

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



**МАЛЮХ МАРИНА АЛЕКСАНДРОВНА**

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ  
СИСТЕМЫ Al – Si – Cu  
С РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ  
КОЭФФИЦИЕНТОМ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.т.н., доцент, Попова М.В.

Новокузнецк 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ СПЛАВОВ С РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ	10
1.1 Общие положения о тепловом расширении .....	10
1.2 Тепловое расширение алюминия и его сплавов.....	14
1.3 Промышленные сплавы с заданным температурным коэффициентом линейного расширения.....	24
1.3.1 Инвары деформированные и литые .....	25
1.3.2 Сплавы алюминия с низким тепловым расширением.....	27
1.4 Теоретические предпосылки разработки составов сплавов с регламентированным температурным коэффициентом линейного расширения...	32
1.4.1 Влияние химического состава на тепловое расширение сплавов...	33
1.4.2 Влияние обработки расплава на тепловое расширение сплавов.....	35
Выводы и постановка задач исследования .....	37
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
2.1 Материалы исследования.....	39
2.2 Получение отливок из алюминия и сплавов систем Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu.....	40
2.3 Дилатометрические исследования .....	41
2.4 Структурные исследования .....	44
2.5 Газовый анализ .....	45
2.6 Измерение плотности.....	45
2.7 Термическая обработка.....	46
2.8 Пластическая деформация.....	46
2.9 Оценка механических свойств материалов.....	47
2.10 Статистическая обработка результатов.....	47
3 ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ СИСТЕМ Al-Si И Al-Cu.....	50
3.1 Влияние обработки расплава карбонатами щелочноземельных металлов на тепловое расширение технического алюминия.....	50
3.2 Тепловое расширение сплавов системы Al-Si .....	56
3.2.1 Влияние условий кристаллизации на структуру и тепловое	

расширение сплавов системы Al-Si .....	56
3.2.2 Влияние обработки расплава и термической обработки на структуру, тепловое расширение и способность к пластической деформации сплавов системы Al-Si .....	69
3.3 Тепловое расширение сплавов системы Al-Cu.....	88
3.4 Особенности теплового расширения сплавов Al-Cu в литом и деформированном состояниях после различной обработки.....	93
Выводы .....	101
4 ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al – Si – Cu.....	105
4.1 Влияние меди на микроструктуру и тепловое расширение сплавов системы Al-11% Si.....	107
4.2 Влияние меди на микроструктуру и тепловое расширение сплавов системы Al-20÷30 %Si.....	116
4.3 Влияние меди на микроструктуру и тепловое расширение сплавов системы Al-40÷50 %Si.....	127
4.4 Влияние термической обработки на тепловое расширение сплавов системы Al-Si-Cu.....	139
4.4.1 Влияние термической обработки и условий приготовления на тепловое расширение сплавов Al – 11% Si – Cu.....	140
4.4.2 Влияние термической обработки и условий приготовления на тепловое расширение сплавов Al – 20 ÷ 40 % Si – Cu.....	141
4.5 Апробация результатов экспериментальных исследований и рекомендации по применению новых сплавов.....	145
Выводы .....	149
Заключение.....	153
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	156
Приложение А   Свидетельство о государственной регистрации БД.....	174
Приложение Б   Справка о промышленном внедрении .....	175
Приложение В   Акт о внедрении в учебный процесс .....	176

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Научоемкие и высокотехнологичные отрасли промышленности – аэрокосмическая, точные приборо- и машиностроение предъявляют высокие требования к надежности электровакуумной техники. Технический прогресс в указанных отраслях в значительной степени связан с созданием новых материалов специального назначения с регламентированным уровнем теплофизических свойств. Одной из актуальных научно-практических задач современного материаловедения является повышение эксплуатационной надежности на основе обеспечения высокой стабильности размеров металлических деталей и изделий при изменении температуры окружающей среды. Кроме того, для работы в условиях нестационарных магнитных полей требуются немагнитные материалы, обладающие высокими эксплуатационными свойствами, в том числе размерной стабильностью в сочетании с низкой плотностью и требуемым термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР).

Для обеспечения размерной стабильности деталей необходимо, чтобы ТКЛР был малоизменяющимся в интервале температур эксплуатации. Достижения современной электровакуумной техники тесно связаны с успехами в области создания вакуум-плотных спаев металлов со стеклами разных марок. ТКЛР – важнейший параметр, определяющий выбор пары «стекло – металл» при изготовлении согласованных ненапряженных спаев. Необходимо, чтобы ТКЛР металла и стекла мало отличались друг от друга и в рассматриваемых интервалах температур их разница не превышает допустимых пределов.

В настоящее время отсутствует единая теория создания легких сплавов с регламентированными значениями ТКЛР, поэтому новые составы разрабатывают в основном эмпирическим путем.

### **Степень разработанности темы исследования**

Исследованию проблемы теплового расширения твёрдых тел и созданию сплавов с заданным ТКЛР посвящены работы зарубежных и российских ученых, таких как Ч. Гийом, П. Шевенар, Р. Вейсс, К. Андрес, П.Г. Стрелков, П.Н. Вьюгов, А.И. Захаров, С.И. Новикова, В.К. Афанасьев, И.Н. Фридляндер, Н.П. Нусс,

И.Н. Кидин, М.М. Кантор, В.Г. Пермяков, Н.С. Акулов, В. Делингер, Ю.Н. Таран, Н.И. Варич, А. Кацуки, К. Хонда, С. Миура, Х. Скотт, Х. Масумото и др.

В настоящее время в качестве материалов с низкими значениями ТКЛР используются инвары – сплавы на основе железо-никель. В сплавы инварного класса вводят большое количество дорогих и дефицитных легирующих элементов, таких как никель, хром, вольфрам, ванадий, молибден и др. Кроме того, инвары обладают большой плотностью, что утяжеляет конструкции и приборы. Для повышения весовой отдачи материалов конструкций, их надежности и ресурса необходима разработка новых сплавов, обладающих не только удовлетворительными механическими свойствами, низким ТКЛР, но и малой плотностью.

В области легких сплавов лучшим достижением на сегодняшний день являются спеченные алюминиевые сплавы (САС) на основе системы Al-Si, которые получают методами порошковой металлургии. Для изготовления изделий из этих сплавов используется сложная многоступенчатая технология, предусматривающая применение сверхвысоких скоростей кристаллизации ( $v_{\text{крист.}} \geq 10^4 \text{ }^\circ\text{C/с}$ ), получение и брикетирование порошков и горячее прессование заготовок. При удовлетворительных механических свойствах их ТКЛР не меньше  $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , поэтому актуальными являются исследования в области разработки новых легких материалов с регламентированным ТКЛР.

Диссертационная работа выполнена в рамках научной школы «Новые металлические материалы и технология их обработки» под руководством заслуженного изобретателя РФ, д.т.н., профессора В.К. Афанасьева.

**Цель работы:** Разработка новых составов и способов модифицирующей обработки сплавов систем Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu с регламентированным температурным коэффициентом линейного расширения.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Теоретическое обоснование выбора системы Al-Si-Cu в качестве основы для создания легких сплавов с регламентированным ТКЛР.
2. Экспериментальное исследование влияния кремния (10 – 50 %), меди (5 – 30 %) и модифицирующих обработок, на структуру, фазовый состав и ТКЛР алюминия марки А7 и сплавов систем Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu.

3. Установление зависимостей и закономерностей влияния скорости охлаждения расплава при кристаллизации и модифицирующей обработки карбонатами щелочноземельных металлов на структуру и ТКЛР алюминия марки А7 и сплавов систем Al-Si и Al-Cu.

4. Установление и научное обоснование механизмов влияния совместного легирования кремнием и медью, в количествах, значительно превышающих предел растворимости этих элементов в алюминии, на структурообразование, фазовый состав и величину ТКЛР тройных сплавов Al-Si-Cu.

5. Разработка для практического применения составов легких сплавов системы Al-Si-Cu с заданными ТКЛР и рекомендаций по областям и условиям их использования.

#### **Научная новизна:**

1. Развита теоретическая основа создания легких сплавов системы Al-Si-Cu с регламентированным ТКЛР, содержащих кремний и медь в количествах, многократно превышающих предел растворимости их в алюминии.

2. Получены новые количественные данные, установлены и научно обоснованы зависимости и закономерности влияния скорости охлаждения расплава при кристаллизации на структуру и ТКЛР алюминия марки А7 и сплавов систем Al-Si и Al-Cu.

3. Впервые установлены закономерности и научно обоснован механизм совместного влияния легирования кремнием и медью в количествах, многократно превышающих предел растворимости их в алюминии, на ТКЛР, микроструктуру и фазовый состав сплавов системы Al-Si-Cu.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Систематизированы результаты экспериментальных исследований и зарегистрирована база данных «Тепловое расширение алюминиевых сплавов, легированных кремнием и медью», которая может быть использована для проведения научных исследований в области теплового расширения металлов и сплавов и для совершенствования технологии получения алюминиевых сплавов специального назначения (свидетельство о гос. рег. базы данных № 2017620959).

2. Для разработки новых и совершенствования существующих технологий производства алюминиевых сплавов определены зависимости влияния скорости охлаждения расплава при кристаллизации и модифицирующей обработки карбонатами щелочноземельных металлов на ТКЛР.

3. Разработаны новые составы высоколегированных легких сплавов системы Al-Si-Cu, имеющих низкие и стабильные значения ТКЛР в интервале температур 50 – 250 °С. Новые сплавы по величине ТКЛР конкурируют с железоникелевыми инварами и САС.

4. Получены зависимости влияния температуры эксплуатации на ТКЛР сплава 50 % Si – 40% Cu – Al.

5. Для различных составов легких сплавов системы Al-Si-Cu с заданными ТКЛР разработаны рекомендации по практическому применению для изготовления деталей и изделий специального назначения.

#### **Реализация результатов:**

1. Разработанные сплавы предназначены для производства деталей приборной техники, для которых необходимо сочетание высокой стабильности размеров в широком интервале температур и малого удельного веса. Результаты исследования рекомендованы к промышленному внедрению в условиях АО «РУСАЛ Новокузнецк».

2. Научные и технологические результаты работы внедрены в учебный процесс в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» при подготовке магистрантов, обучающихся по направлению подготовки «Материаловедение и технологии материалов».

#### **Методология и методы исследования**

Металлографические исследования проводили на различных масштабных уровнях с использованием методов оптической (световой микроскоп *OLYMPUS GX51*) и растровой электронной (микроскоп *Carl Zeiss EVO 50 XVP*, оснащенный приставкой для микрорентгеноспектрального анализа *Oxford Instruments X-Act*) микроскопии. Газовый анализ осуществляли с помощью лабораторной установки *B-1* методом вакуум-нагрева в соответствии с ГОСТ 21132.1-98 «Алюминий и сплавы алюминиевые. Метод определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом». Дилатометрический анализ проводили с использованием дифференциального оптического фоторегистрирующего дилатометра системы *Шевенара*, при-

бора термомеханического анализа ТМА 402 фирмы «*NETZSCH - Geratebau GmbH*». Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 2,0. Плотность определяли на аналитических *весax АДВ-200М*. Определение микротвердости проводили на цифровом микротвердомере модели *HVS-1000A* и полуавтоматическом микротвердомере *Wolpert Group 402 MVD*.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Совокупность результатов исследований теплового расширения алюминия технической чистоты марки А7 и его сплавов после различных видов модифицирующей обработки.
2. Закономерности влияния легирования, последующей обработки расплава и условий кристаллизации на микроструктуру и тепловое расширение двойных алюминиевых сплавов систем Al-Si и Al-Cu.
3. Результаты исследований совместного легирования кремнием и медью, в количествах, многократно превышающих предел их растворимости в алюминии. Установленные зависимости и закономерности влияния микроструктуры, элементного и фазового составов на тепловое расширение сплавов системы Al-Si-Cu.

### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию методам исследования и научной новизне соответствует паспорту специальности 05.16.01. по пунктам: 1. Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов; 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.

### **Степень достоверности и апробации результатов**

Достоверность научных выводов и результатов основывается на использовании апробированных методов исследования, применяемых в современном металловедении, обеспечивается большим объемом экспериментальных данных и

применением известных методик их статистической обработки, не противоречит научным результатам, полученным другими исследователями.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: новые технологии, управление, инновации и качество» (Новокузнецк, 2008 г.); Международной научно-практической конференции «Молодежь и наука: реальность и будущее» (Невинномысск, 2009 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе» (Новосибирск, 2010 г.); Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, МГТУ им. Баумана, 2009 г.); Международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении» (Кемерово, 2015 г.). Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество» (Новокузнецк, 2015 г., 2017 г., 2019 г.); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении» (Новосибирск, 2015 – 2018 гг.).

**Личный вклад автора** заключается в проведении экспериментальных исследований по влиянию химического состава и различных видов модифицирующей обработки сплавов систем Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu на особенности их структурообразования и величину ТКЛР; анализе и обобщении полученных результатов; формулировании положений, выносимых на защиту, выводов и заключения.

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в **35** печатных работах, в том числе **9** работах в изданиях, рекомендованных ВАК, в **4** работах, индексируемых в базе данных Scopus, в **1** свидетельстве о государственной регистрации базы данных.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, изложена на 176 страницах, содержит 67 рисунков, 20 таблиц, список литературы из 166 наименований и приложения на 3 страницах.

# 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ СПЛАВОВ С РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

## 1.1 Общие положения о тепловом расширении

Тепловое расширение имеет чрезвычайно большое значение в технике. Изменение размеров деталей конструкций, связанное с нагревом или охлаждением, является объектом внимания конструкторов и технологов [1]. Зависимость расширения металла от температуры носит криволинейный характер. С повышением температуры ТКЛР возрастает (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Тепловое расширение некоторых металлов [2]

Металл	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ град <sup>-1</sup> при температуре испытания, °С				
	0	100	200	600	800
Железо	11,3	12,2	12,7	14,5	14,8
Медь	16,7	17,0	17,4	18,8	19,6
Алюминий	22,8	23,7	24,5	27,9	–
Никель	13,4	13,6	14,0	15,6	16,1
Кобальт	12,0	12,5	13,0	-	-
Платина	8,9	9,1	9,2	9,7	9,9

С точки зрения молекулярно-кинетической теории твердых тел, тепловое расширение металлов и сплавов является следствием асимметрии сил притяжения и отталкивания между атомами кристаллической решетки в процессе колебательных движений, совершаемых ими около положения равновесия. При повышении температуры, то есть при увеличении энергии колебаний атомов, асимметрия сил притяжения и отталкивания возрастает и при этом увеличивается смещение атомов относительно друг друга. Смещение атомов, суммируясь во всей кристаллической решетке, приводит в своем внешнем проявлении к изменению объема и линейных размеров тела. Это изменение обратимо, и если помимо теплового расширения с изменением температуры в теле не происходит структурных превращений, то при возвращении температуры к прежнему уровню восстанавливаются и исходные размеры тела [3].

Кроме обратимого изменения размеров, зависящего только от температуры, тела при нагреве и охлаждении могут изменять размеры в связи с фазовыми превращениями. Эти превращения могут быть связаны с полиморфизмом вещества, с распадом пересыщенных твердых растворов и другими структурными превращениями. При этом изменение размеров зависит от времени, характер его может меняться в различных температурных областях и при изменении скорости нагрева [4].

В качестве характеристики теплового расширения принят коэффициент теплового расширения. Для твердого тела он представляет собой относительное изменение длины (или объема) при изменении температуры на один градус и, следовательно, является мерой легкости, с которой происходит увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов при повышении температуры. Низкий коэффициент теплового расширения указывает на большие силы сцепления между атомами [2].

При нагревании происходит изменение объема твердых тел [5], величина которого характеризуется объемным коэффициентом теплового расширения  $\beta$ ,

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{dV}{dT} \right)_P, \quad (1.1)$$

где  $V$  – объем;  $T$  – температура. Индекс  $P$  означает постоянство давления.

Определение объемного коэффициента расширения при повышенных и высоких температурах затруднено, поэтому экспериментально в большинстве случаев определяется линейный коэффициент расширения  $\alpha$ , который составляет одну треть объемного [6, 7].

Объемному коэффициенту теплового расширения, определенному по уравнению (1.1), соответствует линейный коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT}, \quad (1.2)$$

где  $l$  – длина образца при температуре  $T$ ; величины  $\beta$  и  $\alpha$  – истинные коэффициенты расширения при данной температуре. Экспериментальное определение производится в некотором интервале температур  $\Delta T = T_2 - T_1$ , где  $T_1$  – начальная, а  $T_2$  – конечная температура.

Тепловое расширение тесно связано с параметрами, характеризующими состояние твердого тела [8]. Установлена зависимость коэффициента теплового расширения от температуры плавления вещества. Считается, что чем ниже температура плавления металла, тем больше коэффициент его теплового расширения [5]. Также на тепловое расширение значительно влияют магнитные явления. Наиболее заметные изменения коэффициента расширения наблюдаются вблизи точек Кюри и Нелля, при которых происходит переход соответственно от ферромагнетизма к парамагнетизму или от антиферромагнетизма к парамагнетизму.

Коэффициент теплового расширения зависит от ряда факторов, таких как пластическая деформация, дефекты кристаллического строения, примеси.

Теоретические исследования влияния деформации на тепловое расширение показали, что при наличии деформации ТКЛР может быть представлен в виде

$$\beta = \beta_0(1 + A\varepsilon), \quad (1.3)$$

где  $\beta$  – коэффициент расширения недеформированного металла;  $A \approx \chi_T E_\gamma / 3$  – коэффициент, определяемый упругими свойствами вещества ( $E$  – модуль нормальной упругости,  $\gamma$  – параметр Грюнайзена);  $\varepsilon$  – деформация, появляющаяся из-за приложения внешних сил [9, 10]. Значения  $A$  для ряда металлов находятся в пределах 1,3...2,3. Таким образом, деформация увеличивает ТКЛР [5].

Изучено влияние дефектов на тепловое расширение. Реальные кристаллы всегда содержат некоторое количество дефектов [11]. Увеличение плотности дефектов решетки повышает ТКЛР. Установлено, что радиационные дефекты решетки ведут к увеличению коэффициента теплового расширения. Однако тщательное изучение изменения коэффициента расширения от дозы облучения показало, что при малых дозах  $\alpha$  уменьшается [11, 12].

Исследовалось влияние примесей на тепловое расширение. Считается, что изменение объема металлов при их нагреве мало чувствительно к примесям. Если примеси не вызывают появления новых фаз, то даже при содержании порядка 1 % примесей коэффициент расширения изменяется слабо. На полупроводниковых материалах наблюдается иная картина. Электрически активные примеси способствуют

увеличению ТКЛР, а нейтральные примеси не влияют на тепловое расширение полупроводников [5].

Методы исследования теплового расширения веществ при фазовых превращениях называют дилатометрией. Приборы, предназначенные для регистрации и измерения теплового расширения материалов и объемных (линейных) эффектов фазовых превращений, называют дилатометрами [5]. С их помощью измеряется изменение длины образца или разности длин эталонного и исследуемого образцов в зависимости от температуры. Разработано множество конструкций дилатометров, применяемых в металлофизических исследованиях: механические, оптические, фотоэлектрические, емкостные, индукционные, тензометрические.

В технических дилатометрах образец помещают в кварцевую трубку с запаянным концом, закрепленную в корпусе прибора. Изменение длины образца через кварцевый стержень сообщается измерительной головке [5]. Кварц применяют для деталей дилатометрического датчика, т.к. он обладает малым ТКЛР: в интервале от нуля до  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\alpha_k \approx 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . При температуре  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  в кварце происходит полиморфное превращение в результате чего  $\alpha_k$  возрастает до  $7 \cdot 10^{-6}$ , что исключает его применение при температурах выше  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что при высоких температурах кварц размягчается, а при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  плавится.

При измерениях по дифференциальной схеме применяют эталон, с которым сравнивается изменение длины образца. Эталон изготавливают из материала, не имеющего фазовых превращений, с известной зависимостью коэффициента линейного расширения [5]. Кроме того, эталон должен быть жаростойким, устойчивым против окисления при высоких температурах, сохранять свои свойства при многократном применении. Наиболее распространены эталоны из пироса, содержащего 82 % Ni, 7 % Cr, 5 % W, 3 % Mn и 3 % Fe. Пирос возможно применять до  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Магнитное превращение, протекающее в пиросе при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , сопровождается ничтожно малым объемным эффектом, не влияющим на точность дилатометрических измерений. Расширение и сжатие пироса при нагреве и охлаждении практически обратимо. Значения ТКЛР пироса при различных температурах приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Истинный коэффициент линейного расширения пираса

$t, ^\circ\text{C}$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\alpha, 10^{-6} \text{ град}^{-1}$	12,3	13,4	14,3	15,3	16,2	17,1	17,9	18,8	19,6	20,2	20,7

Эталон помещают в такую же кварцевую трубку, что и образец, и соединяют его с измерительной головкой кварцевым стержнем [5]. Трубки с образцом и эталоном располагают горизонтально, вплотную, одну над другой (трубка с эталоном находится сверху). В результате образуется единый дифференциальный dilatометрический датчик, позволяющий регистрировать температуру эталона и разность расширений образца и эталона или образца и кварцевой трубки в зависимости от конструкции измерительной головки.

## 1.2 Тепловое расширение алюминия и его сплавов

Тепловое расширение алюминия исследовали как в области низких, так и повышенных температур [13, 14]. В связи с тем, что алюминий кристаллизуется в гранецентрированную кубическую решетку, его ТКЛР определяется одной величиной [2], измеренной в любом направлении на монокристаллическом образце или на поликристалле. В [15] исследовано тепловое расширение алюминия ниже 10 К. Тепловое расширение алюминия А7 в интервале температур испытания 50÷450 °С представлено в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Тепловое расширение алюминия А7

Коэффициент линейного расширения $\alpha \times 10^6 \text{ град}^{-1}$ , температура нагрева, °С								
50	100	150	200	250	300	350	400	450
21,48	22,32	23,21	23,57	24,27	25,16	25,55	26,52	27,09

Тепловое расширение пленок алюминия толщиной 40-60 нм, полученных напылением в вакууме, не отличается от теплового расширения массивных образцов [16], однако ТКЛР аэрозольных частиц алюминия диаметром 25 нм меньше ТКЛР последних [13]. Значение ТКЛР зависит от условий, в которых находятся частицы: предварительный отжиг или хранение в сухом воздухе понижают, влаж-

ный воздух или вода повышают его. Подобные явления, по-видимому, связаны со структурными превращениями оксидной пленки частиц, имеющей низкие значения ТКЛР [17].

Было исследовано влияние появления термических вакансий на тепловое расширение алюминия [18, 19]. Заметное увеличение теплового расширения за счет вакансий начинается с температур  $\sim 850$  К.

Для материалов космического приборостроения необходимо сочетание высокой стабильности размеров в широком интервале температур, коррозионной стойкости и малого удельного веса. Этим требованиям отвечают сплавы на основе алюминия, т.к. алюминий – легкий и пластичный металл, обладающий хорошей коррозионной стойкостью, ТКЛР у него достаточно велик, однако с помощью легирования его можно значительно снизить [20]. Авторами показано [21], что алюминий обладает коэффициентом линейного расширения, близким к нулю, при температурах порядка 4 – 30 К.

Специальное назначение алюминиевых сплавов определяется требованием к конкретному комплексу механических, физических, физико-химических и технологических свойств, необходимых для эксплуатации изделий в строго определенных условиях, например, при низких или повышенных температурах для специального назначения в приборах и аппаратах аэрокосмической промышленности [22, 23].

В соответствии с общими закономерностями ТКЛР алюминия, как правило, увеличивается при легировании металлами, обладающими большими значениями и уменьшается при легировании металлами с меньшим коэффициентом. Твердые растворы при этом несколько отклоняются от правила аддитивности в сторону уменьшения значений ТКЛР. Имеются данные, что тепловое расширение алюминия снижается при растворении в нем меди, кремния, никеля, железа, хрома и бериллия, то есть элементов с меньшим ТКЛР, чем у растворителя [8]. Следует отметить, что количество вводимых легирующих добавок значительно превышает предельную растворимость этих элементов в алюминии, что отрицательно сказывается на структуре и общем комплексе свойств алюминия [1].

Также важным является тот факт, что плотность хрома, никеля, железа и меди достаточно высока, поэтому введение их в алюминий в значительном количестве приведет к повышению плотности сплава. Бериллий имеет низкую плотность, но он токсичен и требует организации специального производства. В связи с этим наиболее приемлемым элементом является кремний: он легкий, недорогой, нетоксичен и отличается более низким ТКЛР, чем остальные материалы [24].

Метод создания легких сплавов с требуемым значением ТКЛР посредством легирования развивается по дорогостоящему пути проб и ошибок. К числу попыток научного подхода к рассмотрению сущности формирования ТКЛР следует отнести выдвинутое в работе [2] положение, согласно которому величина  $\alpha$  элемента тем меньше, чем выше его температура плавления. Данная закономерность является достаточно общей и может быть распространена на другие вещества. В связи с этим выполнен анализ имеющихся сведений по температуре плавления и ТКЛР ряда химических элементов, традиционно применяемых при разработке легких сплавов с малым тепловым расширением [25].

Проводили анализ изменения ТКЛР алюминия марки А7 в зависимости от температуры плавления ( $t_{пл}$ ) химических элементов, применяемых для его легирования [25]. Все химические элементы разбиты условно на пять групп, независимо от их расположения в Периодической системе Д.И. Менделеева. В 1-й группе ТКЛР самого легкоплавкого олова ниже, чем у остальных более тугоплавких элементов (Cd, Pb, Zn). Наиболее «тугоплавким» элементом 2-й группы является марганец, а наиболее низкое значение ТКЛР имеет самый легкоплавкий в этой группе висмут. Аналогичная закономерность проявляется и в 3-й группе, в которую входят Cu, Be, Fe,  $t_{пл}$  которых значительно выше, чем у La и Sb, но ТКЛР их также выше. Более того, сурьма и лантан при одинаковом значении ТКЛР существенно различаются по  $t_{пл}$ . Элементы 4-й группы – Co, Ni, Zr и Nb имеют КЛР выше, чем легкоплавкий по сравнению с ними Ge. Самые тугоплавкие Mo и W (5-я группа) имеют ТКЛР выше, чем легкоплавкие по сравнению с ними Si и As.

