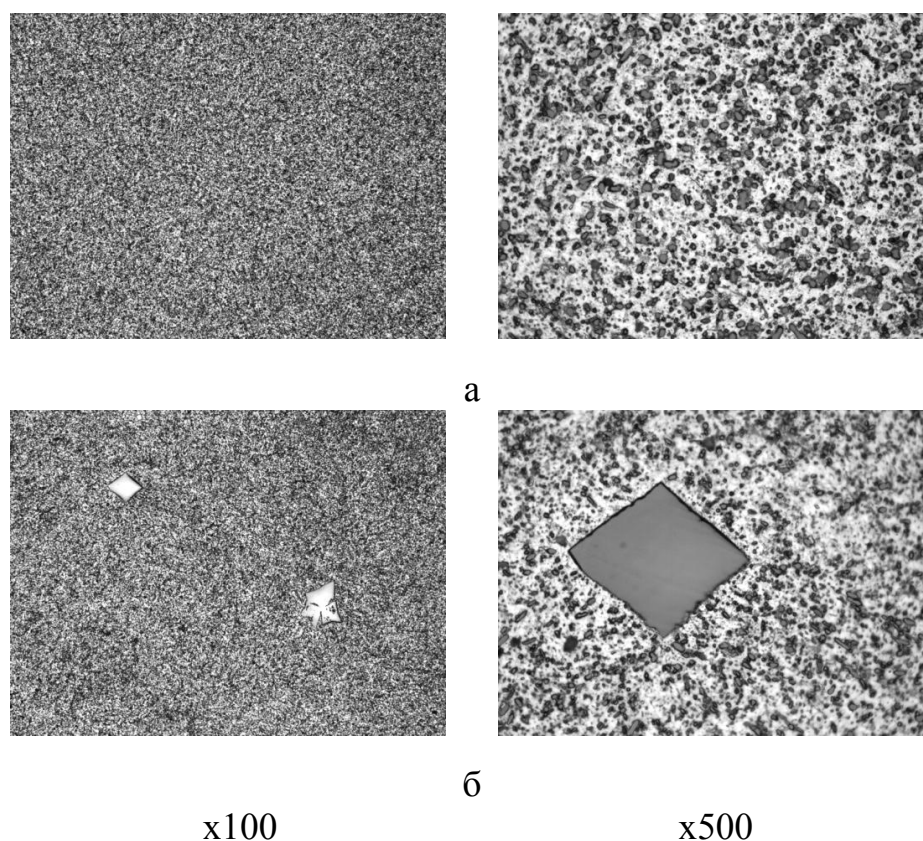
Установлено, что выстаивание расплава в атмосфере водяного пара обеспечивает модифицирование структуры силумина Al-15%Si, не снижая при этом значений твердости. В данном случае обработка расплава незначительно повышает твердость силумина с 80 до 82 НВ.

Выстаивание расплава в атмосфере водяного пара повышает содержание атомарного водорода в силумине Al-15%Si в меньшей степени (с 1,6 до 1,8 см³/100 г Ме), по сравнению с обработкой влажным асбестом, и не приводит к порообразованию. Это связано, по-видимому, с тем, что в данном случае растворенный в расплаве водород при кристаллизации расплава практически весь фиксируется в твердом растворе [16, 59].

С целью усиления процесса обработки расплава водородсодержащими веществами, по сравнению с выстаиванием в атмосфере водяного пара, за счет исключения влияния кислорода на эффект наводороживания, а также для уменьшения шлакообразования проводили продувку водородом, получаемым при взаимодействии алюминия и щелочи (NaOH) в реакционной колбе лабораторной установки. При такой обработке водород из колбы поступал в расплав через алундовую трубку.

Сравнительный металлографический анализ наводороженного различными способами силумина Al-15%Si показал, что в данном случае оптимальным способом модифицирования является продувка расплава водородом (рисунок 2.18, см. таблицу 2.2). Такой способ введения водорода в расплав приводит к уменьшению размеров эвтектического кремния с 87 до 5,5 мкм и кристаллов первичного кремния с 170 до 150 мкм. Продувка расплава водородом в значительной степени увеличивает объемную долю эвтектики с 53,1 до 92% и уменьшает объемную долю первичных кристаллов кремнистой фазы с 19,8 до 8%, а также устраняет наличие

в структуре дендритов α -твердого раствора. Таким образом, продувка расплава водородом позволяет получить микроструктуру, состоящую из эвтектики тонкого строения и КПК полиэдрической и неправильной геометрической формы, присутствующих в основном в периферийной зоне образца в небольшом количестве (рисунок 2.18, см. таблицу 2.2) [133].



а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.18 – Микроструктура наводороженного сплава Al-15%Si
(продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин)
по сечению шлифа при различных увеличениях

Такие изменения микроструктуры силумина Al-15%Si после продувки расплава водородом сопровождаются повышением твердости в большей степени (с 80 до 87 НВ) по сравнению с остальными изученными способами введения водорода в расплав.

Установлено, что продувка расплава водородом увеличивает содержание водорода в сплаве с 1,6 до 1,9 $\text{см}^3/100$ г Ме. Показано, что в данном случае в си-

лумине наблюдается пористость, так же как, и после обработки расплава влажным асбестом. Однако после продувки расплава водородом, поры присутствуют только в периферийной зоне образца, а не по всей его поверхности, обладают меньшими размерами (0,05 – 0,09 мм по сравнению с 0,3 мм) и сплав имеет меньший балл пористости (I по сравнению с III).

Таким образом, установлено, что одновременное измельчение эвтектического и первичного кремния и максимальное повышение твердости связано с достижением оптимального содержания водорода ($1,9 \text{ см}^3/100 \text{ г Me}$), присутствие которого приводит не только к увеличению числа центров кристаллизации, но и затрудняет рост кристаллов. Это можно объяснить с помощью известного механизма формирования выделений кремнистой фазы при кристаллизации заэвтектических силуминов, модифицированных водородом, представленного следующим образом. В расплавленном алюминии содержится связанный и свободный кислород за счет частичного разложения Al_2O_3 . При растворении кремния в жидком алюминии в расплав поступают значительное количество водорода и азота, содержащиеся в кремнии. Поэтому расплав бинарных силуминов можно рассматривать как сложную систему Al-Si-H-O-N. Наиболее подвижным элементом является водород. Его коэффициент диффузии на несколько порядков больше, чем у других элементов внедрения (N и O). Поэтому при охлаждении расплава наиболее неравномерным будет распределение водорода. Водород при затвердевании расплава входит в состав твердых растворов внедрения, а при даже незначительных флуктуациях температуры в расплаве образует водородные сегрегации или обогащенные водородом кластеры. Наличие повышенного содержания атомов водорода является причиной ослабления сил взаимодействия атомов матрицы. Такое ослабление приводит к активации фазовых переходов, то есть водород облегчает образование новых фаз. Таким образом, при охлаждении расплава силумина участки с повышенным содержанием водорода становятся местами зарождения и роста кремнистой фазы, так как именно в эти участки происходит направленная диффузия элементов, менее подвижных по сравнению с водородом – кислорода, азота и кремния [131, 138].

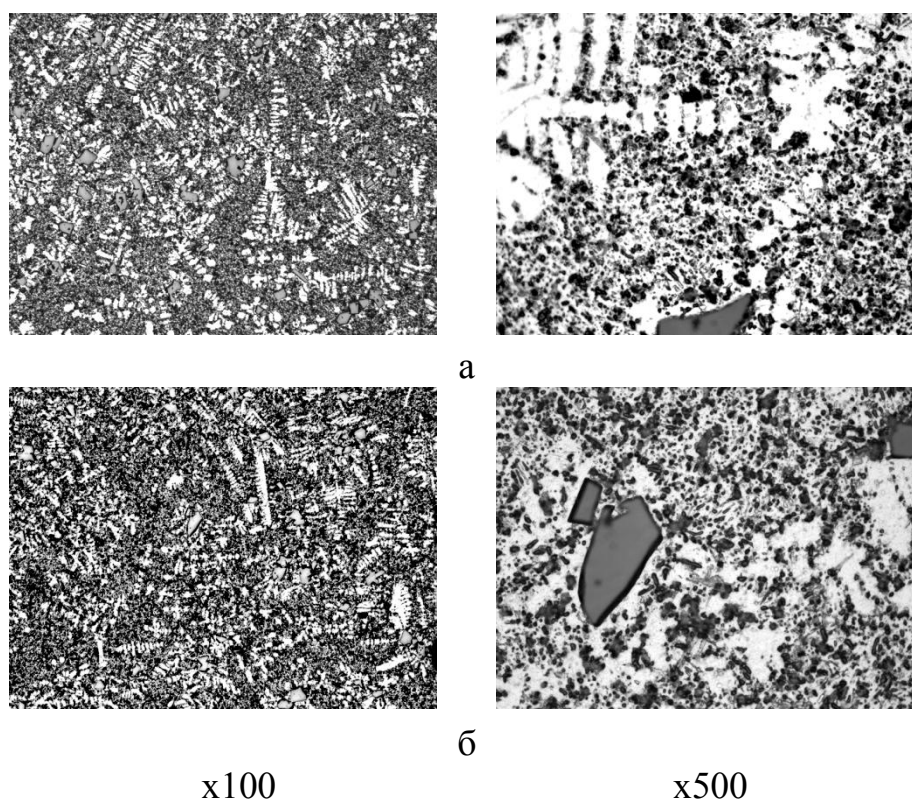
С учетом того, что водород является поверхностно активным элементом, его влияние на формирование структуры силуминов при кристаллизации связано не только с увеличением числа центров кристаллизации, но и с замедлением скорости роста кристаллов кремния. При движении фронта кристаллизации растущего кристалла из-за разности растворимости в жидком и твердом состоянии (более чем в 10 раз) водород оттесняется в пограничные слои жидкости и скапливается на гранях растущего кристалла. Такое поведение водорода затрудняет подвод атомов или микрогруппировок кремния, необходимых для дальнейшего роста кристалла. С этим, вероятно, связано уменьшение скорости роста кристаллов кремния [131].

Влияние времени наводороживания. Улучшение структуры и свойств силуминов в значительной степени зависит от правильного выбора, не только способа, но и режима наводороживания расплава. Поэтому было изучено влияние продувки расплава водородом, получаемым при взаимодействии алюминия и щелочи NaOH, в течение различного времени (1, 5, 10 и 20 минут) на параметры микроструктуры, ТКЛР, плотность, твердость и микротвердость сплава Al-15%Si.

Расплав Al-15%Si продували водородом по двум вариантам: с температуры 860 °C в течение 1 и 5 минут и с температуры 900 °C в течение 10 и 20 минут. Выплавленные силумины заливали в холодный алюминиевый кокиль. Температура заливки соответствовала температуре наводороживания расплава. Влияние более высокого времени продувки водородом не рассматривали, так как известно, что увеличение времени наводороживания до 30-40 минут может привести к размо-дифицированию эвтектики и образованию крупных кристаллов кремнистой фазы [59].

Металлографическими исследованиями установлено, что наводороживание расплава Al-15%Si в течение 1 минуты устраняет наличие в структуре участков слабо модифицированной эвтектики и увеличивает объемную долю дендритов α -твердого раствора с 27,1 до 41,2%. Причем в центральной части образца дендриты присутствуют в большем количестве, чем по краям. Таким образом, структура силумина представляет собой мелкодисперсную эвтектику, дендриты

α -твердого раствора и первичные кристаллы кремнистой фазы той же формы, что и у силумина обычного приготовления (рисунок 2.19).



а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.19 – Микроструктура наводороженного сплава Al-15%Si

(продувка расплава водородом, $\tau=1$ мин)

по сечению шлифа при различных увеличениях

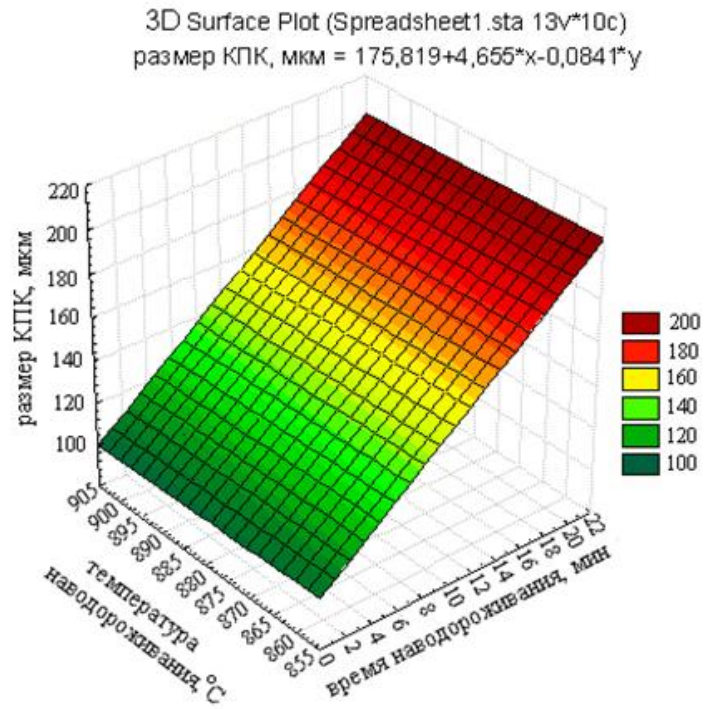
Микроструктура сплава Al-15%Si обычного приготовления, состоящая из неравномерно модифицированной эвтектики, дендритов α -твердого раствора и первичных кристаллов кремнистой фазы и ее характеристики были представлены ранее (см. рисунок 2.15 и таблицу 2.2).

Показано, что наводороживание расплава в течение 1 минуты оказывает влияние не только на морфологию и объемную долю структурных составляющих, но и на их размер: измельчает эвтектический и первичный кремний, и способствует увеличению размеров дендритов α -твердого раствора (таблица 2.4, см. рисунок 2.19).

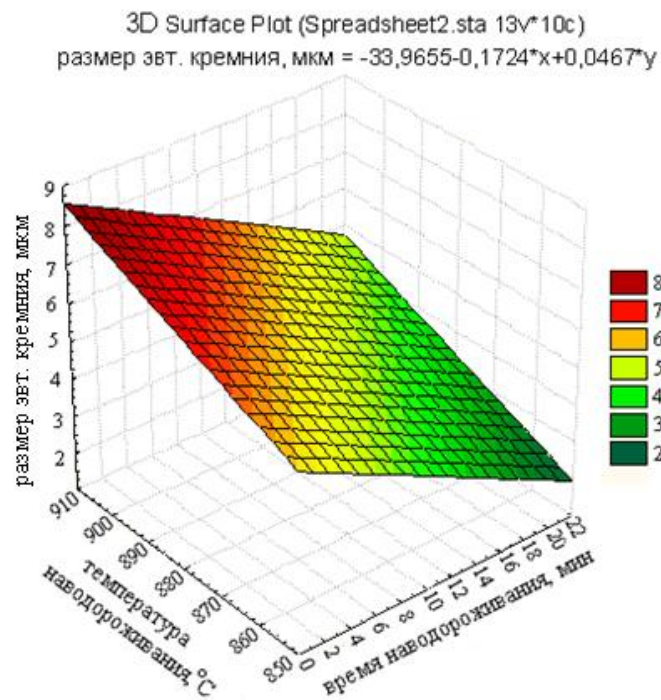
Таблица 2.4 – Влияние времени продувки расплава водородом на содержание водорода и характеристики микроструктуры сплава Al-15%Si

Время наводо-рожива-ния, мин	Характеристики микроструктуры					[H], см ³ / 100 г Me
	Эвтектика	Размер эвтектиче-ского кремния, мкм	Размер КПК, мкм	Размер дендритов α-твердого раствора, мкм	Балл пористо-сти (ГОСТ 1589-93)	
–	Модифи-цированная	$\frac{0,3-0,5}{0,2-1,9}$	$\frac{34-60}{12-170}$	$\frac{133-274}{133-441}$	–	1,6
	Слабо мо-дифициро-ванная	$\frac{41-60}{34-87}$				
1	Модифи-цированная	$\frac{0,5-3,3}{5,4-8,2}$	$\frac{20-64}{20-100}$	100-652	2	1,7
5	Модифи-цированная	0,9-3,2	$\frac{30-50}{10-135}$	300-600	–	1,7
	Слабо мо-дифициро-ванная	6,0-14				
10	Модифи-цированная	$\frac{0,9-4,3}{0,9-5,5}$	$\frac{30-72}{26-150}$	–	1	1,9
20	Модифи-цированная	1,0-5,5	$\frac{20-70}{20-190}$	184-500	–	1,4
Примечание: в числителе приведен средний размер структурных составляющих, в знаменателе - минимальный и максимальный размер						

Закономерность изменения размеров эвтектического и первичного 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 2.20).



а



б

а – размер КПК, б – размер эвтектического кремния

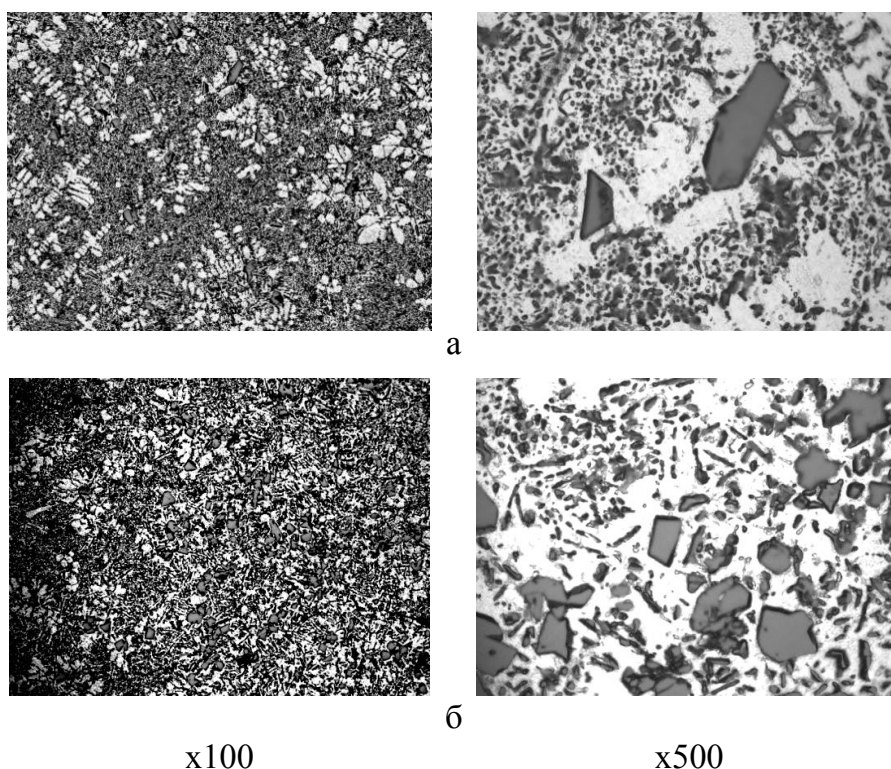
Рисунок 2.20 – Влияние режима продувки расплава водородом на размеры КПК и эвтектического кремния в структуре сплава Al-15%Si

При этом показано, что существует возможность прогнозировать изменение размеров структурных составляющих в зависимости от режима обработки рас-

плава, оказывающей влияние на количественное содержание атомарного водорода в силумине.

Показано, что продувка расплава водородом в течение 1 минуты незначительно увеличивает содержание атомарного водорода в сплаве Al-15%Si (с 1,6 до 1,7 см³/100 г Ме), однако приводит к порообразованию. Балл пористости, оцениваемой по пятибалльной шкале, согласно ГОСТ 1583-93, соответствует II (пониженная пористость), средний размер пор составляет 0,06 - 0,1 мм.

Установлено, что продувка расплава водородом в течение 5 минут, так же, как и наводороживание при меньшем времени, измельчает КПК и эвтектику, увеличивает размеры дендритов α -твердого раствора. В данном случае изменение размеров структурных составляющих проявляется в меньшей степени, по сравнению с наводороживанием расплава в течение 1 минуты. К тому же продувка расплава водородом в течение 5 минут, по сравнению с наводороживанием при меньшем времени, не обеспечивает устранение в структуре силумина областей слабо модифицированной эвтектики (рисунок 2.21, см. таблицу 2.4).



а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.21 – Микроструктура наводороженного сплава Al-15%Si (продувка расплава водородом, $\tau=5$ мин) по сечению шлифа при различных увеличениях

Продувка расплава водородом в течение 5 минут, так же, как и наводороживание расплава при меньшем времени, незначительно увеличивает содержание водорода в сплаве Al-15%Si (с 1,6 до 1,7 см³/100г Ме). Однако такая обработка расплава не приводит к порообразованию. Это, по-видимому, связано с тем, что растворенный в расплаве водород при кристаллизации практически весь фиксируется в твердом растворе [16, 59].

Микроструктура силумина Al-15%Si после продувки расплава водородом в течение 10 минут приведена ранее на рисунке 2.18 и состоит из эвтектики тонкого строения и КПК, присутствующих в небольшом количестве. Показано, что обработка расплава по данному режиму, так же, как и наводороживание в течение 1 и 5 минут, способствует диспергированию первичного и эвтектического кремния. Причем в данном случае измельчение эвтектики происходит в большей степени (см. таблицу 2.4 и рисунок 2.20). К тому же продувка расплава водородом в течение 10 минут, в отличие от наводороживания при меньшем времени, в значительной степени увеличивает объемную долю эвтектики от 53,1 до 92% и уменьшает объемную долю КПК от 19,8 до 8% в структуре сплава Al-15%Si.

Установлено, что продувка расплава водородом в течение 10 минут в большей степени увеличивает содержание водорода в сплаве Al-15%Si (с 1,6 до 1,9 см³/100 г Ме), по сравнению с наводороживанием при меньшем времени. При этом показано, что такая обработка расплава, так же, как и наводороживание в течение 1 минуты, приводит к порообразованию. Однако в данном случае поры наблюдаются только в периферийной зоне образца, а не по всей его поверхности и имеют меньший размер (0,05 – 0,09 мм по сравнению с 0,06 – 0,1мм). Балл пористости у сплава Al-15%Si, наводороженного в течение 10 минут, гораздо ниже I (мелкая пористость) по сравнению с II (пониженная пористость).

Металлографический анализ показал, что наводороживание расплава в течение 20 минут способствует модифицированию эвтектики, так же, как и обработка расплава в течение 1 и 10 минут, и приводит к увеличению размеров дендритов α -твердого раствора, аналогично продувке расплава водородом в течение 1 и 5 минут (рисунок 2.22).

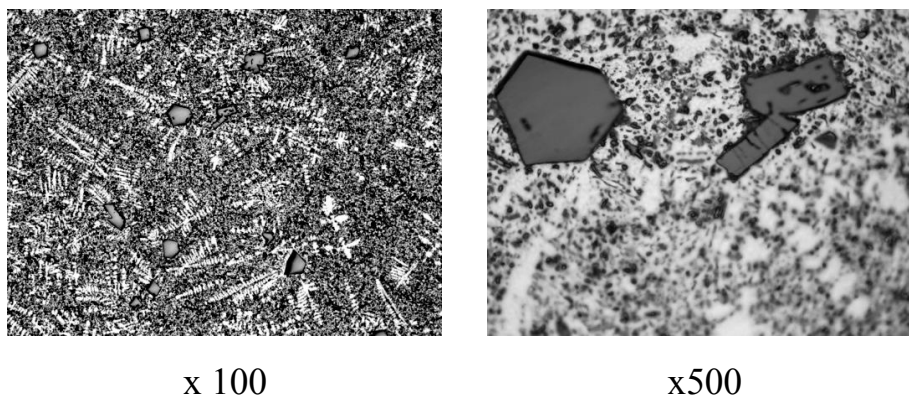


Рисунок 2.22 – Микроструктура наводороженного сплава Al-15%Si
(продувка расплава водородом, $\tau=20$ мин)

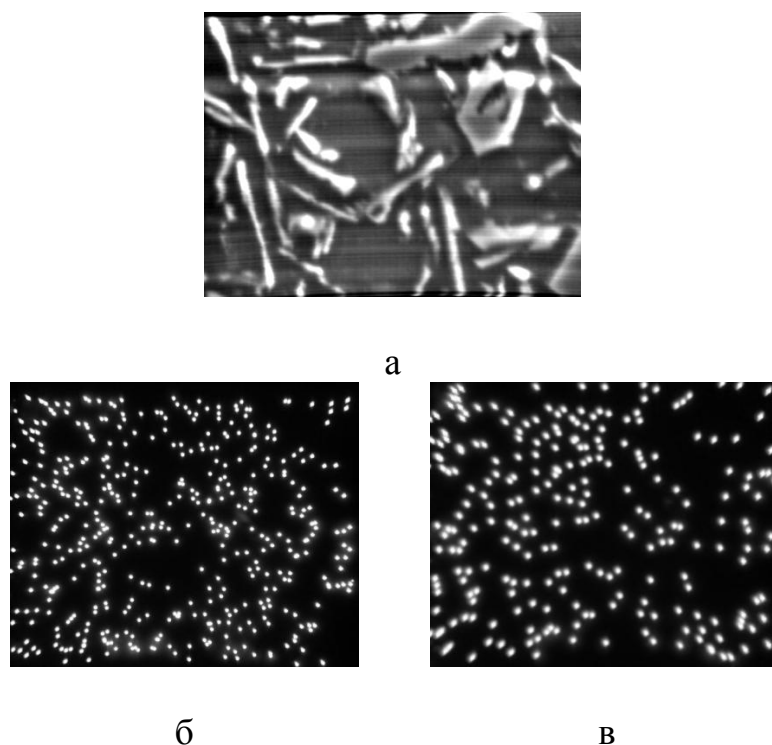
Увеличение времени наводороживания до 20 минут не способствует порообразованию, однако, в отличие от остальных исследованных режимов продувки водородом, приводит к эффекту «перемодифицирования» структуры, который заключается в увеличении размеров первичных кристаллов кремнистой фазы (см. таблицу 2.4). При этом содержание атомарного водорода в силумине Al-15%Si в данном случае уменьшается с 1,6 до 1,4 см³/100 г Ме. Таким образом, процесс огрубления структуры при длительном времени продувки расплава водородом, объясняется тем, что в данном случае модифицирующее действие водорода изменяется на рафинирующее [59]. Поэтому повышение времени обработки расплава до 20 минут проводить нецелесообразно.