Эти данные позволяют заключить, что гипотеза о связи температуры плавления и ТКЛР оказывается несостоятельной. Поэтому в работе [25] приводятся

результаты дальнейшего поиска путей создания научных разработок, основанных на том, что расширение вещества определяется поведением всегда присутствующих в них примесей. Изложенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что при введении легирующих элементов в больших количествах (20-40%) наиболее существенно снижают ТКЛР алюминия кремний, кобальт и никель. При низких температурах испытания эффективно действуют кобальт и никель, при высоких – кремний.

В работе [26] приводятся данные о наличии площадок на дилатометрических кривых образцов из двойных сплавов Al, содержащих 7-19 %Mg. Легирование сплавов совместно Ti и Zr, Zr и Be, Ti и Be (в кол-ве по 0,1 % каждого элемента) приводит к усилению эффекта. Образование площадок происходит в интервале 330-370 °С. Электролитическое наводороживание сдвигает концентрационный интервал появления площадок в сторону меньших содержаний Mg и не влияет на температурный. Появление аномалий на дилатограммах сплавов системы Al-Mg связывается с действием растворенного в них водорода.

Авторами [27] изучено влияние кобальта на структуру, линейное расширение и прочность сплава Al-20 %Si. Концентрацию кобальта изменяли от 5 до 20 масс. %. В результате дилатометрического анализа установлено, что ТКЛР сплавов Al-Si-Co снижается прямо пропорционально увеличению содержания кобальта. Однако, с повышением содержания кобальта возрастает доля промежуточной фазы, что приводит к охрупчиванию сплавов.

В настоящее время разработана целая гамма материалов на основе алюминия с низким ТКЛР и плотностью  $< 3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Основным принципом создания таких материалов является введение в алюминиевую основу элементов, величина ТКЛР которых значительно ниже ТКЛР алюминия, т.е. обеспечение оптимального состава сплава. Менее значительным, но, тем не менее, также влияющим на значения ТКЛР, являются условия получения материала, его термическая обработка, т.е. технологические факторы [24].

Изучали зависимость коэффициента линейного расширения двойных алюминиевых сплавов с 5, 10, 20, 30 и 40% хрома, никеля, железа и кремния [28]. Ис-

следовали возможность замены кремния при легировании алюминия другими элементами. При подборе такого рода добавок руководствовались тем, что всякий элемент, обладающий небольшим ТКЛР или образующий тугоплавкое химическое соединение с алюминием, будет уменьшать общий коэффициент линейного расширения сплава благодаря образованию каркаса, сравнительно мало изменяющегося в размерах при повышении температуры. Установлено, что замена в сплаве половины кремния железом, никелем или хромом менее благоприятно действует на ТКЛР в направлении снижения его величины, чем один кремний, никель, железо или хром.

Цинк влияет на ТКЛР алюминия для всей области составов (молярная доля цинка, %: 10 – 90) в диапазоне температур  $20 \div 500$  °С [29]. Характер изменения линейного расширения для литых и отожженных по различным режимам сплавов различен. В однофазной области увеличение содержания цинка монотонно ведет к возрастанию ТКЛР, однако при фазовых превращениях наблюдаются аномалии линейного расширения. Зависимость ТКЛР от состава не подчиняется закону аддитивности ни в одном из исследованных интервалов температур. Отмечается, что после испытаний наблюдалось значительное изменение размеров образцов, являющееся следствием эвтектоидных превращений, создающих большие внутренние напряжения.

Авторами [30] исследовано термическое расширение сплавов алюминий – молибден, алюминий–цирконий в интервале  $23 \div 450$  °С, полученных при больших скоростях охлаждения. Установлено, что с увеличением содержания второго компонента коэффициент линейного расширения сплавов обеих систем уменьшается.

Изучены сплавы алюминия с содержанием 1,1; 1,9; 3,2% марганца и 0,25; 0,85; 1,25; 2,9% хрома [31]. Вследствие высокой скорости охлаждения сплавов (порядка нескольких тысяч градусов в секунду) растворимость марганца в алюминии достигает 10,2% (по диаграмме равновесного состояния при эвтектической температуре – 1,6%). Растворимость хрома в алюминии при тех же условиях увеличивается от 0,7 до 5,7%. Установлено, что при введении указанных элементов в алюминий в интервале температур от комнатной до 180 °С наблюдается сильный рост величины ТКЛР

по сравнению с чистым алюминием. В дальнейшем его величина изменяется незначительно. Исключение составляет сплав с 0,25% хрома, у которого коэффициент линейного расширения во всем температурном интервале меньше, чем у алюминия.

Определены коэффициенты линейного расширения в алюминиево-литиевых сплавах с массовой долей лития 0,25; 1,8; 3,6%. Установлено, что ТКЛР алюминия уменьшается с ростом концентрации лития.

В работе [32] в интервале 10 – 55 К получены температурные зависимости разностей температурных коэффициентов линейного расширения  $\Delta\alpha$  поликристаллических образцов твердого раствора свинца в алюминии. Кривая имеет слабо выраженный максимум при температуре 30-35 К, где значения  $\Delta\alpha$  достигают  $4,7 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. В пределах ошибки коэффициента ( $\pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ , град<sup>-1</sup>) полученные разности  $\alpha$  равны разностям решеточных компонент ( $\Delta\alpha = \Delta\alpha_{\text{реш}}$ ).

Дилатометрическим методом определены ТКЛР в интервале 20 – 100 °С на образцах сплавов алюминий–олово и алюминий–цинк. Установлено, что в случае простых эвтектик ТКЛР определяется правилом смесей для двухфазной области, а в области твердых растворов меняется линейно с ростом атомной концентрации компонентов.

Авторским коллективом [33] изучено влияние примеси серебра (1,3%) на ТКЛР алюминия при низких температурах. Кривая температурной зависимости разности ТКЛР образцов с примесью и без нее показывает, что образец с примесью обладает заметно большим ТКЛР.

В диапазоне от температуры жидкого водорода до комнатной измерено тепловое расширение ряда сплавов на основе алюминия [34]. Установлено, что заметные изменения ТКЛР имеют место только при относительно больших изменениях состава, термообработка мало изменяет результаты, за исключением случаев, когда при этой температуре происходит изменение структуры.

В работе [35] утверждается, что образец из сплава АК9ч при охлаждении сжимается слабее, чем чистый алюминий, поскольку кремний обладает значительно меньшим ТКЛР, чем алюминий.

Проводили дилатометрическое исследование сплава АЛ10В, модифицированного добавками титана, циркония, церия (0,02-1 % каждого элемента) при 20-400 °С [36]. Титан и цирконий при концентрациях 0,05-0,1% снижают ТКЛР во всем температурном интервале на 5 – 7%. При дальнейшем повышении содержания титана и циркония ТКЛР приближается к исходному значению, церий же практически не влияет на него.

По данным многих исследователей быстрое охлаждение расплава, а также высокие скорости охлаждения алюминиевых сплавов в процессе кристаллизации способствуют улучшению параметров микроструктуры и благоприятно влияют на физико-механические свойства, в том числе и на ТКЛР [37 – 40]. Кроме того, алюминиевые сплавы, полученные с высокими скоростями кристаллизации, могут быть использованы в качестве сплавов-накопителей водорода [41].

В основу представлений о природе процессов расширения – сжатие закладывалось положение об участии элементов внедрения (водорода, азота, кислорода), в связи с чем высокая скорость кристаллизации применима как косвенный способ сохранения избыточных количеств водорода в Al, так как, согласно [42], в жидком Al при температуре кристаллизации его содержание гораздо больше, чем в твердом. При высоких скоростях кристаллизации сплавов Al – Si происходит измельчение в их структуре кристаллов первичного и эвтектического кремния. При этом улучшается технологичность сплавов, т.к. предельная степень деформации до разрушения при нагреве определяется их микроструктурой, в первую очередь, количеством и размерами кристаллов первичного кремния, а также дисперсностью эвтектики [43].

Авторским коллективом [44] изучалось влияние термической обработки на линейное расширение холоднодеформированного технического алюминия и высокочистого алюминия с различным начальным содержанием водорода.

Алюминий А99 электролитически наводороживали по методике [45] до содержания водорода в литых образцах 0,16 и 0,28 см<sup>3</sup>/100 г. Слитки подвергали холодной прокатке на двухвалковом стане мощностью 30 кВт. Расплав алюминия А7 обрабатывали фторопластом C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (0,3 % от массы плавки) [46]. После кристаллизации слитки прокатывали также без предварительного нагрева. Прокатку

проводили вдоль слитка, и из полученных заготовок вырезали образцы для дилатометрического исследования. Прокатанные образцы из алюминия А7 подвергали термообработке (отжигу): нагрев при 50, 100 °С и далее через 50 °С до 450...500 °С в течение 10 ч с последующим охлаждением на воздухе.

Экспериментальные данные по определению ТКЛР [44] позволяют сделать заключение о том, что холодная деформация алюминия высокой и технической чистоты снижает ТКЛР тем сильнее, чем меньше в нем начальное содержание водорода; нагрев холоднодеформированного технического алюминия А7 при 80, 100 и 450 °С в течение 10 ч с охлаждением на воздухе снижает ТКЛР до необычно низких значений  $\alpha = 5,0 \dots 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; для получения низких ТКЛР алюминия необходимо установление связи условий его приготовления, изменяющих содержание водорода, с пластической деформацией и окончательной термообработкой.

Авторским коллективом [47] изучались способы термической обработки с предварительной обработкой расплава, понижающие температурный коэффициент линейного расширения отливок. Приводятся результаты исследований влияния обработки расплава, условий кристаллизации и термической обработки на ТКЛР алюминия марки А7. Экспериментальные данные показывают, что отжиг алюминия обычного приготовления в интервале 50-450 °С в течение 10 ч снижает ТКЛР во всем интервале температур испытания, а после отжига при 200 °С, кроме того, проявляется аномалия линейного расширения в интервале 250-300 °С. Предварительная обработка расплава сульфатом меди ( $\text{CuSO}_4$ ), снижающая ТКЛР литого алюминия, вновь повышает его при последующей термической обработке до значений, близких к ТКЛР литого алюминия без обработки или даже выше. Характер влияния термической обработки на ТКЛР алюминия зависит от предварительной обработки расплава.

Образцы промышленных сплавов АМг5Мц и АМг10 в литом, закаленном и естественно и искусственно состаренном состояниях исследовались в интервале температур 20÷450 °С [48]. Установлено, что коэффициент линейного расширения не изменяется – он не зависит от продолжительности естественного старения. При этом на дилатограммах всех образцов при температуре 360 °С наблюдали площадку, появление которой объясняют наводороживанием.

Методом дифференциального дилатометрического анализа установлено наличие в двойных Al – Mg – сплавах аномалии линейного расширения, проявляющейся в появлении минимума на кривой температурной зависимости ТКЛР. Повышение содержания Mg или  $H_2$  усиливает аномалию [49]. Длительная гомогенизация сплавов приводит к значительному ее уменьшению. Температурный интервал проявления аномалии (350 – 450 °C) линейного расширения соответствует температуре дегазации сплавов Al.

При изучении влияния пластической деформации на линейное расширение алюминия и причин его изменения [50] установлено, что ТКЛР алюминия зависит от величины предварительной пластической деформации, причем эта зависимость носит сложный характер, имея при различных величинах пластической деформации несколько максимумов. Этот эффект связывают с поведением дефектов. Как правило, малые обжатия приводят к возрастанию ТКЛР, при дальнейшей пластической деформации эффект добавочного расширения снижается. При больших обжатиях (более 10%) происходит его увеличение. В таблице 1.4 представлены значения ТКЛР некоторых деформируемых и литейных алюминиевых сплавов [19].

Авторами [51] исследовано влияние параметров циклической термообработки на необратимое изменение размеров образцов из алюминия. В качестве материала исследования были взяты образцы алюминия технической чистоты круглого сечения, используемые для растяжения.

Установлено, что наибольшее изменение размеров наблюдается при медленном нагреве и быстром охлаждении, причем длина образцов при этом режиме увеличивается. Если образцы испытываются в условиях, когда они подвергаются быстрому нагреву и медленному охлаждению, то наблюдается эффект укорочения цилиндрических образцов.

Приведенные в работе [52] результаты свидетельствуют, что при циклической термообработке могут наблюдаться изменения в таких материалах, которые не обладают анизотропией ТКЛР. Образцы, выдержанные в течение времени равном 100 циклам при максимальной температуре цикла, своих размеров не изменили. Следовательно, размерные изменения происходят именно под влиянием

циклической термообработки.

Таблица 1.4 – Температурный коэффициент линейного расширения некоторых алюминиевых сплавов [19]

Сплав	$\alpha \cdot 10^6$ град <sup>-1</sup> в интервале температур испытания, °С				
	-50 ÷ +20	20÷100	100÷200	200÷300	300÷400
Деформируемые сплавы					
АД, АД1	22,0	24,0	25,4	27,4	-
АМг1	-	23,4	25,3	27,4	28,9
АМг2	-	24,2	26,8	28,8	-
АМг3	-	23,5	25,1	27,0	28,8
АМг4	-	24,3	26,1	26,8	28,4
АМг6	-	23,7	25,5	27,1	-
Д1	21,8	22,9	25,1	27,0	-
Д16	21,4	22,7	24,9	26,0	-
Д20	-	22,6	24,7	27,3	30,2
АК2	21,1	22,3	24,3	26,0	-
АК4	-	21,8	22,6	24,3	24,9
АК6, АК6-1	-	21,4	23,7	26,2	-
АК8	21,6	22,5	24,7	26,3	-
В92	-	26,4	28,3	28,6	-
В93	-	24,1	26,8	-	-
В94	-	21,9	24,8	28,9	-
В95	22,0	23,1	25,1	-	-
САП-1	-	21,2	22,9	24,6	26,2
Литейные сплавы					
АЛ2 (АК12)	-	21,1	23,1	25,7	-
АЛ4 (АК9ч)	-	21,7	23,3	25,5	-
АЛ9 (АК7ч)	-	23,0	25,0	25,0	-
ВАЛ5	-	20,7	22,3	26,9	27,7
АЛ1	-	22,3	24,1	26,8	-
АЛ5 (АК8)	-	23,1	23,9	24,7	-
АЛ7	-	23,0	-	-	-
ВАЛ1	-	23,4	26,6	-	-
АЛ20	-	18,1	19,5	23,6	28,5
АЛ8	-	24,5	26,7	30,7	-
АЛ13	-	20,0	-	-	-
АЛ27-1	-	24,5	26,7	-	-

Авторами [27] изучено влияние различных режимов отжига на линейное расширение, структуру и механические свойства сплава системы Al-Si-Co. Предложен оптимальный режим термической обработки и приведен практический пример использования сплава для получения соединений из стекла и металла.

В работе [53] изучено влияние нагрева до  $100\div 500$  °С с выдержкой 10 ч на линейное расширение алюминия А99, содержащего водород в количестве  $0,16 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Для увеличения количества водорода литые образцы подвергали электролитическому наводороживанию в 20 %-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 1 ч. В результате содержание водорода увеличилось до  $0,28 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ .

### **1.3 Промышленные сплавы с заданным температурным коэффициентом линейного расширения**

По мере совершенствования приборов и роста требований к эксплуатационной надежности возникла необходимость в разработке сплавов с особыми тепловыми свойствами, в частности, сплавов; обладающих заданными значениями ТКЛР [54]. В метрологии, радиоэлектронной, криогенной технике и геодезии используют сплавы со значениями ТКЛР порядка  $1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  и ниже. Для обеспечения высокой точности измерительного инструмента, создания стабильных эталонов длины, газовых лазеров необходимы значения ТКЛР, близкие к нулю [55].

Как правило, конструкции газоразрядных и электровакуумных приборов имеют спаи металла с неорганическим диэлектриком (стеклом, слюдой, керамикой), к которым предъявляют особо высокие требования по вакуумной плотности. Создание надежных соединений различных по свойствам материалов возможно при условии, что они согласованы по значениям ТКЛР в технологическом и эксплуатационном интервале температур [55]. Допустимые различия в значениях ТКЛР соединяемых материалов зависят от конструкции спая, свойств окисной пленки, качества спая, пластичности материала. В случае большого различия значений ТКЛР плава и неорганического диэлектрика возникают напряжения, ко-

торые приводят к образованию трещин в спаях и к потере герметичности узла прибора в процессе работы.

### 1.3.1 Инвары деформированные и литые

Большую доля прецизионных сплавов составляют инвары. Классический инвар (сплав Fe – 36% Ni), разработанный Ш. Гильомом в 1896 году, является эталоном сплавов с низким ТКЛР. Этот сплав обладает аномалией линейного расширения, которая выражается в постоянстве значений  $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> при температурах испытания 50 ÷ 100 °С (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Тепловое расширения инвара [56]

Сплав	Значения ТКЛР, $\alpha \times 10^6$ град <sup>-1</sup> , при температуре нагрева °С							
	50	100	150	200	250	300	350	400
36 Н	1,22	1,21	1,75	3,89	7,58	13,51	13,12	12,99

В сплавах системы Fe-Ni принято делить интервал значений ТКЛР от  $1 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> до  $12 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, обусловленный инварным эффектом, на три области:

- 1) сплавы с минимальным ТКЛР ( $\alpha < 3,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>);
- 2) сплавы с низким ТКЛР ( $3,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>  $< \alpha < 6,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>);
- 3) сплавы со средним ТКЛР ( $6,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>  $< \alpha < 12,0 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>).

Кроме того, введена четвертая область, с  $\alpha > 12,0 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, сплавы которой принято называть сплавами с высоким ТКЛР. По магнитным характеристикам сплавы с заданным ТКЛР делятся на ферромагнитные и немагнитные [54].

Сплавы с минимальным ТКЛР применяют для изготовления деталей высокоточных приборов, аппаратов и устройств, измерительных инструментов, эталонов длины и других изделий, требующих стабильности размеров в интервале климатических изменений температур. Сплавы данной группы пластичны, хорошо обрабатываются резанием, свариваются, паяются.

Для изделий с высокой стабильностью размеров в интервале температур от минус 60 до плюс 100°С применяются сплавы с ТКЛР, близким к нулю, 36Н (ин-

вар) и 32НКД (суперинвар). Для конструкций и трубопроводов, работающих при низких температурах, применяются сплавы 36НХ и 39Н, структура и свойства которых стабильны до температуры жидкого гелия.

Сплавы с низким и средним ТКЛР предназначены для вакуум-плотных соединений с неорганическими диэлектриками — стеклом, керамикой, слюдой, искусственным сапфиром и т. д. Указанные сплавы в интервале рабочих температур от минус 70 до плюс 550°С имеют ТКЛР, близкий или равный по величине ТКЛР соединяемых с ними диэлектриков.

Из сплавов данных групп наиболее широко известен сплав 29НК (ковар). Он имеет такой же ТКЛР, как и термостойкое стекло. В коваре часть никеля заменена кобальтом, который повышает точку Кюри и расширяет область применения сплава до 420°С. Сплав хорошо спаивается со стеклом, так как оксидный слой достаточно прочно связан с основным металлом и хорошо смачивается расплавленным стеклом. Ковар технологичен, хорошо обрабатывается давлением и резанием и поэтому широко применяется в электровакуумном производстве.

Долгое время во всем мире инварные сплавы использовались как деформируемые и выпускались в виде листового проката или поковок. Развитие оптико-электронной, лазерной, ракетно-космической техники, прецизионного станкостроения потребовало сложных по форме и больших по размеру деталей, для изготовления которых целесообразно было использовать фасонное литье.

В СССР в 1974 году рядом сотрудников Уральского политехнического института им. С. М. Кирова и Уральского оптико-механического завода впервые был получен литейный суперинварный сплав. Изготовление сложных корпусных деталей из литейных сплавов с минимальным ТКЛР было налажено на Уральском оптико-механическом заводе.

В 1992 году коллектив, разработавший данный сплав, стал основой новой созданной организации — НПЦ «Линвар». Предприятие приступило к дальнейшим исследованиям прецизионных литейных инварных сплавов и промышленному производству изделий из них.

На сегодня НПЦ «Линвар» предлагает заказчикам порядка 12 сплавов, обладающих тепловым расширением в диапазоне от кварцевого стекла ( $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ) до титана ( $\alpha = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ). Ряд сплавов, входящих в данную группу, обладает специальными свойствами, а именно: улучшенными литейными свойствами, высокими демпфирующими характеристиками, расширенными интервалами эксплуатационных температур, повышенной коррозионной стойкостью. Производимые изделия способны функционировать в интервале плюсовых температур до  $500^\circ\text{C}$  и минусовых температур до  $-269^\circ\text{C}$ .

Продукция, выпускаемая из инварных сплавов, разработанных НПЦ «Линвар», успешно применяется в областях, где требуется термостабильность и минимальные напряжения в стыках элементов.

Обзор литературных данных показал, что материалы со значениями ТКЛР, близкими к нулю, получают не только на сплавах Fe-Ni, но и на основе титана [57], плутония [58], нитрида марганца [59], сплавов систем Fe-Pt [60], Ni-Co-Ti [61], Ni-Ti [62], а также материалов с высокими значениями ТКЛР при нормальных условиях, таких как алюминий и силумин [48, 49, 63 – 86].

### **1.3.2 Сплавы алюминия с низким тепловым расширением**

Большое внимание исследователей, работающих над созданием сплавов с низким ТКЛР, привлекают спеченные и композиционные алюминиевые сплавы.

Производство алюминиевых порошков и материалов на их основе является одним из динамично развивающихся направлений в современной металлургии [24]. Порошковая металлургия позволяет получать легкие материалы на основе алюминия с высокими и даже уникальными физико-механическими свойствами, которые невозможно получить традиционными методами. Основные направления развития порошковой металлургии рассмотрены в работах [87, 88].

Определенные трудности в использовании алюминиевых порошков возникают в связи с их пожаро- и взрывоопасностью. Физико-химические свойства, определяющие процесс спекания, у алюминия менее благоприятны, чем у железа и

меди, из-за наличия у алюминиевых порошков оксидной пленки, препятствующей спеканию частиц [24]. Одновременно материалы из алюминиевых порошков по ряду своих свойств превосходят материалы из железных порошков: они в 3 раза легче, достигаемая плотность алюминиевых порошковых материалов выше, чем стальных при меньшем усилии прессования. Алюминиевые порошковые детали обладают большей относительной прочностью, чем детали из стального порошка, благодаря более высокой плотности.

Специфичность физических свойств алюминиевых спеченных порошков изначально обратила на себя внимание исследователей и привела к разработке дисперсно-упрочненных, жаростойких материалов типа САП и целого класса сплавов специального назначения типа САС [89].

Технологический процесс изготовления спеченных алюминиевых сплавов с низким ТКЛР включает следующие основные операции: получение порошка сплава, горячее брикетирование порошка, прессование полуфабрикатов. Метод порошковой металлургии позволяет получить равномерное тонкодисперсное распределение фазовых составляющих в сплаве (в частности, в сплавах алюминий–кремний с содержанием кремния более 20%), что нельзя достичь при обычных методах литья [19]. Наиболее перспективным методом изготовления порошков силуминов является распыление, позволяющее получить высокие скорости охлаждения расплава, приводящие к сильному измельчению кремнистой фазы. Последующая деформация сплавов дает дополнительное измельчение кристаллов кремния, что позволит кремнию, обладающему малым ТКЛР, активнее воздействовать на алюминиевую матрицу, препятствуя ее расширению под влиянием температуры, поэтому ТКЛР сплава в целом дополнительно понижается. Наряду с низкими значениями ТКЛР спеченные силумины, приготовленные из распыленных порошков, обладают повышенным пределом прочности и относительным удлинением. Наиболее благоприятным сочетанием сравнительно низкого  $\alpha = 16 - 17 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> с пределом прочности 220-230 МПа, близким к максимальному для сплавов системы алюминий–кремний и удовлетворительным относительным удлинением – 3-5%, обладает спеченный алюминиевый сплав, содержащий 25-30%

кремния. Дополнительное понижение ТКЛР и повышение прочности спеченного силумина обеспечиваются легированием его такими добавками, как медь, хром, железо. Физико-механические свойства спеченных алюминиевых сплавов представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Физико-механические свойства спеченных алюминиевых сплавов с низким коэффициентом линейного расширения [19]

Сплав	Состав сплава, % (Al - остальное)	Физические свойства		Механические свойства	
		$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\alpha \cdot 10^6$ град <sup>-1</sup>	$\sigma_s$ , МПа	$\delta$ , %
САС-1	25-30 Si, 5-7 Ni	2730	13,5-15,5	260	1,5
САС-2	25-30 Si, 5-7 Fe	2730	15,0-16,0	240	0,9
САС-3	25-30 Si, 3-5 Cr	2720	15,0-16,5	280	0,6
САС-4	10-15 Si, 15-25 SiC	2780	16,0-17,0	230	5,0

Сплав САС-1 имеет наиболее низкий ТКЛР, САС-3 – наиболее высокий предел прочности, благодаря чему может использоваться для нагруженных деталей, работающих в паре с деталями из стали. Сплав САС-2 отличается от указанных выше сплавов тем, что в нем такие добавки, как никель и хром, заменены более дешевым железом. В связи с этим сплав САС-2 является перспективным материалом для поршней двигателей внутреннего сгорания. Сплав САС-4 обладает повышенной пластичностью и коррозионной стойкостью. Однако лучшим по комплексу свойств является сплав САС-1: наряду с низким ТКЛР, близким по значению к коэффициенту стали, ему свойственно оптимальное сочетание удовлетворительных предела прочности и относительного удлинения. Сплав САС-1, кроме того, обладает высоким модулем упругости (на 20-30% выше, чем алюминиевых сплавов) и повышенными антифрикционными свойствами. САС-1 сваривается, соединяется пайкой, хорошо поддается механической обработке, удовлетворительно обрабатывается электрофизическими методами.

В основном, САП используются для создания взрывчатых веществ и топлива, в качестве пигмента для окраски оборудования и коррозионностойкого покрытия для сталей, а также в химической промышленности и металлургии [89]. САС

используются для изготовления деталей малой плотности, работающих при повышенных температурах, а также в аппаратах космической техники [90].

С помощью бесконтактного лазерного интерферометра проводили измерение коэффициента линейного расширения труб из композиционного материала, состоящего из алюминиевой матрицы и волокон бериллия (50%), которые имели толщину 0,014 см. Измерения коэффициента линейного расширения проводили в продольном и поперечном направлениях в интервале температур от комнатной до 100 °С. Определили, что средние значения коэффициента линейного расширения составили для продольного направления  $8,67 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> и для поперечного  $16,28 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> [91].

Исследовано термическое расширение нескольких композитов: алюминий–волоконно бора, алюминий–графитовое волокно, алюминий–кварцевое волокно, причем все композиты имели однонаправленное расположение армирующих волокон. Установлено, что на характер кривой термического расширения заметно влияет изменение скорости нагрева и охлаждения в области упруго-пластического течения [92]. Показано, что повышение дисперсности волокон не сказывается на значении коэффициента линейного расширения направленно закристаллизованной композиции Al–Al<sub>3</sub>Ni, но приводит к увеличению температурного интервала, ограничивающего область упругих напряжений. Высокотемпературный отжиг композиции (600 °С), приводящий к укрупнению частиц AlNi<sub>3</sub>, повышает ТКЛР.

Теоретически и экспериментально показано, что коэффициент линейного расширения композиционных материалов в направлении вдоль волокон зависит от физических и механических свойств компонентов, объемного содержания волокон и остаточных напряжений. Установлено, что остаточные растягивающие напряжения в матрице увеличивают ТКЛР алюминия, содержащего 10, 20, 30 и 40% проволоки из стали X18H10T [93].

Разработаны нанокристаллические легкие аланаты (LiAlH<sub>4</sub>, NaAlH<sub>4</sub>) для накопления водорода [94], подробно кристаллические наноматериалы и способы их получения описаны в [95 – 97]. Оксид алюминия используется при производстве твердосплавных режущих пластин [98], а алюминий (также как и кремний), свя-

занный с азотом и углеродом, используется в качестве огнеупорного материала в космической технике [17].

В работах, выполненных в рамках научной школы «Новые металлические материалы и технология их обработки» [25, 47, 99 – 101] показано, что алюминий и силумины с добавками легирующих элементов и без них способны иметь аномально низкий ТКЛР, характерный для сплавов инварного класса. То же справедливо для сплавов на основе кремния. Кремний легок ( $\gamma = 2420 \text{ кг/м}^3$ ), имеет весьма низкий ТКЛР ( $\alpha_{20-300} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), но в связи с высокой хрупкостью возможности его использования ограничены, в основном, областями электротехники и электроники.

Анализ литературных данных по вопросам разработки сплавов с низкими стабильными значениями ТКЛР позволяет свести факторы, влияющие на его величину, в схему (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Факторы, влияющие на ТКЛР сплавов

Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что для создания сплавов с низким и мало изменяющимся ТКЛР основным критерием является выбор металла – основы, затем выбор легирующих элементов и их соотношение, а также технология получения и обработки сплавов.

#### **1.4 Теоретические предпосылки разработки составов легких сплавов с регламентированным температурным коэффициентом линейного расширения**

Конструкторы предъявляют повышенные требования к материалам, обладающим регламентированными значениями ТКЛР. Для космического приборостроения необходимо сочетание высокой стабильности размеров в широком интервале температур и малой плотности, так как облегчение выводимых на орбиту конструкций и приборов способствует значительной экономии топлива [101].

Этим требованиям отвечают сплавы Al – Si, т.к. немагнитны, характеризуются хорошими литейными свойствами и герметичностью. Большое их достоинство в том, что при понижении температуры ТКЛР становится ниже, а механические свойства – выше, чем при комнатной температуре. Таким образом, Al – Si сплавы – самая удачная основа для разработки «летающих материалов».

Однако Б.А. Колачев, В.А. Ливанов и В.И. Елагин отмечают [102], что двойные сплавы Al – Si относятся к числу термически не упрочняемых, обладающих невысокими прочностными характеристиками. Для повышения их прочности и пластичности необходимо измельчить эвтектические кристаллы Si. Наилучшее сочетание механических свойств достигается в случае глобулярной формы частиц кремния [103]. По мнению авторов этого можно добиться двумя способами: увеличением скорости охлаждения при кристаллизации и модифицированием структуры малыми добавками щелочных металлов [102].

Известные литейные сплавы системы Al–Cu относятся к типичным термически упрочняемым сплавам. Авторским коллективом под руководством Б.А. Колачева отмечается [102], что эти сплавы имеют значительно худшие литейные свойства по сравнению со сплавами Al – Si: меньшую жидкотекучесть, большую склонность к образованию трещин при литье и к усадочной пористости.

Большой предшествующий опыт изучения теплового расширения сплавов Al – Si и Al – Cu позволяет заключить, что они могут иметь широкий спектр значений ТКЛР (от 22 до  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), величина которого, в первую очередь, определяется содержанием легирующих элементов [84].

### 1.4.1 Влияние химического состава на тепловое расширение сплавов

При разработке новых материалов с улучшенными технологическими свойствами большое внимание уделяется сплавам системы Al – Si заэвтектической концентрации [104]. Сплавы этой системы имеют весьма привлекательный комплекс свойств: они легки, немагнитны, обладают высокой коррозионной стойкостью практически во всех агрессивных средах, высокими твердостью и износостойкостью, характеризуются хорошими литейными свойствами и герметичностью.

Для обеспечения высоких литейных свойств алюминиево-кремниевые сплавы обычно готовят с содержанием кремния, близким к эвтектическому. Силумины не обладают высокой прочностью, но могут упрочняться путем введения магния. Эти сплавы выдерживают гидростатическое давление до 450 атм. и поэтому используются для изготовления деталей, работающих под давлением. Сплавы АК12, АК9ч и АК7ч, наряду с отличными литейными свойствами, имеют удовлетворительную коррозионную стойкость во влажной атмосфере и хорошо свариваются [105].

Большой предшествующий опыт изучения теплового расширения сплавов Al – Si [99] позволяет утверждать, что увеличение содержания кремния и переход к сплавам на основе кремния обеспечивает снижение ТКЛР в среднем на  $10^{-6}$  град<sup>-1</sup> на каждые 5% кремния в интервале температур испытания 50 – 250 °С. Таким образом, сплавы Al – Si, при увеличении содержания кремния от 10 до 50% имеют широкий спектр значений ТКЛР (от 22 до  $11 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>).

Большое достоинство этих сплавов состоит в том, что при понижении температуры ТКЛР становится ниже, а механические свойства – выше, чем при комнатной температуре. Таким образом, Al–Si-сплавы могут сохранять свои свойства в широком температурном интервале.

Медь, также как и кремний, является важнейшим легирующим элементом алюминиевых сплавов. По мнению Л.Ф. Мондольфо [106], добавки меди несколько измельчают зерно литого алюминия, но степень модифицирования не велика.

Повышение содержания меди способствует непрерывному увеличению твердости, а прочность и пластичность зависят от формы частиц фазы  $\text{CuAl}_2$  в твердом

растворе. Если частицы имеют округлую форму и распределены равномерно, то прочность сплава зависит от среднего расстояния между ними. Распределение частиц фазы  $\text{CuAl}_2$  в виде непрерывной сетки по границам зерен приводит к значительному ухудшению пластичности и уменьшению прочности из-за хрупкости [106]. На сегодняшний день среди ученых не существует единого мнения о том, когда медь более эффективна – если она связана в фазе  $\text{CuAl}_2$  или если находится в твёрдом растворе.

Промышленные сплавы системы  $\text{Al} - \text{Cu}$  содержат от 4,5 до 10%  $\text{Cu}$ , но в их составе также присутствует фаза  $\text{CuAl}_2$ , образовавшаяся в условиях неравновесной кристаллизации.

При рассмотрении особенностей влияния химических элементов на тепловое расширение алюминия помимо их температуры плавления, испарения и табличных значений ТКЛР необходимо учитывать особенности взаимодействия их с водородом, азотом и кислородом. Известно, что медь образует с водородом сильнейший восстановитель гидрид  $\text{CuH}$ , который разлагается при низких температурах (105...130 °C). Медь с азотом образует нитрид  $\text{Cu}_3\text{N}$ , при 250...280 °C, т.е. при температурах образования аномалий, активно реагирует с кислородом с образованием группы оксидов. В связи с этим медь в небольших количествах стала первым упрочнителем  $\text{Al}$ -сплавов (в дуралюминах) и необычным компонентом в магнитных сплавах Гейслера, а также необходимым компонентом, вызывающим старение жаропрочных сплавов.

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что кремний и медь являются основными легирующими элементами, вводимыми в алюминий. Кремний имеет малый ТКЛР ( $\alpha_{\text{Si}} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ) и эффективно снижает ТКЛР алюминия, который достаточно велик ( $\alpha_{\text{Al}} = 23,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ). Медь при комнатной температуре имеет ТКЛР ниже, чем у алюминия и составляет  $\alpha_{\text{Cu}} = 16,61 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , к тому же хорошо растворяется в алюминии. Поэтому актуальным является исследование тройной системы  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Cu}$ , в которой в качестве основы выступает алюминий, а кремний и медь вводятся в количествах, многократно превышающих предел их растворимости в алюминии.

### 1.4.2 Влияние обработки расплава на тепловое расширение

Богатый экспериментальный материал демонстрирует возможность изменения теплового расширения алюминия за счет обработки расплава и последующей термической обработки [73]. В рамках исследований научной школы «Новые металлические материалы» установлено, что на ТКЛР алюминия существенно влияют элементы, образующие в нем твердые растворы по типу внедрения, прежде всего водород и азот [25].

Обращает на себя внимание несоответствие теоретически рассчитанного по методу Хоутона [2] ТКЛР алюминия при 300 К (27 °С), который равен  $16,8 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> и экспериментально полученного значения  $23,3 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Можно предположить, что такое расхождение результатов обусловлено наличием примесей, неизбежно присутствующих в электролизном алюминии, вследствие особенностей его получения. Среди этих примесей главная роль принадлежит водороду, так как, в отличие от других элементов внедрения, он активно поглощается алюминием в широком интервале температур [107].

Изменить содержание водорода в твердом алюминии можно обработкой его расплава водородосодержащими веществами. Большой интерес среди веществ, увеличивающих содержание водорода в алюминии, вызывает смесь карбонатов кальция и магния ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), которая представляет собой природный минерал – доломит [107]. Ранее установлено, что применение смеси карбонатов щелочноземельных металлов для модифицирования алюминия и его сплавов существенно улучшает их физико-механические свойства [108]. Известно, что эффективность обработки расплава существенно зависит от целого ряда технологических факторов. Поэтому возникает необходимость продолжить исследования для более подробного и систематического рассмотрения таких параметров приготовления сплава, как температура и время обработки расплава, температура заливки и скорость охлаждения при кристаллизации. Необходимо определить оптимальное их сочетание, позволяющее получить стабильное снижение ТКЛР алюминия.

Существует мнение, что для модифицирования структуры алюминиевых сплавов применяют оксиды легирующих элементов. Например, эффективными способами модифицирования структуры и повышения механических свойств силуминов являются обработка расплава смесью фосфористой меди ( $\text{Cu}_3\text{P}$ ) и оксида меди ( $\text{CuO}$ ), а также обработка расплава смесью фосфористой меди ( $\text{Cu}_3\text{P}$ ) и оксида свинца ( $\text{PbO}$ ) [109, 110]. При этом наиболее эффективно проявляется модифицирующее воздействие оксидов совместно с наводороживанием расплава [111].

Ранее проведенные исследования показывают, что модифицирование можно использовать для улучшения не только механических, но и физических свойств силуминов [65, 75, 107]. С целью измельчения кристаллов первичного кремния (КПК) и эвтектики, а также обеспечения необходимого комплекса физико-механических свойств разработаны многочисленные способы модифицирования высококремнистых алюминиевых сплавов. Известны способы получения сплавов системы Al-Si, в которых с целью улучшения механических и технологических свойств их расплавы подвергают обработке газообразными веществами, солями, легкоразлагающимися твердыми веществами и нанопорошками [112 – 114].

Обзор литературных данных показал, что ТКЛР алюминия и сплавов на его основе можно изменять за счет обработки расплава и последующей термической обработки. В настоящее время продолжается поиск более эффективных модифицирующих составов, позволяющих улучшить структуру и повысить уровень физико-механических свойств алюминиевых сплавов. Многочисленные исследования разных авторов указывают на то, что эффективность обработки расплава во многом зависит от условий затвердевания. Высокие скорости охлаждения алюминиевых сплавов в процессе кристаллизации способствуют улучшению параметров микроструктуры и благоприятно влияют на физико-механические свойства.

Для разработки новых и совершенствования существующих технологий получения легких сплавов требуются дальнейшие исследования в подборе модифицирующих составов, позволяющих улучшить структуру и получить сплав с регламентированным ТКЛР.

## Выводы и постановка задач исследования

1. Тепловое расширение металлических материалов чаще всего характеризуют с помощью коэффициента линейного расширения. ТКЛР сплава в первую очередь определяется химическим составом, но в значительной мере зависит и от структурных характеристик. Все факторы, формирующие структуру сплавов, такие как условия выплавки, кристаллизации, термической обработки и последующей обработки в твердом состоянии существенно влияют на величину ТКЛР.

2. Обычно исследуют ТКЛР промышленных сплавов, в которых концентрация легирующих элементов незначительно превышает предел растворимости в твердом состоянии. Имеется ограниченное количество сведений о ТКЛР высоколегированных сплавов, поэтому требуются дальнейшие исследования по влиянию количества вводимых легирующих элементов, многократно превышающих их растворимость в алюминии, на ТКЛР сплавов Al – Si, Al – Cu, Al – Si – Cu.

3. Алюминий является перспективным материалом для разработки сплавов специального назначения, область применения которых определяется уровнем их функциональных свойств, прежде всего тепловым расширением. Алюминий имеет высокий ТКЛР ( $\alpha_{0-100} = 23,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), однако при легировании кремнием его можно снизить до значений  $11 \div 12 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

4. Сплавы с низкими значениями ТКЛР могут применяться в таких наукоемких и высокотехнологичных отраслях промышленности, как аэрокосмическая, точное машиностроение и приборостроение для изготовления деталей с высокой точностью размеров в рабочем диапазоне температур.

5. Проанализированы материалы с минимальным, низким и средним ТКЛР. Показано, что лучшим достижением на сегодняшний день являются тяжелые инвары – сплавы на основе системы Fe-Ni и суперинвары – сплавы на основе системы Fe-Ni-Co. В области легких сплавов – спеченные алюминиевые сплавы (САС) на основе системы Al-Si, которые получают методами порошковой металлургии.

Проведенный анализ данных современного состояния научной проблемы и выводы, вытекающие из него, позволяют сформулировать цель работы и задачи исследования. **Цель работы:** Разработка новых составов и способов модифицирующей обработки сплавов систем Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu с регламентированным температурным коэффициентом линейного расширения.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Теоретическое обоснование выбора системы Al-Si-Cu в качестве основы для создания легких сплавов с регламентированным ТКЛР.
2. Экспериментальное исследование влияния кремния ( $10 \div 50 \%$ ), меди ( $5 \div 30 \%$ ) и модифицирующих обработок, на структуру, фазовый состав и ТКЛР алюминия марки А7 и сплавов систем Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu.
3. Установление зависимостей и закономерностей влияния скорости охлаждения расплава при кристаллизации и модифицирующей обработки карбонатами щелочноземельных металлов на структуру и ТКЛР алюминия марки А7 и сплавов систем Al-Si и Al-Cu.
4. Установление и научное обоснование механизмов влияния совместного легирования кремнием и медью, в количествах, значительно превышающих предел растворимости этих элементов в алюминии, на структурообразование, фазовый состав и величину ТКЛР тройных сплавов Al-Si-Cu.
5. Разработка для практического применения составов легких сплавов системы Al-Si-Cu с заданными ТКЛР и рекомендаций по областям и условиям их использования.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Алюминий и сплавы на его основе стали объектом исследования настоящей диссертационной работы, направленной на разработку и исследование материалов, обладающих высокой размерной стабильностью в интервале эксплуатации приборной техники. По мнению многих исследователей, алюминий – подходящая основа для разработки новых конструкционных материалов с заданными свойствами, поскольку обладает высокими механическими характеристиками и небольшой плотностью [115 – 117]. Для исследований возможности уменьшения ТКЛР двойных и тройных алюминиевых сплавов были выбраны легирующие элементы, ТКЛР которых меньше, чем у алюминия.

В данной главе описаны методики, которые были использованы для решения задач, поставленных в диссертационной работе. При разработке легких материалов с регламентированными значениями ТКЛР основные исследования были направлены на изучение зависимости его изменения от химического состава и технологии получения и обработки сплавов.

Структурные исследования были выполнены с использованием методов световой и растровой электронной микроскопии. Особое внимание уделялось методам микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа.

### 2.1 Материалы исследования

В качестве исходных материалов для приготовления сплавов использовались чушковый алюминий марки А7 производства ОАО «РУСАЛ Новокузнецк», медь марки М1, поставляемая ОАО «Кемеровский механический завод» в виде прутка диаметром 15 мм и брикетированной стружки, и кремний марки Кр0. Химический состав приведен в таблицах 2.1 – 2.3.

Таблица 2.1 – Химический состав алюминия (мас. %) \*

Марка	Химический состав, %							Сумма примесей, %
	Al	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	прочие	
А7	99,7	0,16	0,16	0,01	0,04	0,02	0,02	0,30*

\* ГОСТ 11069-2001 «Алюминий первичный. Марки»

Таблица 2.2 – Химический состав меди (мас. %) \*\*

Марка	Химический состав, %							Сумма примесей, %
	Cu	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	
М1	99,9	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,008	0,10

\*\* ГОСТ 859-2001 «Межгосударственный стандарт. Медь. Марки. Минск»

Таблица 2.3 – Химический состав кремния (мас. %) \*\*\*

Марка	Химический состав, %				Сумма примесей, %
	Si	Fe	Al	Ca	
Кр0	99,0	0,4	≤0,5	0,4	1,0

\*\*\* ГОСТ 2169-69 «Кремний технический. Технические условия»

## 2.2 Получение отливок из алюминия и сплавов систем

### Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu

В данной работе для проведения исследований готовили следующие сплавы: алюминий, обработанный смесью карбонатов щелочноземельных металлов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ); алюминий, легированный кремнием; алюминий, легированный медью; алюминий, совместно легированный кремнием и медью.

Выплавку сплавов производили в закрытой лабораторной печи сопротивления в алундовом тигле с соблюдением всех правил подготовки шихты и ведения плавки. Процессы плавки алюминия и сплавов систем Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu проводились в одинаковых условиях.

1) Для исследования алюминия приготовление расплава осуществляли следующим образом. После расплавления алюминия расплав обрабатывали смесью карбонатов щелочноземельных металлов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), взятых в равном соотношении. Смесь вводили в расплав в количестве 1 – 7 % от массы расплава и обработку расплава проводили в течение 3 – 15 минут при температуре, на  $50 \div 250$  °C превышающей температуру плавления алюминия, ( $710 \div 910$  °C). По окончании обработки с поверхности удаляли шлак и проводили заливку в алюминиевый кокиль со следующих температур: 950 – 820 °C; 740 – 720 °C; 670 – 660 °C [118, 119].

2) Для исследования сплавов системы Al – Si приготовление расплава осуществляли следующим образом. Шихтовый алюминий расплавляли, вводили в него кремний в количестве от 1 до 50% Si. Заливку осуществляли с разной скоростью кристаллизации: разливка расплава на асбест, имитирующая заливку в песчаную форму ( $\sim 1,67$  °C/с); в алюминиевый кокиль ( $\sim 20$  °C/с); разливка между двумя медными плитами, имитирующая жидкую штамповку ( $\sim 100$  °C/с), которую применяли для сокращения времени перехода жидкое – твердое [99].

3) Для исследования сплавов системы Al – Cu приготовление расплава осуществляли следующим образом. Шихтовый алюминий расплавляли, вводили в него медь в количестве от 5 до 30% Cu. Заливку осуществляли в алюминиевый кокиль с температурой заливки 740 °C.

4) Для исследования сплавов системы Al – Si – Cu приготовление расплава осуществляли следующим образом. Шихтовый алюминий расплавляли, вводили в него кремний в количестве от 11 до 50% Si и медь в количестве от 4 до 50% Cu. После растворения легирующих элементов проводили заливку металла в алюминиевый кокиль с температурой заливки 950 °C.

Отливки получали с использованием литейных форм, предназначенных для изготовления образцов для дилатометрического и металлографического исследований.

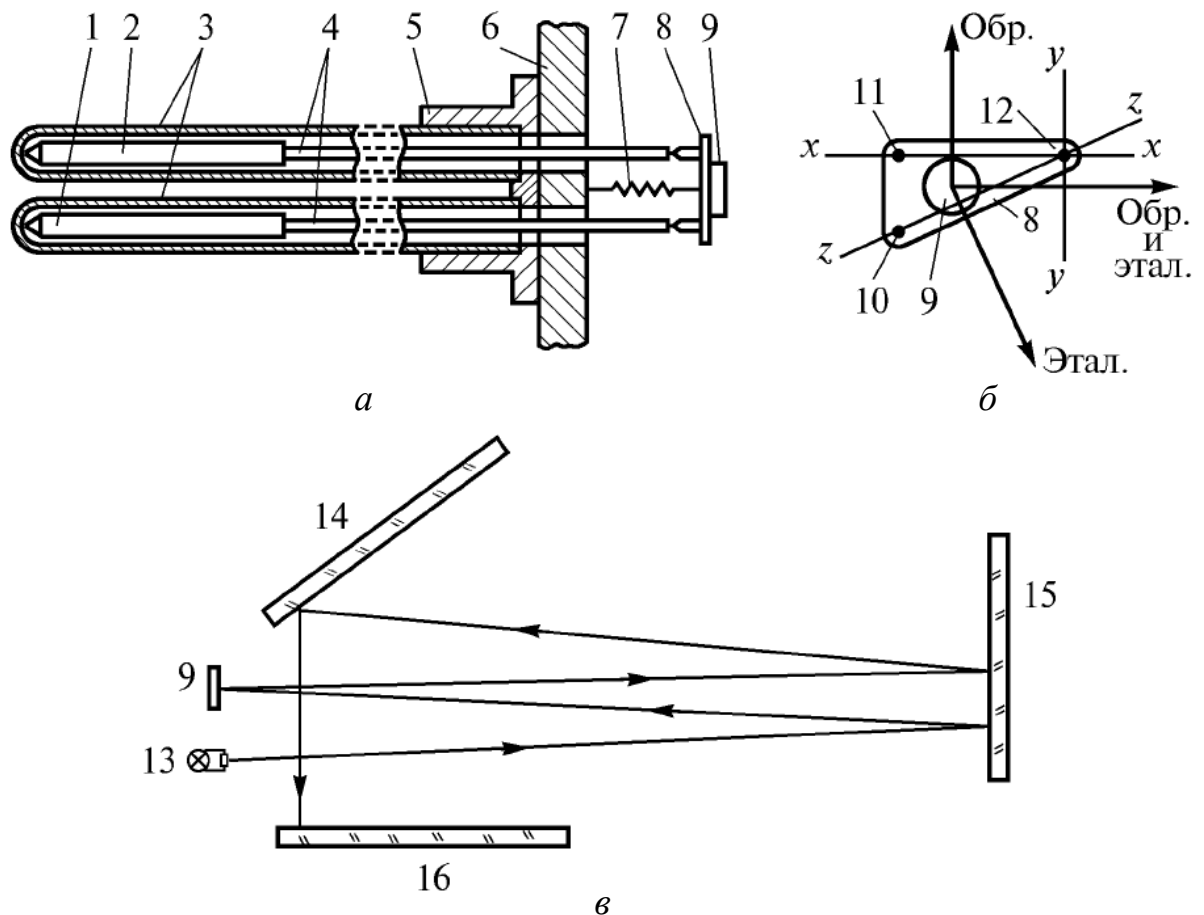
### 2.3 Дилатометрические исследования

В данной работе изучение теплового расширения исследуемых образцов проводилось на дифференциальном оптическом дилатометре системы Шевенара [7], фиксирующем разность удлинений двух определенных материалов. Дилатометры Шевенара широко применяются для исследования фазовых превращений в металлах и сплавах благодаря их простоте, надежности и широким возможностям [5]. В отдельных случаях, для подтверждения полученных результатов, измерение ТКЛР проводилось в условиях ОАО «Информационные спутниковые системы им. академика М.Ф. Решетнева» (г. Железногорск) на приборе для термомеханического анализа TMA 402 фирмы «NETZSCH - Geratebau GmbH», (Германия).

Принцип действия дилатометра основан на одновременной записи кривых расширения эталона и испытуемого образца. В качестве эталона используется пирокс

(сплав Cr – Ni – Co) с близкой линейной температурной зависимостью. Перемещение образца или эталона вызывает поворот оптического рычага и соответственно изменение хода отраженного светового луча, направленного от лампочки и фиксируемого либо визуально на матовом стекле, либо фотографически. Для регистрации удлинений применяется оптический прямоугольный треугольник из инвара.

Устройство дилатометра представлено на рисунке 2.1.