Таким образом показано, что наибольший эффект модифицирования микроструктуры сплава Al-15%Si, который заключается в измельчении первичного и эвтектического кремния, а также в увеличении объемной доли эвтектики в значительной степени (на 42 %), проявляется после обработки расплава в течение 10 минут, по сравнению с остальными изученными режимами продувки расплава водородом [133].

Исследование тонкого строения исходного и наводороженного по разным режимам сплава Al-15%Si проводили с помощью метода растровой электронной микроскопии. Для этого использовали микроскоп Carl Zeiss EVO 50 XVP с микроанализатором типа X-АСТ, а также микроскоп РЭМ-100У. Методом растровой

электронной микроскопии были получены наглядные «объемные» изображения. Также, используя эффект композиционного контраста, позволяющего на РЭМ наблюдать и ранжировать по среднему атомному номеру имеющиеся в образце фазы, выявлены фазы и в результате исследования их с помощью микроанализатора установлен характер распределения основных элементов и примесей (железа) по объему сплава Al-15%Si в зависимости от режима обработки (рисунки 2.23–2.27).

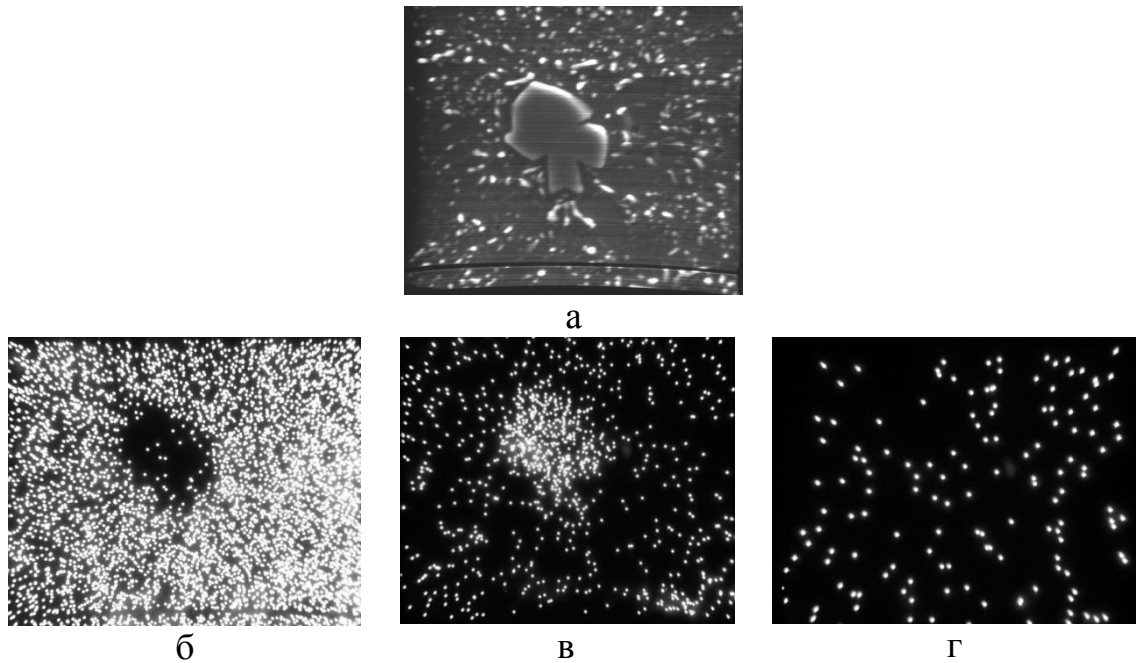
Сравнение полученных электронных изображений сплавов, обработанных в течение различного времени, показывает, что наводороживание расплава в течение 10 минут обеспечивает характеристики тонкой структуры. При увеличении 1000 отчетливо видно, что после продувки расплава водородом в течение 10 минут частицы кремния имеют сферическую форму и гораздо меньшие размеры (2 – 10 мкм), а также наблюдается их равномерное распределение по объему сплава (рисунок 2.26) [133].



а – объемное изображение,

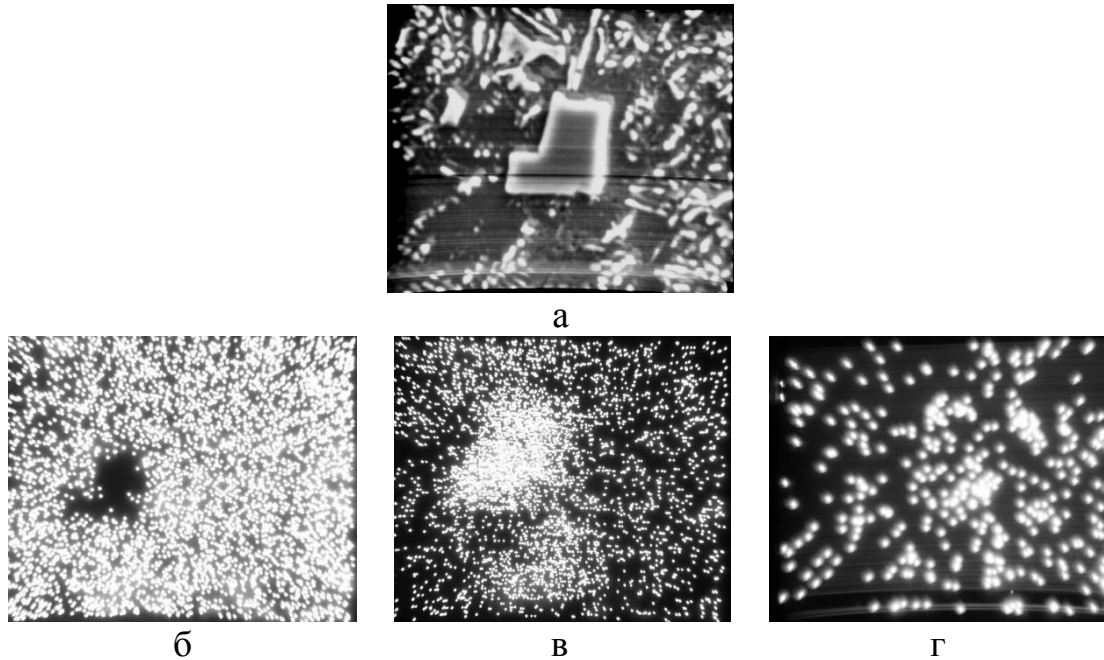
б – распределение алюминия, в – распределение кремния

Рисунок 2.23 – Электронное изображение сплава Al-15%Si
(обычное приготовление), РЭМ x750



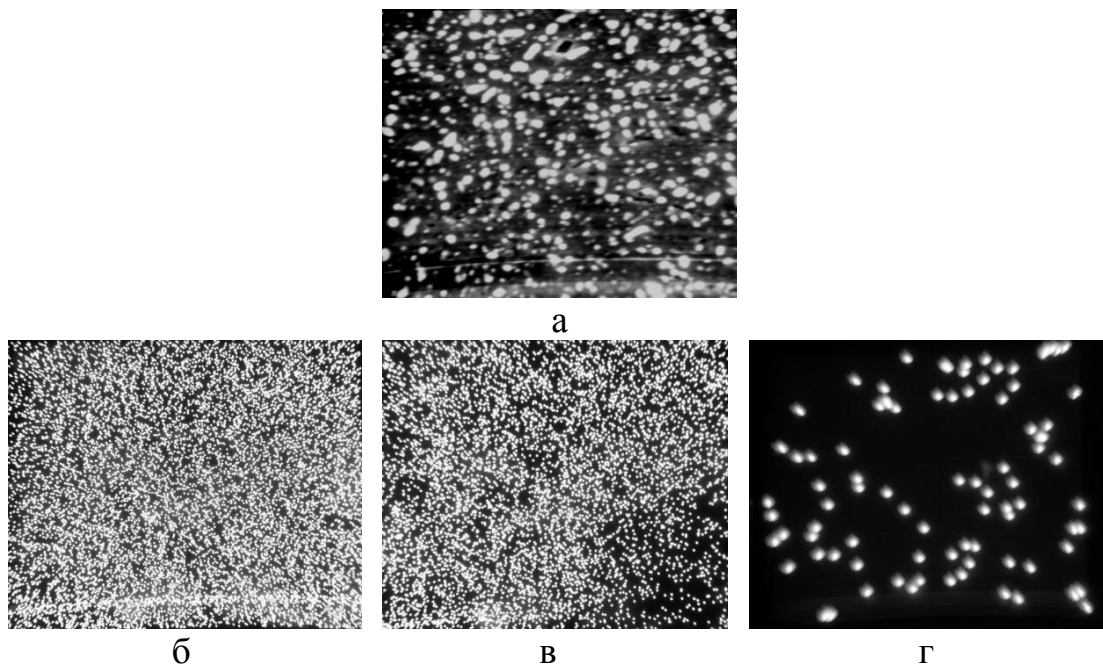
а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

Рисунок 2.24 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si
(продувка расплава водородом, $\tau=1$ мин), РЭМ x750



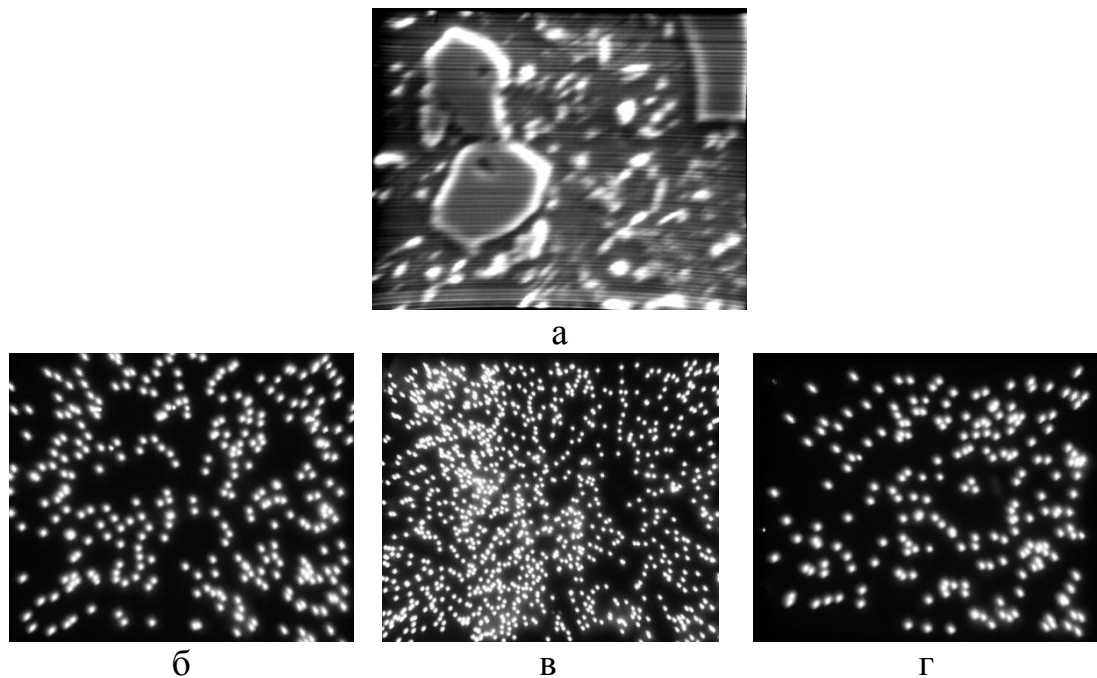
а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

Рисунок 2.25 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si
(продувка расплава водородом, $\tau=5$ мин), РЭМ x750



а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

Рисунок 2.26 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si
(продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин), РЭМ x750

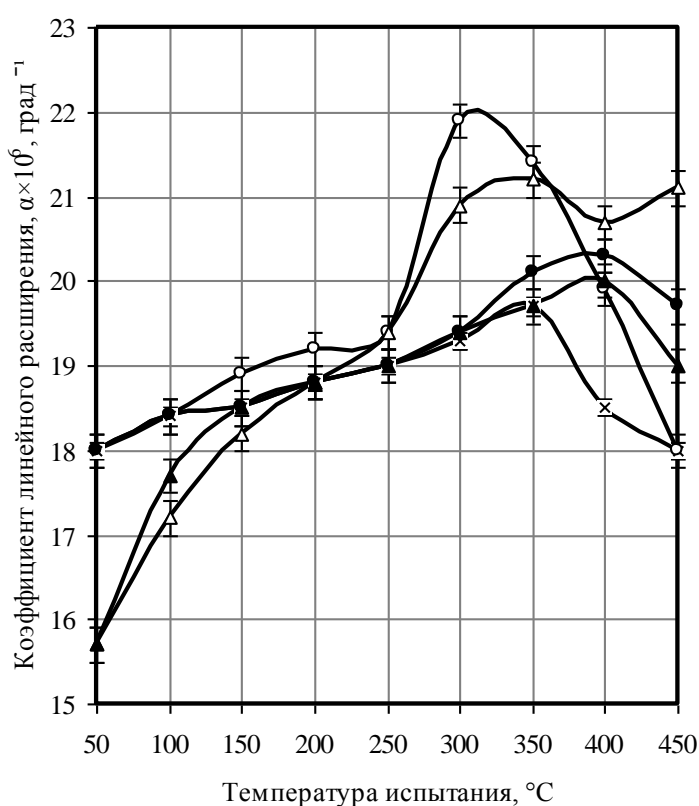


а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

Рисунок 2.27 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si
(продувка расплава водородом, $\tau=20$ мин), РЭМ x750

Установлено, что режим продувки расплава водородом оказывает значительное влияние не только на микроструктуру сплава Al-15%Si, но и на его физико-механические свойства, такие как ТКЛР, плотность, твердость и микротвердость структурных составляющих.

Показано, что наводороживание расплава в течение 1 и 5 минут повышает значения ТКЛР силумина в интервале температур испытания 150 – 400 °С и 300 – 450 °С соответственно [143]. При этом в данном случае при температурах 300 – 350°С наблюдается аномалия линейного расширения (рисунок 2.28).



x – x – исходный, o – o – 1 мин, ● – ● – 5 мин, Δ – Δ – 10 мин, ▲ – ▲ – 20 мин

Рисунок 2.28 – Влияние времени продувки расплава водородом на температурный коэффициент линейного расширения сплава Al-15%Si

Снижению температурного коэффициента линейного расширения сплава Al-15%Si способствует наводороживание расплава при более длительном времени. Продувка расплава водородом в течение 10 и 20 минут снижает ТКЛР в интервале 50 – 150 °С, то есть при температурах эксплуатации приборной техники, достигая значений $15,7 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ при 50 °С. При этом показано, что наводорожи-

вание в течение 10 минут, в большей степени уменьшает значения ТКЛР, по сравнению с обработкой расплава в течение 20 минут (рисунок 2.28) [133, 143].

Анализ полученных данных при определении плотности, твердости и микротвердости структурных составляющих наводороженного в течение различного времени сплава Al-15%Si показал, что продувка расплава водородом по всем исследованным режимам способствует снижению плотности и повышению твердости силумина и микротвердости КПК. Плотность в данном случае определяли на аналитических весах АДВ-200М методом гидростатического взвешивания, а микротвердость структурных составляющих измеряли на цифровом микротвердомере модели *HVS-1000A* и полуавтоматическом микротвердомере *Wolpert Group 402 MVD* в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76 [144].

Результаты определения плотности показали, что наводороживание в течение 1 и 20 минут, незначительно уменьшает плотность силумина обычного приготовления с 2638 кг/м^3 до 2624 и 2628 кг/м^3 соответственно. Продувка расплава продолжительностью 5 и 10 минут наиболее положительно воздействует на плотность, уменьшая ее до значений 2581 и 2602 кг/м^3 соответственно (рисунок 2.29).

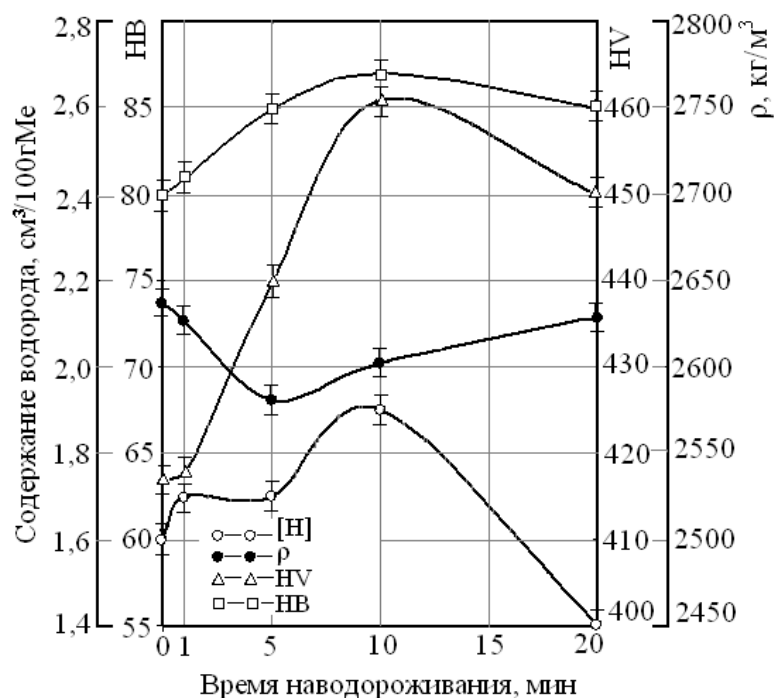


Рисунок 2.29 – Влияние времени продувки расплава водородом на содержание водорода и физико-механические свойства сплава Al-15%Si

Показано, что продувка расплава водородом в течение 10 минут в наибольшей степени по сравнению с остальными изученными режимами наводороживания повышает твердость силумина и микротвердость КПК (рисунок 2.29, таблица 2.5).

Установлено, что характер изменения свойств сплава Al-15%Si в зависимости от режима наводороживания расплава коррелирует с содержанием атомарного водорода в силумине (рисунок 2.29).

Таблица 2.5 – Влияние времени продувки расплава водородом на твердость сплава Al-15%Si и микротвердость структурных составляющих

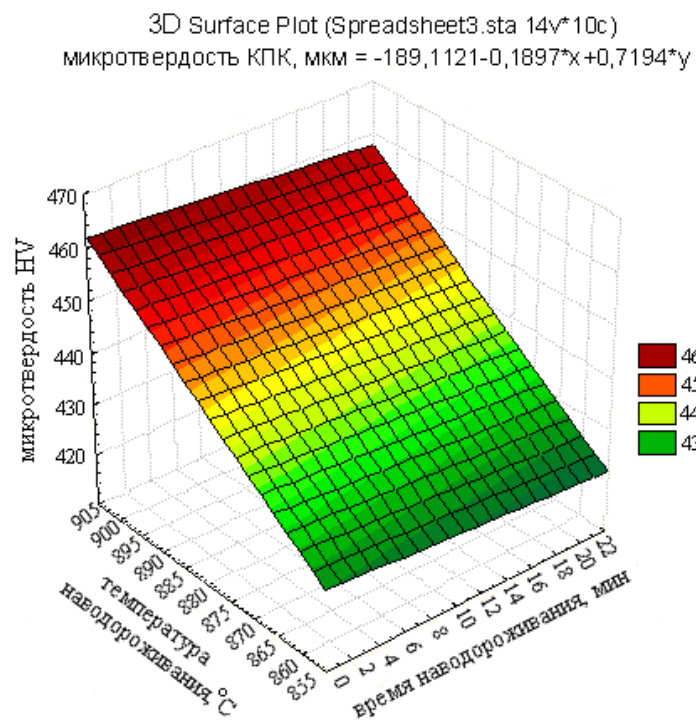
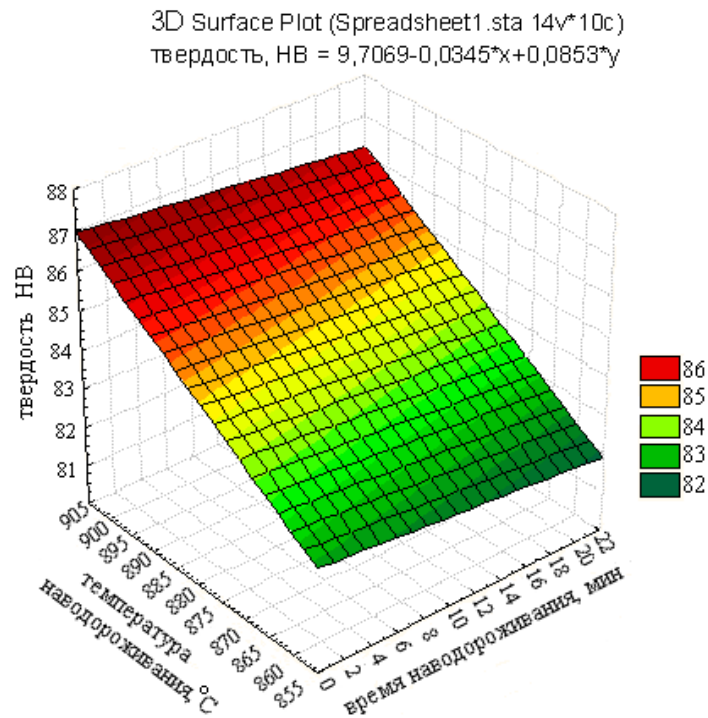
Время наводороживания, мин	Твердость НВ	Микротвердость НВ			
		КПК	Дендриты твердого раствора	Эвтектический кремний	
				округлой формы	игольчатой формы
–	80	417	41	60	54
1	81	418	37	51	–
5	85	440	44	61	61
10	87	461	-	54	–
20	85	450	43	47	–

Закономерность изменения твердости сплава Al-15%Si и микротвердости структурных составляющих 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 2.30).

Таким образом, установлено, что продувка расплава водородом в течение 10 минут, позволяет одновременно достигать измельчения как первичного, так и эвтектического кремния, увеличивать объемную долю эвтектики на 41%, снижать плотность и ТКЛР в низкотемпературном интервале испытания, а также повышать микротвердость КПК и твердость заэвтектического сплава Al-15%Si.

Такое улучшение структуры и свойств силумина обеспечивается достижением оптимального содержания водорода ($1,9 \text{ см}^3/100 \text{ г Me}$) за счет обработки

расплава в течение 10 минут.



а – твердость, б – микротвердость КПК

Рисунок 2.30 – Влияние режима продувки расплава водородом на твердость сплава Al-15%Si и микротвердость КПК

Результаты исследований, подтверждающие влияние времени продувки расплава водородом на параметры микроструктуры, ТКЛР и плотность сплава Al-15%Si приведены в работе [145].

Для сплавов обычного приготовления и подвергнутых продувке расплава водородом в течение различного времени были проведены рентгеноструктурные исследования с помощью дифрактометра «ДРОН-2.0» и дифрактометра фирмы Shimadzu XRD-6000. Дифракционные картины образцов регистрировались с использованием в качестве источника рентгеновского излучения медной рентгеновской трубки. Для медной рентгеновской трубки применяли фильтр из никеля толщиной 0,02 мм, для того чтобы отфильтровать β -излучение от используемого α -излучения. Средняя величина фиксируемой детектором длины волны пучка λ составляла 1,54056 Å [146].

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что продувка расплава водородом по всем изученным режимам не приводит к образованию новых кристаллических фаз. Таким образом, подтверждается модифицирующее действие водорода. Показано, что сильные отражения по своему положению в экспериментальной дифракционной картине соответствуют положениям дифракционных углов алюминия. Кроме того, установлено присутствие кремния в меньшем количестве. Помимо рефлексов, соответствующих указанным фазам, на рентгенограмме не обнаружено иных отражений (таблица 2.6, рисунок 2.31).