а – дилатометрические датчики в сопряжении с подвижным зеркальцем:

1 – образец, 2 – эталон, 3 – кварцевые трубки, 4 – кварцевые стержни, 5 – муфта, 6 – корпус прибора, 7 – пружина, 8 – основание зеркальца, 9 – подвижное зеркальце; б – измерительная головка: 10, 11 – опоры зеркальца, связанные с образцом и эталоном соответственно, 12 – неподвижная опора; в – схема движения луча света:

13 – осветитель, 14, 15 – вспомогательные неподвижные зеркала,

16 – экран из матового стекла или фотопластинка [5]

Рисунок 2.1 – Элементы конструкции измерительного узла дифференциального дилатометра Шевенара и схема движения луча света

Два параллельно размещенных дилатометрических датчика с образцом 1 и эталоном 2, находящимися в кварцевых трубках 3, жестко закрепленных в муфте 5, установлены на корпусе прибора 6. Небольшое вогнутое зеркальце 9 размещено на основании 8, имеющем три опоры. Две опоры – 10 и 11 – связаны с образцом и эталоном соответственно и могут перемещаться вдоль продольных осей дилатометрических датчиков. Опора 12 неподвижна. Опоры основания зеркальца представляют собой регулировочные винты, необходимые для юстировки зеркальца. Основание 8 зеркальца 9 пружиной 7 прижимается к кварцевым стерженькам 4, упирающимся в торцы образца и эталона. На зеркальце 9 от осветителя 13 падает тонкий пучок света (рисунок 2.1, в). Отразившись последовательно от зеркальца 9 и неподвижных зеркал 15 и 14, свет попадает на матовое стекло 16, где появляется светящийся «зайчик». При изменении длины образца и эталона зеркальце 9 поворачивается, что вызывает смещение «зайчика» по матовому стеклу. Заменяв последнее фотопластинкой, можно записать дилатограмму [5].

Перемещение светового пятна «зайчика» по матовому стеклу определяется расположением опор основания зеркальца и изменением длины образца и эталона. Конструкция измерительной головки, показанной на рисунке 2.1, б, такова, что подвижные опоры, связанные с образцом и эталоном, расположены одна над другой и вместе с неподвижной опорой образуют вершины прямоугольного треугольника.

Если удалить эталон и заменить его кварцевым стерженьком такой же длины (обычно 50 мм), то при нагревании вследствие расширения образца будет двигаться только опора 10. Вследствие этого основание с закрепленным на нем зеркальцем 9 поворачивается вокруг оси  $x-x$  (рисунок 2.1, б). При этом «зайчик» на экране прибора перемещается вертикально вверх, в направлении «Обр.».

При замене образца кварцевым стерженьком расширение нагреваемого эталона вызовет поворот зеркальца вокруг наклонной оси  $z-z$  и перемещение «зайчика» в направлении «Этал.». Если в дилатометре установлены оба образца – исследуемый и эталонный, то при одинаковом их расширении зеркальце будет поворачиваться вокруг вертикальной оси  $y-y$ , что приведет к горизонтальному перемещению «зайчика» на экране прибора.

Изменение длины образца не вносит вклад в горизонтальное смещение «зайчика» по экрану. Последнее определяется только разностью расширений эталона и кварцевой трубки на длине эталона, что позволяет использовать расширение эталона из пирокса для записи температуры нагрева и отказаться от применения термопар [5].

Коэффициент линейного расширения рассчитывается методом касательных. После снятия дилатограммы проводится построение касательных в точках, соответствующих определенным температурам.

Сначала измеряется угол между касательной и горизонтальной прямой. Затем по величине угла определяется значение коэффициента линейного расширения для определенной температуры по формуле:

$$\alpha_{OBR} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \cdot \operatorname{tg} \varphi(\alpha_{ЭТ} - \alpha_{КВ}) + \alpha_{ЭТ} \quad (2.1)$$

где  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  – оптическое увеличение по оси абсцисс и ординат, соответственно.

Размер образца и эталона: длина 48 мм, диаметр 3 мм. Погрешность прибора составляет  $0,1 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ . Погрешность при расчете дилатограммы (погрешность транспортера и человеческого глаза) составляет  $1^\circ$ . Доверительный интервал  $\Delta\alpha/2 = \pm 0,03 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ . Суммарная погрешность  $0,16 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ .

## 2.4 Структурные исследования

В ходе выполнения диссертационной работы микроструктуру материалов исследовали методами оптической металлографии и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для установления фаз в исследуемых образцах, их идентификации, проводили фазовый рентгеноструктурный анализ.

При выполнении работы метод световой микроскопии был реализован на инвертированном металлографическом микроскопе *OLYMPUS GX-51* в диапазоне увеличений от  $\times 100$  до  $\times 1000$ . Изготовление металлографических шлифов проводилось по стандартной методике [120]. Микроструктура выявлялась травлением в течение 40 с в реактиве Келлера [121].

Анализ структуры и фазового состава исследуемых образцов выполняли на растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO 50 XVP\**, оснащенном приставкой для микрорентгеноспектрального анализа *Oxford Instruments X-Act*. Благодаря большой глубине резкости прибор позволяет получать высококачественные снимки поверхности исследуемых образцов.

Для установления наличия фаз в исследуемых образцах и их идентификации проводили рентгеноструктурный фазовый анализ с помощью дифрактометра ДРОН-2.0. Данный прибор позволяет получать надежные результаты. Это связано с тем, что при фокусировке по Брэггу-Брентано на дифрактометрах рассеянные рентгеновские лучи не фокусируются, и поэтому уровень фона на дифрактограмме значительно ниже, чем на рентгенограмме при использовании фотометода. Снижение уровня фона повышает вероятность выявления слабых линий [122]. На дифрактограмме каждая фаза проявляется своим набором линий (дифракционных пиков). Съемку дифрактограмм проводили в угловом интервале  $\theta=20 - 120^\circ$  со скоростью 2 град/мин, скорость ленты 720 мм/ч, излучение Fe –  $K_\alpha$ .

## 2.5 Газовый анализ

Содержание атомарного водорода определяли на лабораторной установке В-1 методом вакуум-нагрева в соответствии с ГОСТ 21132.1-98 «Алюминий и сплавы алюминиевые. Метод определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом». Метод основан на экстракции водорода из анализируемого металла, нагретого ниже температуры плавления, в диапазоне 500 – 600°C, в вакууме при остаточном давлении  $(6,65-9,31) \cdot 10^{-5}$  Па. Установка позволяет определять содержание водорода с точностью до 0,15 см<sup>3</sup>/100 г металла.

## 2.6 Измерение плотности

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания, основанном на законе Архимеда. Образец взвешивали последовательно на воздухе и в

---

\* в Центре коллективного пользования «Лаборатория электронной микроскопии» Новосибирского государственного технического университета

дистиллированной воде на аналитических весах АДВ-200М с точностью до 0,0001г.

Плотность рассчитывали по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{m_{n+o}^{возд} - m_n^{возд}}{(m_{n+o}^{возд} - m_n^{возд}) - (m_{n+o}^{вода} - m_n^{вода})} \times (Q_t - \lambda) + \lambda, \quad (2.2)$$

где  $\lambda$  - 0,0012 г/см<sup>3</sup> плотность воздуха,  $Q_t$  - плотность дистиллированной воды при температуре  $t$ ,  $m_n$  - масса подвески,  $m_{n+o}$  - масса образца с подвеской.

Плотность каждого образца измерялась 4 раза.

## 2.7 Термическая обработка

Термическая обработка при температурах, не превышающих 300 °С, проводилась в электрических шкафах сопротивления СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3-43.У4,2 с рабочим пространством 350×350×350 мм и разбегом температуры в рабочем пространстве  $\pm 5$  °С. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары хромель-алюмель и потенциометра постоянного тока ПП-63 (класса 0,05), а также с помощью измерителя-регулятора «ОВЕН».

Доверительный интервал для проведения термообработки  $\Delta T/2 = \pm 7$  °С.

## 2.8 Пластическая деформация

Пластическую деформацию проводили путем свободнойковки и прокатки. Прокатку проводили на лабораторном одноклетьевом двухвалковом реверсивном стане с диаметром валков 130 мм и скоростью прокатки 0,5 м/сек. Привод движения осуществляли на нижний валок с передачей вращения на верхний валок шестеренной парой. Степень обжатия регулировали нажимным устройством. Мощность двигателя стана составляла 20 кВт. Образцы нагревали до температуры 500 – 550 °С. Обжатие за проход, количество проходов и суммарное обжатие изменялось в зависимости от структуры и свойств сплавов. Исходная толщина заготовок составляла 15 – 30 мм, конечная – 1 – 3 мм. Конечная степень деформации проката со-

ставляла: 94, 91 и 89% для сплавов алюминия с 15, 20 и 30%Si соответственно. Ковку проводили на пневматическом молоте с массой падающих частей 150 кг. Нагретые до указанных температур слитки протягивали со степенью вытяжки 4 и 16, что соответствовало деформации 75 и 94 % [104].

## 2.9 Оценка механических свойств материалов

Испытания на статическое растяжение при обычной температуре проводили на разрывной машине УММ-5 по ГОСТ 1497-84. Для испытаний использовали образцы с рабочей частью в виде цилиндра или стержня с прямоугольным сечением (плоские образцы). Из деформированных заготовок образцы вырезали вдоль направления деформации. По каждому режиму проводили испытания на трех образцах. При этом суммарная погрешность определения предела прочности не превышала  $\pm 3$  МПа, относительного удлинения –  $\pm 0,1$  %.

## 2.10 Статистическая обработка результатов

Первая задача, которая возникает при оценке результатов измерений – определение погрешности измерений. Доверительный интервал ( $S$ ) – случайная величина и в различных сериях измерений она может быть реализована по-разному. Поэтому, оценивая  $S$  необходимо задаться надежностью доверительной вероятностью, с которой гарантируется появление погрешности, не выходящей за пределы  $\delta$ . Если обозначить доверительную вероятность  $P$ , то степень риска:

$$f = P - \alpha \quad (2.3)$$

где  $\alpha$  - уровень значимости.

Значения всех статистических критериев выражаются через уровень значимости или доверительную вероятность. Обычно в технике принимают  $\alpha = 0,05$ , что соответствует 95% надежности.

Если число измерений велико и известно значение дисперсии  $S$ , то нетрудно определить  $\delta$  - доверительный интервал при различных значениях доверительной вероятности по правилу «трех сигм», заключающимся в том, что в интервале  $\pm 3\sigma$  находится 99,7 % всех результатов, в интервале  $\pm 2\sigma$  – 95 % и в интервале  $\pm \sigma$  – 68 %. Например, при  $\alpha = 95$  % значение  $\sigma$  равно  $\pm 1,96$ .

Сначала определяем значения среднего арифметического ( $\bar{X}$ ) и дисперсии ( $S$ ) по следующим формулам:

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n}, \quad (2.4)$$

Далее доверительный интервал по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \quad (2.5)$$

$$\delta = \sigma \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (2.6)$$

Если число измерений ограничено (мало), то доверительный интервал определяется по формуле:

$$\delta = \sigma \frac{t_{CT} \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.7)$$

где  $t_{CT}$  – коэффициент Стьюдента;  $S$  – корень квадратный из выборочной дисперсии;  $N$  – число измерений.

Коэффициент Стьюдента определяется по таблице для выбранного уровня значимости  $\alpha$  и числа степеней свободы  $m = n - 1$  [123].

На практике часто возникает вопрос об отношении к измерению, результат которого сильно отличается от значений, представленных во всей совокупности. В этом случае руководствуются общим правилом, по которому подобный результат следует учитывать при анализе, если вероятность появления такого результата превышает уровень значимости. Если же не превышает, то результат отбраковывают.

В большинстве случаев задачи решают с помощью статистических критериев. На основе результатов всей совокупности измерений рассчитывают значение статистического критерия и сравнивают с табличным. Если рассчитанное значение

меньше табличного, то гипотезу о принадлежности сомнительного результата к данной генеральной совокупности принимают и результат учитывают, а если нет, результат отбраковывают. Одним из таких критериев является критерий Ирвина:

$$\lambda_{расч} = \frac{x_{k+1} - x_k}{S}, \quad (2.8)$$

где  $x_{k+1}$  – сомнительный результат;  $x_k$  – результат, ближайший по значению к сомнительному;  $S$  – корень квадратный из выборочной дисперсии.

Если  $\lambda_{расч} < \lambda_{табл}$ , то результат учитывают, если  $\lambda_{расч} > \lambda_{табл}$  то результат отбраковывают [124].

### 3 ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ СИСТЕМ Al-Si И Al-Cu

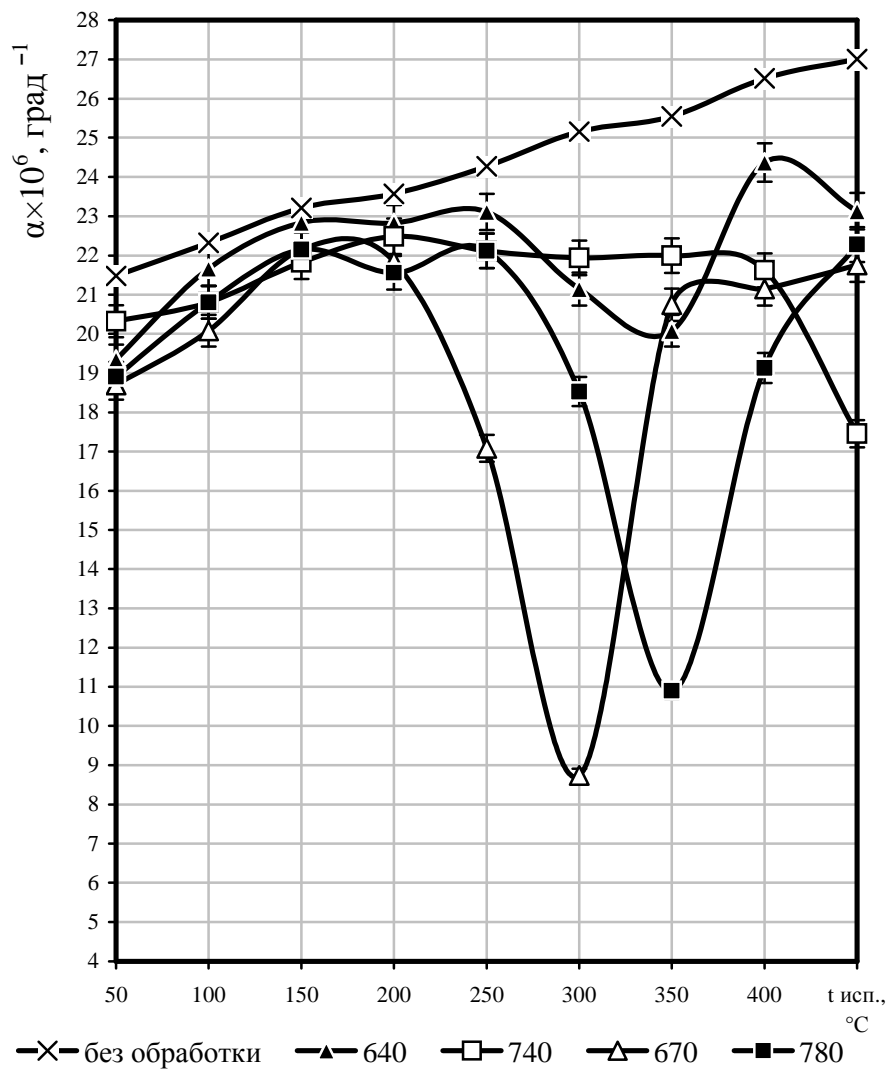
#### 3.1 Влияние обработки расплава карбонатами щелочноземельных металлов на тепловое расширение технического алюминия

Сравнение полученных значений ТКЛР алюминия, обработанного доломитом и алюминия без обработки – показатель возможности снижения ТКЛР алюминия за счет различных технологических приемов, в данном случае благодаря обработке расплава. На рисунке 3.1 приведены значения ТКЛР, полученные после обработки доломитом. Видно, что обработка расплава доломитом приводит к значительному понижению ТКЛР алюминия во всем температурном интервале испытания.

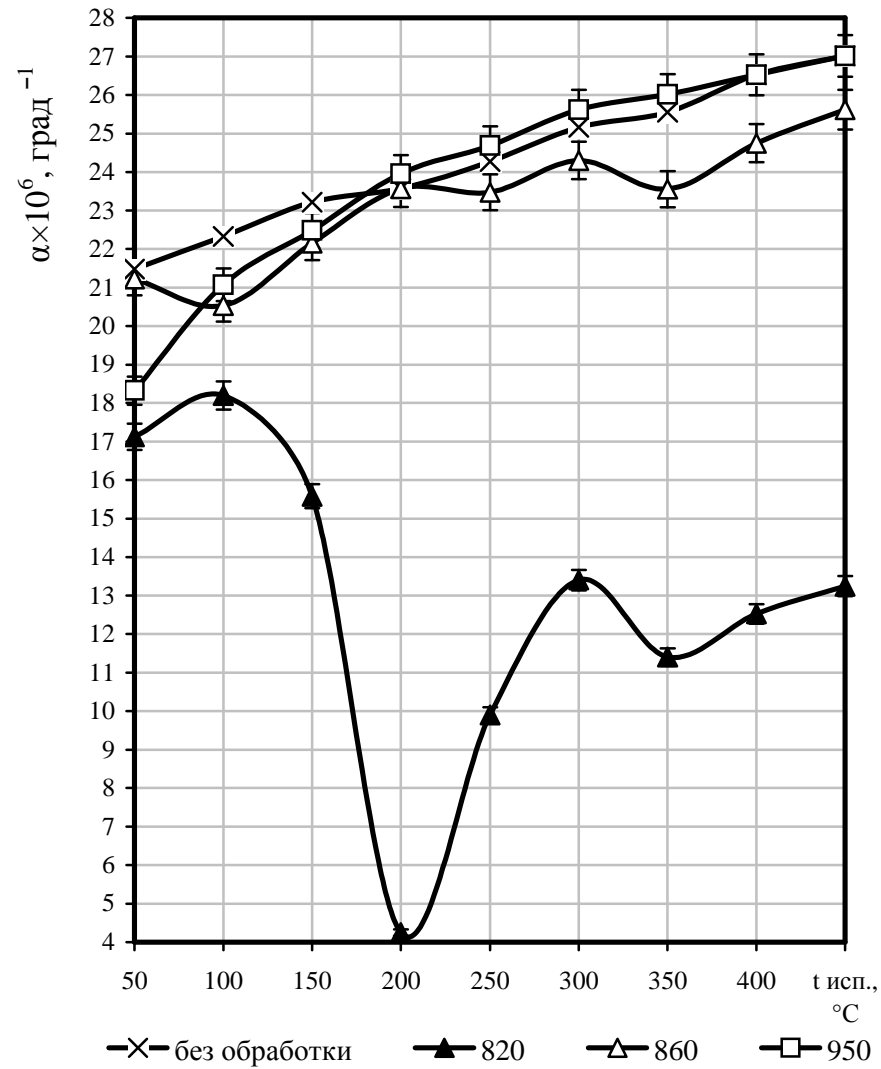
Анализируя результаты, полученные при изучении образцов из алюминия, обработанного доломитом, следует отметить, что наименьшие значения ТКЛР во всем интервале температур испытания имеют образцы, полученные после заливки расплава при температурах 670 и 820 °С. В этом случае получено значение  $\alpha_{300} = 8,7 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> после заливки с 670 °С, а после заливки с 820 °С ТКЛР снижается до  $\alpha_{200} = 4,2 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> [125].

При создании легких сплавов с требуемым значением ТКЛР особое внимание уделяется легированию кремнием [99]. Объяснение этому, в первую очередь, базируется на том, что кремний имеет более высокую температуру плавления, малую плотность и значительно меньший ТКЛР по сравнению с алюминием [1, 3, 126, 127]. Следующим шагом исследования было сравнение теплового расширения полученного сплава и сплавов Al – Si.

На рисунке 3.2 представлены результаты дилатометрических исследований сплавов Al – Si в сравнении со значениями ТКЛР алюминия А7, обработанного доломитом. Видно, что в интервале низких температур испытания наблюдается совпадение значений ТКЛР исследуемого сплава со значениями ТКЛР сплава Al – 20 %Si. В области высоких температур наблюдается значительное снижение теплового расширения полученного сплава в сравнении со значениями ТКЛР сплава Al-30%Si. Графики демонстрируют, что среднее значение ТКЛР алюминия, обработанного доломитом, составляет  $\bar{\alpha}_{50-150} = 17 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, тогда как  $\bar{\alpha}_{50-150}$  алюминия без обработки равен  $23 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Следует отметить, что значения алюминия  $\bar{\alpha}_{50-150} = 17 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> соответствуют значениям ТКЛР сплава Al-20%Si.



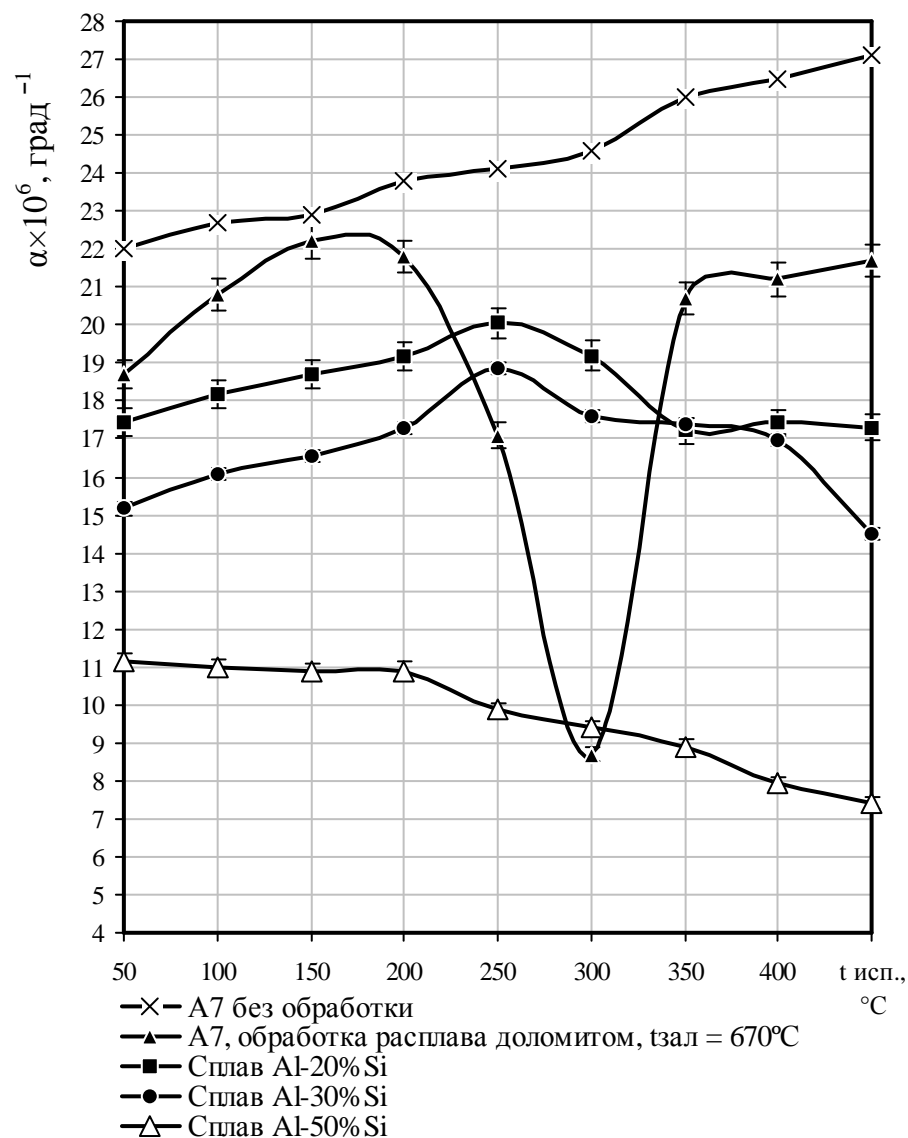
*a*



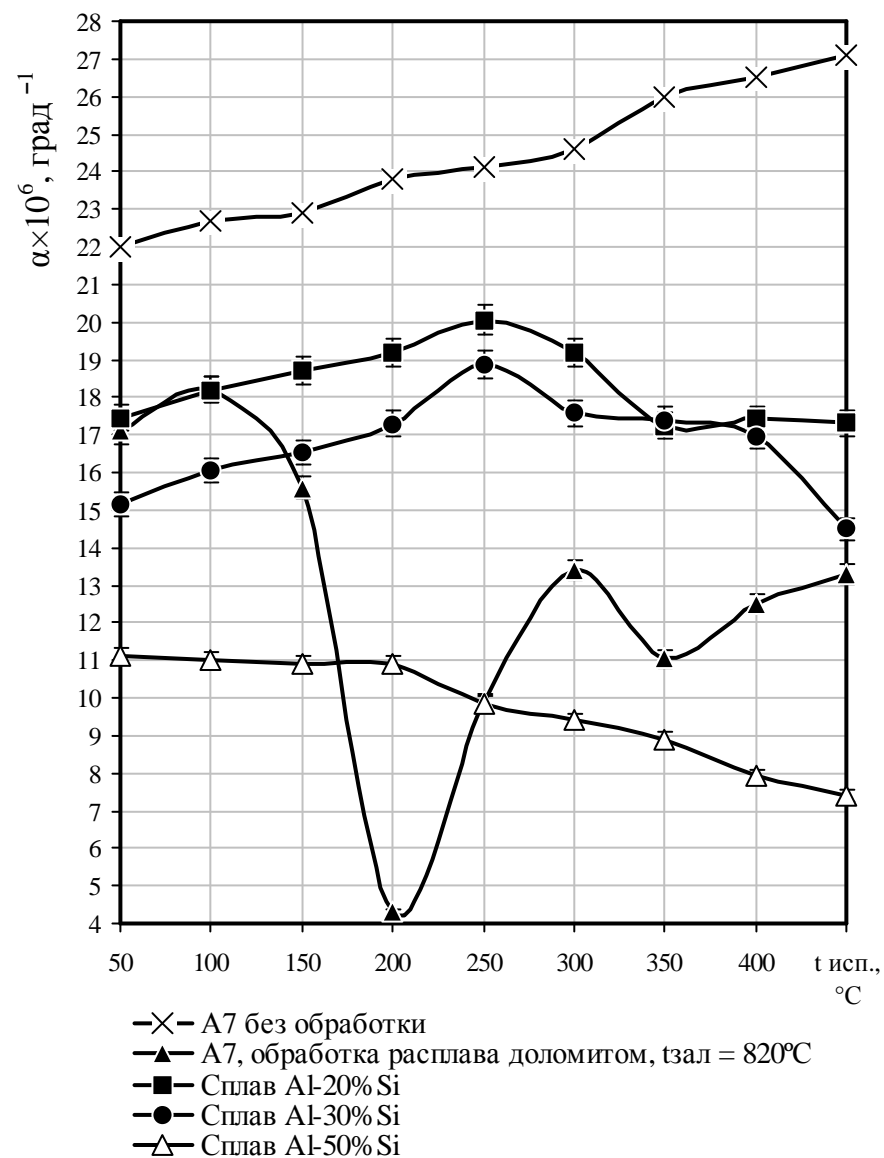
*б*

*a* – температура заливки 640÷780 °C; *б* – температура заливки 820÷950 °C

Рисунок 3.1 – Влияние температуры заливки на тепловое расширение алюминия А7  
(обработка расплава доломитом)



*a*



*б*

*a* – температура заливки  $640^\circ\text{C}$ ; *б* – температура заливки  $820^\circ\text{C}$

Рисунок 3.2 – Тепловое расширение алюминия А7 и сплавов Al-Si

Эффективность обработки расплава во многом зависит от условий кристаллизации [128]. Ранее было установлено [107], что способ кристаллизации имеет большое значение, так как скорость охлаждения при кристаллизации сплава определяет степень пересыщения твердого раствора водорода в алюминии.