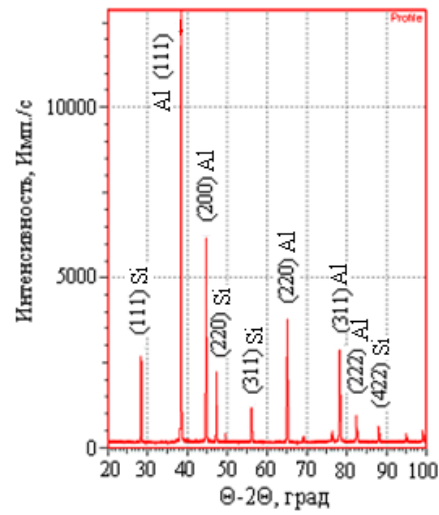
Таблица 2.6 – Результаты рентгеноструктурного анализа сплава Al-15%Si без обработки расплава и с продувкой расплава водородом в течение 1, 5, 10 и 20 минут

Время наводороживания, мин	№ пика	HKL	d, Å	Фаза	β , град	2Θ , град	I/I ₁
–	1	111	3,126	Si	0,1444	28,529	24
	2	111	2,332	Al	0,1386	38,578	100
	3	200	2,020	Al	0,1403	44,829	45
	4	220	1,917	Si	0,1385	47,374	15
	5	311	1,636	Si	0,1648	56,183	6
	6	220	1,430	Al	0,1513	65,206	30
	7	311	1,219	Al	0,1730	78,356	23

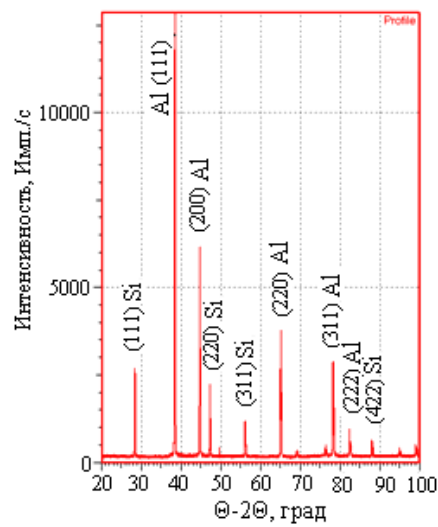
Продолжение таблицы 2.6

Время наводороживания, мин	№ пика	HKL	d, Å	Фаза	β, град	2Θ, град	I/I1
–	8	222	1,168	Al	0,1763	82,548	4
	9	422	1,108	Si	0,1750	88,071	3
1	1	111	3,126	Si	0,1372	28,534	18
	2	111	2,333	Al	0,1335	38,562	100
	3	200	2,021	Al	0,1350	44,805	49
	4	220	1,917	Si	0,1248	47,384	17
	5	311	1,635	Si	0,1312	56,203	9
	6	220	1,430	Al	0,1360	65,172	32
	7	311	1,220	Al	0,1454	78,303	24
	8	222	1,168	Al	0,1600	82,503	6
	9	422	1,108	Si	0,1509	88,100	4
5	1	111	3,128	Si	0,1847	28,517	19
	2	111	2,333	Al	0,1755	38,556	100
	3	200	2,021	Al	0,1543	44,780	66
	4	220	1,917	Si	0,1623	47,378	13
	5	311	1,636	Si	0,1599	56,192	9
	6	220	1,430	Al	0,1628	65,169	34
	7	311	1,220	Al	0,1661	78,295	34
	8	222	1,168	Al	0,1750	82,505	7
	9	422	1,108	Si	0,1520	88,082	4
	10	400	1,012	Al	0,1777	99,148	7
10	1	111	3,126	Si	0,1362	28,532	20
	2	111	2,334	Al	0,1289	38,546	100
	3	200	2,022	Al	0,1302	44,796	49
	4	220	1,917	Si	0,1270	47,387	14
	5	311	1,635	Si	0,1268	56,199	8
	6	220	1,431	Al	0,1329	65,154	27
	7	331	1,245	Si	0,1346	76,448	3
	8	311	1,220	Al	0,1429	78,276	26
	9	222	1,169	Al	0,1360	82,479	7
	10	422	1,108	Si	0,1353	88,093	4
	11	400	1,012	Al	0,1574	99,103	3
20	1	111	3,124	Si	1,1396	28,548	20
	2	111	2,331	Al	0,1322	38,586	100
	3	200	2,019	Al	0,1318	44,846	58
	4	220	1,916	Si	0,1263	47,401	15
	5	311	1,635	Si	0,1325	56,214	7
	6	220	1,430	Al	0,1480	65,207	21
	7	331	1,245	Si	0,1292	76,455	4
	8	311	1,219	Al	0,1608	78,346	25
	9	222	1,678	Al	0,1572	82,539	8
	10	422	1,108	Si	0,1592	88,104	3
	11	400	1,011	Al	0,1771	99,206	4

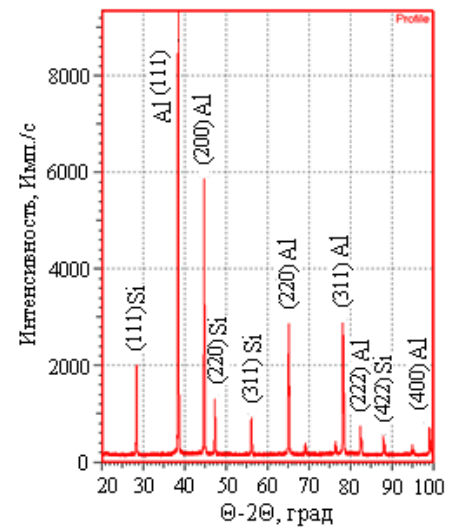
Примечание: HKL - индексы интерференции, d - межплоскостное расстояние, β - истинное физическое уширение линии, Θ - угол отражения рентгеновских лучей, I/I1 - интенсивность пика по отношению к интенсивности самого сильного пика



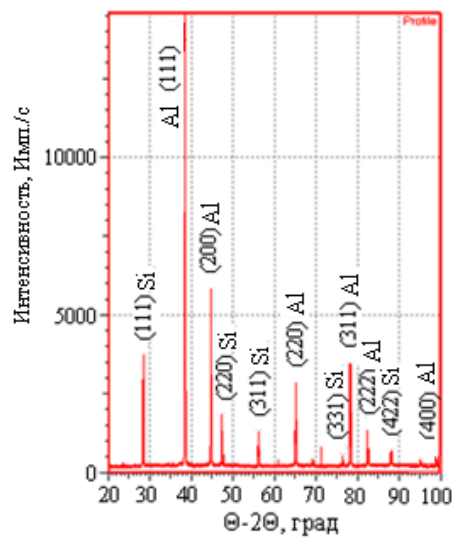
а



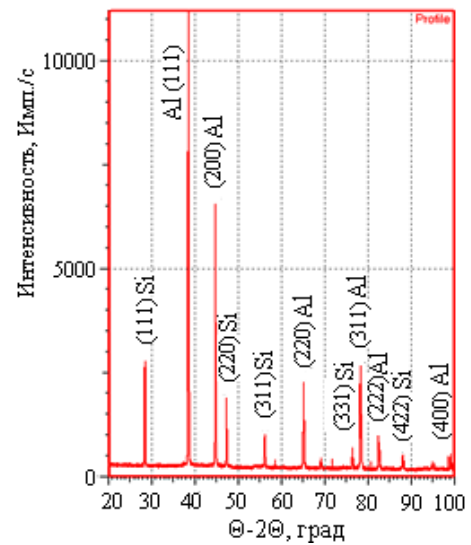
б



в



г



д

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

Рисунок 2.31 – Рентгенограммы, полученные при анализе образцов наводороженного сплава Al-15%Si в течение различного времени

К тому же рентгеноструктурные исследования показали, что продувка расплава водородом в течение 1, 5, 10 и 20 минут приводит к увеличению параметра решетки α -твердого раствора от 0,4044 до 0,4048 нм (таблица 2.7). Это говорит о растворении водорода в кристаллической решетке алюминия и упрочнении твердого раствора. Известно, что водород образует твердый раствор внедрения и, таким образом, способен увеличивать параметр решетки α -твердого раствора алюминия [147]. При этом установлено, что обработка расплава в течение 10 минут в наибольшей степени увеличивает параметр решетки алюминия.

Таблица 2.7 – Влияние времени продувки расплава водородом на параметры решетки алюминия и кремния сплава Al-15%Si

Время наводороживания, мин	Параметр решетки (\bar{a}), нм	
	Кремний	Алюминий
0	$0,5424 \pm 0,001$	$0,4044 \pm 0,001$
1	$0,5423 \pm 0,001$	$0,4046 \pm 0,001$
5	$0,5424 \pm 0,001$	$0,4047 \pm 0,001$
10	$0,5423 \pm 0,001$	$0,4048 \pm 0,001$
20	$0,5424 \pm 0,001$	$0,4044 \pm 0,001$

По методике, предложенной Гореликом, Расторгуевым, Скаковым [148], для наводороженных в течение различного времени силуминов были определены размеры мозаичных блоков когерентного рассеяния (субзерен) алюминия и кремния по формуле 2.1 .

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\Theta} , \quad (2.1)$$

где L – размер мозаичных блоков когерентного рассеяния, нм;

λ – длина волны меди (0,1540), нм;

β – истинное физическое уширение линии, град;

Θ – угол отражения рентгеновских лучей, град.

Установлено, что после наводороживания расплава в течение 10 минут, суб-

зерна алюминия и кремния имеют меньшие размеры, по сравнению с остальными изученными режимами продувки расплава водородом (рисунок 2.32).

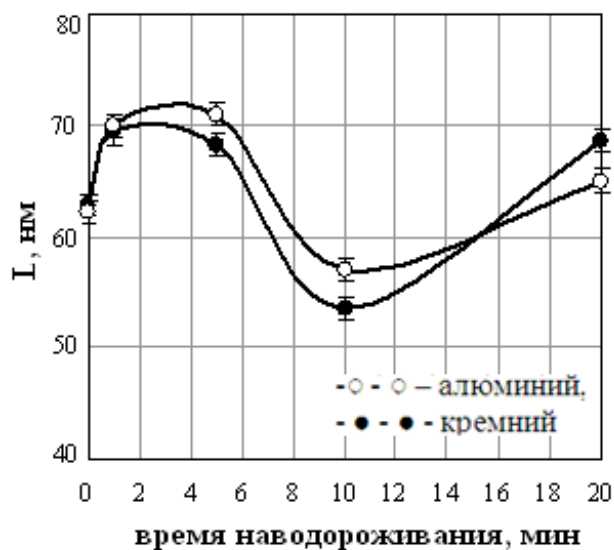


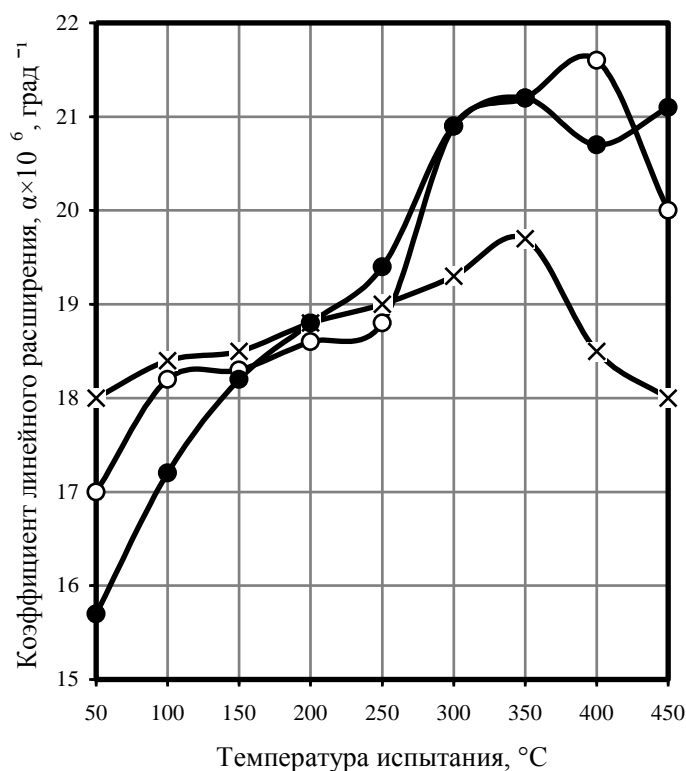
Рисунок 2.32 – Влияние времени продувки расплава водородом на размеры субзерен алюминия и кремния в структуре сплава Al-15%Si

Таким образом, показано, что продувка расплава водородом в течение 10 минут способствует не только измельчению эвтектического и первичного кремния и увеличению объемной доли эвтектики, но и приводит к формированию более тонкой субструктуры сплава Al-15%Si с меньшими размерами субзерен.

Влияние температуры наводороживания. Положительный эффект наводороживания расплава зависит как от правильного выбора способа введения водорода в расплав и длительности обработки расплава, так и от температуры наводороживания.

Поэтому для подтверждения правильности выбора температуры продувки расплава (900 °C) водородом в течение 10 минут дополнительно исследовали влияние более низкой температуры наводороживания (800 °C) на значения ТКЛР. После обработки расплав заливали в холодный алюминиевый кокиль. Температура заливки соответствовала температуре продувки расплава водородом.

Установлено, что наводороживание расплава в течение 10 минут при температуре 800 °C, по сравнению с 900 °C, не обеспечивает такого же снижения ТКЛР сплава Al-15%Si при низких температурах испытания (рисунок 2.33).



х – х – исходный (без обработки); ○ – ○ – 800 °C; ● – ● – 900 °C

Рисунок 2.33 – Влияние температуры продувки расплава водородом на температурный коэффициент линейного расширения силумина Al-15%Si

Таким образом, показано, что для сплава Al-15%Si оптимальным режимом продувки расплава водородом является 900 °C в течение 10 минут.

2.3 Влияние легирования и обработки расплава на параметры микроструктуры и физико-механические свойства сплава Al-15%Si

Эффект модифицирования микроструктуры сплавов системы Al-Si, полученный за счет обработки расплава, можно усилить в результате предварительного введения в него легирующих элементов, которые изменяют содержание водорода в силуминах. Поэтому исследовали влияние наводороживания расплава на параметры микроструктуры и свойства легированных заэвтектических сплавов Al-15%Si. В качестве легирующих элементов были выбраны цирконий, титан,

свинец и бериллий, оказывающие влияние на содержание водорода в силуминах. Цирконий и титан являются гидридообразующими элементами. Свинец вносит с собой водород в сплавы системы Al-Si [149]. Бериллий образует на поверхности расплава плотную пленку BeO, которая препятствует выходу водорода из расплава в процессе кристаллизации [19].

Свинец и бериллий отдельно вводили в расплав Al-15%Si в количестве 0,5% и 0,1% соответственно. Кроме того, силумин легировали цирконием и титаном в суммарном количестве 0,3%, так как известно, что совместное их введение в расплав, по сравнению с отдельным легированием, эффективнее воздействует на микроструктуру сплавов системы Al-Si [150]. Затем проводили продувку расплава водородом, получаемым при взаимодействии алюминия и щелочи (NaOH) в реакционной колбе, с температуры 900 °C в течение 10 минут. После обработки расплав заливали в холодный алюминиевый кокиль. Температура заливки соответствовала температуре продувки расплава водородом.

Металлографический анализ показал, что в результате отдельного легирования силумина малыми добавками свинца и бериллия, и комплексного введения в расплав циркония и титана с последующей продувкой расплава водородом, его микроструктура, так же, как и у сплава Al-15%Si обычного приготовления (см. рисунок 2.15) представляет собой дендриты α -твердого раствора, первичные кристаллы кремнистой фазы и неравномерно модифицированную эвтектику (рисунки 2.34 - 2.36). Однако предварительное введение в расплав легирующих элементов с последующей его обработкой оказывает значительное влияние на размеры структурных составляющих, их морфологию, объемную долю и интенсивность формирования пористости в сплаве Al-15%Si.

При этом следует отметить, что наводороживание расплава без предварительного легирования свинцом и бериллием наиболее положительно влияет на микроструктуру силумина обычного приготовления, так как способствует в большей степени измельчению кристаллов первичного кремния и модифицированию эвтектики, а также увеличивает в значительной степени объемную долю эвтектики и устраняет наличие в структуре областей эвтектики грубого строения и

дендритов α -твердого раствора (см. рисунок 2.18 и таблицу 2.2).

Введение в расплав свинца с последующим наводороживанием расплава увеличивает размеры кристаллов первичного кремния на 15% и в меньшей степени измельчает эвтектический кремний в составе модифицированной эвтектики, по сравнению с обработкой расплава без предварительного легирования (рисунок 2.34, таблица 2.8) [151]. У легированного наводороженного сплава Al-15%Si-0,5%Pb так же, как и у двойного обработанного силумина, наблюдается мелкая пористость (балл пористости I) (таблица 2.8). При этом в данном случае поры имеют меньший размер 0,004 – 0,03 по сравнению с 0,05 – 0,09 мм.

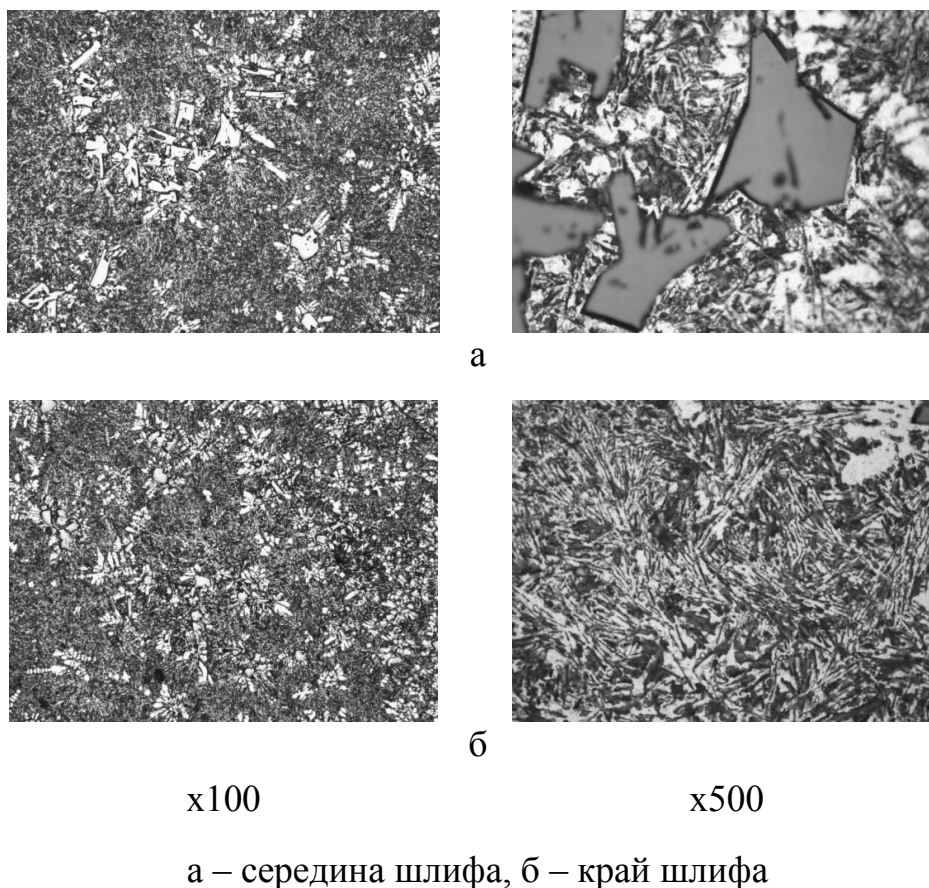


Рисунок 2.34 – Микроструктура наводороженного сплава Al-15%Si-0,5%Pb (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин) по сечению шлифа при различных увеличениях

В результате введения в расплав бериллия с последующим наводороживанием расплава наблюдается измельчение КПК в той же степени, что и после об-

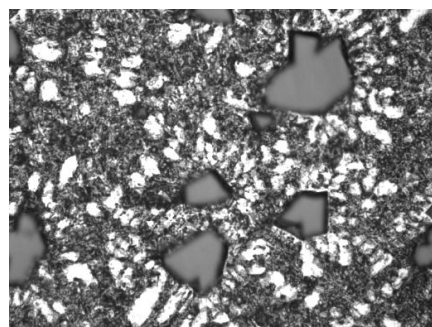
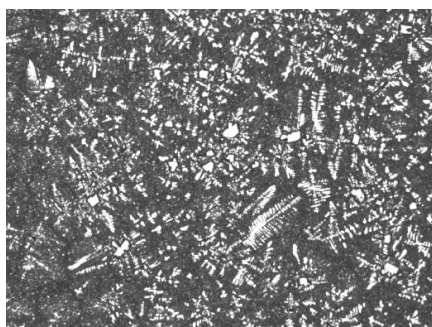
работки расплава без предварительного легирования, но не происходит такого же диспергирования эвтектического кремния (таблица 2.8). В результате дополнительного введения в расплав бериллия в структуре силумина появляются участки повышенной травимости, по сравнению с двойным обработанным сплавом (рисунок 2.35). В данном случае так же, как и у двойного и легированного свинцом наводороженных силуминов, наблюдается пористость. Однако после введения в расплав бериллия с последующей обработкой расплава поры располагаются по всему сечению шлифа, а не только в периферийной зоне и имеют больший размер (0,1 – 0,2 мм). Балл пористости наводороженного силумина Al-15%Si-0,1%Be выше и соответствует II (таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Влияние совместного легирования и продувки расплава водородом ($\tau=10$ мин) на характеристики микроструктуры сплава Al-15%Si

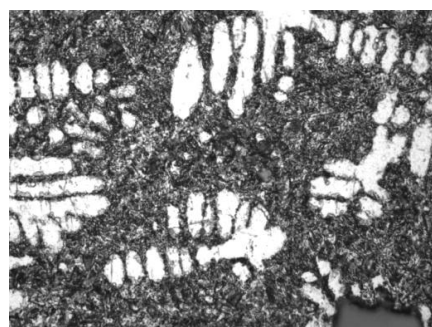
Сплав	Характеристики микроструктуры				
	Эвтектика	Размер эвтектического кремния, мкм	Размер КПК, мкм	Размер дендритов α -твердого раствора, мкм	Балл пористости (ГОСТ 1589-93)
Al-15%Si, без обработки	Модифицированная	$\frac{0,3 - 0,5}{0,2 - 1,9}$	$\frac{34 - 60}{12 - 170}$	$\frac{133 - 274}{133 - 441}$	—
	Слабо модифицированная	$\frac{41 - 60}{34 - 87}$			
Al-15%Si, обработанный	Модифицированная	$\frac{0,9 - 4,3}{0,9 - 5,5}$	$\frac{30 - 72}{26 - 150}$	—	1
Al-15%Si-0,5%Pb, обработанный	Модифицированная	1,9-5,7	$\frac{52 - 100}{23 - 200}$	84-311	1
	Слабо модифицированная	8,8-9,0			

Продолжение таблицы 2.8

Сплав	Характеристики микроструктуры				
	Эвтектика	Размер эвтектического кремния, мкм	Размер КПК, мкм	Размер дендритов α-твердого раствора, мкм	Балл пористости (ГОСТ 1589-93)
Al-15%Si-0,1%Be, обработанный	Модифицированная	0,3-0,8	$\frac{50-80}{30-150}$	80-300	2
	Слабо модифицированная	3,4-12			
Al-15%Si-0,2%Zr-0,1%Ti, обработанный	Модифицированная	0,9-9,7	$\frac{10-70}{10-120}$	30-200	2
	Слабо модифицированная	11,3-33,7			
Примечание: в числителе приведен средний размер структурных составляющих, в знаменателе - минимальный и максимальный размер					



а



б

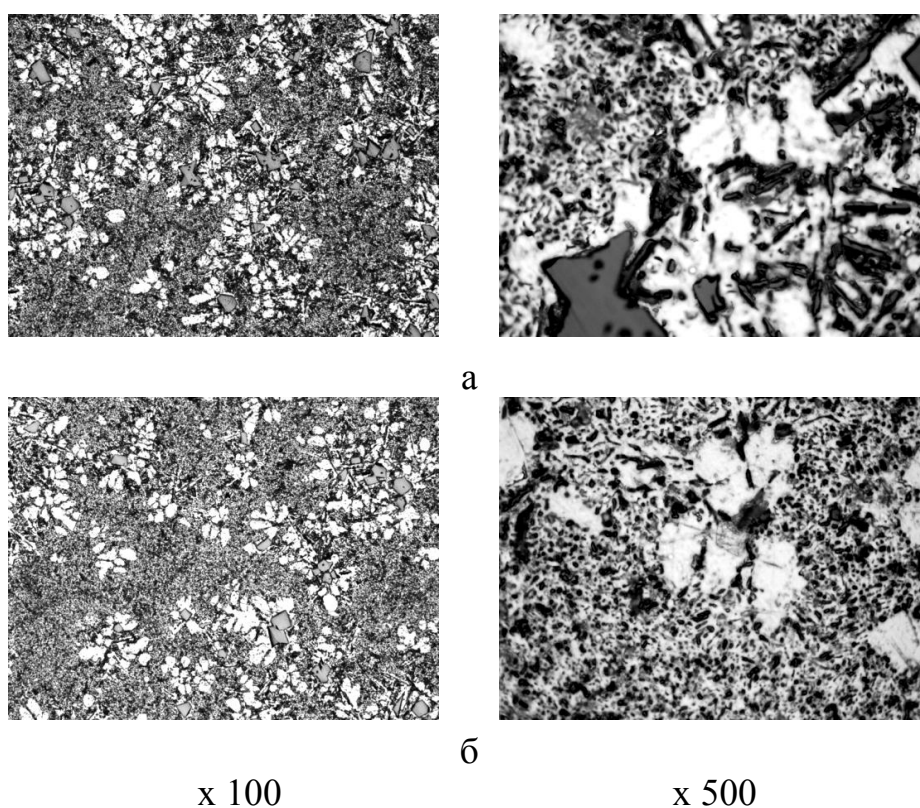
x100

x500

а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 2.35 – Микроструктура наводороженного сплава Al-15%Si-0,1Be (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин) по сечению шлифа при различных увеличениях

Установлено, что комплексное введение в расплав циркония и титана, в отличие от легирования свинцом или бериллием, усиливает эффект модифицирования кристаллов первичного кремния, получаемый в результате продувки расплава водородом (см. таблицу 2.8). Однако комплексное введение в расплав циркония и титана с последующей обработкой расплава, так же как и предварительное легирование свинцом или бериллием, не приводит к модифицированию эвтектики и устранению в структуре дендритов α -твердого раствора, в отличие от наводороживания без предварительного легирования (рисунок 2.36, см. таблицу 2.8).