С этой целью производилась разливка расплава разными способами: на асбест, имитирующая заливку в песчаную форму; заливка в алюминиевый кокиль; быстрая кристаллизация между двумя массивными алюминиевыми пластинами, имитирующая жидкую штамповку.

Закономерности изменения величины ТКЛР технического алюминия, обработанного смесью карбонатов щелочноземельных металлов в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации и от температуры испытания получены на графиках уравнений регрессии, представленных в виде трехмерной поверхности. Графики построены с помощью программы StatSoft Statistica 6.0 (рисунок 3.3).

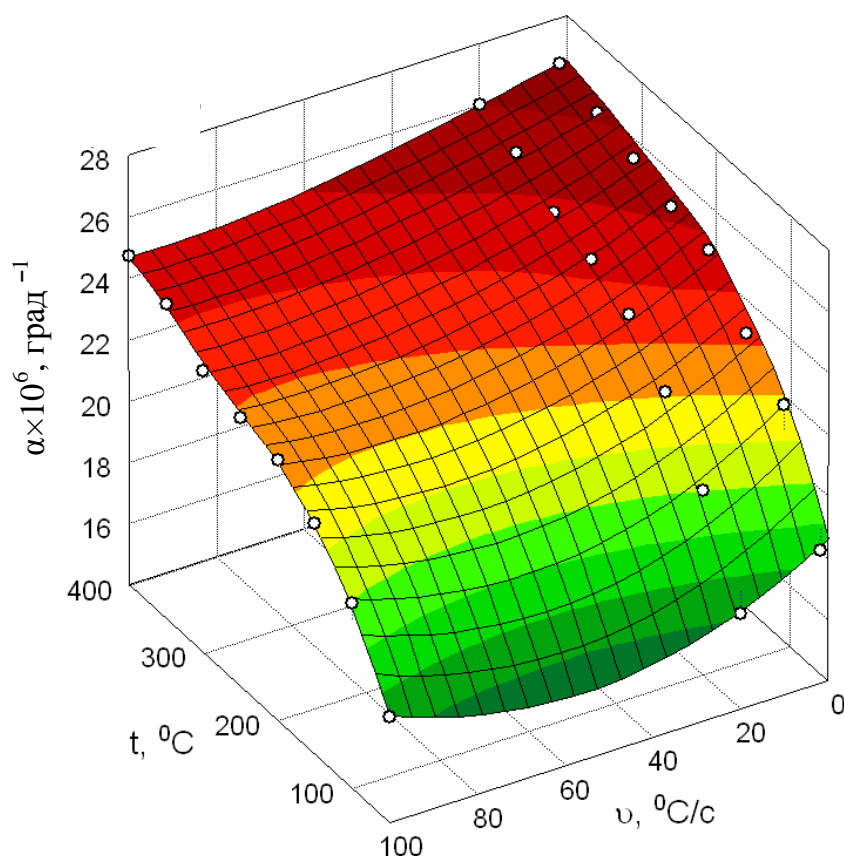


Рисунок 3.3 – Влияние скорости охлаждения при кристаллизации на ТКЛР технического алюминия марки А7, обработанного смесью карбонатов

С помощью полученных графиков можно прогнозировать величину ТКЛР технического алюминия, обработанного смесью карбонатов щелочноземельных металлов в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации и от температуры испытания. Установлено, что кристаллизация, предусматривающая более высокие скорости охлаждения расплава (имитация жидкой штамповки и литье в алюминиевый кокиль) наиболее существенно снижают ТКЛР обработанного алюминия, по сравнению с более медленным охлаждением на асбесте [128].

Таким образом, за счет сочетания оптимального режима обработки расплава и условий кристаллизации можно добиться снижения ТКЛР алюминия при температурах испытания  $50 \div 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $(17 \div 20) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , что соответствует ТКЛР сплава, легированного 20 % Si.

Известно, что термообработка существенно влияет на тепловое расширение алюминия. Для сплавов, выплавка которых предусматривает обработку расплава водородосодержащими веществами, наиболее перспективный вид термообработки – старение [107]. Поэтому исследовали влияние различных параметров старения на тепловое расширение алюминия, обработанного смесью карбонатов щелочноземельных металлов [129, 130]. Старению подвергались образцы, залитые с низкой и высокой температуры (670 и 820  $^{\circ}\text{C}$ ). Исходя из экспериментально выбранных режимов термообработки, нагрев образцов проводился при температурах 150, 200, 250 и 300  $^{\circ}\text{C}$  в течение 1, 10, 20 и 30 ч. Влияние нагрева на тепловое расширение проводилось на одном образце, т.е. после каждого режима старения определяли ТКЛР и снова закладывали в печь для следующего режима нагрева тот же образец. Усредненные значения ТКЛР в низко-, средне- и высокотемпературных интервалах испытаний представлены в таблицах 3.1 и 3.2.

Установлено, что режим старения при 150  $^{\circ}\text{C}$  в течение 1, 10, 20, 30 ч не способствует дальнейшему снижению ТКЛР алюминия, обработанного доломитом. Напротив, ТКЛР увеличивается во всем интервале температур испытания. Исключением являются режимы старения 150  $^{\circ}\text{C}$  в течение 1, 10, 20, 30 ч, после которых ТКЛР исследуемого образца близок по значениям к исходному, а в интервале 350  $\div$  450  $^{\circ}\text{C}$  наблюдается значительное повышение ( $\bar{\alpha}_{350-450} = 26,6$  тогда как  $\bar{\alpha}_{350-450}$  исходного равен  $24,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), что видно из таблицы 3.1. При изменении условий приготовления расплава исключением является режим старения 150  $^{\circ}\text{C}$  в течение 20 ч,

после которого ТКЛР исследуемого образца близок к исходному в интервале  $50 \div 300$  °С и гораздо ниже в интервале  $350 \div 450$  °С ( $\bar{\alpha}_{350-450} = 22,6$  тогда как  $\bar{\alpha}_{350-450}$  исходного равен  $25,6 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>), что видно из таблицы 3.2.

Таблица 3.1 – Влияние термической обработки на ТКЛР алюминия А7, обработанного доломитом,  $t_{\text{зал}} = 670$  °С

Термическая обработка	Средний коэффициент линейного расширения $\alpha \times 10^6$ град <sup>-1</sup> при температурах испытания, °С		
	50 – 150	200 – 300	350 – 450
без обработки расплава	22,3	24,4	26,4
без нагрева	20,8	23,5	24,9
+150 °С, 1ч	21,2	24,2	26,7
+150 °С, 1ч + 1 цикл	21,7	24,5	27,6
+150 °С, 1ч + 2 цикла	21,1	24,1	27,0
+150 °С, 1ч + 3 цикла	21,7	23,9	25,2
+200 °С, 1ч	20,0	23,1	23,7
+250 °С, 1ч	19,7	24,0	25,6
+250 °С, 1ч + 1 цикл	21,3	24,4	27,3
+250 °С, 1ч + 2 цикла	21,5	23,5	24,5
+300 °С, 1ч	22,0	24,8	26,2
+300 °С, 1ч + 1 цикл	21,4	23,7	25,2
+300 °С, 1ч + 2 цикла	20,9	23,2	25,5

Примечание: 1 цикл – выдержка при температуре нагрева в течение 10 ч

Таблица 3.2 – Влияние термической обработки на ТКЛР алюминия А7, обработанного доломитом,  $t_{\text{зал}} = 820$  °С

Термическая обработка	Средний коэффициент линейного расширения $\alpha \times 10^6$ град <sup>-1</sup> при температурах испытания, °С		
	50 – 150	200 – 300	350 – 450
без обработки расплава	22,3	24,4	26,4
без нагрева	19,6	23,1	25,6
+150 °С, 10ч	21,0	22,8	24,5
+150 °С, 10ч + 1 цикл	19,5	22,6	22,6
+150 °С, 10ч + 2 цикла	21,6	24,1	26,2
+200 °С, 10ч	21,7	23,5	19,8
+200 °С, 10ч + 1 цикл	21,0	22,7	25,6
+200 °С, 10ч + 2 цикла	20,9	23,6	25,2
+250 °С, 10ч	20,3	23,1	24,4
+250 °С, 10ч + 1 цикл	21,5	23,2	18,7
+250 °С, 10ч + 2 цикла	20,9	23,5	25,3
+300 °С, 10ч	21,3	23,1	24,9
+300 °С, 1ч + 1 цикл	21,2	23,5	25,6

Примечание: 1 цикл – выдержка при температуре нагрева в течение 10 ч

Старение при 200 °С в течение 1, 10, 20, 30 ч повышает ТКЛР исследуемого образца в интервале температур испытания 50 ÷ 300 °С при всех режимах старения. Исключением является режим старения 200 °С в течение 1 ч, после которого при 350 °С наблюдается значительное снижение ТКЛР ( $\alpha_{350}=22,3$ , тогда как  $\alpha_{350}$  исходного равен 25,5), что видно из таблицы 3.1. При изменении условий приготовления расплава исключением является режим старения 200 °С в течение 10 ч, после которого ТКЛР исследуемого образца гораздо ниже ТКЛР исходного в интервале температур 350 ÷ 450 °С ( $\bar{\alpha}_{350-450}=19,8$  тогда как  $\bar{\alpha}_{350-450}$  исходного равен 25,6), что видно из таблицы 3.2.

Режим старения при 250 °С в течение 1, 10, 20, 30 ч не способствует дальнейшему снижению ТКЛР алюминия, обработанного доломитом. Напротив, ТКЛР монотонно увеличивается во всем интервале температур испытания. Исключением является режим старения 250 °С в течение 20 ч, после которого ТКЛР исследуемого образца гораздо ниже исходного в интервале температур 350 ÷ 450 °С ( $\bar{\alpha}_{350-450}=18,6$  тогда как  $\bar{\alpha}_{350-450}$  исходного равен 25,6), что видно из таблицы 3.2. Установлено, что старение при 300 °С в течение 1, 10, 20 ч, независимо от способа приготовления расплава, способствует монотонному увеличению ТКЛР исследуемого образца.

Анализируя результаты, полученные при исследовании образцов из технического алюминия, обработанного доломитом, можно сделать вывод о том, что старение приводит к дополнительному снижению ТКЛР, в пользу чего говорят следующие факты. ТКЛР литого обработанного доломитом образца составляет  $\alpha_{350}=25,1 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, тогда как среднее значение  $\alpha_{350}$  образцов подвергнутых старению составляет  $22,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>.

### **3.2 Тепловое расширение сплавов системы Al – Si**

#### **3.2.1 Влияние условий кристаллизации на структуру и тепловое расширение сплавов системы Al – Si**

Известно, что ни в одной системе на основе алюминия нет непрерывной растворимости в твердом состоянии [102, 106]. Наблюдается более высокая раствори-

мость в алюминии элементов, близко расположенных к нему в периодической системе Д.И. Менделеева. Ограниченная растворимость одного металла в другом уменьшается с увеличением различия в физико-химических свойствах элементов, их кристаллическом строении и термодинамических факторах.

Кремний вносится в алюминий из кремнезема или силикатов, имеющих в бокситах, поэтому является наиболее распространенной примесью алюминия. К тому же он является легирующей добавкой алюминиевых сплавов, повышающей их жидкотекучесть при литье и сварке [106]. Структура промышленного сплава АК12 (АЛ2) полностью описывается диаграммой состояния системы Al-Si, в случае его высокой чистоты по примесям.

Диаграмма состояния системы Al-Si относится к эвтектическому типу (рисунок 3.4). Здесь в равновесии находятся твердый раствор кремния в алюминии и твердый раствор алюминия в кремнии [103, 106]. Эвтектика кристаллизуется при температуре 577 °С и содержании 12,5 % Si. Растворимость кремния в алюминиевом твердом растворе сильно зависит от температуры.

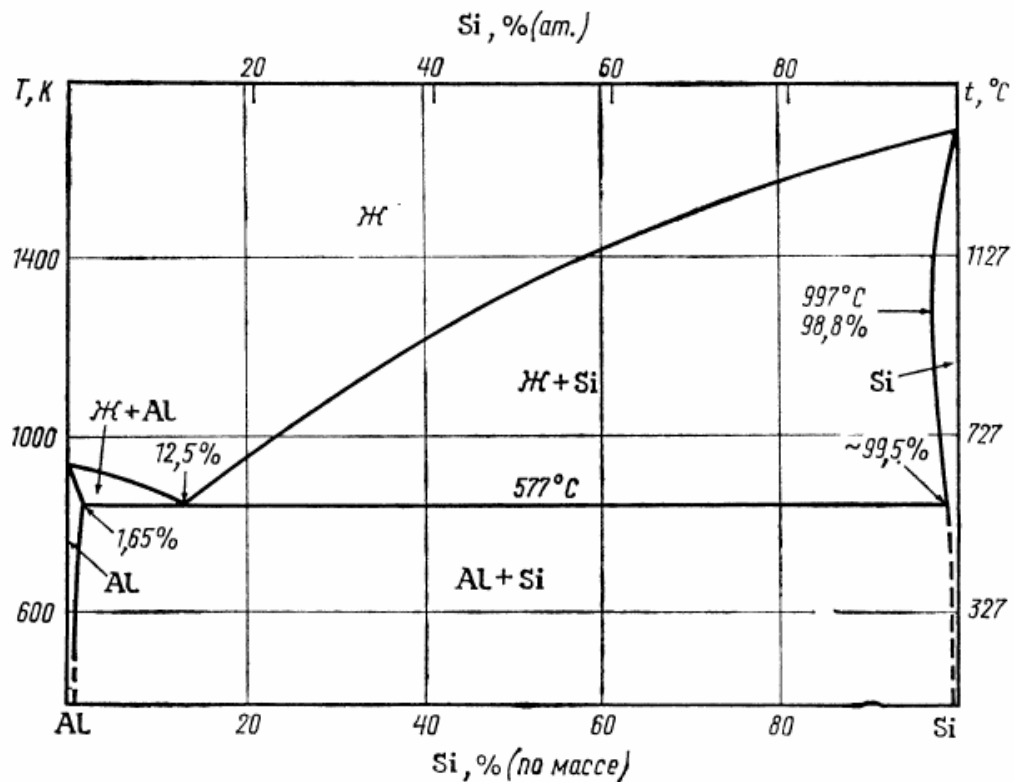


Рисунок 3.4 – Диаграмма состояния системы Al – Si [106]

Однако, экспериментальные данные, полученные исследователями под руководством профессора Ю.Н. Тарана [131], демонстрируют разнообразие эвтектик в сплавах Al – Si, которые связывают с существованием нескольких кремниевых твердых растворов, образующихся путем метатектической и перитектической кристаллизации на базе полиморфных модификаций кремния, не сохраняющихся при охлаждении до комнатной температуры. Экспериментально обнаруженное разнообразие кремниевой фазы в качестве составляющей Al-Si-сплавов сподвигло исследователей [132] искать объяснение аллотропизма кремния.

Общеизвестно, что кремний при комнатной температуре и атмосферном давлении существует в виде ковалентной полупроводниковой модификации с решеткой алмаза. Долгое время считалось, что эта модификация устойчива во всем температурном интервале вплоть до плавления [133, 134].

С целью выявления возможных структурных превращений кремния при атмосферном давлении в области температур 293 – 473 К, важной для приборной техники, авторами [132, 135, 136] исследована температурная зависимость некоторых свойств полупроводникового кремния, которые характеризуют межатомные силы и тип химической связи, в частности коэффициента термического расширения, твердости, параметра решетки и электрофизических свойств.

Анализ полученных dilatометрических кривых [132], свидетельствует о наличии нескольких температурных интервалов, в которых наблюдается отклонение температурной зависимости относительного удлинения от линейного характера. Аномальный характер данной зависимости, по мнению авторов, свидетельствует о наличии различных фаз кремния в определенных интервалах температуры, в связи с образованием которых и наблюдаются указанные объемные изменения. Также установлено уменьшение анизотропии твердости кремния и переход из хрупкого в пластичное состояние, что, по их мнению, связано с уменьшением анизотропии связи и повышением симметрии решетки.

Для изучения параметра решетки, межплоскостных расстояний и интенсивности линий высокочистого и технического кремния проводился высокотемпературный рентгеноструктурный анализ в интервале температур 293 – 1472 К. Отме-

чено, что температурные интервалы скачкообразного изменения параметра решетки кремния удовлетворительно совпадают с температурными интервалами изменения относительного удлинения, ТКЛР, твердости и электрофизических свойств. На полученных рентгенограммах [132] наряду с интерференциями алмазной решетки кремния обнаружена новая модификация кремния, которая индицирована как ромбическая. В условиях эксперимента наблюдалась следующая последовательность фазовых превращений: ГЦК 523 – 593 К → ромбическая 593 – 803 К → гексагональная 803 – 943 К → двойная гексагональная 943 – 1473 К → ОЦТ 1473 – 1673 К → ОЦК, сопровождающихся постепенным переходом от ковалентных к ковалентно-металлическим и, затем, плотноупакованным металлическим структурам.

Рассматривались особенности структурообразования в заэвтектических сплавах [137 – 139]. Рентгеноструктурный анализ выявил наличие двух твердых растворов на основе кремния. При этом изменение скорости охлаждения при затвердевании не вызвало изменения параметров решеток, но сказывалось на количественном соотношении твердых растворов, что подтверждала зависимость дифракционных максимумов обеих фаз от скорости охлаждения [137].

Дилатометрический анализ, проведенный украинскими исследователями, позволил установить три концентрационные интервала в заэвтектических сплавах системы Al-Si: 10-35% Si, 35-65% Si и 65-90% Si, что согласуется с данными дифференциального термического и микроструктурного анализов [140].

Анализ дилатограмм исследуемых сплавов позволил выявить фазовое превращение в твердом состоянии при температуре 350 °С. Это превращение обусловлено сдвиговым превращением в чистом кремнии.

Авторы [131] отмечают, что концентрационная зависимость объемной доли и размера первичных кристаллов  $\beta$ -Si твердого раствора также имеет немонотонный характер. Проведенные исследования демонстрируют, что отклонения от монотонности наблюдаются в области концентраций 35% и 65% Si. Повышение скорости охлаждения сплава приводит к увеличению отклонения от монотонности. Таким образом, подтверждается предположение, что в заэвтектических сплавах системы Al-Si с концентрацией кремния более 35% происходят фазовые превращения в двухфазной твер-

до-жидкой области выше температуры эвтектики. Обширный экспериментальный материал обобщен исследователями [131] в виде диаграммы фазовых переходов системы Al – Si, учитывающей аллотропию второго элемента – кремния (рисунок 3.5).

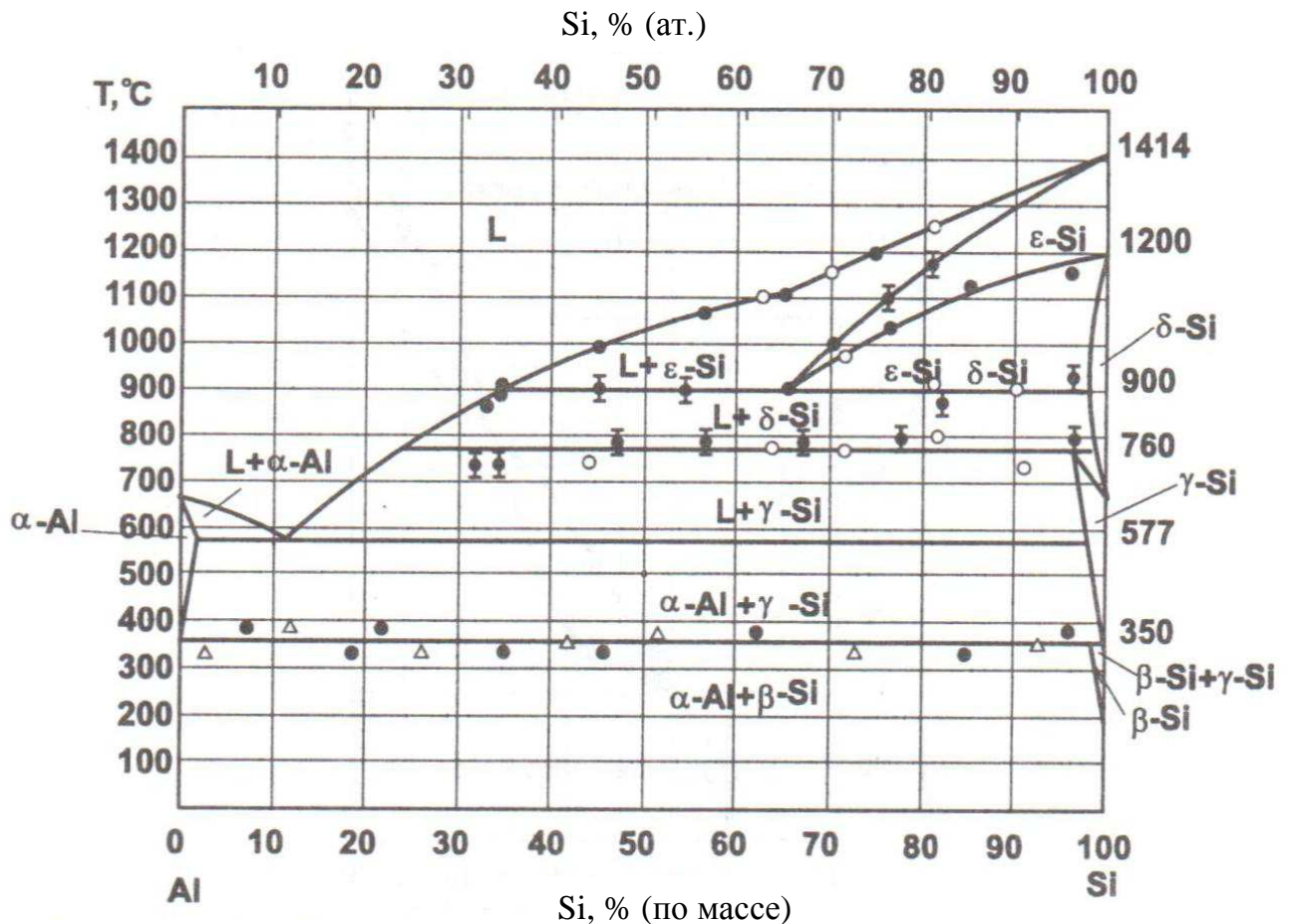


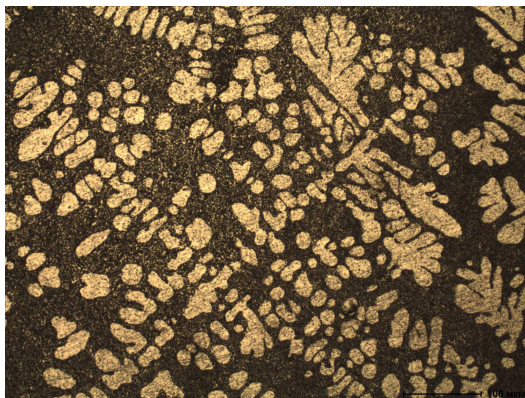
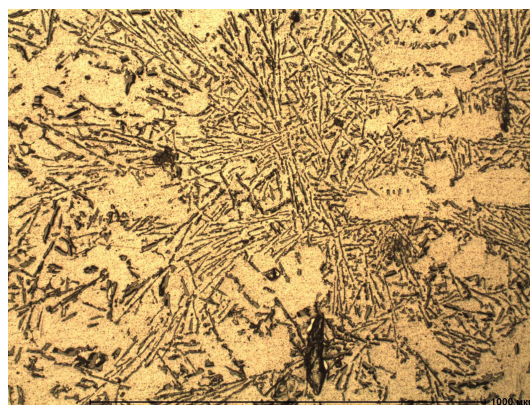
Рисунок 3.5 – Диаграмма состояния двойной системы Al-Si [131]

Диаграмма учитывает фазовые переходы, возможные в сплавах системы алюминий-кремний при различных условиях затвердевания:

1. Однофазная кристаллизация: Ж → ε Si; Ж → δ Si; Ж → γ Si.
2. Метатектическое превращение: ε Si → Ж + δ Si (при 900 °C).
3. Перитектическое превращение: δ Si + Ж → γ Si (760 °C).
4. Эвтектическое превращение: Ж → α Al + γ Si (577 °C).
5. Твердофазная перекристаллизация: α Al + γ Si → β Si (350 °C).

Известно, что микроструктурные характеристики и фазовый состав одного и того же сплава Al – Si могут значительно изменяться в зависимости от условий охлаждения при кристаллизации сплава [5].

Выше отмечалось, что использование способов кристаллизации, предусматривающих более высокие скорости охлаждения расплава (имитация жидкой штамповки и литье в алюминиевый кокиль) наиболее существенно снижают ТКЛР технического алюминия, по сравнению с более медленным охлаждением на асбесте [128]. Исследовали влияние условий охлаждения сплава Al – 11% Si, залитого с разной скоростью кристаллизации. Сопоставление микроструктур представлено на рисунке 3.6. Видно, что высокоскоростная кристаллизация модифицирует структуру сплава. После применения жидкой штамповки в сплаве Al – 11% Si происходит диспергирование структурных составляющих. Здесь наблюдается более тонкое строение дендритов и эвтектики.