а – середина шлифа, б – край шлифа

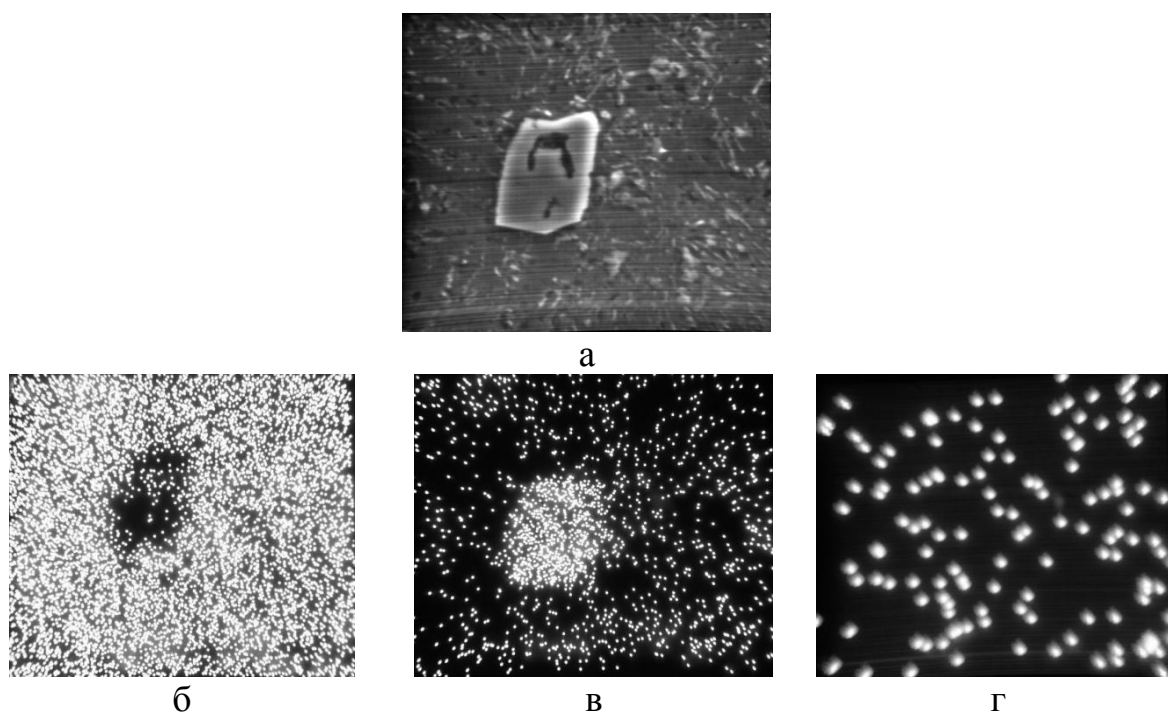
Рисунок 2.36 – Микроструктура наводороженного сплава Al-15%Si-0,2%Zr-0,1%Ti (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин) по сечению шлифа при различных увеличениях

Причем в данном случае размеры кремния в составе эвтектики как дисперсного, так и грубого строения, гораздо выше, чем при раздельном легировании свинцом и бериллием с последующей обработкой расплава, а α -твердый раствор

представлен в основном в виде участков, а не дендритов (см. таблицу 2.8, рисунок 2.36).

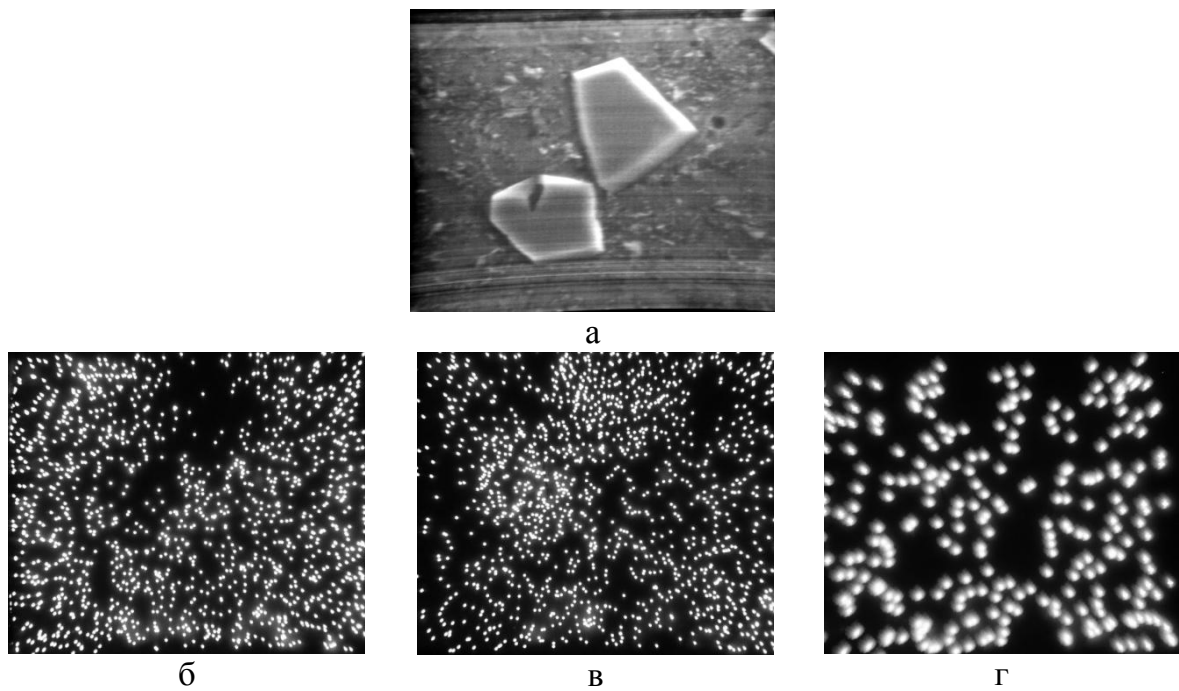
После комплексного введения в расплав циркония и титана с последующей обработкой расплава наблюдается пористость. При этом поры располагаются по всему сечению шлифа, а не только в периферийной зоне и имеют больший размер (0,06 – 0,2 мм), по сравнению с наводороженным сплавом Al-15%Si. Балл пористости в данном случае выше и соответствует II (пониженная пористость), так же, как и после введения в расплав бериллия (см. таблицу 2.8).

Методом растровой электронной микроскопии были получены «объемные» изображения изученных легированных силуминов с последующим наводороживанием расплава, установлено наличие в их структуре α - и β -фаз (твердых растворов на основе алюминия и кремния), а также показан характер распределения основных элементов и примесей (железа) по их объему (рисунки 2.37 – 2.39).



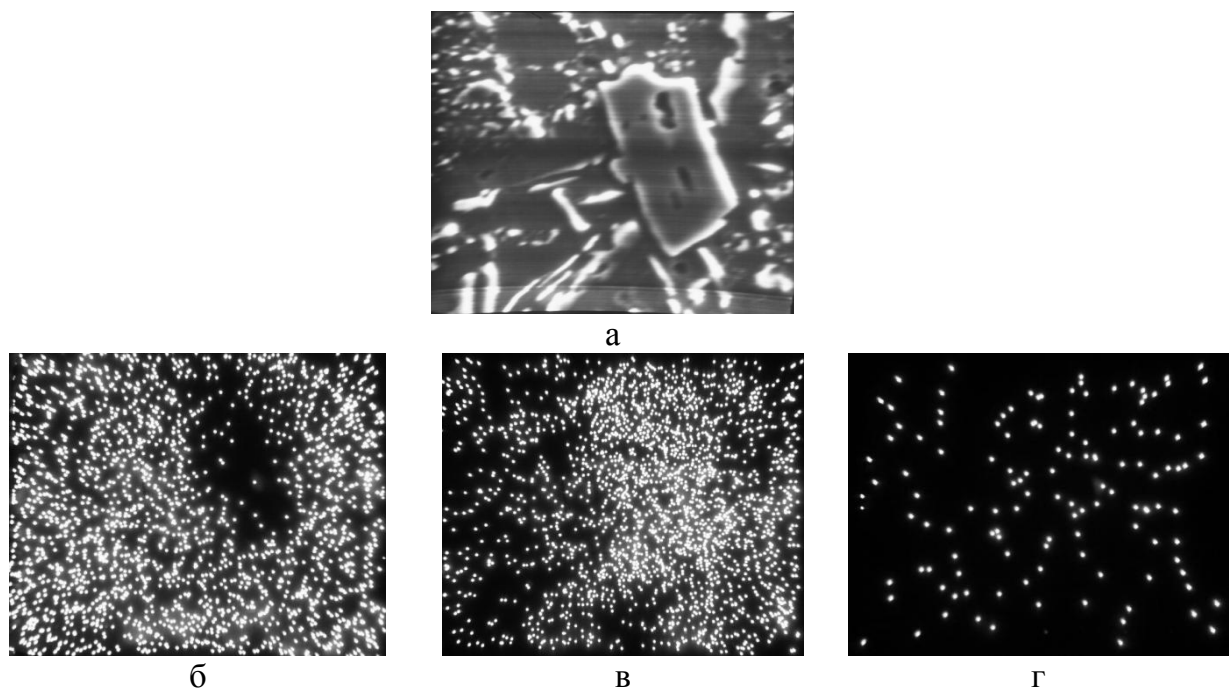
а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

Рисунок 2.37 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si-0,5%Pb (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин), РЭМ $\times 750$



а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

Рисунок 2.38 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Fe (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин), РЭМ х 750



а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

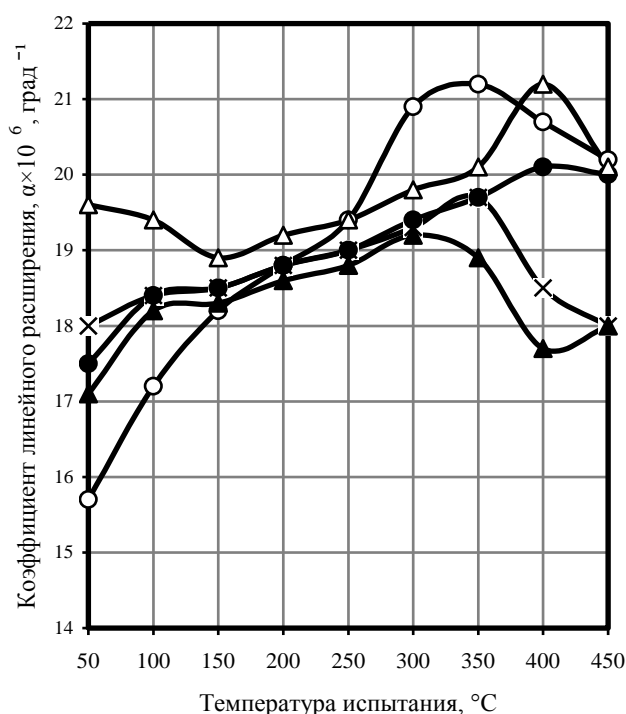
Рисунок 2.39 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si-0,2%Zr-0,1%Ti (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин), РЭМ, х 750

В результате исследования тонкого строения с помощью РЭМ так же, как и

после металлографического анализа, проведенного на оптическом микроскопе, установлено более положительное влияние наводороживания в течение 10 минут без предварительного отдельного легирования свинцом и бериллием или комплексного введения в расплав циркония и титана. В данном случае частицы кремния имеют сферическую форму и гораздо меньшие размеры, а также наблюдается их равномерное распределение по объему сплава (см. рисунок 2.26) [151].

Следует отметить, что предварительное легирование и последующая обработка расплава приводит не только к изменениям микроструктуры силумина Al-15%Si, но и оказывает влияние на его физико-механические свойства.

Установлено, что легирование сплава свинцом в количестве 0,5% или бериллием в количестве 0,1% с последующим наводороживанием расплава обеспечивают снижение его ТКЛР при высоких температурах испытания, по сравнению с двойным обработанным силумином (рисунок 2.40).



- x – x – Al-15%Si (без обработки), o – o – Al-15%Si (наводороживание),
 • – • – Al-15%Si-0,5%Pb (наводороживание),
 Δ – Δ – Al-15%Si-0,1%Be (наводороживание),
 ▲ – ▲ – Al-15%Si-0,2%Zr -0,1%Ti (наводороживание)

Рисунок 2.40 – Влияние продувки расплава водородом на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного легированного сплава Al-15%Si (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин)

Добавки свинца, который традиционно используют для снижения температурного коэффициента линейного расширения алюминия и его сплавов [152, 153], значительно уменьшают ТКЛР наводороженного силумина Al-15%Si.

По сравнению со свинцом и бериллием эффективнее на температурный коэффициент линейного расширения заэвтектического сплава влияет комплексное введение в расплав циркония и титана с последующей продувкой водородом. Совместное легирование тугоплавкими элементами снижает ТКЛР в интервале температур испытания 200 – 400 °С с 19,1 до $18,6 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$.

Однако сравнительный анализ показал, что продувка расплава водородом без предварительного легирования свинцом и бериллием или комплексным введением в расплав циркония и титана, оказывает более положительное влияние на ТКЛР сплава Al-15%Si, так как способствует значительному его снижению в низкотемпературном интервале испытания (см. рисунок 2.40) [151].

Легирование сплава Al-15%Si бериллием, свинцом, титаном и цирконием с последующей продувкой расплава водородом, так же, как и наводороживание расплава без предварительного введения легирующих элементов, способствует уменьшению его плотности и повышению твердости. Твердость силумина при раздельном введении в расплав свинца или бериллия и комплексном легировании цирконием и титаном с последующим наводороживанием расплава увеличивается с 80 до 92, 91 и 87 НВ соответственно. При этом твердость наводороженного сплава Al-15%Si составляет 87 НВ. Легирование сплава Al-15%Si свинцом или бериллием с последующей продувкой расплава водородом не обеспечивает такого же снижения плотности, как наводороживание расплава без предварительного введения в него легирующих элементов. Показано, что легирование силумина небольшим количеством свинца, имеющего достаточно высокую плотность 11342 кг/м^3 , с последующей обработкой расплава способствует увеличению плотности сплава с 2602 до 2615 кг/м^3 , по сравнению с обработанным двойным силумином [151]. Легирование сплава Al-15%Si бериллием ($\rho_{\text{Be}} = 1848 \text{ кг/м}^3$) с последующей обработкой расплава практически не изменяет плотность предварительно наводороженного двойного силумина (2602 кг/м^3). Плотность сплава Al-15%Si-0,1%Be со-

ставляет 2604 кг/м^3 .

Снижению плотности, по сравнению с продувкой расплава водородом, с 2602 до 2575 кг/м^3 способствует совместное легирование титаном и цирконием с последующей обработкой расплава.

Таким образом, установлено, что наиболее положительное влияние на микроструктуру и свойства силумина Al-15%Si среди представленных способов совместного воздействия легирующих элементов и обработки расплава оказывает комплексное введение в расплав циркония и титана в суммарном количестве 0,3% с последующим наводороживанием расплава. При этом измельчение первичных кристаллов кремнистой фазы и снижение температурного коэффициента линейного расширения в данном случае, скорее всего, обусловлено образованием каркаса из интерметаллидов, а также способностью этих элементов увеличивать число центров кристаллизации при затвердевании [149, 154, 155].

2.4 Выводы

1. Показано, что обработка расплава влажным асбестом ($740\text{--}760^\circ\text{C}$, 10 – 15 мин) обеспечивает модифицирование доэвтектических силуминов, заключающееся в измельчении дендритов α -твердого раствора на 70% в структуре сплавов с содержанием кремния 3 и 5% и эвтектического кремния на 20% в структуре силуминов Al-7%Si и Al-11%Si.

2. Проведен сравнительный анализ влияния способов обработки расплава, увеличивающих содержание водорода, на структуру и физико-механические свойства сплава Al-15%Si. Установлено, что наводороживание расплава в атмосфере водяного пара и продувка расплава водородом приводят к измельчению как первичных выделений кремнистой фазы с 170 до $143\text{--}150 \text{ мкм}$, так и эвтектического кремния с 87 до $5,3\text{--}5,5 \text{ мкм}$, и увеличивают объемную долю эвтектики в структуре сплава Al-15%Si на 21 и 42% соответственно.

Показано, что продувка расплава водородом (900 °С, 10 мин) обеспечивает получение модифицированной структуры, состоящей из эвтектики тонкого строения с округлыми частицами кремния и небольшого количества КПК, и улучшение свойств, заключающееся в снижении ТКЛР ($\bar{\alpha}_{50-100} = 16,4 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$), уменьшении плотности с 2638 до 2602 кг/м³, повышении твердости с 80 до 87 НВ силумина и микротвердости КПК с 417 до 461 НВ.

3. Установлено, что для изученных условий получения и обработки сплавов оптимальное содержание водорода, обеспечивающее модифицирование структуры и улучшение свойств, составляет 1,7 – 2,6 см³/100г Ме для доэвтектических силуминов с содержанием кремния от 3 до 11% и 1,8 – 1,9 см³/100гМе – для заэвтектического сплава Al-15%Si.

4. С помощью методов рентгеноструктурного анализа показано, что наводороживание расплава не изменяет фазовый состав изученных доэвтектических и заэвтектических силуминов, при этом увеличивает параметр решетки α -твердого раствора и формирует хорошо развитую субструктуру.

5. Установлено, что совместное легирование малыми добавками титана и циркония и последующая продувка расплава водородом (900 °С, 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°С, уменьшении плотности с 2638 до 2575 кг/м³ и повышении твердости с 80 до 87 НВ.

3 Влияние условий кристаллизации и термической обработки на структуру и свойства наводороженных заэвтектических силуминов

Микроструктура и уровень свойств сплавов системы Al-Si определяются не только их химическим составом и условиями плавки (в том числе обработкой шихты и расплава), но и в значительной степени зависят от условий кристаллизации, а также термической и термоциклической обработки [5, 84, 106]. Однако в настоящее время в недостаточной степени изучено влияние условий кристаллизации, термической и термоциклической обработки на численные параметры микроструктуры и свойства заэвтектических силуминов с учетом изменения в них содержания водорода в результате предварительной обработки расплава. В связи с этим было изучено их влияние на морфологию, размеры и характер распределения структурных составляющих и физико-механические свойства предварительно наводороженных заэвтектических силуминов.

3.1 Влияние условий кристаллизации на параметры микроструктуры и физико-механические свойства сплава Al-15%Si

Содержание в силуминах основных и легирующих элементов, а также элементов внедрения, в частности водорода, определяют характер влияния условий кристаллизации на их структуру и свойства [72, 154]. Поэтому исследовали влияние условий кристаллизации на параметры микроструктуры, ТКЛР, плотность и твердость предварительно наводороженных двойного и легированного заэвтектических силуминов.

Влияние способа кристаллизации расплава на структуру и свойства наводороженного двойного силумина. Расплав продували водородом в течение 10 и 20 минут с температуры 900 °С. Для выплавленных сплавов Al-15%Si применяли

кристаллизацию в холодный алюминиевый кокиль ($t_k = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), в холодный и подогретый до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ медный кокиль, имитацию жидкой штамповки и имитацию литья в землю.

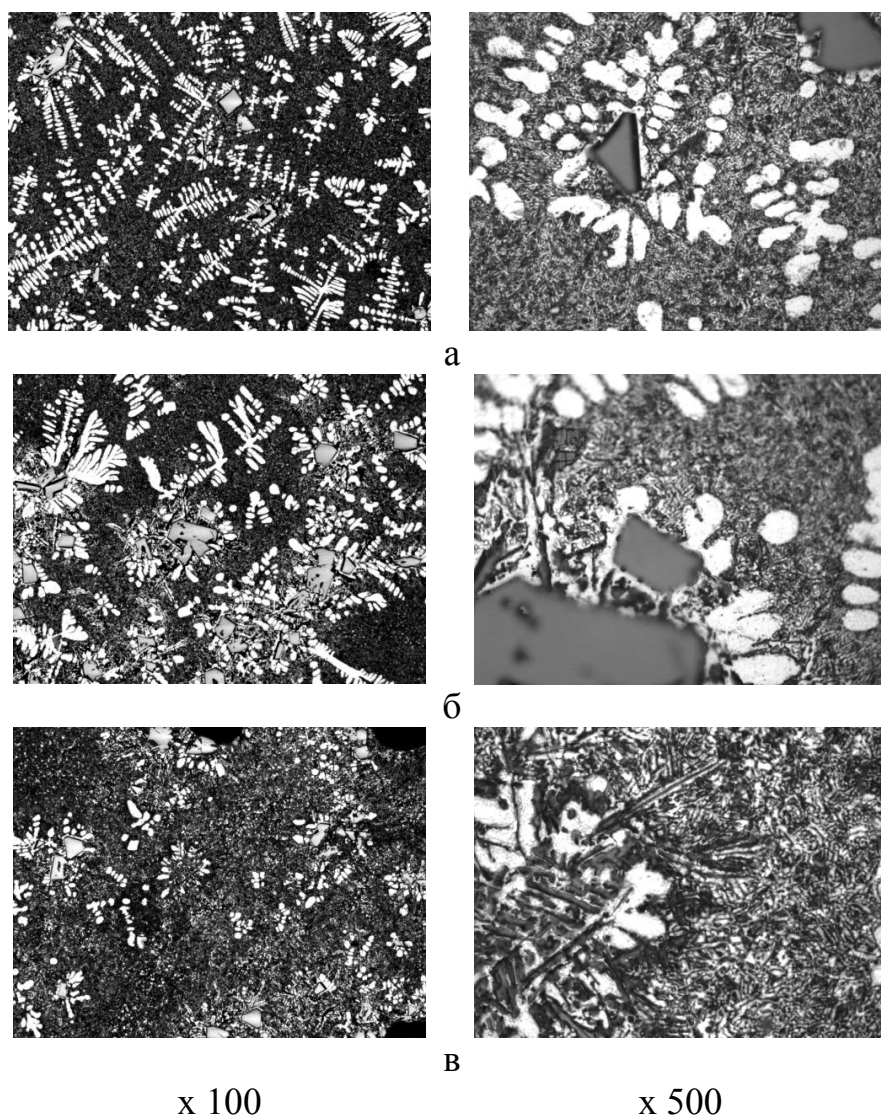
Показано, что скорость охлаждения при кристаллизации оказывает значительное влияние на объемную долю, морфологию и размер структурных составляющих и свойства наводороженного таким способом силумина. Установлено, что увеличение скорости охлаждения при кристаллизации в результате заливки расплава в медный кокиль ($v_{\text{охл}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$) по сравнению с алюминиевым кокилем ($v_{\text{охл}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$) (см. рисунок 2.18), хотя и уменьшает размеры КПК и кремния в составе мелкодисперсной эвтектики, однако способствует появлению в структуре силумина слабо модифицированной эвтектики, а также участков и дендритов α -твердого раствора и увеличивает объемную долю первичных кристаллов кремнистой фазы от 8 до 15,6%, присутствующих преимущественно в местах скопления α -твердого раствора (таблица 3.1, рисунок 3.1).

Таблица 3.1 – Влияние способов кристаллизации на характеристики микроструктуры наводороженного сплава Al-15% Si (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин)

Способ кристаллизации	Характеристики микроструктуры				
	Эвтектика	Размер эвтектического кремния, мкм	Размер КПК, мкм	Размер дендритов α-твердого раствора, мкм	Балл пористости (ГОСТ 1589-93)
Заливка в алюминиевый кокиль	Модифицированная	$\frac{0,9 - 4,3}{0,9 - 5,5}$	$\frac{30 - 72}{26 - 150}$	—	1
Заливка в медный кокиль	Модифицированная	0,37-1,0	$\frac{30 - 60}{30 - 120}$	400-600	3
	Слабо модифицированная	5,5-14,9			
Примечание: в числителе приведен средний размер структурных составляющих, в знаменателе – максимальный и минимальный размер					

В данном случае местами по телу участков и дендритов α -твердого раствора

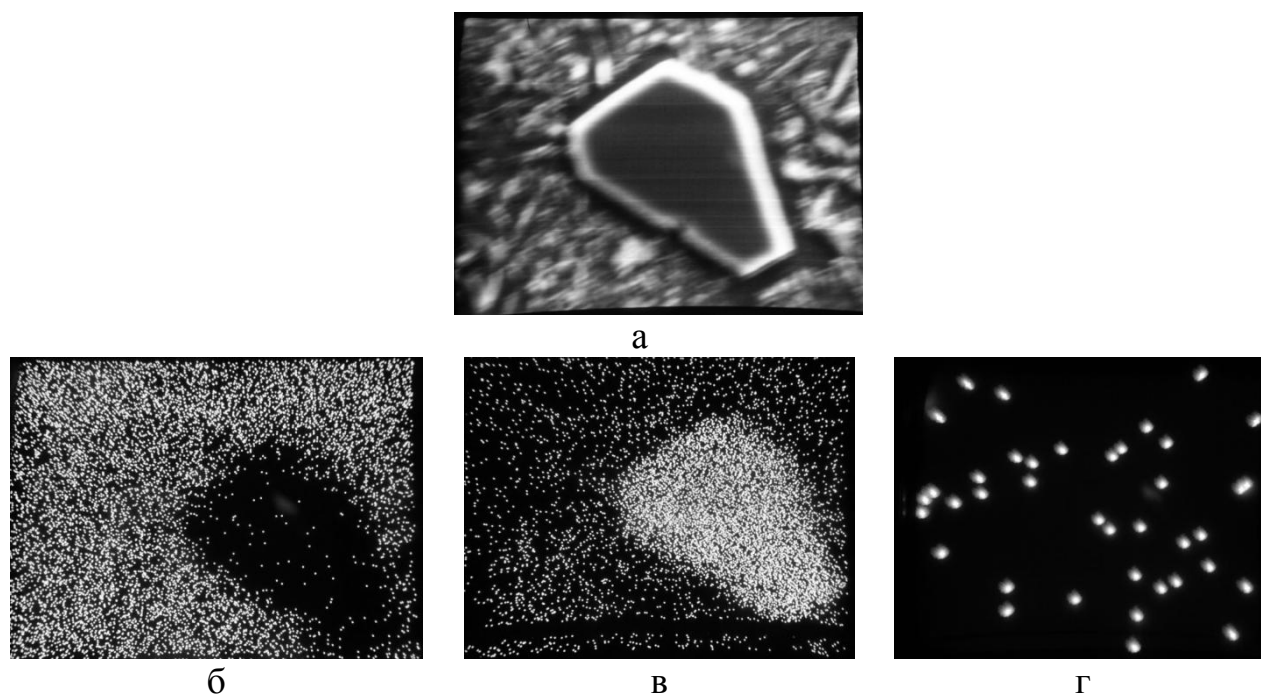
наблюдаются точечные выделения промежуточных фаз и в некоторых областях структуры присутствуют участки эвтектики повышенной травимости (рисунок 3.1). К тому же показано, что после кристаллизации расплава в холодном медном кокиле поры наблюдаются по всей поверхности шлифа, а не только в периферийной зоне и имеют больший размер 0,2 – 0,3 мм, по сравнению с заливкой в алюминиевый кокиль (0,05 – 0,09 мм) (см. таблицу 3.1). Балл пористости силумина, закристаллизованного в медном кокиле, гораздо выше III (средняя пористость) по сравнению с I (мелкая пористость).



а – середина шлифа, б – край шлифа

Рисунок 3.1 – Микроструктура наводороженного сплава Al-15%Si (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин; заливка в медный кокиль, $t_k = 20$ °C) по сечению шлифа при различных увеличениях

Методом растровой электронной микроскопии были получены «объемные» изображения наводороженного в течение 10 минут сплава с кристаллизацией в медном кокиле, установлено наличие в его структуре α - и β -фаз (твердых растворов на основе алюминия и кремния), а также показан характер распределения основных элементов и примесей (железа) по объему сплава Al-15%Si (рисунок 3.2). В данном случае подтверждается наиболее положительное влияние кристаллизации расплава в алюминиевом кокиле, по сравнению с заливкой в медный кокиль, на структуру наводороженного сплава Al-15%Si. Показано, что частицы кремния имеют сферическую форму и гораздо меньшие размеры (2 – 10 мкм), а также наблюдается их равномерное распределение по объему сплава (см. рисунок 2.26).



а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

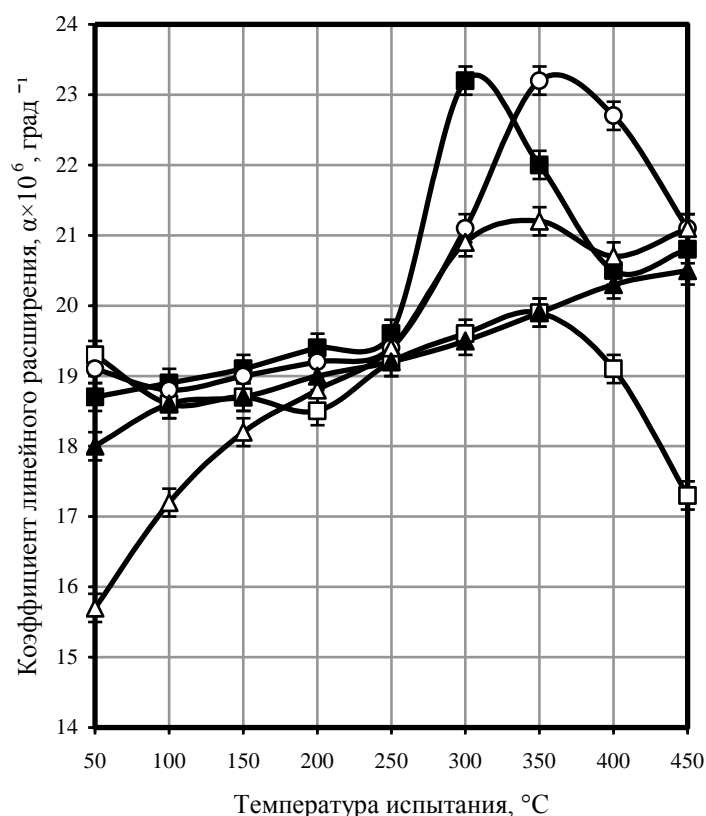
Рисунок 3.2 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин; заливка в медный кокиль, $t_k = 20$ °C),

РЭМ x 750

Однако на плотность и твердость наводороженного сплава Al-15%Si эффективнее влияет кристаллизация с более высокой скоростью охлаждения. Залив-

ка расплава заэвтектического силумина в медный кокиль уменьшает его плотность с 2602 до 2540 кг/м³ и повышает твердость с 87 до 92 НВ, по сравнению с кристаллизацией в алюминиевом кокиле.

На температурный коэффициент линейного расширения наводороженного сплава Al-15%Si при низких температурах испытания наиболее положительное влияние оказывает кристаллизация расплава в алюминиевый кокиль, а при высоких – заливка в холодный медный кокиль. Кристаллизация расплава в алюминиевый кокиль существенно уменьшает ТКЛР силумина в интервале температур испытания 50 -150 °С, достигая значений $15,7 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ при 50 °С, что важно для приборной техники (рисунок 3.3) [156].



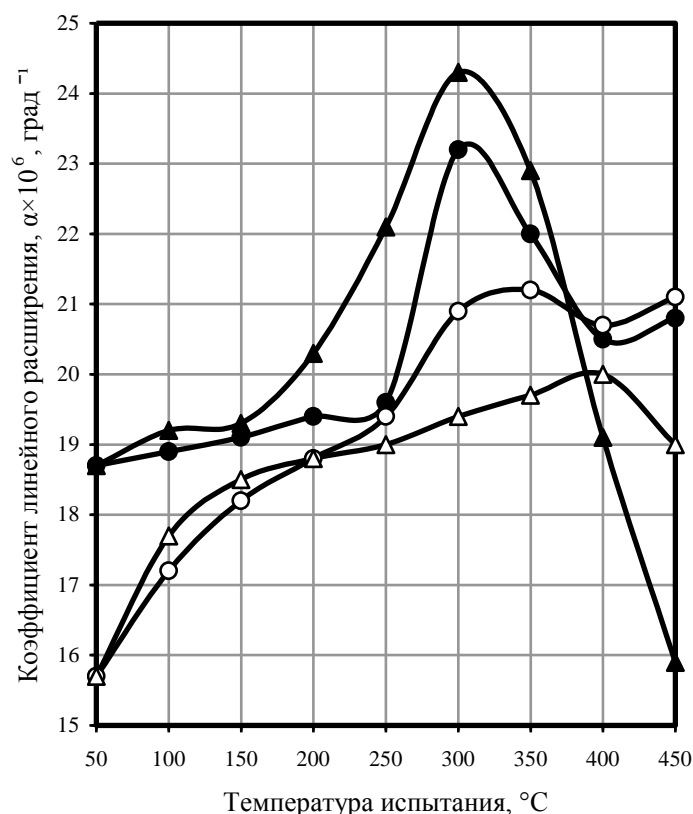
- – ○ – имитация литья в землю;
- Δ – Δ – алюминиевый кокиль ($t_k=20$ °С);
- ▲ – ▲ – подогретый медный кокиль ($t_k=350$ °С);
- – □ – медный кокиль ($t_k=20$ °С);
- – ■ – имитация жидкой штамповки

Рисунок 3.3 – Влияние условий кристаллизации на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного сплава Al-15%Si (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин)

Кристаллизация в холодном медном кокиле, по сравнению с алюминиевым, снижает температурный коэффициент линейного расширения силумина в интервале испытания 250 – 450 °С. Показано, что уменьшение скорости охлаждения (заливка в подогретый медный кокиль), по сравнению с кристаллизацией в холодный медный кокиль, способствует увеличению значений ТКЛР при 400– 450 °С на 8% (рисунок 3.3).

Кристаллизация наводороженного сплава Al-15%Si как с более низкой (имитация литья в землю), так и с более высокой (имитация жидкой штамповки) скоростью охлаждения, по сравнению с заливкой в алюминиевый или медный кокиль, способствует аномальному повышению ТКЛР в интервале температур испытания 300-350 °С. При этом после имитации литья в землю наблюдается смещение аномалии теплового расширения в область более высоких температур испытания 350 – 400 °С, по сравнению с имитацией жидкой штамповки (рисунок 3.3). Аномальное повышение температурного коэффициента линейного расширения силумина при кристаллизации с высокой и низкой скоростью охлаждения, вероятно, происходит из-за увеличения содержания атомарного водорода в сплаве, что связано, в первом случае, с разложением кремнистой фазы, а во втором – с подавлением естественной дегазации [59]. Это согласуется с данными работы [59], где показано такое же изменение значений ТКЛР силуминов с более высоким содержанием кремния (30 – 50%) после кристаллизации с высокой скоростью охлаждения (имитация жидкой штамповки) и с малой скоростью охлаждения при кристаллизации расплава в земляной форме.

Установлено, что для сплава Al-15%Si, наводороженного при более длительном времени (20 минут), изменение скорости охлаждения при кристаллизации оказывает такое же влияние на температурный коэффициент линейного расширения, как и на ТКЛР силумина, наводороженного в течение 10 минут. Увеличение скорости охлаждения в результате имитации жидкой штамповки, по сравнению с кристаллизацией в алюминиевый кокиль, также приводит к возникновению аномалии теплового расширения в интервале температур испытания 250 – 350°С (рисунок 3.4).

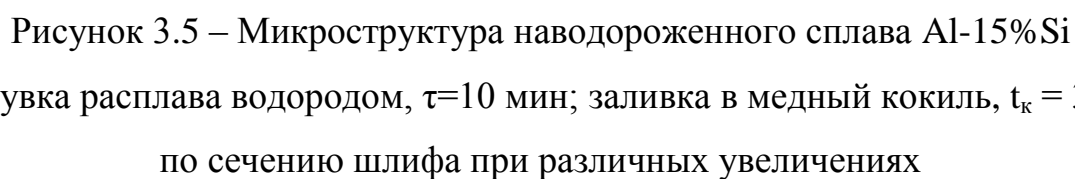


- – ○ – наводороживание, $\tau = 10$ мин, алюминиевый кокиль;
 ● – ● – наводороживание, $\tau = 10$ мин, имитация жидкой штамповки;
 △ – △ – наводороживание, $\tau = 20$ мин, алюминиевый кокиль;
 ▲ – ▲ – наводороживание, $\tau = 20$ мин, имитация жидкой штамповки

Рисунок 3.4 – Влияние условий кристаллизации на температурный коэффициент линейного расширения сплава Al-15%Si наводороженного при различном времени (продувка расплава водородом)

Влияние температуры кокиля на структуру и свойства наводороженного двойного силумина. Расплавы продували водородом с температуры 900°C в течение 10 минут. Выплавленные сплавы заливали в холодный и подогретый до 350°C медный кокиль, а также в алюминиевый кокиль, температура которого составляла 20, 180, 300, 350, 450°C. Температура заливки расплава в кокиль соответствовала температуре продувки его водородом.

Установлено, что повышение температуры медного кокиля с 20 до 350°C практически не оказывает влияние на морфологию и объемную долю структурных составляющих наводороженного силумина, однако способствует изменению



Показано, что более медленная кристаллизация расплава в подогретом медном кокиле ($v_{\text{охл}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), по сравнению с заливкой в холодный медный ко-

киль ($v_{\text{охл}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$), способствует значительному уменьшению размеров дендритов α -твердого раствора, однако приводит к укрупнению эвтектического кремния игольчатого строения и первичных кристаллов кремнистой фазы (таблица 3.2). В данном случае так же, как и после кристаллизации расплава в холодном медном кокиле, наблюдается пористость по всей поверхности шлифа. Однако поры имеют больший размер $0,3 - 0,7 \text{ мм}$, по сравнению с $0,2 - 0,3 \text{ мм}$. Балл пористости силумина, закристаллизованного при более низких скоростях охлаждения, гораздо выше IV (повышенная пористость), по сравнению с III (средняя пористость).

Таблица 3.2 – Влияние температуры медного кокиля на размер структурных составляющих наводороженного сплава Al-15%Si

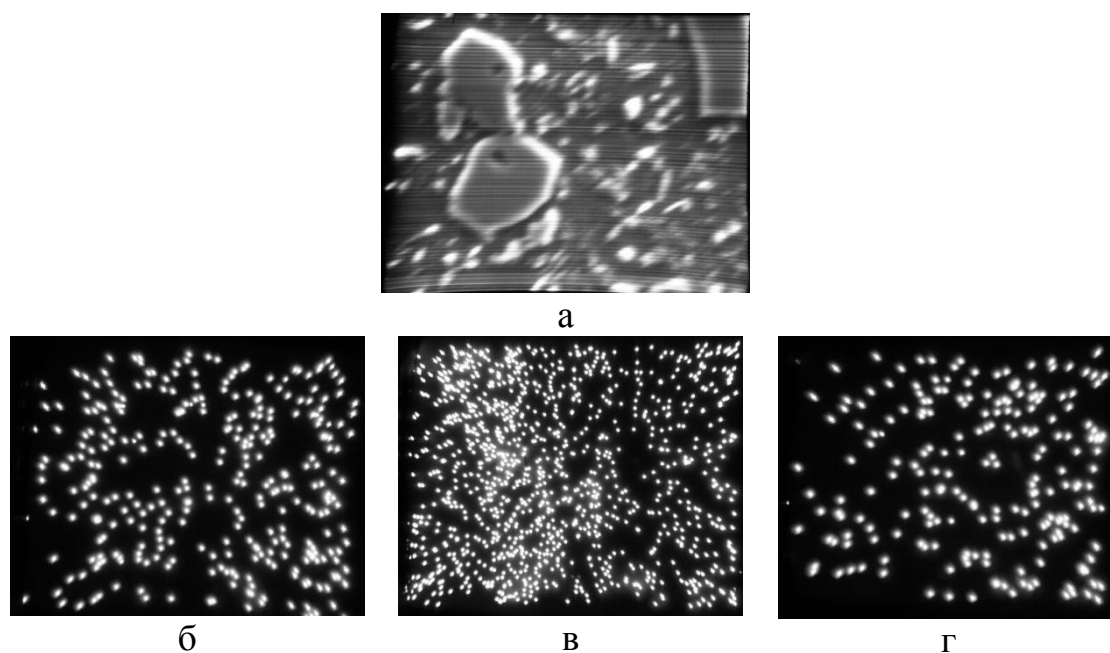
Температура медного кокиля, °С	Характеристики микроструктуры				
	Эвтектика	Размер эвтектического кремния, мкм	Размер КПК, мкм	Размер дендритов α-твердого раствора, мкм	Балл пористости (ГОСТ 1589-93)
20	Модифицированная	0,4-1,0	$\frac{30-60}{30-120}$	400-600	3
	Слабо модифицированная	5,5-14,9			
350	Модифицированная	0,4-0,9	$\frac{50-100}{40-200}$	100-350	4
	Слабо модифицированная	9,4-33			
Примечание: в числителе приведен средний размер структурных составляющих, в знаменателе – минимальный и максимальный размер					

Таким образом, показано, что кристаллизация наводороженного силумина Al-15%Si в холодном медном кокиле эффективнее влияет на микроструктуру, по сравнению с заливкой расплава в подогретый кокиль. Модифицирование микроструктуры в данном случае, заключающееся в измельчении эвтектического и первичного кремния, обусловлено, вероятно, увеличением содержания водорода при кристаллизации с более высокой скоростью охлаждения [59].

Методом растровой электронной микроскопии, были получены «объемные» изображения наводороженного сплава, закристаллизованного в подогретом до

350°C медном кокиле, установлено наличие в его структуре α - и β -фаз (твердых растворов на основе алюминия и кремния), а также показан характер распределения основных элементов и примесей (железа) по его объему (рисунок 3.6).

Электронное изображение наводороженного силумина, закристаллизованного в холодном медном кокиле, представлено ранее на рисунке 3.2.



а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

Рисунок 3.6 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин, заливка в медный кокиль, $t_k = 350$ °C), РЭМ х 750

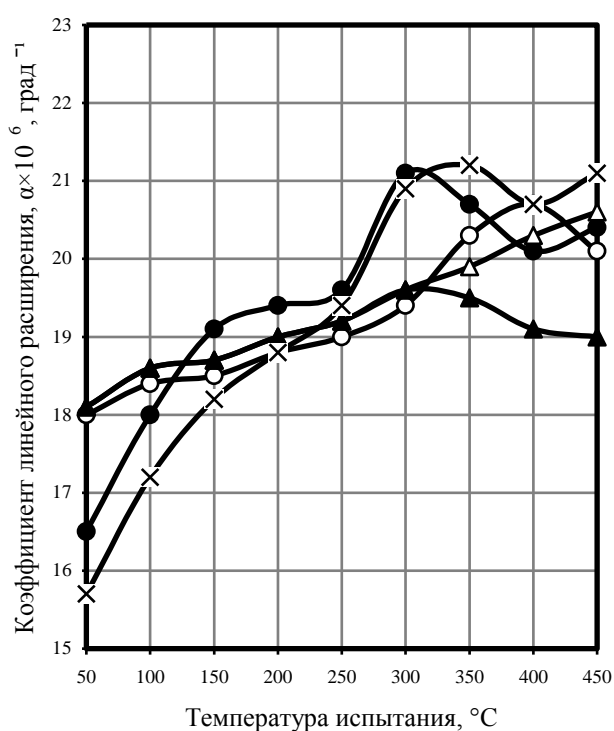
Установлено, что уменьшение скорости охлаждения при кристаллизации в подогретый медный кокиль, по сравнению с холодным кокилем, практически не влияет на твердость наводороженного сплава Al-15%Si, которая изменяется с 92 до 90 НВ, однако снижает его плотность с 2540 до 2407 кг/м³ (таблица 3.3).

Кристаллизация наводороженного силумина в подогретый медный кокиль практически не изменяет значений ТКЛР в интервале температур испытания 100-350°C, а при 400-450°C повышает на 12%, по сравнению с кристаллизацией при более высоких скоростях охлаждения (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Влияние температуры медного кокиля на свойства
наводороженного сплава Al-15%Si (продувка расплава
водородом, $\tau=10$ мин)

Температура кокиля, °C	Твердость, НВ	ρ , кг/м ³	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6 \text{град}^{-1}$ в интервале температур, °C	
			100-350	400-450
20	92	2540	19,0	18,1
350	90	2407	19,1	19,3

В результате исследования влияния различной температуры алюминиевого кокиля на тепловое расширение наводороженного сплава Al-15%Si установлено, что повышение ее от 20 до 180, 350 и 450 °C, способствует снижению ТКЛР при средних и высоких температурах испытания и повышает его в низкотемпературном интервале испытания (рисунок 3.7) [156].



х – х – 20°С, о – о – 180 °С,
● – ● – 300 °С, Δ – Δ – 350 °С, ▲ – ▲ – 450 °С

Рисунок 3.7 – Влияние температуры алюминиевого кокиля на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного сплава Al-15%Si (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин)

Эффективнее на ТКЛР при средних и высоких температурах испытания в данном случае влияет кристаллизация в более горячем кокиле ($t_k = 450^\circ\text{C}$), снижая его значения на 7% по сравнению с заливкой в холодный кокиль (рисунок 3.7).

Влияние температуры кокиля на структуру и свойства наводороженного легированного силумина. В расплав вводили 0,1% бериллия и продували водородом с температуры 900°C в течение 10 минут. Затем проводили кристаллизацию расплава в алюминиевый кокиль, температура которого составляла 20 и 350°C . Температура заливки была равна температуре продувки.

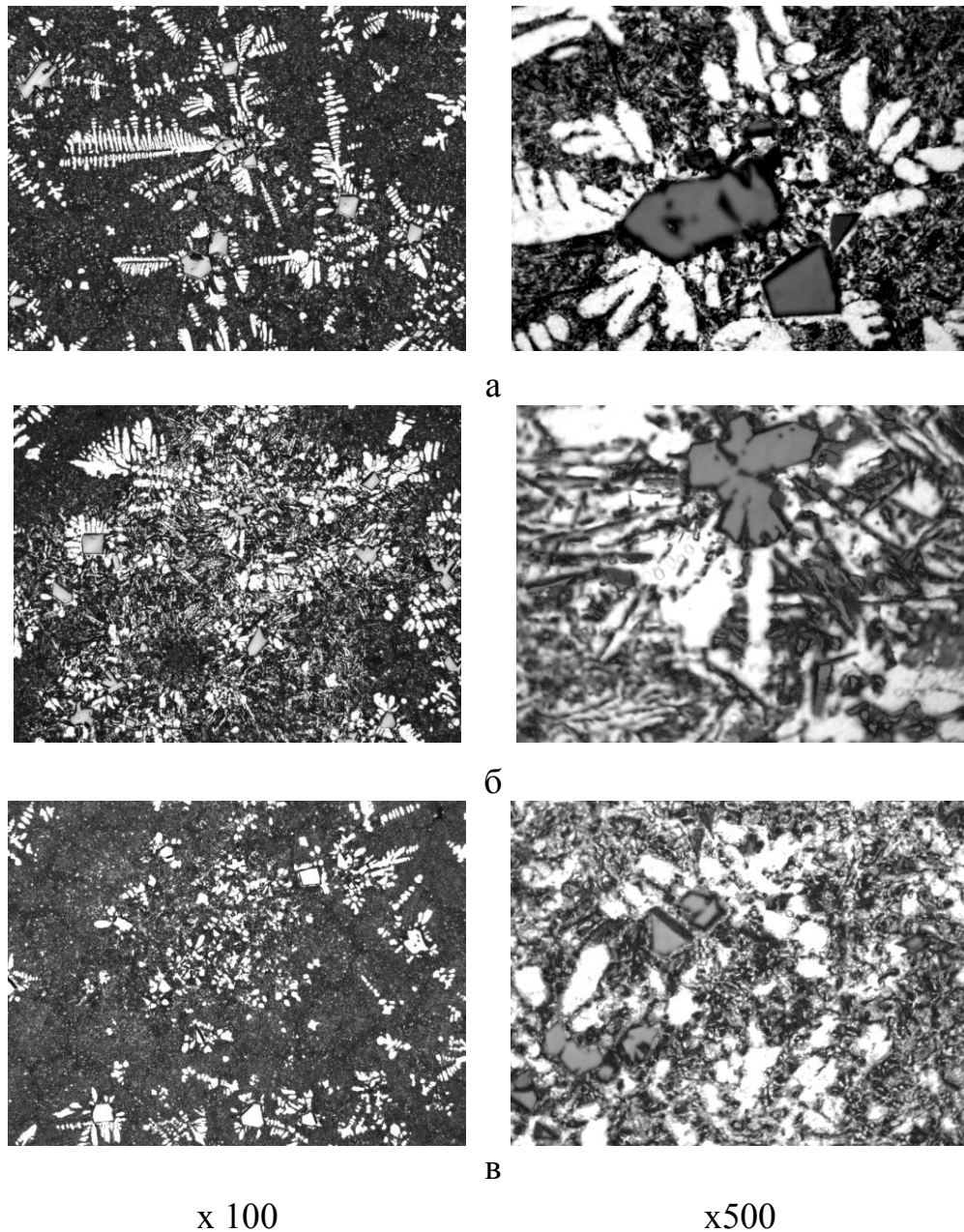
Установлено, что в результате повышения температуры кокиля с 20 до 350°C в структуре наводороженного силумина Al-15%Si-0,1%Be присутствует большее количество областей эвтектики грубого строения и наблюдается увеличение размеров КПК, дендритов α -твердого раствора и кремния в составе модифицированной эвтектики (таблица 3.4, рисунок 3.8).

Таблица 3.4 – Влияние температуры алюминиевого кокиля на характеристики микроструктуры наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Be (продувка расплава водородом, $\tau = 10$ мин)

Темпера- тура алю- миниевого кокиля, °С	Характеристики микроструктуры				
	Эвтектика	Размер эвтектиче- ского крем- ния, мкм	КПК, мкм	Размер дендритов α- твердого раствора, мкм	Балл по- ристости (ГОСТ 1589-93)
20	Модифици- рованная	0,3 -0,8	$\frac{50 - 80}{30 - 150}$	80-300	2
	Слабо моди- фицирован- ная	3,4- 12			
350	Модифици- рованная	0,3-3,7	$\frac{50 - 100}{40 - 170}$	150-500	—
	Слабо моди- фицирован- ная	4,4-10,5			
Примечание: в числителе приведен средний размер структурных составляющих, в знаменателе - минимальный и максимальный размер					

В данном случае, так же, как и после заливки расплава в холодный кокиль

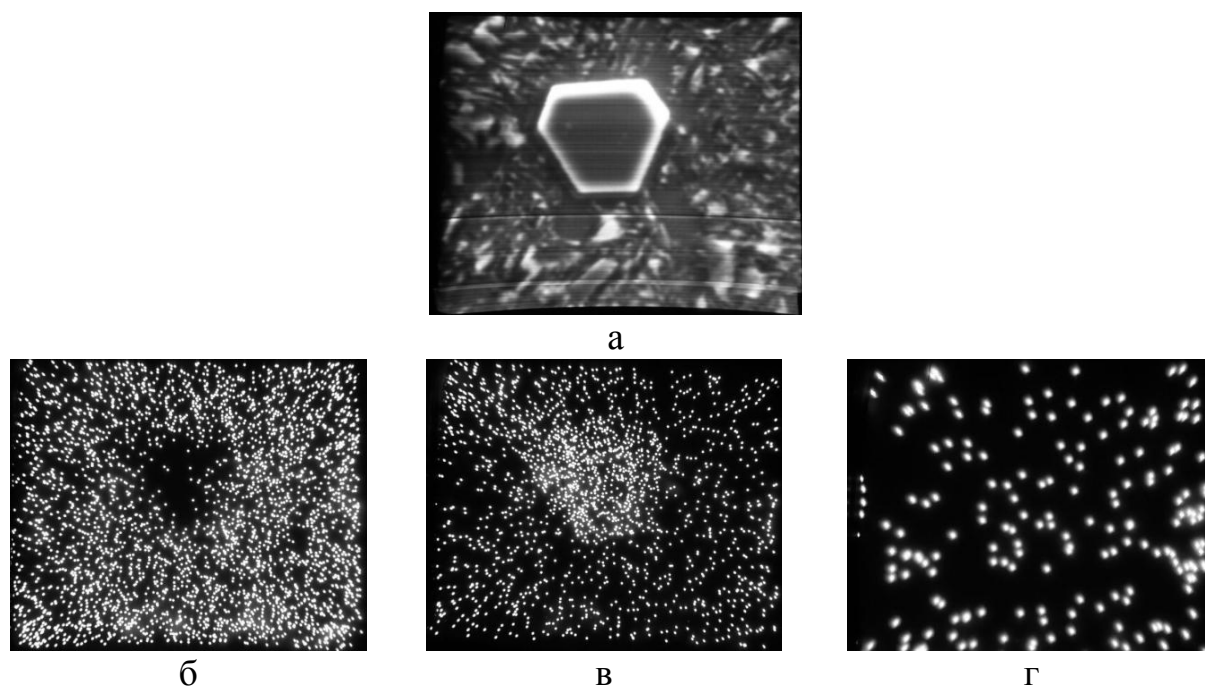
в структуре наблюдаются участки повышенной травимости (рисунок 3.8 в). Структура наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Be после кристаллизации в холодном алюминиевом кокиле приведена на рисунке 2.35. Однако показано, что увеличение температуры алюминиевого кокиля, несмотря на огрубление структуры легированного силумина, способствует устранению пористости.