*a**б**в*

*a* – заливка в алюминиевый кокиль; *б* – имитация жидкой штамповки;  
*в* – имитация литья в песчаную форму

Рисунок 3.6 – Микроструктура сплава Al-11% Si

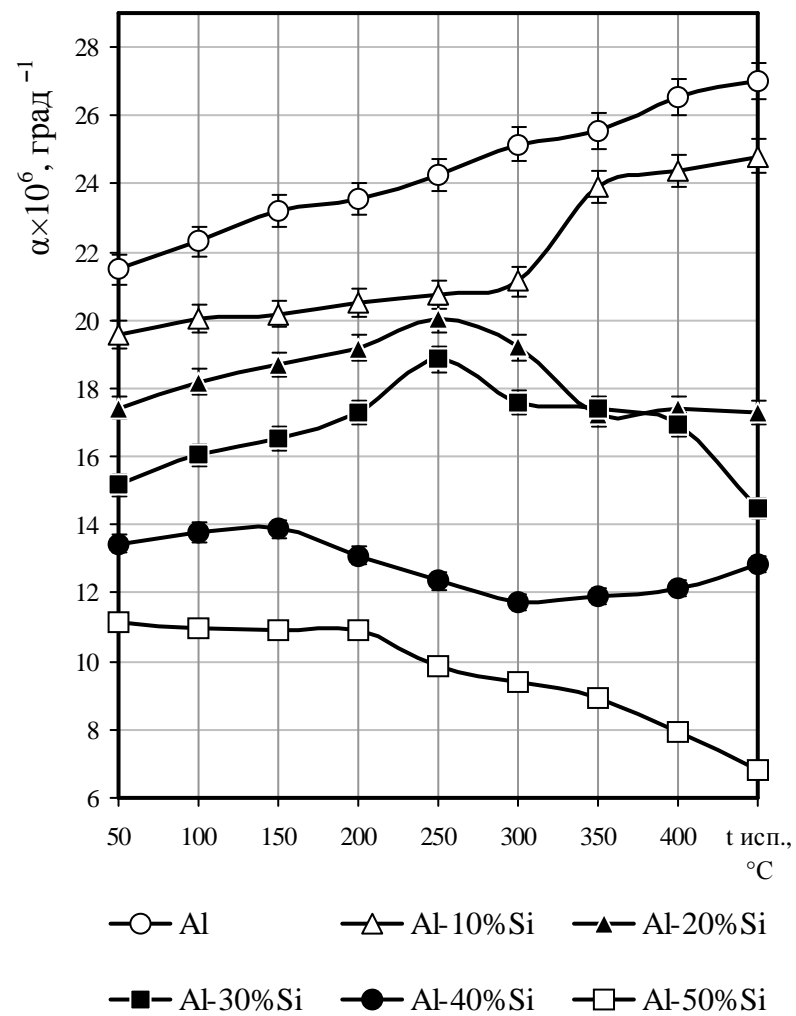
Изучены особенности теплового расширения сплавов Al – Si, закристаллизованных с различной скоростью, в сравнении с техническим алюминием марки

А7, полученным по общепринятой технологии – заливкой в алюминиевый кокиль [141]. Результаты dilatометрических исследований представлены на рисунке 3.7. Исследовано тепловое расширение сплавов Al – Si и показано, что ТКЛР Al при температуре испытания  $T_{\text{исп}} = 50...100^{\circ}\text{C}$  с увеличением содержания Si постепенно уменьшается со значений  $22 \cdot 10^{-6}$  до  $11 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  у сплава Al-50% Si, что важно для приборной техники. Установлена возможность существенного снижения ТКЛР сплавов Al-(10÷30) % Si, закристаллизованных методом жидкой штамповки, при высоких температурах испытания  $T_{\text{исп}} = 400...450^{\circ}\text{C}$ , что представляет значительный интерес для разработки жаропрочных сплавов.

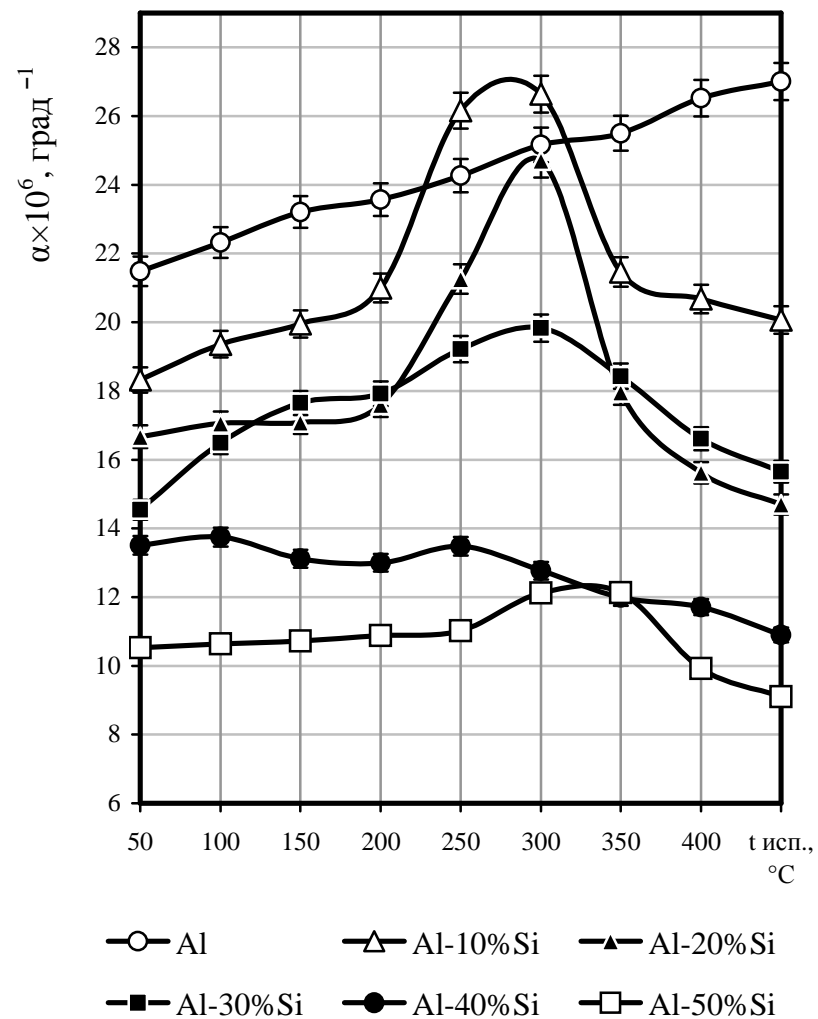
Главной особенностью изменения ТКЛР для сплавов является наличие аномалии расширения при  $T_{\text{исп}} = 250...350^{\circ}\text{C}$ , проявляющейся в резком увеличении значений ТКЛР в узком интервале  $T_{\text{исп}}$ . Наиболее ярко выражена аномалия линейного расширения у сплава с содержанием 10 % Si, при увеличении содержания Si до 40% аномалия исчезает.

Принимая во внимание результаты исследователей [131], можно предположить, что наблюдаемый аномальный характер изменения ТКЛР доэвтектических сплавов Al – Si может быть связан с образованием различных фаз Si в определенных температурных интервалах испытания. По-видимому, аномальное увеличение ТКЛР в интервале  $250...350^{\circ}\text{C}$  связано с двумя явлениями: аллотропическим превращением  $\beta$ - $\gamma$  Si и изменением соотношения элементов внедрения (H и N) в  $\alpha$ -твердом растворе при изменении содержания Si.

Установлено [142], что данная аномалия теплового расширения у мало-кремнистых алюминиевых сплавов указывает на возможность влияния на ТКЛР не только увеличения количества Si, но и других факторов. К числу их можно отнести возможность изменения газонасыщенности алюминия [143]. В сплавах близких к эвтектической концентрации (11,7% Si), высокая скорость кристаллизации (имитация жидкой штамповки) в большей мере снижает ТКЛР при  $T_{\text{исп}} = 50...100^{\circ}\text{C}$  и существенно уменьшает его аномалию линейного расширения.



*a*



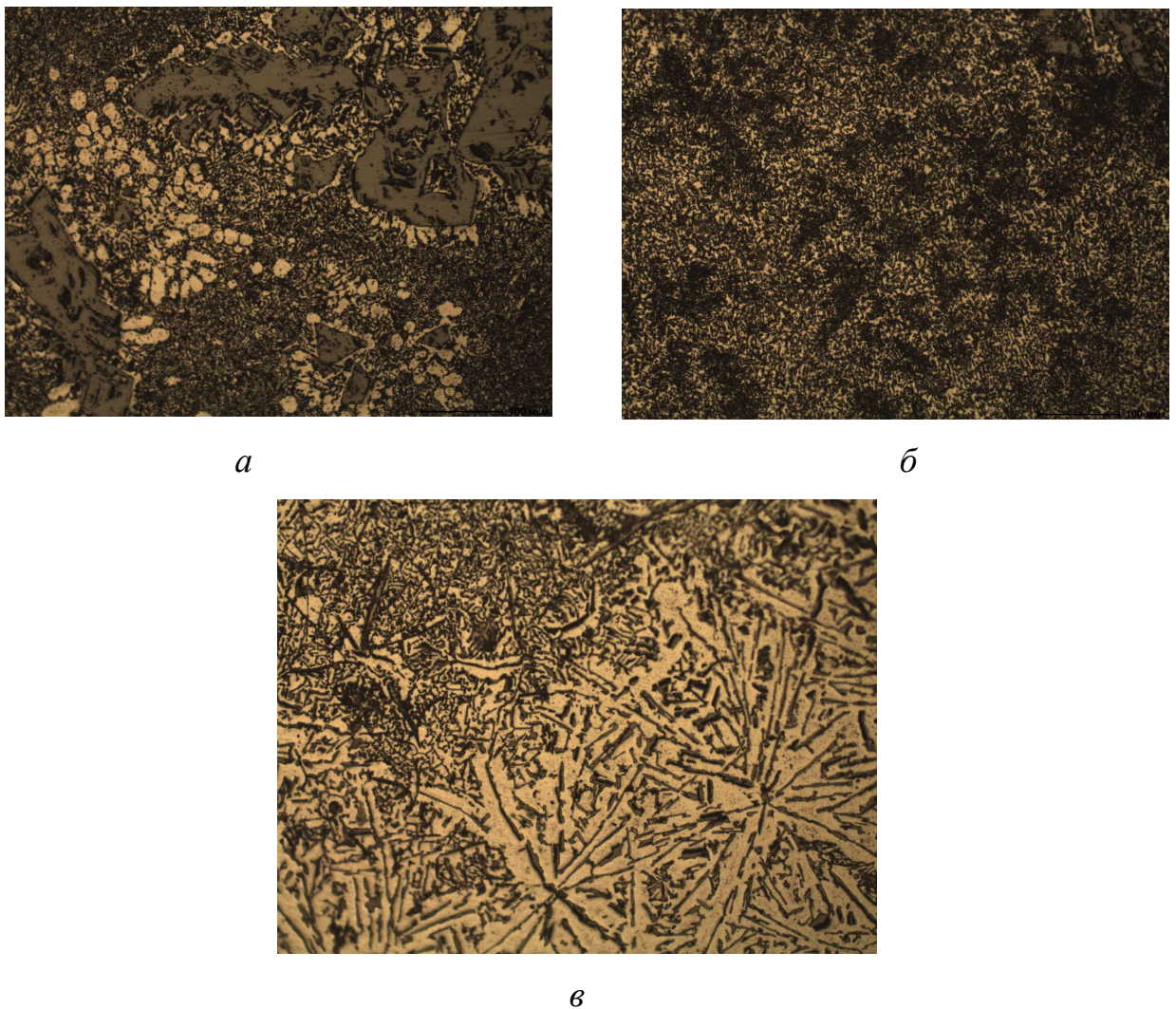
*б*

*a* – кристаллизация в алюминиевый кокиль, *б* – жидкая штамповка

Рисунок 3.7 – Тепловое расширение сплавов Al-Si

Если в малокремнистых сплавах максимальные значения ТКЛР в интервале аномалии достигают значений  $27 \div 34 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , то в сплавах эвтектической концентрации и с малым выходом за нее (13...15% Si) максимальная аномалия линейного расширения уменьшается до значений  $22 \div 23 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

Аналогично исследованию сплавов близких к эвтектической концентрации проводился металлографический анализ сплава Al – 20% Si. Микроструктуры опытных образцов, в зависимости от условий охлаждения при кристаллизации сплава, представлены на рисунке 3.8.

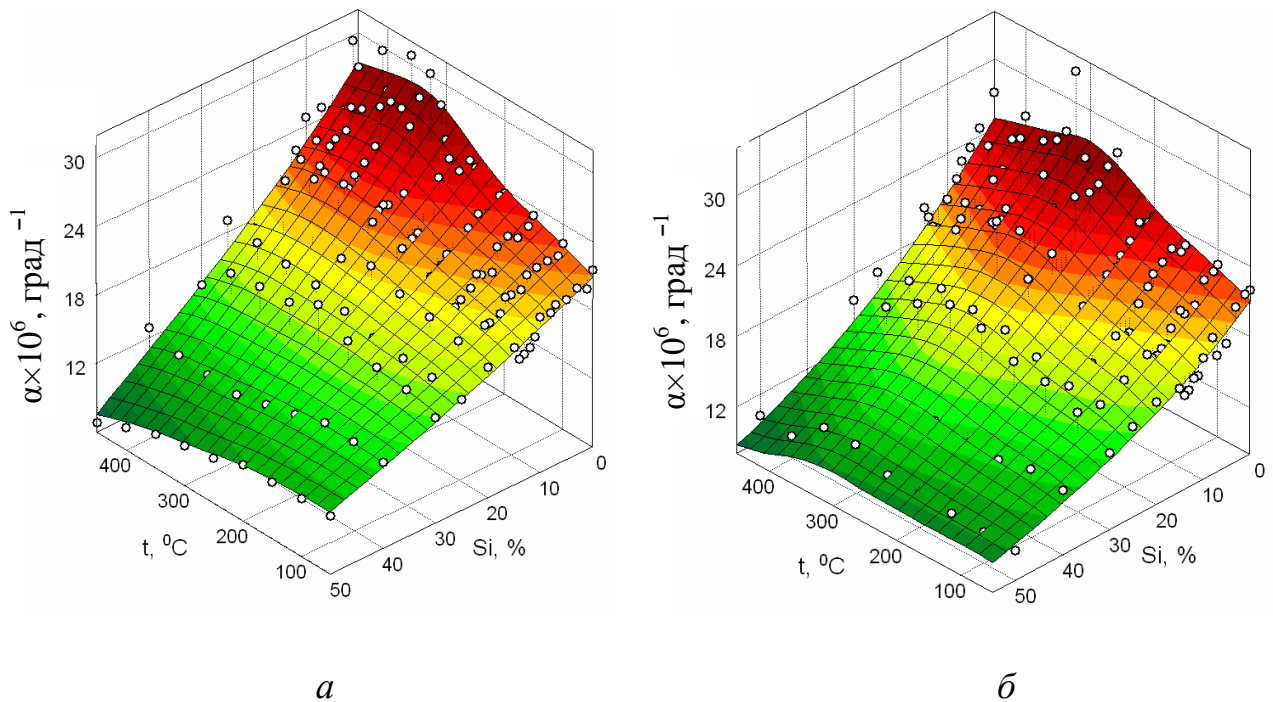


*a* – заливка в алюминиевый кокиль; *б* – имитация жидкой штамповки;  
*в* – имитация литья в песчаную форму

Рисунок 3.8 – Микроструктура сплава Al-20% Si x200

Из представленных данных видно, что при 20% Si высокая скорость кристаллизации дает меньшие ТКЛР, как при низких, так и при высоких  $T_{\text{исп.}}$ , чему соответствует резкое различие в микроструктуре образцов. После жидкой штамповки в сплаве Al – 20%Si наблюдаются более дисперсные выделения Si-фазы и увеличивается объемная доля эвтектики, по сравнению с кристаллизацией в алюминиевый кокиль и в песчаную форму. При увеличении содержания Si до 25...50% происходит уменьшение аномалии, различий между ТКЛР жидкоштампованных и нормально закристаллизованных образцов и существенное понижение ТКЛР во всем диапазоне  $T_{\text{исп.}}$ .

Закономерности изменения величины ТКЛР сплавов Al – Si, закристаллизованных с разной скоростью охлаждения, в зависимости от содержания кремния и от температуры испытания получены на графиках уравнений регрессии, представленных в виде трехмерной поверхности. Графики построены с помощью программы StatSoft Statistica 6.0 (рисунок 3.9).



*a* – заливка в алюминиевый кокиль; *б* – имитация жидкой штамповки;

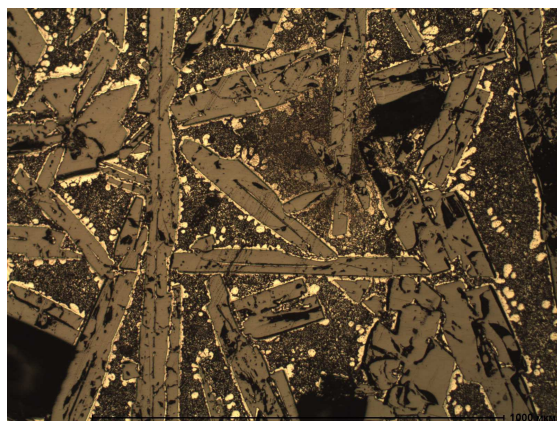
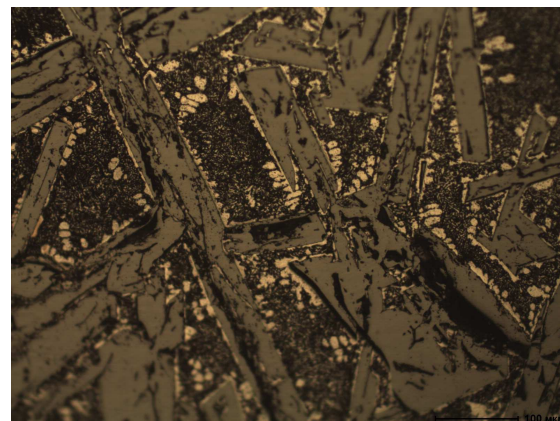
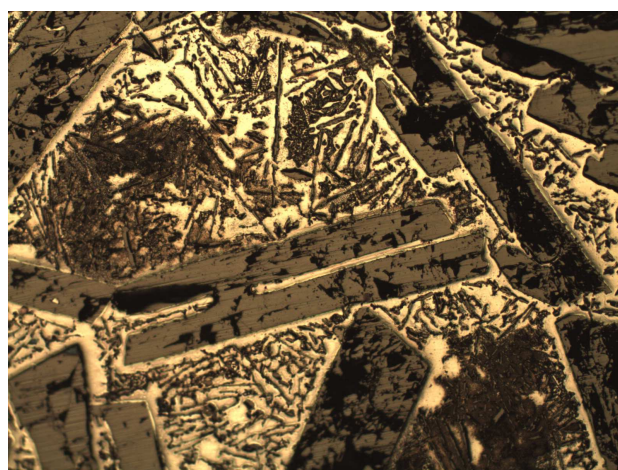
Рисунок 3.9 – Влияние содержания кремния на ТКЛР сплавов Al – Si

С помощью полученных графиков можно прогнозировать величину ТКЛР сплавов Al – Si, закристаллизованных с разной скоростью охлаждения, с заданным содержанием кремния в зависимости от температуры испытания.

Полученные результаты свидетельствуют о некоторых особенностях влияния Si на тепловое расширение Al. Прежде всего, следует отметить резкое повышение ТКЛР при  $T_{\text{исп.}} = 200 \dots 350^\circ\text{C}$ , что характерно для сплавов со значительным объемом эвтектической составляющей. Увеличение скорости кристаллизации для них не привело к существенному различию в изменении ТКЛР, кроме сплава с наибольшим объемом эвтектики (Al–11...12%)Si.

В сплавах Al – (15...20%)Si, где размер выделений Si-фазы еще невелик, жидкая штамповка увеличивает аномалию линейного расширения. Именно в этих сплавах проявляется максимальное действие высокой скорости кристаллизации, измельчающей выделения кремнистой фазы. Далее при увеличении содержания Si от 25 до 50% резко укрупняются выделения первичного Si и в меньшей мере проявляется изменение скорости кристаллизации. Микроструктуры образцов сплава Al-50% Si, закристаллизованных с разной скоростью охлаждения, представлены на рисунке 3.10. Видно, что высококремнистый сплав имеет крупные выделения первичного кремния, независимо от способа кристаллизации. Однако установлено, что в изучаемом сплаве Al-50% Si имеются некоторые различия ТКЛР у образцов, закристаллизованных в алюминиевом кокиле и под давлением.

Существование аномалии линейного расширения сплавов Al – Si, содержащих до 30%Si, в интервале  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  было установлено ранее в работах профессора В.К. Афанасьева. Природа этой аномалии связана с увеличением диффузионной активности и перераспределением водорода и азота, находящихся в твердом растворе и выделениях промежуточных фаз. В данном случае появление ярко выраженной аномалии можно объяснить увеличением степени пересыщения твердого раствора водородом, растворенным в жидком металле, после кристаллизации сплавов с высокой скоростью [144].

*a**б**в*

*a* – заливка в алюминиевый кокиль; *б* – имитация жидкой штамповки;  
*в* – имитация литья в песчаную форму

Рисунок 3.10 – Микроструктура сплава Al-50% Si

Для поиска легких композиций с более низкими значениями ТКЛР исследовали высококремнистые сплавы с содержанием кремния более 50% [145]. В таблице 3.3 приведены значения ТКЛР высококремнистых сплавов, среди которых присутствует литой инвар на базе 60 % Si – 40 % Al.

Таблица 3.3 – Тепловое расширение высококремнистых сплавов

Сплав	Коэффициент линейного расширения $\alpha \times 10^6 \text{ град}^{-1}$ при температуре, °C								
	50	100	150	200	250	300	350	400	450
50 % Si – 50% Al	11,2	11,0	10,9	10,8	9,8	9,2	8,9	8,0	7,8
55 % Si – 45% Al	10,0	9,9	9,8	9,8	9,8	9,2	9,2	9,1	9,0
60 % Si – 40% Al	9,0	8,9	8,5	8,8	8,9	8,9	8,9	9,0	9,0
65 % Si – 35% Al	8,9	8,9	9,0	10,5	10,4	7,9	7,7	7,1	6,0
70 % Si – 30% Al	8,2	8,2	7,9	8,6	9,0	7,4	6,9	6,5	6,0

Постоянство значений коэффициента линейного расширения этого сплава от  $8,5$  до  $9,0 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$  наблюдается во всем температурном интервале испытаний от  $50$  до  $450^\circ\text{C}$ . На рисунке 3.11 в сравнении представлены значения ТКЛР применяемых в настоящее время промышленных сплавов 52Н, 80НМВ и полученного литого инвара на базе  $60\% \text{ Si} - 40\% \text{ Al}$ .

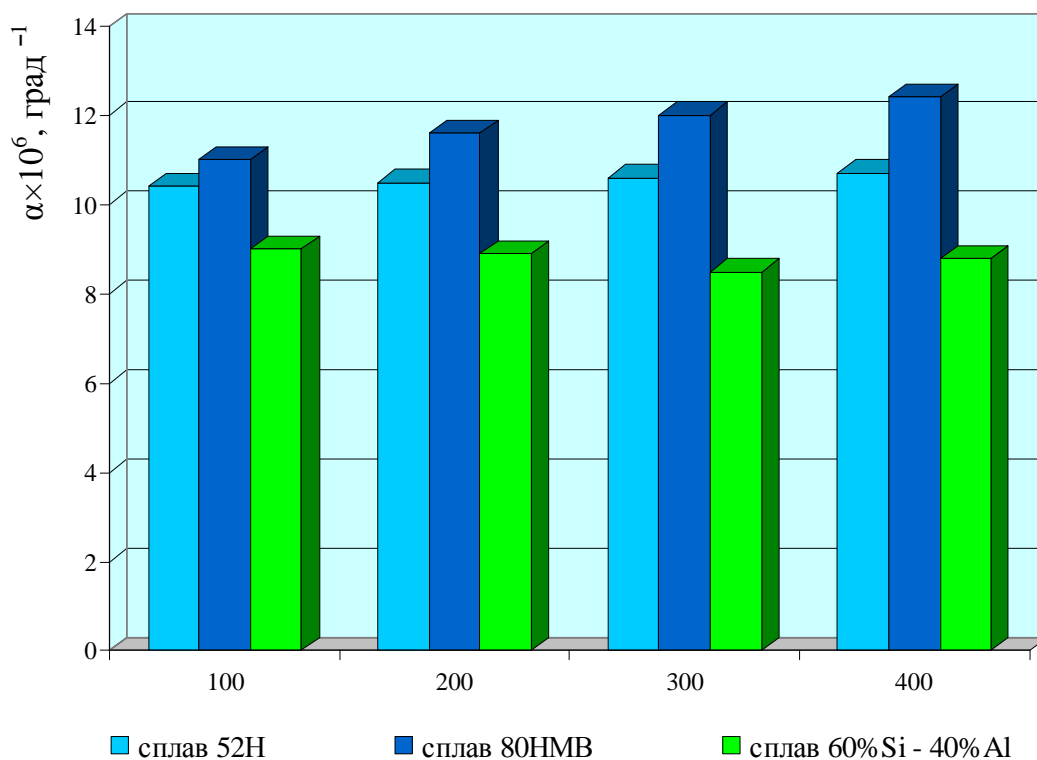


Рисунок 3.11 – Тепловое расширение сплава  $60\% \text{ Si} - 40\% \text{ Al}$  и сплавов инварного типа

Показано, что значения ТКЛР полученного сплава ниже значений коэффициента линейного расширения промышленных сплавов. Важным преимуществом сплава  $60\% \text{ Si} - 40\% \text{ Al}$ , по сравнению со сплавами инварного типа является меньшая плотность.