а – середина шлифа; б, в – край шлифа

Рисунок 3.8 – Микроструктура наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Be (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин; заливка в алюминиевый кокиль, $t_k=350^\circ\text{C}$)

Методом растровой электронной микроскопии для наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Be, закристаллизованного в подогретом до 350°C алюминиевом кокиле, получено объемное изображение, установлено наличие в структуре α - и β -фаз (твердых растворов на основе алюминия и кремния), показан характер распределения основных элементов и примесей (железа) по объему сплава (рисунок 3.9). Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Be, закристаллизованного в холодном алюминиевом кокиле представлено ранее на рисунке 2.38.



а – объемное изображение, б – распределение алюминия,
в – распределение кремния, г – распределение железа

Рисунок 3.9 – Электронное изображение наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Be (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин, заливка в алюминиевый кокиль, $t_k=350^\circ\text{C}$), РЭМ $\times 750$

Установлено, что температура алюминиевого кокиля оказывает влияние не только на микроструктуру, но и на ТКЛР и плотность наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Be.

Кристаллизация расплава в подогретый алюминиевый кокиль снижает температурный коэффициент линейного расширения силумина в интервале испы-

тания 50 – 400°C на 4% и не влияет на твердость, оставляя ее на уровне 91 НВ, по сравнению с заливкой расплава в холодный кокиль. На плотность наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Be повышение температуры алюминиевого кокиля с 20 до 350°C оказывает обратное влияние: увеличивает ее на 0,6% с 2604 до 2619 кг/м³ (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Влияние температуры алюминиевого кокиля на свойства наводороженного сплава Al-15%Si-0,1%Be (продувка расплава водородом, $\tau=10$ мин)

Температура кокиля, °C	Твердость, НВ	ρ , кг/м ³	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ в интервале температур 50–400 °C
20	91	2604	19,7
350	91	2619	19,0

3.2 Влияние термической обработки на температурный коэффициент линейного расширения сплава Al-15%Si

Термическая обработка формирует окончательные структуру и свойства алюминиевых сплавов, поэтому для них она является важной технологической операцией. Влияние термической обработки на микроструктуру и уровень свойств, в том числе и на тепловое расширение, алюминиевых сплавов в значительной степени зависит от предварительной обработки расплава [114, 157, 158]. В связи с этим исследовали влияние предварительного нагрева, старения, отжига и закалки с последующим старением и без него на значения температурного коэффициента линейного расширения наводороженного сплава Al-15%Si.

Режим обработки силумина предусматривал наводороживание шихтового алюминия, которое осуществляли путем обработки влажным асбестом, введение кремния и последующее выстаивание расплава в атмосфере водяного пара при 750°C в течение 15 минут. Затем расплав заливали в медный кокиль.

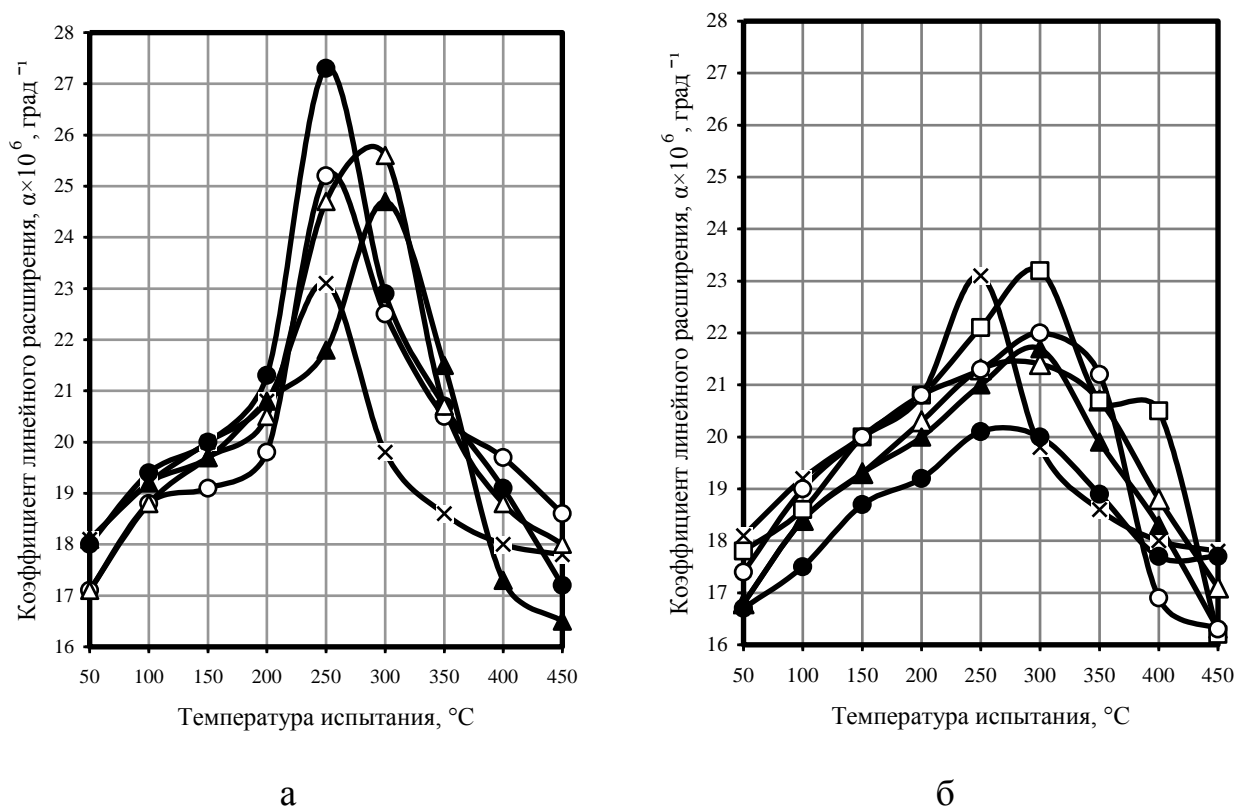
Для предотвращения дегазации после кристаллизации горячий слиток охлаждали в холодной воде. Благодаря таким условиям приготовления, структура сплава представляла собой эвтектику без первичных выделений кремния. Термическая обработка образцов из наводороженного силумина, представляла собой нагрев при 80, 100 – 450°C (через 50°C) в течение 1 часа с последующим охлаждением на воздухе; старение при 150, 250 и 280°C в течение 10 часов и отжиг при 500°C в течение стандартного времени гомогенизации для сплавов Al-Si (2, 4 и 6 часов).

Также изучали влияние закалки с последующим старением и без него на ТКЛР наводороженного другим способом силумина. В данном случае расплав Al – 15% Si продували водородом с температуры 900 °C в течение 10 минут. После обработки расплав заливали в холодный алюминиевый кокиль, либо проводили имитацию жидкой штамповки. Образцы из наводороженного данным способом силумина, подвергали термообработке по следующим режимам:

- закалка при температуре 550 °C в течение 1,5 и 3 часов;
- закалка при температуре 550 °C в течение 1,5 часов с последующим старением при 250°C в течение 2 и 10 часов;
- закалка при температуре 550 °C в течение 1,5 часов с последующим двухступенчатым старением (250°C, 2 часа + 250 °C, 3 часа).

Результаты измерения температурного коэффициента линейного расширения показали, что термообработка заэвтектического силумина, заключающаяся в нагреве до 80 и 100 °C с охлаждением на воздухе способствует увеличению аномалии теплового расширения, наблюдающейся в интервале температур испытания 200 – 300°C. Термическая обработка при 150 и 200 °C также повышает аномалию теплового расширения, однако смещает ее в область более высоких температур испытания (рисунок 3.10 а). Эффективнее на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного силумина влияет нагрев при 250 – 400°C, способствуя уменьшению аномалии теплового расширения и смещению ее в более высокотемпературную область, а также в большей степени снижая ТКЛР при низких температурах испытания. Показано, что повышение температуры тер-

моообработки до 450 °С проводить нецелесообразно, так как в данном случае высокотемпературный нагрев не способствует снижению аномалии теплового расширения, а только сдвигает ее в область более высоких температур испытания (рисунок 3.10 б).



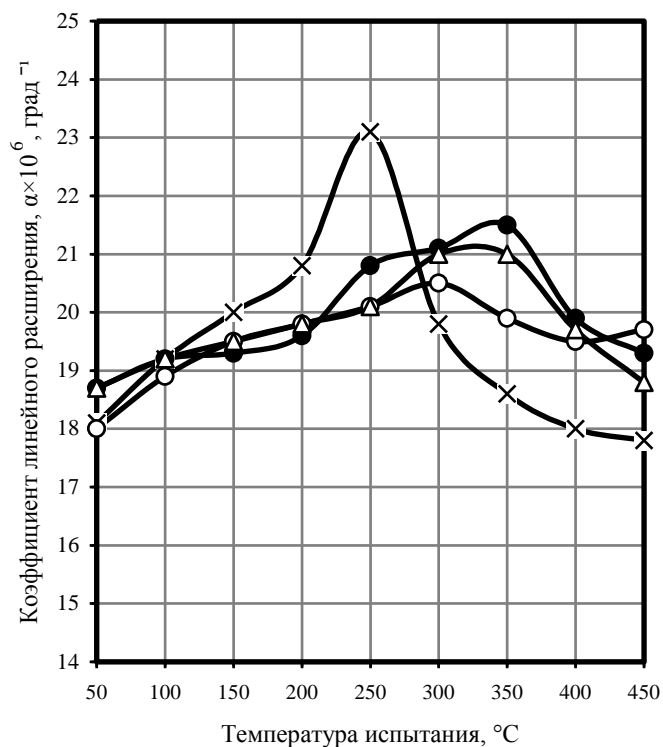
а) х – х – исходный, о – о – 80°С, • – • – 100°С, Δ – Δ – 150°С, ▲ – ▲ – 200°С;
 б) х – х – исходный, о – о – 250°С, • – • – 300°С, Δ – Δ – 350°С,
 ▲ – ▲ – 400°С, □ – □ – 450°С

Рисунок 3.10 – Влияние температуры нагрева ($\tau = 1$ час, воздух) на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного сплава Al – 15% Si

Установлено, что наиболее эффективное влияние на снижение ТКЛР наводороженного сплава Al-15%Si практически при всех температурах испытания, в том числе и в интервале аномалии теплового расширения, оказывает нагрев при температуре 300° с последующим охлаждением на воздухе по сравнению с термообработкой при более низких и высоких температурах (рисунок 3.10). Снижение ТКЛР в интервале температур испытания 200 – 300 °С связано с тем, что в этом температурном интервале определяемое количество водорода уменьшается, а ко-

личество продуктов распада твердого раствора увеличивается, что, вероятно, может быть обусловлено более интенсивным взаимодействием водорода и азота с образованием устойчивых Н-Н комплексов [159]. Такие комплексы являются готовыми центрами зарождения частиц новых фаз, образующихся при старении. Дисперсные частицы, образовавшиеся в температурном интервале 200 – 300 °С, армируют основу и препятствуют расширению сплава [138].

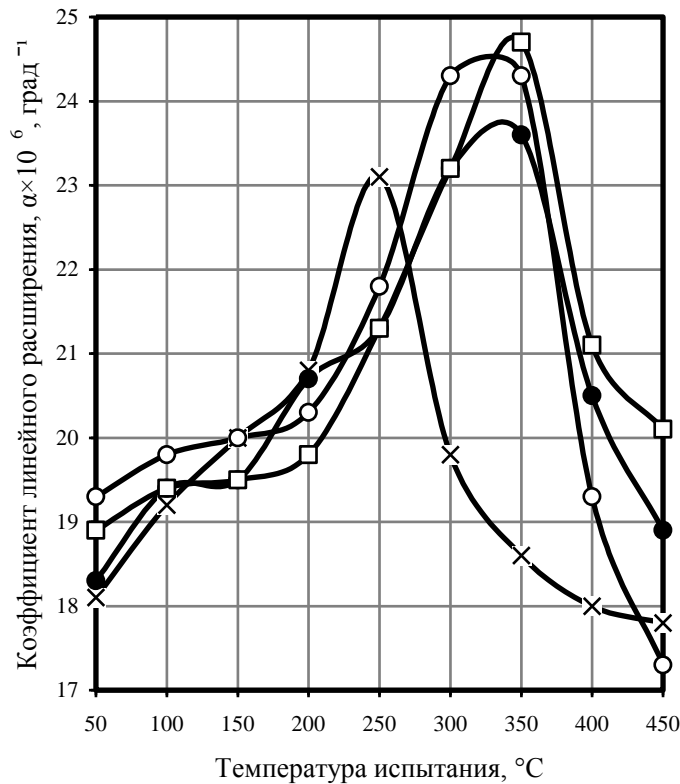
Установлено, что для наводороженного сплава Al-15%Si старение при 150, 250 и 280°С в течение длительного времени (10 часов) уменьшает аномалию теплового расширения и сдвигает ее в область более высоких температур испытания, а также способствует снижению ТКЛР на 7% в температурном интервале испытания 150 – 250 °С (рисунок 3.11). Сравнительный анализ влияния режимов старения на температурный коэффициент линейного расширения показал, что старение при 300 °С в течение 1 часа наиболее положительно влияет на ТКЛР сплава Al-15%Si, по сравнению со старением в течение более длительного времени (10 часов).



x – x – исходный; o – o – 150°С; • – • – 250°С; Δ – Δ – 280°С

Рисунок 3.11 – Влияние температуры старения ($\tau = 10$ ч) на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного сплава Al – 15% Si

Показано, что гомогенизационный отжиг при любом времени выдержки, так же как и старение в течении 10 часов, снижает ТКЛР сплава Al – 15% Si в температурном интервале испытания 150 – 250 °С на 3 – 5%. Однако повышает аномалию теплового расширения, сдвигая ее в область более высоких температур испытания (рисунок 3.12).

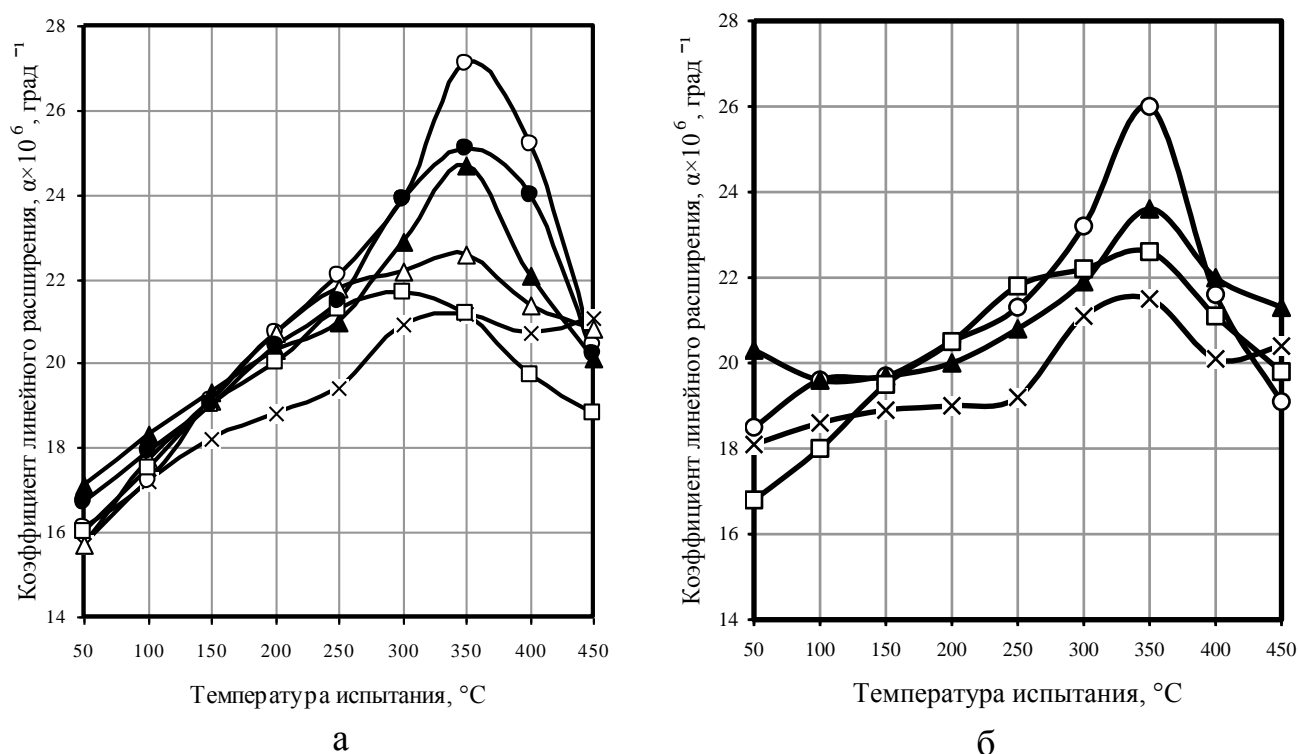


x – x – без отжига, o – o – 2 ч, • – • – 4 ч, □ – □ – 6 ч

Рисунок 3.12 – Влияние времени отжига ($t=500^{\circ}\text{C}$) на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного сплава Al – 15%Si

Установлено, что закалка наводороженного силумина Al-15%Si, в течение 1,5 часа повышает значения температурного коэффициента линейного практически во всем интервале температур испытания и способствует возникновению аномалии теплового расширения при 300 – 400 °С (рисунок 3.13 а, б). Повышение времени закалки до 3-х часов практически не влияет на ТКЛР при всех температурах испытания и только в интервале аномалии в незначительной степени снижает его (рисунок 3.13 а). Таким образом, показано, что повышение времени закалки от 1,5 до 3 часов проводить нецелесообразно.

Известно, что последующее старение закаленных силуминов может оказывать положительное влияние на их температурный коэффициент линейного расширения. К тому же имеются сведения, что уменьшения аномалии теплового расширения силуминов можно достичь с помощью нагрева при 200-300°C с последующим охлаждением на воздухе [59, 121]. В связи с этим после закалки при 550°C в течение 1,5 часа наводороженного сплава Al-15%Si проводили старение при 250°C в течение 2-х часов и для получения сравнительных данных – в течение 10 часов.



а – заливка в алюминиевый кокиль, б – имитация литья под давлением

x – x – исходный; o – o – 550 °С, 1,5ч; • – • – 550 °С, 3ч;

Δ – Δ – 550 °С, 1,5ч + 250 °С, 2ч; ▲ – ▲ – 550 °С, 1,5ч + 250 °С, 10ч;

□ – □ – 550 °С, 1,5ч + 250 °С, 2ч + 250 °С, 3ч

Рисунок 3.13 – Влияние закалки и старения на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного сплава Al-15%Si с различными условиями кристаллизации

Установлено, что термическая обработка наводороженного силумина, закристаллизованного в алюминиевом кокиле, заключающаяся в закалке и после-

дующем старении при 250°C с выдержкой в течение 2-х часов способствует значительному уменьшению аномалии теплового расширения по сравнению с закаленным сплавом (на 13%). Повышение времени выдержки при старении до 10 часов проводить нецелесообразно, так как в данном случае наблюдается увеличение аномалии теплового расширения (рисунок 3.13).

Известно, что двухступенчатое старение наиболее эффективно воздействует на свойства силуминов по сравнению с обычным старением [118, 119]. В связи с этим исследовали его влияние на ТКЛР наводороженного закаленного сплава. Установлено, что двухступенчатое старение в наибольшей степени по сравнению с предыдущими режимами старения уменьшает аномалию теплового расширения закаленного сплава Al-15%Si, а также снижает ТКЛР нетермообработанного силумина при 400 – 450 °C (рисунок 3.13 а).

Установлено, что влияние термической обработки на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного сплава Al-15%Si определяется условиями кристаллизации. Так, кристаллизация силумина в алюминиевый кокиль по сравнению с имитацией литья под давлением способствует стабилизации значений ТКЛР в интервале температур испытания 50 – 250 °C после закалки с последующим обычным или двухступенчатым старением и без него (рисунок 4.13).

3.3 Влияние термоциклической обработки на температурный коэффициент линейного расширения сплава Al-15%Si

Термоциклическая обработка, по сравнению с термообработкой, является более эффективным способом улучшения структуры и свойств силуминов, имеющих в своей структуре фазы с резко различающимися ТКЛР [92, 125]. Однако остается слабо изученным вопрос о характере влияния термоциклической обработки на тепловое расширение силуминов с учетом изменения в них содержания водорода за счет обработки шихты или расплава. Поэтому в настоящей работе

исследовали влияние термоциклической обработки на температурный коэффициент линейного расширения предварительно наводороженного силумина Al-15%Si.

Режим обработки силумина предусматривал наводороживание шихтового алюминия, которое осуществляли путем обработки влажным асбестом, введение кремния и последующее выстаивание расплава в атмосфере водяного пара при 750°C в течение 15 минут. Затем расплав заливали в кокиль. После кристаллизации горячий слиток охлаждали в холодной воде. Благодаря таким условиям приготовления, структура сплава представляла собой эвтектику без первичных выделений кремния. Термоциклическую обработку проводили в интервале температур старения силуминов, которые характеризуются высокими скоростями диффузии атомарного водорода и азота [59]. Нижняя температура цикла составляла 200°C, так как известно, что при этой температуре наиболее интенсивно протекают процессы дробления кристаллов эвтектического кремния и первичной рекристаллизации твердого раствора, которая при термоциклической обработке ускоряет процессы сфероидизации и коагуляции частиц кремния в составе эвтектики, а такие структурные изменения эффективно влияют на свойства силуминов [124, 160]. Верхняя температура цикла составляла 300 °C, так как ранее было показано, что после термообработки при этой температуре наблюдается максимальное снижение ТКЛР наводороженного данным способом силумина при всех температурах испытания, в том числе и в интервале аномалии теплового расширения (см. рисунок 3.10 б). Таким образом, один цикл термоциклической обработки включал в себя нагрев с температуры 200°C до температуры 300 °C, без выдержки и охлаждения до 200 °C (рисунок 3.14). После каждых трех циклов проводили съемку в dilatометре. Всего провели 9 циклов.

Установлено, что проведение трех и шести циклов термоциклической обработки способствует снижению ТКЛР наводороженного сплава Al-15%Si при всех температурах испытания, в том числе и в интервале его аномалии. Наиболее эффективное влияние на температурный коэффициент линейного расширения оказывает проведение 6 циклов ТЦО. В данном случае снижение ТКЛР, видимо, связано с уменьшением содержания водорода за счет ТЦО (рисунок 3.15).

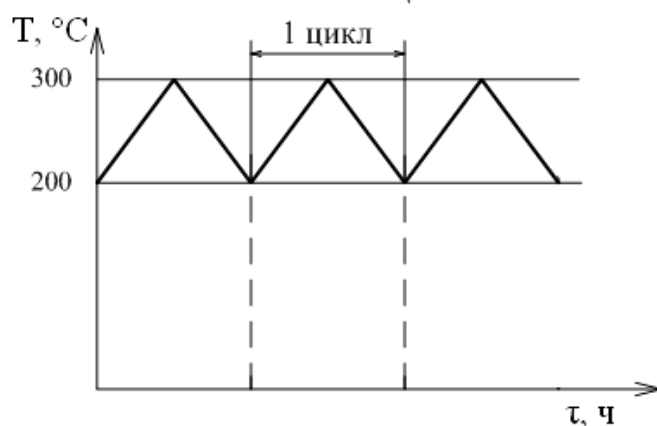
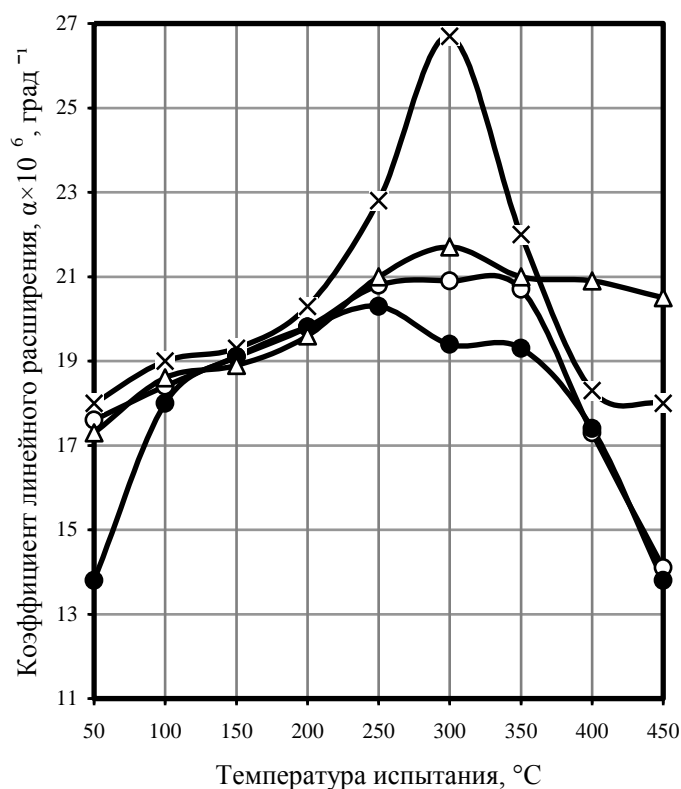


Рисунок 3.14 – Схема термоциклической обработки сплава Al-15%Si

Повышение количества циклов до 9 приводит к увеличению значений ТКЛР, поэтому термоциклическую обработку по данному режиму проводить нецелесообразно (рисунок 3.15). Результаты исследований, подтверждающие эти сведения, приведены в работах [161, 162].



х – х – исходный, без ТЦО, о – о – 3 цикла,
 ● – ● – 6 циклов (3 ц+3ц), Δ – Δ – 9 циклов (3ц+3ц+3ц)
 (1 цикл: 200°C – 300°C – 200°C, без выдержки)

Рисунок 3.15 – Влияние термоциклической обработки на температурный коэффициент линейного расширения наводороженного сплава Al – 15% Si

Установлено, что термоциклическая обработка не только уменьшает ТКЛР, но и повышает размерную стабильность наводороженного заэвтектического силумина, так как при увеличении количества циклов значения температурного коэффициента линейного расширения мало изменяются в интервале температур испытания 100-250°C (рисунок 3.15).

3.4 Выводы

1. Выявлены особенности совместного влияния обработки расплава и условий кристаллизации на параметры микроструктуры и физико-механические свойства сплавов системы Al-Si. Определены оптимальные условия кристаллизации для наводороженного сплава Al-15%Si. Установлено, что продувка расплава водородом с последующей кристаллизацией в металлический кокиль ($t_k=20^\circ\text{C}$, $t_z=900^\circ\text{C}$), по сравнению с имитацией жидкой штамповки или литья в землю, обеспечивают одновременное измельчение эвтектического и первичного кремния, увеличение объемной доли эвтектики, снижение ТКЛР и уменьшение плотности, повышение твердости сплава и микротвердости КПК.

2. Доказано, что эффект одновременного измельчения эвтектического и первичного кремния в структуре сплава Al-15%Si и снижения его ТКЛР, достигнутый за счет продувки расплава водородом, усиливается при увеличении скорости охлаждения сплава при кристаллизации в холодный металлический кокиль ($t_k=20^\circ\text{C}$), по сравнению с заливкой в подогретый кокиль ($t_k=350^\circ\text{C}$).

3. Определены оптимальные виды и режимы термической и термоциклической обработки для снижения температурного коэффициента линейного расширения наводороженного сплава Al-15%Si. Установлено, что старение (300°C, 1 ч) обеспечивает снижение ТКЛР силумина с 20,2 до 18,4 10^{-6}град^{-1} в температурном интервале испытания 50 – 250°C. Показано, что термоциклическая обработка, проведенная в интервале температур старения 200-300°C, оказывает более эффективное влияние на ТКЛР силумина, по сравнению с термической обработкой. Опти-

мальный режим такой термоциклической обработки (6 циклов), в большей степени (на 13%) и более широком интервале испытания (50-450 °С) снижает ТКЛР сплава по сравнению со старением (300 °С, 1 ч).

4 Апробация результатов экспериментальных исследований

Роль сплавов Al-Si в промышленном производстве непрерывно возрастает, что определяется хорошим сочетанием их технологических и эксплуатационных свойств. В то же время анализ работ, посвященных изучению свойств силуминов, показывает, что их ресурс в настоящее время полностью не исчерпан. Считается общепризнанным, что свойства сплавов Al-Si зависят от морфологии, размеров и характера распределения структурных составляющих. Одним из основных методов управления структурой силуминов является модифицирование. К перспективным способам модифицирования сплавов Al-Si относится обработка расплава водородсодержащими веществами. Однако в недостаточной степени исследовано влияние данного способа модифицирования на численные параметры микроструктуры и физико-механические свойства силуминов. Также малоизученным является совместное влияние обработки расплава, изменяющей содержание водорода, условий кристаллизации и термической обработки на структуру и свойства сплавов системы Al-Si. Именно поэтому в настоящей работе с помощью многочисленных методов исследования было изучено влияние обработки расплава водородсодержащими веществами на размеры, морфологию и характер распределения структурных составляющих, и физико-механические свойства доэвтектических и заэвтектических силуминов. К тому исследовано совместное воздействие предварительной обработки расплава водородсодержащими веществами, условий кристаллизации, термической и термоциклической обработки на структуру и свойства силуминов с содержанием кремния не превышающим 15%.

Экспериментально установлена возможность одновременного диспергирования структурных составляющих и улучшение свойств силуминов, за счет обработки расплава водородсодержащими веществами. Результаты исследований, представленные в главе 2, показали, что обработка расплава влажным асбестом (740-760°C, 10-15 мин) оказывает влияние на модифицирование микроструктуры доэвтектических силуминов с содержанием кремния от 3 до 11%. Установлено,

что наводороживание расплава в атмосфере водяного пара и продувка расплава водородом приводят к измельчению как первичных выделений кремнистой фазы, так и эвтектического кремния, и увеличивают объемную долю эвтектики в структуре сплава Al-15%Si. Показано, что продувка расплава водородом оказывает положительное влияние на структуру, субструктуру и физико-механические свойства силумина Al-15%Si. Такая обработка обеспечивает получение модифицированной структуры, состоящей из эвтектики тонкого строения с округлыми частицами кремнистой фазы и небольшого количества КПК, и улучшение свойств, заключающееся в снижении ТКЛР в низкотемпературном интервале испытания до $16,4 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$, уменьшении плотности с 2638 до 2602 кг/м³, повышении твердости с 80 до 87 НВ силумина и микротвердости КПК с 417 до 461 НВ.

Установлено, что легирование титаном и цирконием в суммарном количестве 0,3% и последующая продувка расплава водородом (900°C, 10 мин) обеспечивают измельчение КПК, снижение ТКЛР в интервале 200-400°C, уменьшение плотности и повышение твердости. При этом предварительное совместное легирование цирконием и титаном усиливает эффект модифицирования кристаллов первичного кремния, наблюдающийся в результате продувки расплава водородом.

Результаты исследований в главе 3 показали, что условия кристаллизации оказывают значительное влияние на параметры микроструктуры и свойства наводороженного сплава Al-15%Si. Установлено, что в данном случае заливка расплава в металлический кокиль ($t_k=20^\circ\text{C}$, $t_3=900^\circ\text{C}$) является оптимальным способом кристаллизации, по сравнению с имитацией жидкой штамповки и имитацией литья в землю. Наводороживание расплава (продувка водородом) с последующей кристаллизацией в металлический кокиль обеспечивает модифицирование микроструктуры и снижение температурного коэффициента линейного расширения сплава Al-15%Si. При этом 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 в металлический кокиль.

Также определены оптимальные виды и режимы термической и термоциклической обработки, оказывающие эффективное влияние на снижение ТКЛР сплава Al-15%Si в интервалах температур испытания 50- 250°C и 50-450°C соответственно: старение (300°C, 1 ч.) и 6 циклов термоциклической обработки, которую проводили в интервале температур старения 200-300°C. Показано, что такая термоциклическая обработка в большей степени снижает ТКЛР сплава по сравнению со старением (300°C, 1 ч.).

В 2009 году диссертационная работа выполнялась в рамках проекта по аналитической ведомственной целевой программе «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2010 годы)» на 2009 год: «Создание теоретических положений о расширении и сжатии металлических сплавов с применением нанотехнологий при контролируемых энергетических воздействиях».

Результаты исследований диссертационной работы были опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК [133, 153, 157, 162], сборниках трудов, материалов и тезисов докладов конференций [11, 128, 132, 136, 139-143, 145, 151, 152, 155, 156, 158, 161].

В 2014 году создана и зарегистрирована база данных «Параметры микроструктуры и твердость заэвтектических силуминов после обработки расплава», которая содержит результаты новых экспериментальных исследований в области модифицирования заэвтектических силуминов и 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) [163]. В базе данных представлены режимы обработки расплава, различающиеся временем обработки, а также соответствующие им размеры кристаллов первичного и эвтектического кремния, значения твердости и микротвердости. Вид и версия системы управления базой данных – программа StatSoft Statistika v6.0 Rus.

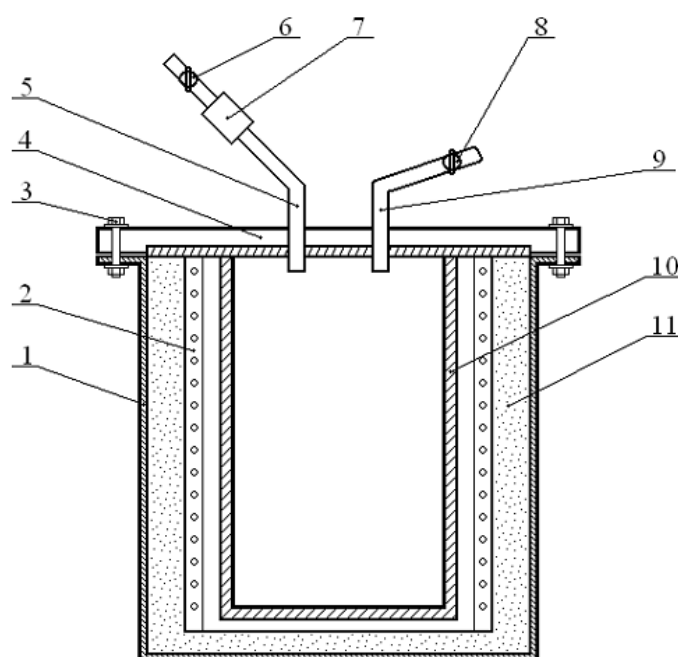
4.1 Апробация результатов диссертационной работы в промышленных условиях

Проведено опытно-промышленное опробование предлагаемых способов обработки расплава силуминов водородсодержащими веществами в условиях ОАО «РУСАЛ Новокузнецк» и ООО «НПП «Вектор машиностроения».

В условиях Новокузнецкого алюминиевого завода был выплавлен сплав АК12, а также сплавы на основе Al-15%Si без и с добавками циркония и титана. Технология получения сплавов предусматривала введение шихтового кремния, обработку расплава водяным паром и введение в расплав титана и циркония. Сплавы выплавляли в печи сопротивления. В качестве шихтовых материалов использовали технически чистые алюминий А7 и кремний Кр0. В расплав вводили цирконий и титан в суммарном количестве 0,3%. Обработку расплава водяным паром проводили при температуре 740 – 750°C в течение 15 – 30 минут. Наводороживание расплава осуществляли с помощью парогенератора, сконструированного на кафедре МЛСП СибГИУ, принципиальная схема которого приведена на рисунке 4.1. Вода, поступающая по трубке 5, попадая в нагретую испарительную емкость 10, полностью преобразуется в пар. Нагреватель печи (спираль из нихрома Х20Н80 диаметром 1,5 мм) подключали к автотрансформатору РНО-250-10. В качестве датчика 7 для измерения скорости воды, протекающей через трубку, использовали компенсационный мост сопротивления. Принцип работы датчика основан на изменении величины рабочего сопротивления, выполненного из меди (0,5 Ом) и нагретого до определенной температуры в зависимости от скорости подачи воды. В цепь датчика были включены стабилизированный источник питания Б5-43 и цифровой вольтметр В7-21. Для подачи пара к расплаву использовали алундовую трубку с несколькими выходными отверстиями [131].

Перед разливкой проводили выстаивание расплава в течение 10 – 15 минут. Заливку расплава осуществляли с температуры 720°C в стальной кокиль. Для сравнения заливали сплав АК12 по технологии, принятой в промышленных усло-

виях, без наводороживания расплава.



1 – корпус, 2 – печь сопротивления, 3 – крепление, 4 – крышка с уплотнением, 5 – трубка для подачи воды, 6 – кран, 7 – датчик расхода воды, 8 – паровой кран, 9 – пароводяная трубка, 10 – емкость из нержавеющей стали, 11 – теплоизоляция

Рисунок 4.1– Схема установки для получения водяного пара, используемого для наводороживания расплава [131]

Из слитков были вырезаны образцы для металлографического анализа. Исследования показали, что выплавленные наводороженные сплавы имеют более мелкодисперсную структуру со средним размером кристаллов первичного кремния 48 – 63 мкм и эвтектикой тонкого строения, и балл пористости, удовлетворяющий техническим условиям. В структуре наводороженного сплава Al-15%Si наблюдается мелкодисперсная эвтектика в сочетании с КПК небольшого размера. Наводороживание расплава совместно с введением циркония и титана измельчает КПК в большей степени, однако при этом в структуре силумина наблюдается менее дисперсная эвтектика.

Рассчитан ожидаемый годовой экономический эффект при использовании предлагаемого способа обработки расплава силуминов водородсодержащими веществами. Согласно предварительным оценкам, он 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%.

Акт использования результатов научно-исследовательской работы приведен в *Приложении А*.

Технология получения литейного алюминиевого сплава Al-15%Si, включающая продувку расплава водородом (900 °С, 10 мин) была опробована в производственных условиях ООО «НПП «Вектор машиностроения».

Сплав выплавляли в индукционной печи. В качестве шихтовых материалов использовали технически чистые алюминий А7 и кремний Кр0. Наводороживание расплава проводили с помощью лабораторной установки.

Для сравнения выплавляли сплав АК12 по технологии, принятой в промышленных условиях, без наводороживания расплава. Установлено, что предлагаемая технология, включающая продувку расплава водородом, способствовала получению модифицированной структуры сплава Al-15%Si. Обработка расплава предложенным способом позволила получить структуру, состоящую из эвтектики тонкого строения и мелких первичных кристаллов кремния; размеры эвтектического кремния составляли 0,9 – 5,5 мкм, а средние размеры первичных кристаллов кремния – 60 мкм. Предложенная технология способствовала увеличению твердости на 9 – 10% и позволила уменьшить брак по пористости.

Данная технология рекомендована к внедрению в производство в условиях ООО «НПП «Вектор машиностроения» при получении заэвтектических силуминов и отливок из них. Акт об апробации способа обработки расплава заэвтектического силумина водородсодержащими реагентами в промышленных условиях приведен в *Приложении Б*.

4.2 Использование результатов диссертационной работы в учебном процессе

Результаты исследования влияния способов и режимов обработки расплава водородсодержащими веществами на параметры микроструктуры, механические

и физические свойства силуминов, полученные в работе, используются в учебном процессе на кафедре материаловедения, литейного и сварочного производства ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» 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 рамках выполнения диссертационной работы была модернизирована программа учебной дисциплины «Получение и свойства легких сплавов».

Акт о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной работы приведен в *Приложении В*.

4.3 Выводы

1. Исследовано влияние способов и режимов обработки расплава водородсодержащими веществами на численные параметры микроструктуры и физико-механические свойства доэвтектических и заэвтектических двойных и легированных силуминов. Изучено влияние условий кристаллизации, видов и режимов термической и термоциклической обработки на структуру и свойства наводороженного заэвтектического сплава Al-15%Si.

2. Экспериментально определены оптимальные условия обработки расплава водородсодержащими веществами и кристаллизации, оказывающие эффективное влияние на улучшение параметров микроструктуры и физико-механических свойств доэвтектических и заэвтектических силуминов. Установлены оптимальные виды и режимы термической и термоциклической обработки, обеспечивающие снижение ТКЛР наводороженного заэвтектического сплава Al-15%Si.

3. Проведено опытно-промышленное опробование предлагаемых способов обработки расплава силуминов водородсодержащими веществами, по результатам которого сделано заключение о перспективности их использования при производ-

стве 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%.

4. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс 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».

5. 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.

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 структу-

ры, состоящей из эвтектики тонкого строения и небольшого количества КПК, уменьшению размеров субзерен, снижению ТКЛР ($\bar{\alpha}_{50-100} = 16,4 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$), 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 ($t_k = 20^\circ\text{C}$, $t_3 = 900^\circ\text{C}$) 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 продувки 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, про-

веденной в интервале 200–300 °С, обеспечивают снижение ТКЛР при температурах испытания 50–250 °С и 50–450 °С 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 литературы

1. Рутман, М.М. О наследственной связи между шихтой (лигатурой) и свойствами отливок / М.М. Рутман // Литейное производство. – 1991. – № 4. – С. 16–17.
2. Микроструктура и свойства чушек поршневых силуминов в зависимости от их состава и технологии производства / В.С. Золоторевский [и др.] // Цветные металлы. – 2005. – № 12. – С. 98–103.
3. Рябов, И.В. Влияние структурной наследственности модифицирующей лигатуры на качество литой заготовки из поршневых заэвтектических силуминов / И.В. Рябов // Технология легких сплавов. – 2009. – № 1. – С. 73–78.
4. Исследование наследственного влияния структуры шихты и перегрева расплава на структуру силуминов / Ли Пыцзе [и др.] // Литейное производство. – 2001. – № 5. – С. 15–16.
5. О линейном расширении алюминия при нагреве / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, В.Ф. Фролов, А.Н. Любушкина // Металлы. – 2002. – № 2. – С. 47–53.
6. Шаповалов, В.И. Водород как легирующий элемент / В.И. Шаповалов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1985. – № 8. – С. 13–17.
7. Altenpohl D. Aluminium and Aluminiumlegierungen / D. Altenpohl // – Berlin: Springer, 1965. – S. 271.
8. Изменение газонасыщенности сплава АЛ9 при плавке / Д.Ф. Чернега [и др.] // Литейное производство. – 1967. – № 9. – С. 14–15.
9. Антипин, В.П. О связи водорода и оксидов с проблемой расслоений в деформируемых алюминиевых сплавах / В.П. Антипин // Металлы. – 2003. – № 6. – С. 100–107.
10. Котлярский, Ф.М. Формирование отливок из алюминиевых сплавов / Ф.М. Котлярский. – Киев : Наукова думка, 1990. – 216 с.
11. 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.

12. Мельникова, Е.М. Анализ содержания водорода и характера распределения пористости в силуминах / Е.М. Мельникова // Фундаментальные исследования. – 2006. – № 5. – С.19.

13. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. – М. : Metallurgiya, 1985. – 216 с.

14. Афанасьев, В.К. Водородная хрупкость алюминия и его сплавов / В.К. Афанасьев, В.Н. Лебедев, А.А. Мельгунов. – М. : ЦНИИинформации, 1984. – 332 с.

15. Мороз, Л.С. Водородная хрупкость металлов / Л.С. Мороз, Б.Б. Чечулин. – М. : Metallurgiya, 1967. – 255 с.

16. Борисов, Г.П. О роли водорода в формировании структуры и свойств алюминиевых сплавов / Г.П. Борисов // Metallurgiya машиностроения. – 2005. – № 5. – С. 11–20.

17. Легкие сплавы с малым тепловым расширением / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, А.А. Ружило, В.Ф. Фролов. – Кемерово : Кузбассвуиздат, 2000. – 376 с.

18. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В.И. Добаткин [и др.]. – М. : Metallurgiya, 1976. – 263 с.

19. Альтман, М.Б. Metallurgiya литейных алюминиевых сплавов / М.Б. Альтман. – М. : Metallurgiya, 1972. – 153 с.

20. Фаст, Д. Взаимодействие металлов с газами / Д. Фаст. – М. : Metallurgiya, 1975. – 350 с.

21. Водород – легирующий элемент алюминиевых сплавов / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, А.Н. Прудников [и др.] // Изв. вузов. Черная metallurgiya. – 2005. – № 6. – С. 36–39.

22. Hempel, M. Dauerfestigkeitsuntersuchungen an Reintitan / M. Hempel, E. Hillnhayen // Arch. Eisenhüttenwesen. – 1962. – v. 33. – № 33. – S. 270.

23. Борисов, Г.П. О положительной роли газовой пористости в управлении процессами формирования алюминиевых отливок / Г.П. Борисов // Metallurgiya

машиностроения. – 2007. – №3. – С. 41–52.

24. Borisov, G.P. Hydrogen in technologies for aluminium alloys casting / G.P. Borisov, F.M. Kotlyarsky // Progress in hydrogen treatment of materials, Edited by V.A. Goldsov. – Donetsk : Coral Gables. – 2001. – P. 315–325.

25. Взаимодействие неметаллических включений с газами в пересыщенных расплавах / А.Н. Прудников [и др.] // Процессы литья. – 1992. – №1. – С. 77–86

26. Влияние структуры шихтовых материалов на усадку силуминов / В.Б. Деев [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2001. – № 6. – С. 55–57.

27. Попова, М.В. Наследственное влияние обработки шихты и расплава на терморасширение заэвтектических силуминов / М.В. Попова, А.А. Ружило // Литейное производство. – 2000. – № 10. – С. 4–6.

28. Крушенко, Г.Г. Модифицирование доэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов никелем / Г.Г. Крушенко // Расплавы. – 2008. – № 2. – С. 77–80.

29. Влияние термической обработки шихты на свойства железных и алюминиевых сплавов / В.К. Афанасьев [и др.] // Обработка металлов. – 2009. – № 2. – С. 3–5.

30. Афанасьев В.К. Влияние деформации в твердо-жидком состоянии и наводороживания шихты на свойства отливок из алюминиевых сплавов / В.К. Афанасьев, А.Н.Прудников // Литейное производство. – 1988. – № 9. – С. 12–13.

31. Афанасьев, В. К. Структура и свойства алюминиевых сплавов в зависимости от условий подготовки шихтовых материалов / В.К. Афанасьев, В.Н. Никитин // Литейное производство. – 1976. – № 4. – С. 16–17.

32. О влиянии обработки шихты и расплава на линейное расширение сплавов Al-(11-40)%Si / В.В. Ушакова, М.В. Попова, С.С. Шараев [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 4. – С. 23–25.

33. Боом, Е.А. Природа модифицирования сплавов типа силумин / Е.А. Боом. – М. : Металлургия, 1972. – 72 с.

34. Абрамов, А.А. О модифицировании силуминов / А.А. Абрамов // Литейное производство. – 2012. – № 7. – С. 17–19.
35. Елагин, В.И. Влияние скорости кристаллизации на структуру слитков модифицированных алюминиевых сплавов / В.И. Елагин, В.М. Федоров // Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов. – 2001. – № 4. – С. 21–23.
36. Бондарев, Б.И. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов / Б.И. Бондарев, В.И. Напалков, В.И. Тарарышкин. – М. : Металлургия, 1979. – 223 с.
37. Мальцев, М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – 2-е изд. – М. : Металлургия, 1970. – 364 с.
38. Стеценко, В.Ю. О механизмах модифицирования силуминов / В.Ю. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2008. – № 1. – С. 20–23.
39. Лемихов, Л.К. О модифицировании алюминия переходными металлами / Л.К. Лемихов, Г.В. Самсонов // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. – 1963. – № 2. – С. 96–98.
40. Хохлев, В.М. Производство литейных алюминиево-кремниевых сплавов / В.М. Хохлев. – М. : Металлургия, 1980. – 68 с.
41. Crubes, U.G. Veredelung von Aluminiumgubligierung mit Al – Sr 3,5-Vorlegierung in Drahtform // U.G. Crubes. – Giesserei. – 1983. – 70. – № 8. – P. 257–258.
42. Получение плотных отливок из модифицированных силуминов / Б.М. Немененок [и др.] // Литейное производство, 2006. – № 3. – С. 17–20.
43. О рафинировании и модифицировании алюминиевых сплавов / С. П. Заруцкий [и др.] // Литейное производство, 2004. – № 3. – С. 17–20.
44. Поршневые силумины: учеб. пособие для вузов / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, С.А. Гладышев [и др.]. – Кемерово: Полиграф, 2005. – 162 с.
45. Производство алюминиевых сплавов: учеб. пособие / Г.В. Галевский, В.Б. Деев, Н.М. Кулагин [и др.]. – М. : Флинта : Наука, 2006. – 288 с.
46. Mahmoud F. Mechanical properties of modified and nonmodified eutectic

Al-Si alloys / Mahmoud F. HAFIZ, Toshiro KOBAYASHI // Journal of Japan Institute of Light Metals. – 1994. – V. 44. – № 1. – P. 28–34.

47. Эффективное модифицирование силуминов добавкой церия или комплекса РЗМ / Н.А. Белов [и др.] // Цветные металлы. – 2007. – № 6. – С. 94–98.

48. Ли Пыцзе. Исследование модифицирования Al-Si сплавов галоидами редкоземельных металлов / Ли Пыцзе, Цзя Цзюнь // Наследственность в литых сплавах : тез. докл. V науч.-техн. конф., 17 – 20 мая 1993 г. – Самара, 1993. – С. 90–92.

49. Влияние ряда элементов на структуру и поверхностное натяжение сплавов АЛ4, модифицированных натрием и стронцием / А.В. Курдюмов [и др.] // Литейное производство, 1988. – № 7. – С. 10.

50. Ряховский, А.П. Повышение эффективности модифицирующей обработки силуминов / А.П. Ряховский, И.А. Петров, В.С. Моисеев // Технология легких сплавов. – 2012. – № 2. – С. 94–96.