Высококремнистые сплавы невозможно использовать как конструкционные материалы без модифицирования структуры, так как их прочность и пластичность в этом случае практически равны нулю. Причина в том, что в процессе кристаллизации в них образуются крупные кристаллы Si-фазы размером до десятков мм [101]. Для уменьшения хрупкости сплавов с высоким содержанием Si необходимо, прежде всего, обратить особое внимание на условия их приготовления. Другими словами, следует учитывать такие технологические факторы, как подготовка шихты, обработка расплава, введение мо-

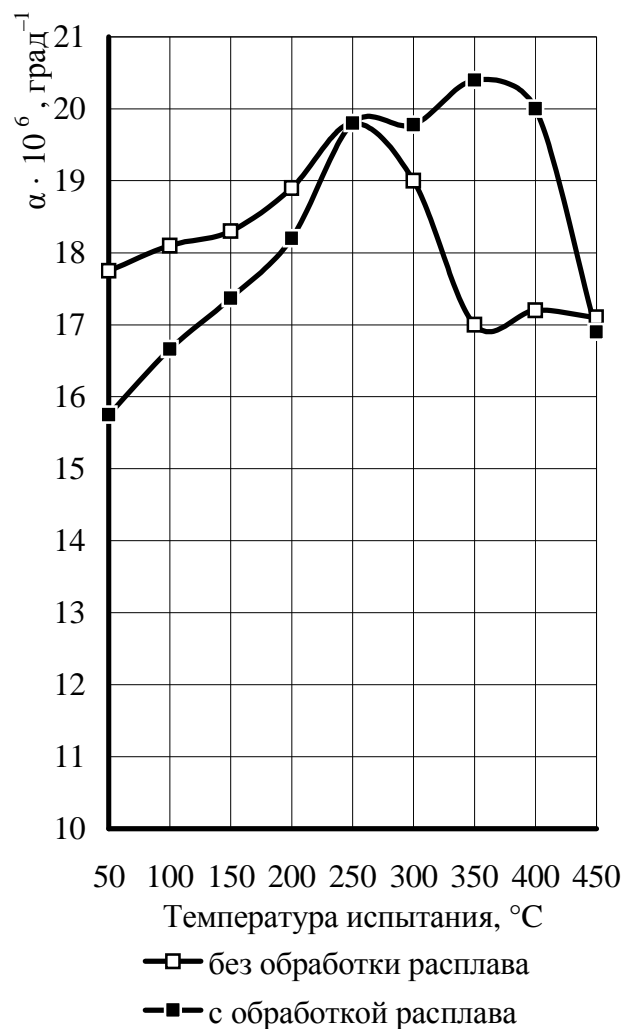
дифицирующих добавок, изменение условий кристаллизации и многие другие, улучшающие структурные характеристики сплава и, при этом не изменяющие, а лучше – снижающие его ТКЛР.

### **3.2.2 Влияние обработки расплава и термической обработки на структуру, тепловое расширение и способность к пластической деформации сплавов системы Al – Si**

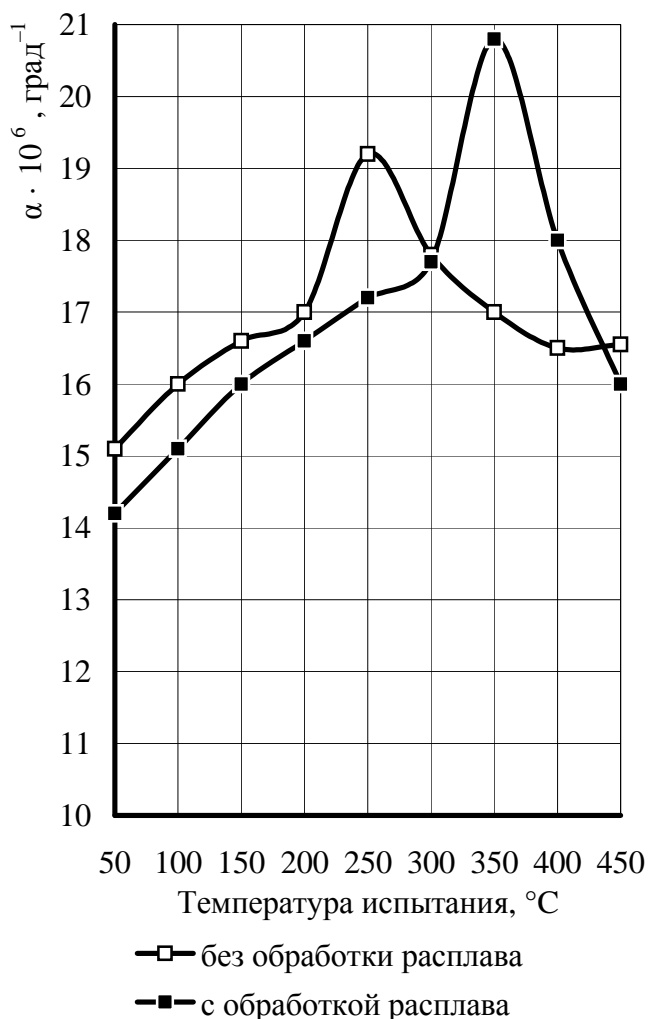
Воздействие на расплав с помощью различных физических, механических и химических способов изменяет соотношение примесных элементов в расплаве, которые при кристаллизации будут управлять формированием свойств твердого металла [143]. Для улучшения структуры и обеспечения необходимого комплекса свойств проводилось модифицирование исследуемых сплавов Al-20÷40% Si смесями веществ, обеспечивающими повышенное содержание кислорода, водорода и азота в расплаве [65, 146].

Для проведения исследования сплавы выплавляли по методике, описанной во 2 главе. Затем расплав продували парами водного раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 5 – 15 минут при 800 – 1100°C. По окончании обработки проводили заливку металла с разными скоростями кристаллизации: в алюминиевый кокиль (~ 20 °C/с) и между двумя массивными медными плитами – имитация жидкой штамповки (~ 100 °C/с), при этом температура заливки равнялась температуре обработки.

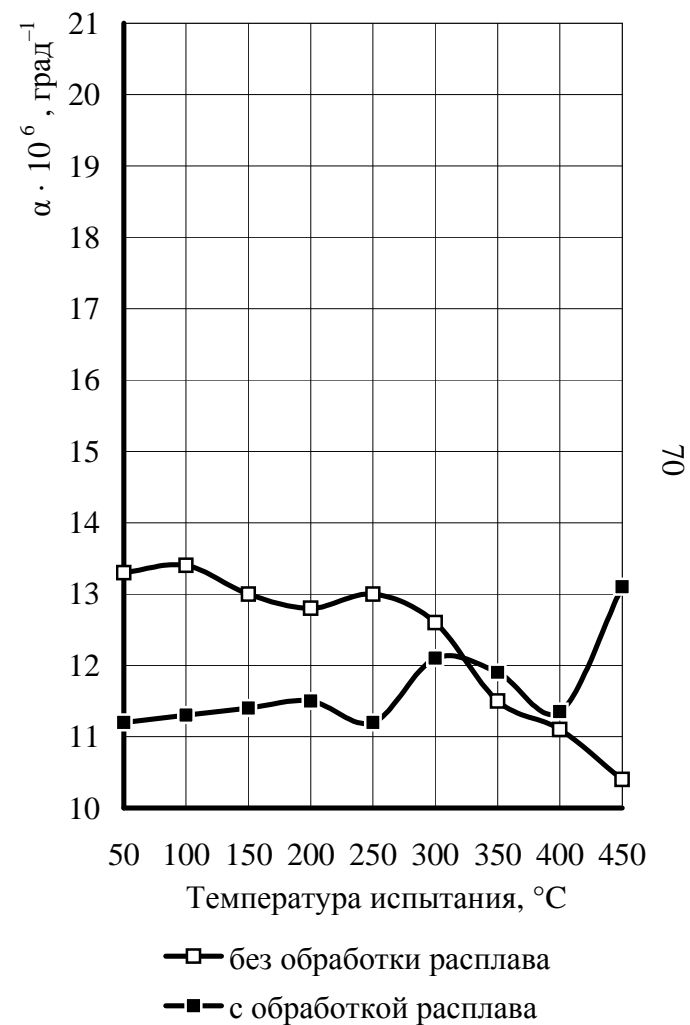
Результаты изменения ТКЛР изучаемых сплавов представлены на рисунке 3.12. Видно, что обработка расплава приводит к снижению ТКЛР всех рассматриваемых сплавов в низкотемпературном интервале испытаний, в среднем на 3 – 16 %. Существенное снижение ТКЛР наблюдается для сплава Al-40% Si: ТКЛР сплава обычного приготовления имеет среднее значение  $\bar{\alpha}_{50-250} = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , тогда как после обработки расплава  $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Это снижение может быть обусловлено увеличением содержания меди в составе сплавов и протеканием процессов старения в интервале 200 – 300°C при охлаждении с температур кристаллизации. В высокотемпературном интервале испытания наблюдается повышение значений ТКЛР за счет обработки расплава, что не является определяющим, поскольку при таких температурах приборы не эксплуатируют.



*a*



*б*



*в*

*a* – Al – 20% Si; *б* – Al – 30% Si; *в* – Al – 40% Si

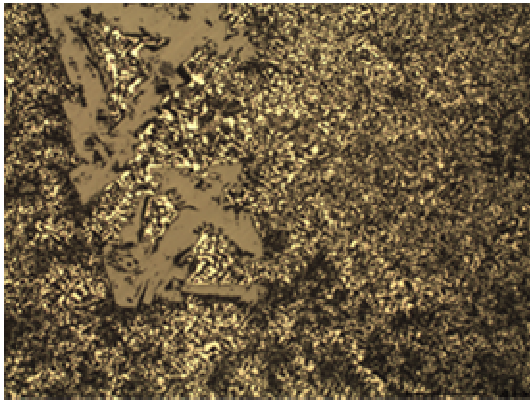
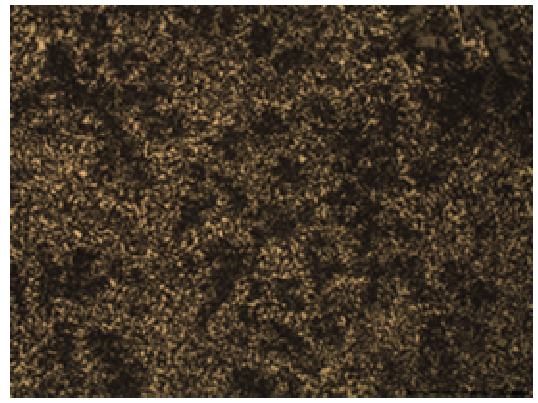
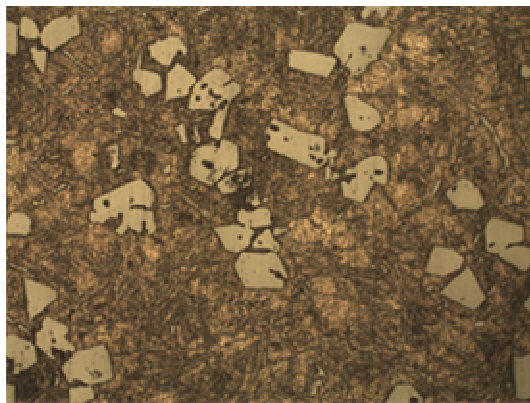
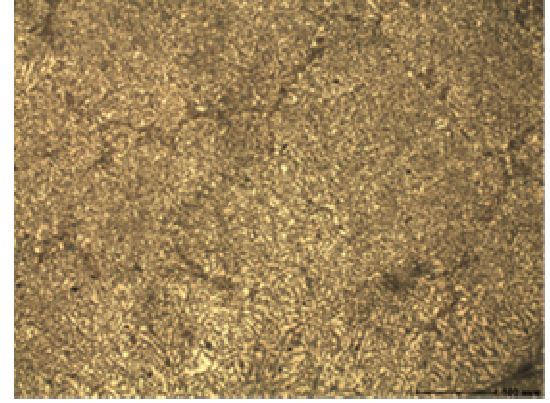
Рисунок 3.12 – Влияние обработки расплава парами водного раствора  $\text{CuSO}_4$  на тепловое расширение сплавов Al-Si

Выше отмечено, что в сплавах, где размер выделений Si-фазы еще велик, проявляется максимальное действие высокой скорости охлаждения при кристаллизации, измельчающей выделения кремнистой фазы. Был проведен металлографический анализ сплава Al-20%Si после продувки расплава парами 3÷7 %-ным водным раствором сульфата меди. Применение водного раствора с большей концентрацией приводит к большому количеству вредных паров. Проведение обработки расплава меньше 5 минут и при температурах ниже 800 °C не обеспечивает нужного понижения ТКЛР по причине слабого усвоения  $\text{CuSO}_4$  расплавом. Проведение обработки расплава больше 15 минут и при температурах выше 1100 °C приводит к развитию усиленного шлакообразования и, следовательно, к уменьшению выхода годного металла. Видно, что наиболее благоприятная микроструктура получается после продувки и выстаивания расплава в течение 5 мин.

Установлено, что обработка расплава 3%-ным водным раствором  $\text{CuSO}_4$  способствует существенному измельчению структурных составляющих, особенно после высокоскоростной кристаллизации. На рисунке 3.13 приведена микроструктура сплавов Al – 20% Si без обработки (а) и после обработки парами водного раствора  $\text{CuSO}_4$  (в), залитых в кокиль. Для сравнения представлена микроструктура тех же сплавов (б, г), залитых с высокой скоростью кристаллизации. Видно, что высокоскоростная кристаллизация способствует дополнительному измельчению кристаллов первичного кремния и формированию более равномерной структуры.

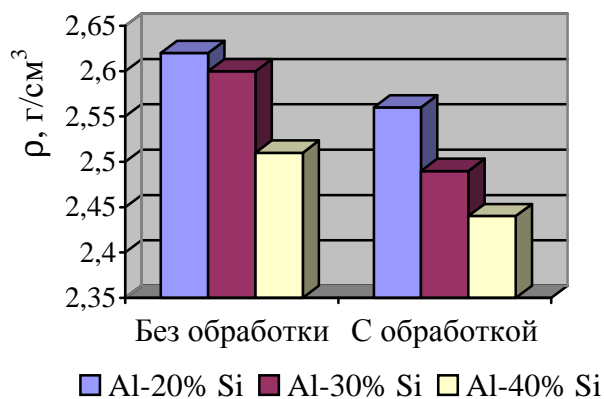
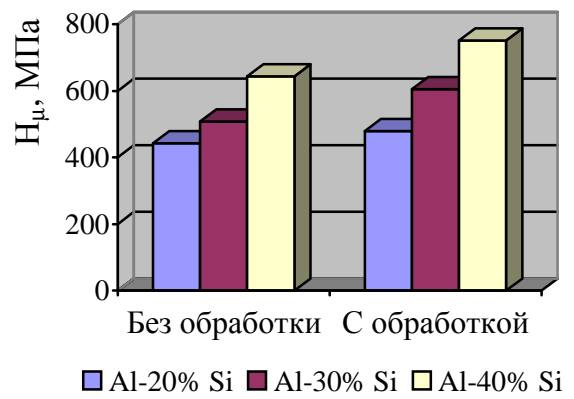
Исследованы микротвердость и плотность сплавов Al – (20÷40) % Si до и после обработки расплава (рисунок 3.14). Исследования проводились по стандартным методикам [8]. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость определяли на цифровом микротвердомере модели *HVS-1000A*.

Установлено, что обработка расплава 3%-ным водным раствором  $\text{CuSO}_4$  незначительно повышает микротвердость, но заметно снижает плотность по сравнению со сплавами обычного приготовления.

*a**б**в**г*

*a* – без обработки, заливка в кокиль, *б* – без обработки, имитация жидкой штамповки, *в* – обработка парами водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , заливка в кокиль, *г* – обработка парами водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , имитация жидкой штамповки

Рисунок 3.13 – Микроструктура сплава Al-20% Si x200

*a**б*

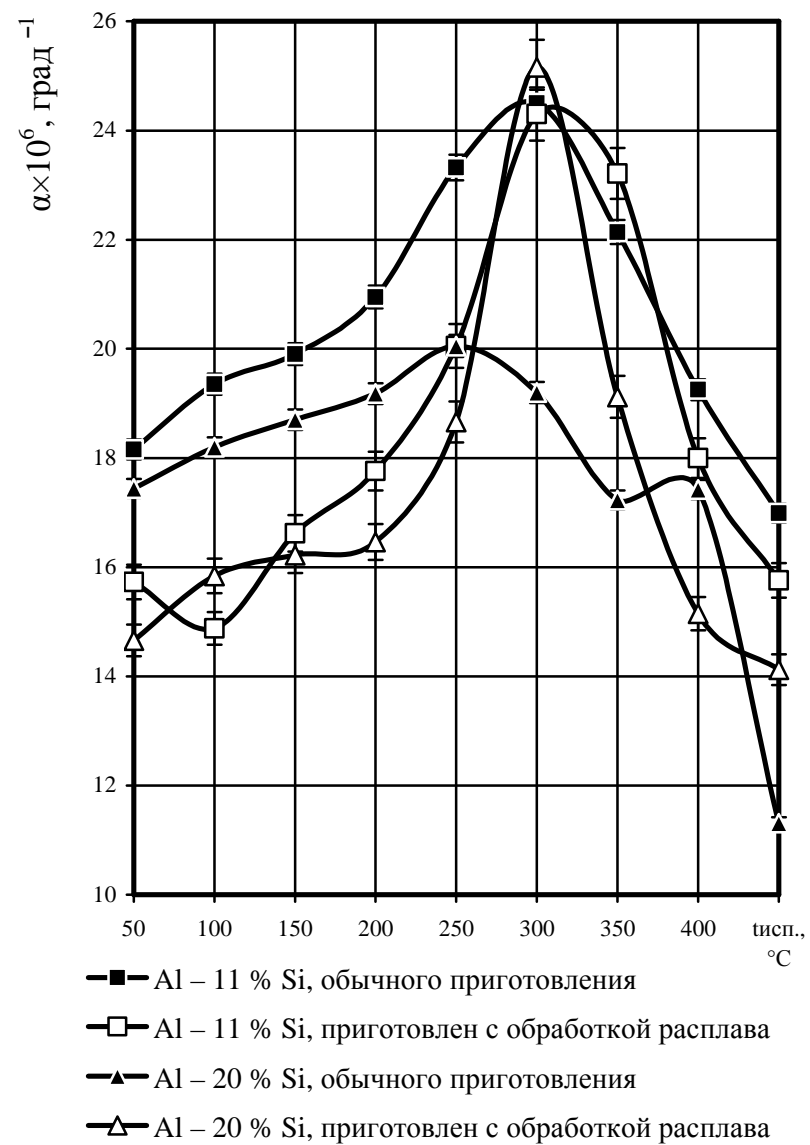
*a* – плотность, *б* – микротвердость

Рисунок 3.14 – Влияние обработки расплава парами водного раствора сульфата меди на свойства сплавов системы Al-Si

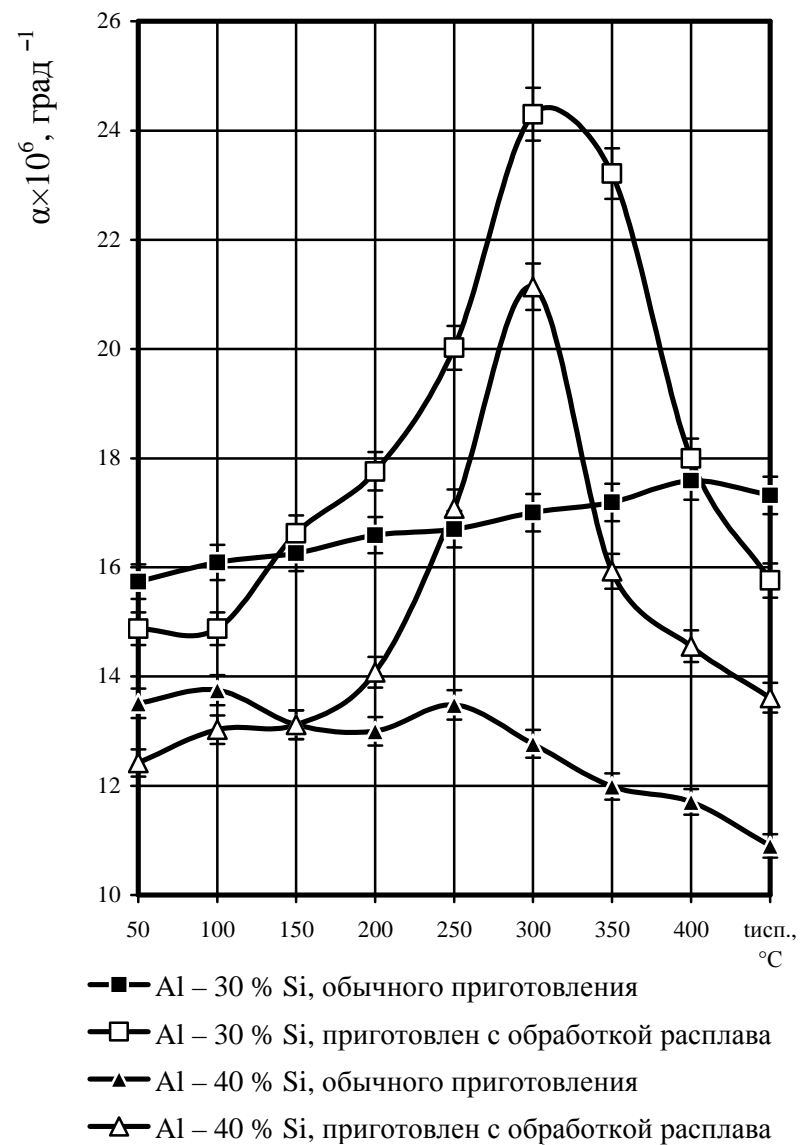
Наиболее существенное уменьшение плотности наблюдается для сплава Al – 40% Si: у сплава обычного приготовления  $\rho = 2,51 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , тогда как после обработки расплава  $\rho = 2,44 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Уменьшение плотности сплавов на 3–6% связано с тем, что в процессе продувки парами водного раствора сульфата меди водяной пар разлагается по реакции  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}$ , что приводит к насыщению расплава водородом и кислородом. В итоге после кристаллизации сплавов Al–Si образуется пересыщенный твердый раствор с повышенным содержанием элементов внедрения [147]. Вторая составляющая модификатора – медь также входит в состав  $\alpha$ -твердого раствора. Повышение микротвердости после обработки расплава водным раствором  $\text{CuSO}_4$  можно объяснить увеличением легированности сплавов медью.

Изучено влияние обработки расплава карбамидом на величину ТКЛР сплавов Al – Si. Карбамид, описываемый формулой химического соединения  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и имеющий температуру плавления  $132,7^\circ\text{C}$  и температуру разложения  $152^\circ\text{C}$  [148] был выбран как носитель Н – N – О. Продувка расплавов парами карбамида осуществлялась при температурах  $700 \dots 900^\circ\text{C}$  в течение  $3 \dots 6$  мин. Кристаллизация сплавов Al с 11, 20, 30 и 40%Si проводилась в алюминиевом кокиле с температур заливки  $730 \dots 750^\circ\text{C}$ .

Данные по результатам воздействия обработки расплава карбамидом на тепловое расширение сплавов Al-11÷40%Si представлены на рисунке 3.15. Видно, что выбранный способ приготовления существенно снижает ТКЛР сплавов Al – 11 % Si во всем интервале температур испытаний [22, 23]. Обработка расплава высококремнистых силуминов (20, 30, 40 % Si) приводит к появлению аномалии теплового расширения, заключающейся в резком повышении ТКЛР при  $t_{\text{исп}} = 300^\circ\text{C}$ , что является характерным для настоящей группы сплавов. Предположительно это повышение ТКЛР связывается с разложением кремнистой фазы и выходом элементов внедрения в металл-основу. Однако, если рассматривать низкотемпературный интервал испытания, т.е. температуры эксплуатации приборной техники, то здесь наблюдается равномерное снижение ТКЛР всех обработанных сплавов. Известно, что кремний, в наибольшей мере снижающий ТКЛР алюминия, при введении до 12 % не дает требуемых значений теплового расширения, а увеличение его содержания за пределы эвтектического состава приводит к охрупчиванию сплава и, следовательно, потере технологической и эксплуатационной пригодности. Одним из резервов снижения хрупкости является термическая обработка.



*a*



*б*

*a* – сплавы Al – 11÷20%Si, *б* – сплавы Al – 30÷40%Si

Рисунок 3.15 – Влияние обработки расплава парами  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  на тепловое расширение сплавов Al-Si

Термическая обработка, заключающаяся в нагреве в течение 10 ч при температурах 100, 150 и 200 °С с последующим охлаждением на воздухе, в ряде случаев приводит к дальнейшему снижению ТКЛР исследуемых сплавов, что видно на рисунках 3.16 и 3.17.

Так, для сплавов Al – 11 % Si снижение ТКЛР наблюдается в интервале  $t_{\text{исп}}$  300...450 °С после обработки при любой из выбранных температур, но наиболее эффективна обработка при 150 °С (рисунок 3.16). Однако, следует отметить, что проведение второго цикла обработки при тех же параметрах не ведет к дальнейшему снижению ТКЛР. Нагрев высококремнистых силуминов уменьшает аномалию линейного расширения, проявляющуюся при  $t_{\text{исп}}$  300 °С, тем эффективнее, чем выше температура нагрева.