51. Влияние скорости охлаждения и степени легирования на формирование структуры бинарного эвтектического силумина / Г.П. Брехаря [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 1. – С. 78–83

52. Исследование модифицирующего влияния углекислых солей на сплав АК12 / А.П. Ряховский [и др.] // Литейщик России. – 2013. – № 2. – С. 20–22.

53. Никитин, К.В. Влияние структуры шихты и вида модификатора на кинетику кристаллизации промышленных силуминов / К.В. Никитин, Б.В. Вялов, А.В. Ротачков // Литейщик России. – 2004. – № 6. – С. 30–33.

54. Махов, С.В. Комплексное модифицирование заэвтектических силуминов / С.В. Махов, Д.А. Попов // Metallurgy машиностроения. – 2012. – № 4. – С. 21–23.

55. Белов, В.Д. Влияние специальной модифицирующей обработки на микроструктуру и механические свойства поршневого эвтектического силумина / А.А. Селиванов, С.А. Кучеряев // Изв. вузов. Цветная металлургия, 2005. – № 4. – С. 32–34.

56. Махов, С.В. Модифицирование заэвтектических силуминов лигатурой

Al-Cu-P и Al-Fe-P / С.В. Махов, Д.А. Попов // Литейное производство. – 2011. – № 10. – С. 6–10.

57. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. – М. : Металлургия, 1977. – 271 с.

58. Белов, В.Д. Поршневые силумины / В.Д. Белов // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2005. – №1(9). – С. 32–34.

59. Водород и свойства сплавов алюминия с кремнием / В.К. Афанасьев, И.Н. Афанасьева, М.К. Сарлин [и др.]. – Абакан : Хакасское кн. изд-во, 1998. – 192 с.

60. Боом, Е.А. К вопросу о модифицировании заэвтектических силуминов / Е.А. Боом // Изв. АН СССР. Metallургия и горное дело, 1963. – № 2. – С. 98.

61. Пат. 1489204 РФ, МПК C22C1/06, C22B9/10. Способ модифицирования расплава высококремнистых силуминов [Электронный ресурс] / М.В. Афанасьева, В.Н. Перетятыко, Ю.К. Кочергин [и др.] ; Сибирский металлургический институт им. Серго Орджоникидзе. – № 4306004/02 ; заявл. 15.09.87 ; опубл. 20.05.03. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

62. Пат. 2492259 РФ, МПК C22C21/04, C22C32/00. Комплексный модификатор для заэвтектических силуминов [Электронный ресурс] / Ю.Д. Корогодов, И.В. Аникин ; Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых. – №2012124399/02 ; заявл. 13.06.12 ; опубл. 10.09.13. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

63. Афанасьев, В.К. Влияние обработки расплава на структуру и прочность промышленного заэвтектического силумина / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников // Вестник ТГУ. – 1998. – Т. 3, вып. 3. – С. 314.

64. Пат. 96100378 РФ, МПК 6 C22C1/06, C22C21/04.Способ модифицирования заэвтектических силуминов [Электронный ресурс] / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.В. Ушакова [и др.] ; Сибирская государственная горно-металлургическая академия. – № 96100378/02 ; заявл. 09.01.96 ; опубл. 27.02.1998. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

65. Гарибян, Г.С. Влияние фосфидов на структуру и свойства заэвтектических

силуминов / Г.С. Гарибян, В.П. Расщупкин, И.В. Зюзько // Омский научный вестник. – 2010. – №2 (90). – С. 64–65.

66. Стеценко, В.Ю. О модифицировании заэвтектических силуминов / В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2008. – № 1. – С. 151–154.

67. Афанасьев, В.К. Высокопрочный алюминиевый сплав для деталей узлов летательных аппаратов / В. К. Афанасьев, А.Н. Прудников, А.В. Горшенин // Металлургия машиностроения. – 2011. – №5. – С. 31–34.

68. Пат. 2007488 РФ, МПК 5 C22C1/06, C22B21/06. Способ обработки расплава алюминиевых сплавов [Электронный ресурс] / С.С. Шараев, В.В. Ушакова, М.В. Попова [и др.] ; Сибирский металлургический институт им. Серго Орджоникидзе. – № 4940450/02 ; заявл. 31.05.91 ; опубл. 15.02.94. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

69. Афанасьев, В.К. Высокопрочный алюминиевый сплав для деталей узлов летательных аппаратов / В. К. Афанасьев, А.Н. Прудников, А.В. Горшенин // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 5. – С. 31–34.

70. Прудников, А. Н. Совершенствование термической обработки поршневых деформируемых силуминов с добавками фосфора и водорода / А.Н. Прудников // Обработка металлов. – 2009. – № 1. Вып. 42. – С. 8–11.

71. Новый способ обработки расплава газами для повышения физико-механических свойств промышленных силуминов / В.К. Афанасьев, А.В. Горшенин, Г.Т. Коровин, М.В. Попова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 10. – С. 29–34.

72. Прудников, А.Н. Формирование структуры слитков из заэвтектического силумина при обработке расплава и легировании / А.Н. Прудников // Металлургия машиностроения. – 2009. – № 3. – С. 28–31.

73. О влиянии Sr, Ti и В на модифицируемость доэвтектических силуминов / В.Н. Никитин [и др.] // Литейное производство, 2012. – №1. – С. 26–28.

74. О коэффициенте термического линейного расширения поршневых силуминов / В.В. Лексно [и др.] // Литейщик России. – 2005. – № 3. – С. 17–19.

75. Модифицирование силуминов мелкокристаллическими алюминиевыми

сплавами / В.Ю. Стеценко [и др.] // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2009. – № 1. – С. 21–24.

76. Дорофеев, А.В. Обработка алюминиевых расплавов электротокотом / А.В. Дорофеев, А.Б. Килин, А.С. Тertiшников // Литейщик России, 2002. – №2. – С. 19–20.

77. Влияние вибрации на структуру и свойства алюминиевого сплава АК5М2 / А.С. Нурадинов [и др.] // Литейщик России, 2005. – №10. – С. 23–25.

78. Михайлов, А.А. Модифицирование Al-Si сплавов перегревом / А.А. Михайлов // Литейное производство. – 2001. – № 1. – С. 12–13.

79. Найдек, В.Л. Влияние способа обработки расплава на структуру и свойства алюминиевых сплавов / В.Л. Найдек, А.В. Наривский // Литейное производство. – 2003. – № 9. – С. 2–3.

80. Пат. 2163647 РФ, МПК C22F3/02, B22D27/00. Способ ультразвуковой обработки расплава заэвтектических силуминов [Электронный ресурс] / Г.И. Эскин, Б.М. Шапиро, С.Л. Сухомлин-Местечкин ; ВИС. – № 99123764/02 ; заявл. 16.11.99 ; опубл. 27.02.01. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

81. Ковтунов, А.И. Газовое модифицирование заэвтектических силуминов / А.И. Ковтунов, В.А. Лабзин // Литейщик России. – 2003. – № 1. – С. 16–17.

82. Афанасьев, В.К. Воздействие наводороживания расплава в электромагнитном поле на линейное расширение силуминов / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников // Литейное производство. – 2011. – № 2. – С. 27–28.

83. Сайтгараева, Н.В. О магнитно-импульсной обработке расплава силумина / Н.В. Сайтгараева // Современные материалы, техника и технология: материалы III междунар. науч.-практ. конф. – Курск, 2013. – С. 318–319.

84. Мазур, В.И. Структурообразование в силуминах при высокоскоростной кристаллизации / В.И. Мазур, В.З. Куцова, К.И. Узлов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1985. – № 3. – С. 50–55.

85. Рутман, М.М. Особенности модифицирования эвтектики силуминов / М.М. Рутман // Литейное производство, 1988. – №6. – С. 12–13.

86. Кац, А.М. К теории кристаллизации и формирования структуры

отливок и слитков / А.М. Кац // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2009. – №6. – С. 46–55.

87. Конкевич, В.Ю. Высокоскоростная кристаллизация при литье – эффективный путь в производстве / В.Ю. Конкевич, Т.И. Лебедева, С.Г. Бочвар // Цветные металлы. – 2008. – № 1. – С. 91–95.

88. Семенов, В.И. Формирование свойств отливки при затвердевании / Семенов В.И. // Литейное производство. – 2011. – № 6. – С. 2–6.

89. Марукович, Е.И. Свойства и получение антифрикционного силумина / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литейное производство. – 2011. – № 6. – С. 14–16.

90. Прудников, А.Н. Формирование эвтектической структуры в сплаве Al-20%Si при кристаллизации / А.Н. Прудников // Металлургия машиностроения, 2009. – №4. – С. 10–13.

91. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы : справ. руководство / М. Б. Альтман [и др.]. – М. : Металлургия, 1972. – 552 с. : ил.

92. Спеченные материалы из алюминиевых порошков / В. Г. Гопиенко [и др.] ; под ред. М. Е. Смагоринского. – М. : Металлургия, 1993. – 320 с.

93. Пат. 2468105 РФ, ПК С22С21/02. Быстрозакристаллизованный сплав на основе алюминия для изготовления поршней [Электронный ресурс] / В.Ю. Конкевич, Т.И. Лебедева, Г.В. Тарануха ; ОАО «ВИЛС». – № 2011146884/02 ; заявл. 18.11.01. ; опубл. 27.11.12. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

94. Добаткин, В. И. Гранулируемые алюминиевые сплавы / В. И. Добаткин, В. И. Елагин; под общ. ред. М. Л. Бернштейна, И. И. Новикова. – М. : Металлургия, 1981. – 176 с.

95. Никулин, Л.В. Факторы прочности алюминиево-кремниевых сплавов, отлитых под давлением / Л.В. Никулин // Литейное производство. – 2009. – № 6. – С. 12–18.

96. Батышев, К.А. Литье с кристаллизацией под давлением алюминиевых сплавов. Ч. 2 / К.А. Батышев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2012. – № 2. – С. 3–10.
97. Изготовление герметичных отливок из силуминов / В.И. Беспалько [и др.] // *Литейное производство*, 2012. – №1. – С. 29–30.
98. Влияние скоростей охлаждения и течения расплава на структуру отливок при литье с кристаллизацией под давлением / Л. Станчек [и др.] // *Литейное производство*. – 2011. – № 3. – С. 14–20.
99. Бирол, Ю. Критические проблемы материала в литых алюминиевых блоках цилиндров / Ю. Бирол, А.А. Эбринч // *Литейное производство*. – 2009. – № 2. – С. 5–10.
100. Прудников, А.Н. Линейное расширение легированных и наводороженных силуминов, закристаллизованных под давлением / А.Н. Прудников // *Литейное производство*. – 2009. – № 2. – С. 2–4.
101. Иванова, Е.В. Влияние жидкофазного горячего изостатического прессования на свойства литых алюминиевых сплавов. Ч. 1. Структура и свойства сплава АК7ч, полученного литьем в песчаные формы / Е.В. Иванова, Д.В. Тагиров, Р.О. Кайбышев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2012. – № 2. – С. 11–17.
102. Ердаков, И.Н. Влияние импульсного электрического воздействия на кристаллизацию силумина (АК7ч) и стали (20ГЛ) / И.Н. Ердаков, В.В. Новокрещенов // *Литейные процессы*. – 2010. – № 1. – С. 54–57.
103. Eskin, D.G. *Physical Metallurgy of Direct-Chill Casting of Aluminium Alloys* // Boca Raton : CRC Press, 2008, 315 p.
104. Строганов, Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы / Г.Б. Строганов. – М. : Металлургия, 1985. – 216 с.
105. Белов, М.В. Об изготовлении слитков из поршневого заэвтектического силумина методом полунепрерывного литья / М.В. Белов, В.Д. Белов, Э.Б. Тен // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 2005. – №5. – С. 30–33.
106. Колачёв, Б.А. Технология термической обработки цветных металлов и

сплавов : учеб. для вузов / Б.А. Колачев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1992. – 272 с.

107. Афанасьев, В.К. О связи охрупчивания после нагрева в интервале 200–300 °С со служебными свойствами алюминиевых сплавов / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, В.В. Ушакова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1995.– № 10. – С. 45–47.

108. Влияние пластической деформации и термообработки на линейное расширение алюминия с различным содержанием водорода / В. К. Афанасьев, М.В. Попова, А.Н. Любушкина [и др.] // Металлургия машиностроения. – 2004. – № 5. – С. 39–43.

109. Афанасьев, В. К. Металлографическое исследование распада твердого раствора в сплавах алюминия / В. К. Афанасьев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1976. – № 2. – С. 49–50.

110. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2000. – 45 с.

111. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. – М. : Металлургия, 1972. – 480 с.

112. Пат. 99116188 РФ, МПК 7 C22F1/05. Способ термической обработки алюминиевых сплавов системы алюминий-магний-кремний [Электронный ресурс] / Ю.А. Горбунов, Г.П. Усынина, Л.А. Смирнова ; ОАО «Красноярский металлургический завод». – № 99116188/02 ; заявл. 21.07.99 ; опубл. 27.05.01. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

113. Пат. № 2310695 РФ, МПК C22F1/04 . Способ отжига отливок из литейных алюминиевых сплавов, упрочняемых термической обработкой [Электронный ресурс] / А.И. Ерёмин, О.В. Барсукова, В.И. Харитонов ; ОАО «Раменское приборостроительное конструкторское бюро». – № 2006104338/02 ; заявл. 15.02.06 ; опубл. 20.11.07. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

114. Нетрадиционные способы термической обработки алюминиевых и железных сплавов / В.К. Афанасьев [и др.] // Обработка металлов. – 2009. – № 3. – С. 3–8.

115. Пат. 2007487 РФ, МПК С22С1/02, С22В9/10. Способ обработки алюминиевых сплавов [Электронный ресурс] / В.В. Ушакова, М.В. Попова, С.С. Шараев, Н.Е. Тимохина ; Сибирский металлургический институт им. Серго Орджоникидзе. – № 4932772/02 ; заявл. 05.05.91. ; опубл. 15.02.94. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

116. Алюминий. Свойства и физическое материаловедение : справочник : пер. с англ. / под ред. Дж. Е. Хетча. – М. : Металлургия, 1989. – 423 с. : ил.

117. Металловедение алюминия и его сплавов : справ. изд. / А.И. Беляев [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1983. – 280 с.

118. Бер, Л.Б. Ступенчатые режимы старения алюминиевых сплавов / Л.Б. Бер // Технология легких сплавов. – 2010. – № 3. – С. 5–21.

119. Пат. 2300576 РФ, МПК С22F1/04. Термическая обработка упрочняемых при старении алюминиевых сплавов с использованием вторичного выделения [Электронный ресурс] / Р.Н. Ламли, Я.Д. Полмир, А.Д. Мортон ; Коммонвелт сайентифик энд индастриал рисерч организейшн. – № 2003129809/02 ; заявл. 04.03.02 ; опубл. 10.02.05. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

120. Прудников, А.Н. Термическая обработка поршневых силуминов для снижения их линейного расширения и улучшения эксплуатационных параметров двигателя / А.Н. Прудников // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2004. – №4. – С. 40–42.

121. Спектрова, С.И. Старение сплава АЛ9 без предшествующей закалки / С.И. Спектрова, Л.Е. Уточкин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1971. – № 10 – С. 71–73.

122. Улучшение структуры и механических свойств литого сплава А356 при термоциклировании / Е.И. Марукович [и др.] // Металлургия машиностроения. – 2008. – № 1. – С. 16–19.

123. Федюкин, В.К. Термоциклическая обработка: технология, структура и

свойства металлических материалов / В.К. Федюкин. – Ленинград : ИПМаш, – 1991. – 310 с.

124. Биронт, В.С. Деление кристаллов первичного кремния в заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавах при термоциклической обработке / В.С. Биронт, В.А. Ждановская, Н.В. Шепельский // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1983. – № 3. – С. 88 – 91.

125. Горелик, С. С. Влияние термоциклической обработки на структуру и свойства силуминов / С. С. Горелик, В.С. Биронт, Б.С. Заиграйкина // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1983. – № 5. – С. 48–49.

126. Крушенко, Г.Г. Термоциклическая обработка тонкостенных отливок из сплава АЛ2 / Г.Г. Крушенко // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1993. – № 3. – С. 3–4.

127. Попова, М.В. Некоторые пути получения алюминиевых инваров / М.В. Попова // Обработка металлов. – 2004. – № 3. – С. 16–19.

128. 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 2012 г. – Белгород : БелГУ, 2009. – С. 49–50.

129. ГОСТ 11069-2001. Алюминий первичный : Марки. Введ. 01.01.03. – Минск : Изд-во стандартов, 2002. – 5 с.

130. ГОСТ 2169-69. Кремний технический. Технические условия. Введ. 01.07.70. – М. : Изд-во стандартов, 2001. – 6 с.

131. Прудников, А.Н. Структурно-технологические основы разработки прецизионных силуминов с регламентированным содержанием водорода : дис. ... д-ра техн. наук : спец. 05.16.09 / Прудников Александр Николаевич. – Новосибирск, 2013. – 358 с.

132. Попова, М.В Особенности изменения параметров микроструктуры силуминов и их теплового расширения в зависимости от содержания кремния /

Попова М.В., Кибко Н.В. // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2013. – № 3 (5). – С. 14–16.

133. 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. – 2014. – № 2 (63). – С. 107–116.

134. ГОСТ 9012-59. Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю. Введ. 01.01.60. – М. : Изд-во стандартов, 1959. – 45 с.

135. Альтман, М.Б. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов / М.Б. Альтман, Н.П. Стромская. – М. : Металлургия, 1984. – 128 с.

136. 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. В 9 т. Т1. – М. : МАТИ, 2013. – С. 43–45.

137. Металловедение и термическая обработка стали. В 3 т. Т.1. Методы испытаний и исследования / под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта . – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1983. – 352 с.

138. Попова, М.В. Научно-технологические основы разработки заэвтектических силуминов с регулируемым температурным коэффициентом линейного расширения : дис. ... д-ра техн. наук : спец. 05.02.01 / Попова Марина Владимировна. – Новосибирск, 2004. – 450 с.

139. 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. всеросс. науч.-практ. конф., 7–10 октября 2008 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2008. – С. 194–197.

140. 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. на-

уч.-практ. конф., 6–9 октября 2009 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2009. – С. 191–195.

141. 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.-практ. конф. – Невинномысск : НИЭУП, 2009. – т. VIII. Естественные и прикладные науки. – С.56–59.

142. 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. – Новосибирск : НГТУ, 2008. – Ч. 2. – С. 76–78.

143. 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.

144. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. 1977-01-01. – М. : Изд-во стандартов, 1970. – 10 с.

145. 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., 13-14 ноября, 2012 г. – Екатеринбург : УрФУ, 2012. – С. 46–48.

146. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – 2-е изд, перераб. и доп. – М. : Изд-во Московского университета, 1976. – 232 с.

147. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов : монография : пер. с англ. / Л.Ф. Мондольфо – М. : Metallurgia, 1979. – 640 с.

148. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учеб. пособие для вузов / С.С. Горелик. – 3-е изд, перераб. – М. : МИСИС, 1994. – 328 с.

149. Некоторые особенности линейного расширения легированных заэвтектических силуминов / М.В. Попова, З.А. Лузянина, В.В. Ушакова [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 2. – С. 19–21.

150. О целесообразности легирования силуминов добавками титана и циркония / Н.А. Белов [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 46–52.

151. 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 I междунар. научн.-практ. конф. / под ред. В.Ю. Скибы. – Новосибирск : НГТУ, 2014. – С. 419–426.

152. 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. научн.-техн. конф, 17–19 октября 2011 г. – Екатеринбург : УрФУ, 2011. – С. 41.

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

154. Засыпкин, В.А. Поведение растворенных газов при кристаллизации алюминиевых сплавов / В.А. Засыпкин, А.Е. Семенов // Алюминиевые сплавы. – вып. № 4. – М. : Металлургия, 1966. – С 291 – 295.

155. Афанасьев, В.К. 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. – Екатеринбург : УрФУ, 2012. – С. 39–40.

156. 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.-практ. конф., 7–10 октября 2008 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2008. – С. 197–200.

157. Афанасьев, В.К. 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.

158. 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.-практ. конф., 26–28 октября 2010 г.* – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2010. – С. 230–234.

159. Гельд, П.В. Водород и несовершенства структуры металла / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. – М. : *Металлургия*, 1979. – 221 с.

160. Смагоринский М. Е. Особенности структурных превращений при термоциклической обработке бинарных алюминиевых сплавов / М.Е. Смагоринский // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1988. – № 8. – С. 36–38.

161. 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.

162. Попова, М.В. Особенности влияния термоциклической обработки на тепловое расширение сплава Al – 15%Si / М.В. Попова, Н.В. Кривичева (Н.В. Кибко) // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 2009. – № 4. – С. 56–58.

163. 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 ; опубл. 10.12.2014.

Приложения

Приложение А**Акт использования результатов научно-исследовательской работы**

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора ДЛП

ОАО «РУСАЛ Новокузнецк»

Григорьев В.Г.
«17» февраля 2015 г

Акт

использования результатов научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа по разработке составов и технологии выплавки заэвтектических силуминов с улучшенным комплексом физико-механических свойств выполнена в ФГБОУ ВПО СибГИУ сотрудниками кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства (МЛСП) под руководством профессора В.К. Афанасьева. За основу разработки взяты результаты научных исследований, выполненных профессором Прудниковым А.Н., профессором Поповой М.В., а также старшим преподавателем Кибко Н.В. при подготовке ею диссертационной работы.

В период с ноября по декабрь 2014 года в условиях литейного цеха Новокузнецкого алюминиевого завода были выплавлены сплавы на основе Al-15%Si без и с добавками циркония и титана. Технология получения сплавов предусматривала введение шихтового кремния, обработку расплава водяным паром и модифицирование титаном и цирконием. Обработку расплава водяным паром осуществляли с помощью парогенератора, сконструированного на кафедре МЛСП. В процессе выплавки происходило увеличение содержания водорода в расплаве до 1,5–1,9 см³/100г Ме, затем перед разливкой его частично удаляли за счет выстаивания расплава. Температура обработки не превышала 740°С, литья 720°С. Лабораторные исследования показали, что выплавленный сплав имел мелкодисперсную структуру и балл пористости, удовлетворяющий техническим условиям.

При использовании результатов исследований, проведенных учеными СибГИУ по теме «Разработка составов и технологии выплавки заэвтектических силуминов с улучшенным комплексом физико-

механических свойств» ожидаемый экономический эффект от полного внедрения составит **16,2** млн. руб. в 2015 году. Долевое участие диссертационной работы Кибко Н.В. в полученном эффекте составит 20 %.

Данный документ не является основанием для финансовых претензий.

Начальник ОЛ ЛЦ НкАЗ



А.В. Кухаренко

Приложение Б**Акт об апробации способа обработки расплава заэвтектических силуминов****Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-производственное предприятие
«Вектор машиностроения»**

654034 Россия, Кемеровская область, г. Новокузнецк, проезд Технический, д.17, к.9

тел/факс (3843) 36-72-36

npp.vector-mash@mail.ru

ИНН 4217143393

КПП 425301001

Исх. № _____ от _____ г

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор ООО НПП «Вектор
«Вектор машиностроения» (г. Новокузнецк)

А.В. Поварницын

**Акт**

*по результатам апробации технологии получения заэвтектических силуминов,
включающую обработку расплава водородсодержащими реагентами*

Присутствовали при составлении акта.

Юдин А.С. (ООО «НПП «Вектор машиностроения»);

Кибко Н.В. (СибГИУ)

Попова М.В. (СибГИУ)

В производственных условиях ООО «НПП «Вектор машиностроения» за период с 17.03.2014 г. по 22.05.2014 г. была опробована технология получения литейного алюминиевого сплава Al-15%Si, включающая продувку расплава водородом при температуре 900°C в течение 10 минут.

Данная технология была разработана на кафедре материаловедения, литейного и сварочного производства СибГИУ профессором В.К. Афанасьевым, профессором М.В. Поповой при участии инженера Н.В. Кибко и включала рекомендации по способу и режиму обработки расплава и условиям кристаллизации.

Предлагаемая технология способствовала получению модифицированной структуры и улучшению физико-механических свойств сплава Al-15%Si. Обработка расплава предложенным способом позволила по сравнению с применяемым способом модифици-

рования получить структуру, состоящую из тонкодисперсной эвтектики и мелких первичных кристаллов кремния; размеры эвтектического кремния составляли 0,9 – 5,5 мкм, а средние размеры первичных кристаллов кремния 60 мкм. Предложенная технология способствовала увеличению твердости на 9 – 10% и позволила уменьшить брак по пористости.

Данная технология рекомендована к внедрению в производство в условиях ООО НПП «Вектор машиностроения» при получении заэвтектических силуминов и отливок из них.

Главный технолог

(ООО НПП «Вектор машиностроения»)

А.С. Юдин

Профессор (СибГИУ)

М.В. Попова

Инженер (СибГИУ)

Н.В. Кибко

Приложение В

Акт о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной работы

Утверждаю:
Проректор по научной работе и
инновациям, д.т.н., профессор
М.В. Темлянецв
« 18 » марта 2015 г



АКТ

о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной
работы Кибко Н.В. «Формирование структуры и физико-механических
свойств силуминов при обработке расплава водородсодержащими
веществами»

Результаты исследования влияния способов и режимов обработки расплава водородсодержащими веществами на параметры микроструктуры, механические и физические свойства силуминов внедрены в учебный процесс в ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» и используются 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 рамках выполнения диссертационной работы была модернизирована программа учебной дисциплины «Получение и свойства легких сплавов».

Заведующий кафедрой МЛСП,
д.т.н., профессор

Н.А. Козырев

Начальник управления научных
исследований, к.т.н, доцент

А.И. Куценко

Начальник учебно-методического
управления, к.т.н., доцент

О.Г. Приходько