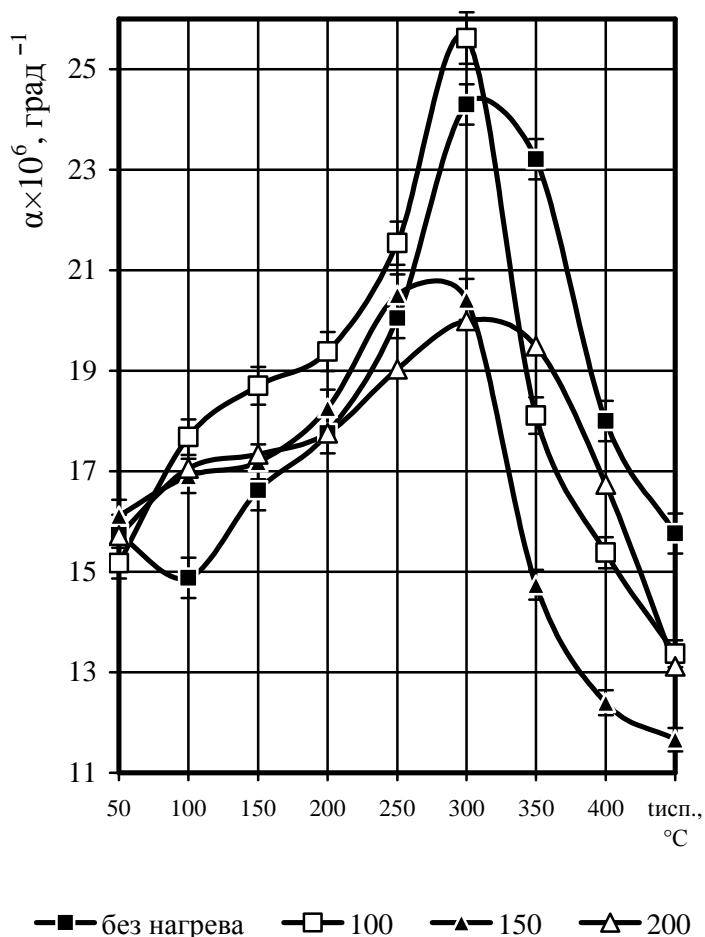
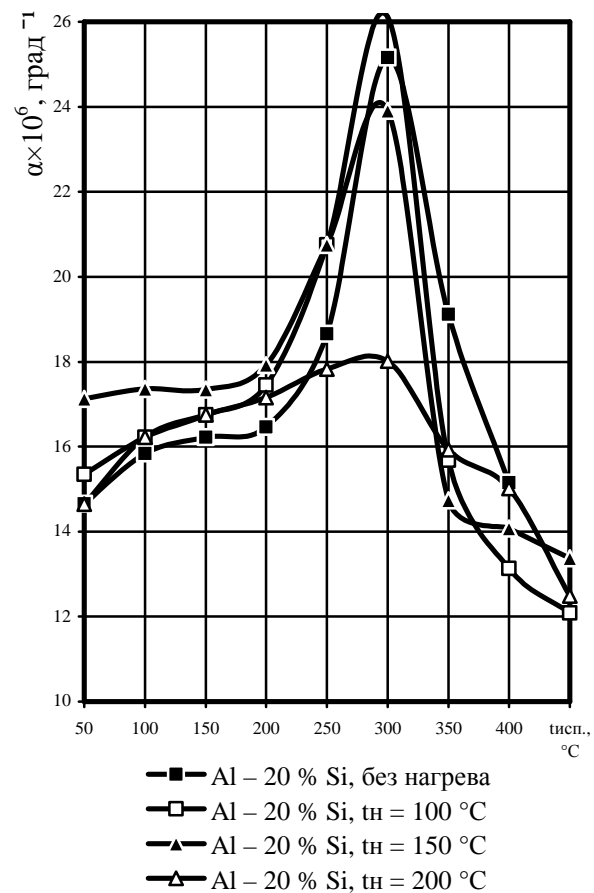


Рисунок 3.16 – Влияние нагрева (10 ч, воздух) на тепловое расширение сплава Al – 11 % Si (обработка расплава парами  $\text{CO}(\text{NH}_2)$ )

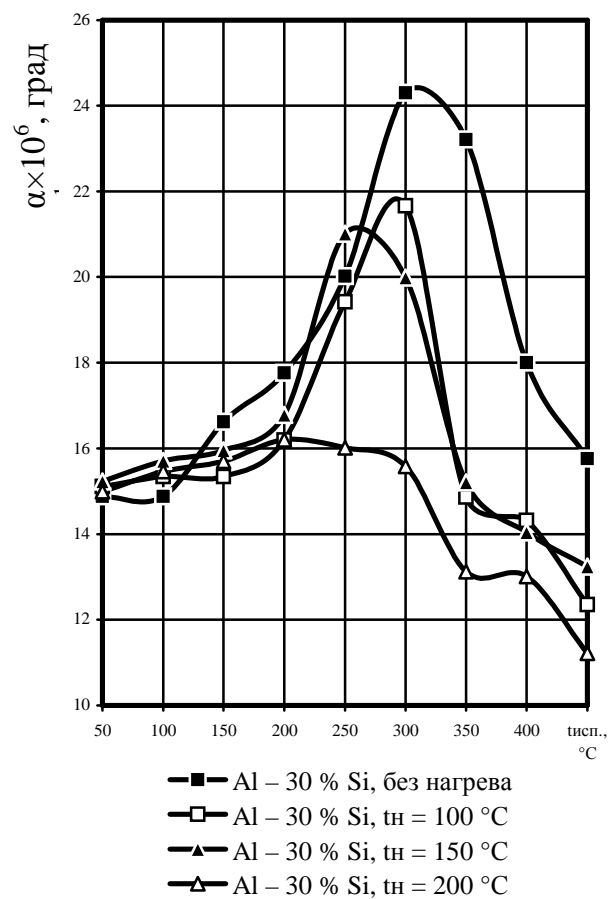
После нагрева при 200 °С аномалия линейного расширения полностью устраняется (рисунок 3.17), что связано с образованием элементов внедрения собственных соединений с малым ТКЛР. Увеличение времени нагрева при 200 °С до 20 ч не дает дополнительного снижения ТКЛР, что свидетельствует о достаточности выбранного времени обработки для полного прохождения диффузионных процессов.

Исследовано влияние модифицирования расплава смесью карбонатов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) на микроструктуру и тепловое расширение алюминия и его сплавов. С целью повышения технологических и физических свойств сплавов системы Al-Si за счет увеличения предельной степени пластической деформации и снижения ТКЛР применяли разработанный способ модифицирования. Металлографический анализ полученных сплавов подтверждает разложение и измельчение выделений промежуточных фаз, вследствие модифицирующего эффекта, что обеспечивает повышение предельной степени пластической деформации и одновременное снижение ТКЛР. Использование смеси карбонатов элементов с высоким сродством к водороду в количестве 1-7% от массы позволяет повысить эффективность модифицирования сплавов алюминия. Повышение свойств алюминия и его сплавов по сравнению с известным способом связано, скорее всего с лучшим усвоением водорода и кислорода, вводимых в расплав в виде соединений. Следует отметить, что содержащиеся в смеси частицы тугоплавких оксидов MgO и CaO, служат дополнительными многочисленными центрами кристаллизации.

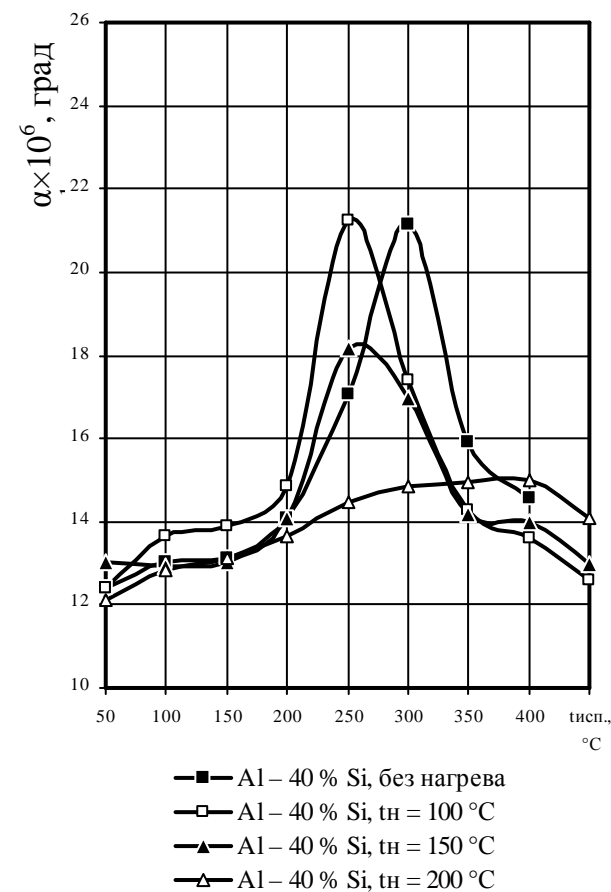
При литье в кокиль (с высокой скоростью охлаждения) кристаллизация выделений промежуточных фаз происходит именно на этих частицах, что приводит к значительному диспергированию их выделений. Применение данного способа обработки расплава снижает устойчивость интерметаллических фаз после гомогенизирующей термообработки перед обработкой давлением.



*a*



*б*



*в*

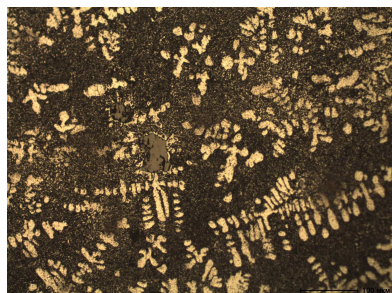
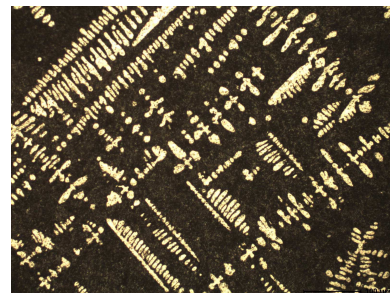
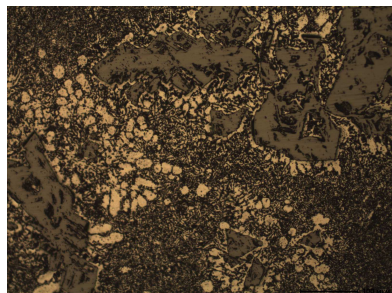
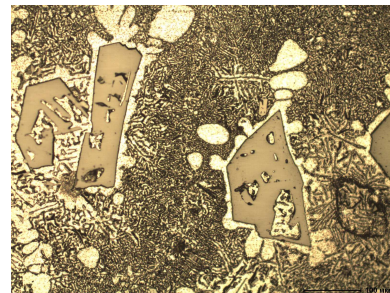
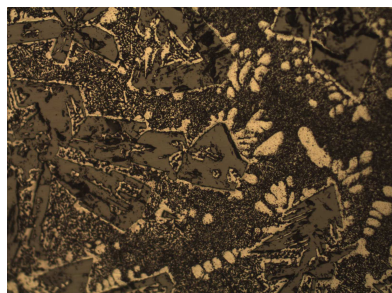
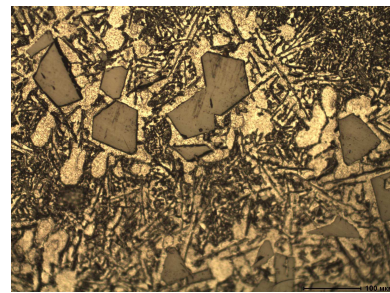
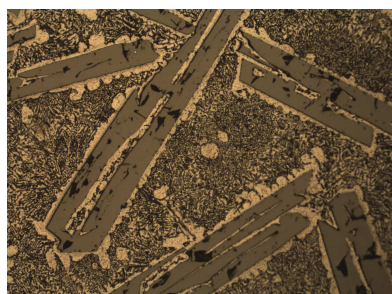
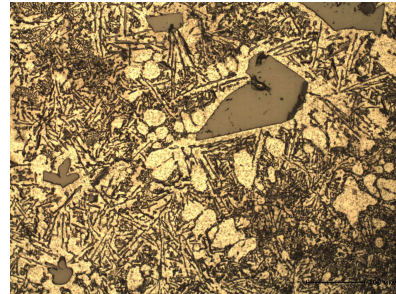
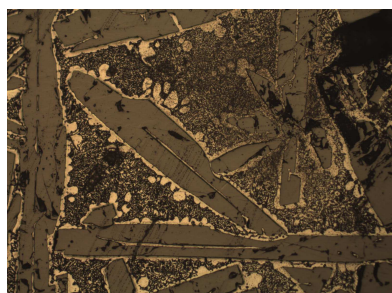
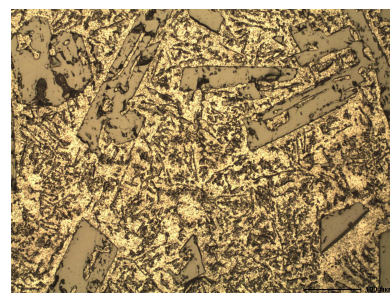
*a* – сплавы Al – 20%Si, *б* – сплавы Al – 30%Si, *в* – сплавы Al – 40%Si

Рисунок 3.17 – Влияние нагрева (10 ч, воздух) на тепловое расширение высокремнистых сплавов Al – Si (обработка расплава парами  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

Разработанный способ применяли для обработки алюминиевых сплавов, содержащих 15, 20, 30, 40 и 50% Si. После расплавления алюминия и растворения кремния расплав обрабатывали смесью карбонатов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg CO}_3$ ) по методике, описанной в предыдущей главе. По окончании обработки с поверхности удаляли шлак и проводили заливку в алюминиевый кокиль. Из полученных образцов изготавливали образцы для дилатометрического и металлографического исследований. Слитки после гомогенизирующей термообработки при температуре на 20-40°C ниже температуры солидуса сплавов подвергали горячей прокатке с максимально возможной степенью деформации (до появления первой трещины) на лабораторном прокатном стане мощностью 20кВт.

Микроструктуры модифицированных алюминиевых сплавов, содержащих 15, 20, 30, 40 и 50% Si и сплавов обычного приготовления представлены на рисунке 3.18. Показано, что структура сплавов обычного приготовления состоит из грубых кристаллов кремнистой фазы неправильной формы и тонкодисперсной эвтектики. Неравновесная кристаллизация способствует образованию дендритов  $\alpha$ -твердого раствора, которые окаймляют первичные кристаллы кремнистой фазы. Обработка расплава смесью карбонатов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg CO}_3$ ) приводит к значительному измельчению кристаллов кремнистой фазы, однако происходит огрубление эвтектики.

Для сравнения проводили комплексное модифицирование расплава смесью  $\text{Cu}_3\text{P} + \text{LiH}$  при температуре 850 – 900 °C в количестве 0,1 % от массы расплава в течение 15 мин. Вначале вводили фосфористую медь, затем расплав обрабатывали гидридом лития, что приводило к выбросам металла. Эффективность обработки оценивали по результатам обработки слитков давлением, а также металлографического и дилатометрического анализов.

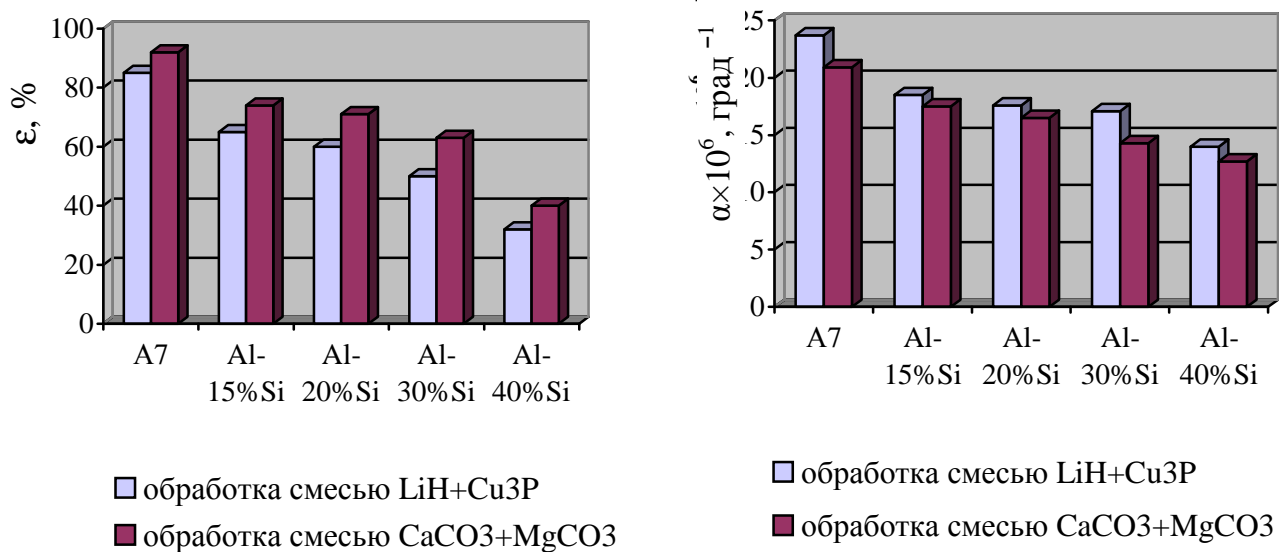
*a.1**a.2**б.1**б.2**в.1**в.2**г.1**г.2**д.1**д.2*

*a* – 15 % Si, *б* – 20 % Si, *в* – 30 % Si, *г* – 40 % Si, *д* – 50 % Si

(1 – без обработки; 2 – обработка расплава смесью  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ )

Рисунок 3.18 – микроструктура сплавов Al – Si x200

Данные по изменению предельной степени пластической деформации до разрушения и средние значения ТКЛР в низкотемпературном интервале температур выплавленных сплавов приведены на рисунке 3.19. Видно, что обработка расплава смесью ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) способствует увеличению предельной степени пластической деформации и одновременному снижению значений ТКЛР в рабочем интервале температур испытания  $50 \div 150$  °С по сравнению с образцами, обработанными смесью ( $\text{LiH} + \text{Cu}_3\text{P}$ ).



*а* – предельная степень пластической деформации;  
*б* – средние значения  $\alpha_{50 \div 150}$

Рисунок 3.19 – Влияние обработки расплава на свойства сплавов системы Al-Si

Повышение физико-механических свойств сплавов Al-Si, подвергнутых обработке смесью ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) в процессе выплавки связано, видимо, с лучшим усвоением водорода и кислорода, вводимых в расплав. Кроме того, частицы тугоплавких оксидов Mg и Ca, содержащихся в смеси, служат дополнительными многочисленными центрами кристаллизации.

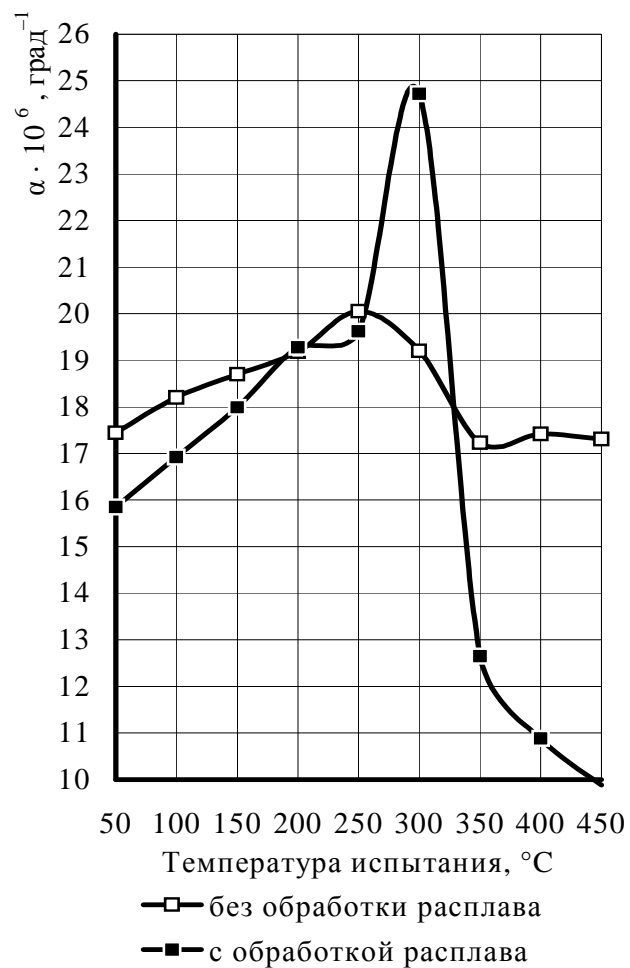
После обработки предложенным способом предельная степень пластической деформации до разрушения увеличивается в среднем на 8 – 25%, а значения ТКЛР на 12 – 17 % ниже, чем у сплавов обычного приготовления (рисунок 3.20). Последующая термическая обработка незначительно влияет

на ТКЛР высококремнистых сплавов Al-30÷50%Si в низкотемпературном интервале испытаний (рисунок 3.21). Для сплавов Al-30%Si закалка с 570 °С приводит к снижению ТКЛР в интервале 250 – 300 °С, а для более высококремнистых в интервале 400 – 450 °С. Применение предложенного способа обработки расплава позволяет в наибольшей мере по сравнению с остальными снизить температуру приготовления высококремнистых сплавов алюминия и резко сократить общее время от расплавления алюминия до заливки сплава [146].

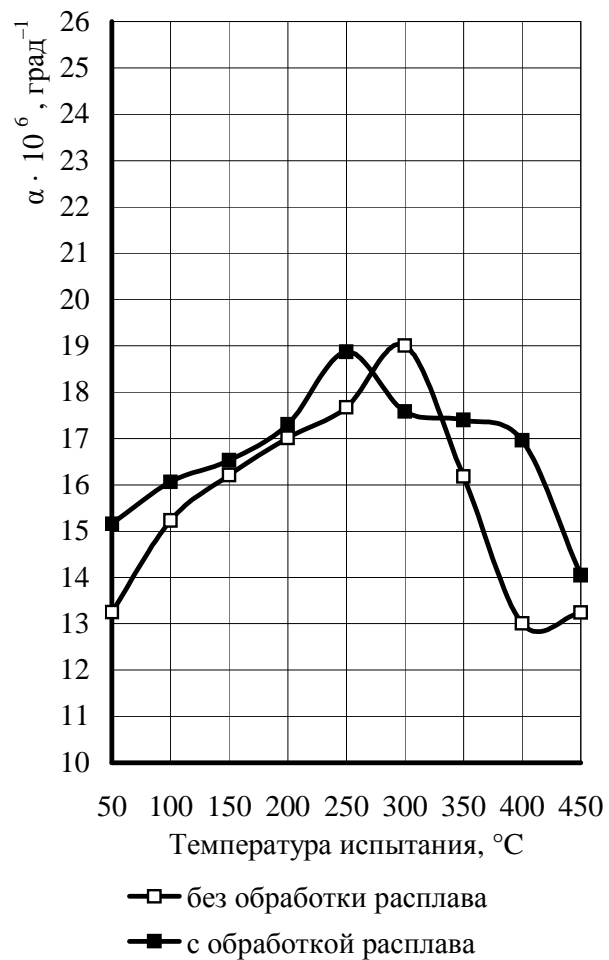
При исследовании влияния модифицирования на структуру и свойства сплавов, содержащих 15 – 30 % Si, было установлено, что при обработке расплава модификаторами, в составе которых фосфор- и водородсодержащие вещества, достигается увеличение содержания водорода в слитках и значительное измельчение кристаллов кремнистой фазы [104]. Микроструктура сплавов Al – 20 % Si до и после обработки расплава предложенными выше модификаторами приведена на рисунке 3.22.

Структура сплава обычного приготовления представляет собой грубые кристаллы кремнистой фазы неправильной формы и тонкодисперсную эвтектику ( $\alpha$ +Si). Обработка расплава смесью карбонатов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) приводит к уменьшению размеров КПК до 50 – 60 мкм, однако происходит огрубление эвтектики. При модифицировании смесью ( $\text{Cu}_3\text{P} + \text{LiH}$ ), формируются мелкодисперсные КПК, размер которых не превышает 20 мкм и они приобретают более округлую форму, однако здесь наблюдается укрупнение эвтектической составляющей.

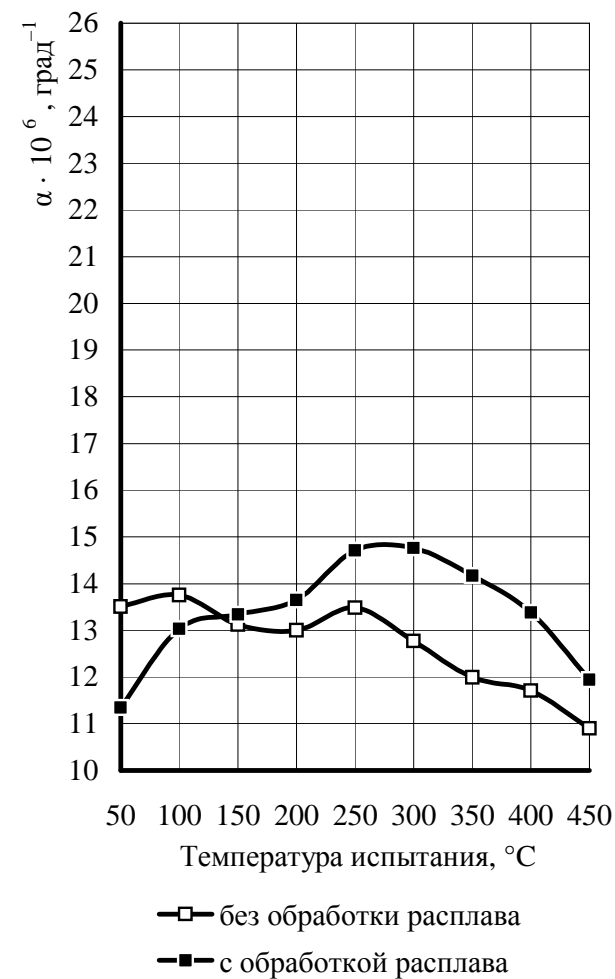
Представленные данные демонстрируют эффективность комплексное модифицирование смесью ( $\text{Cu}_3\text{P} + \text{LiH}$ ) по сравнению с обработкой расплава смесью карбонатов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), т.к. содержание водорода в сплавах увеличивается примерно в два раза, при этом средний размер КПК уменьшается примерно в два раза, предельная степень пластической деформации увеличивается в 1,1 – 1,4 раза.



*a*



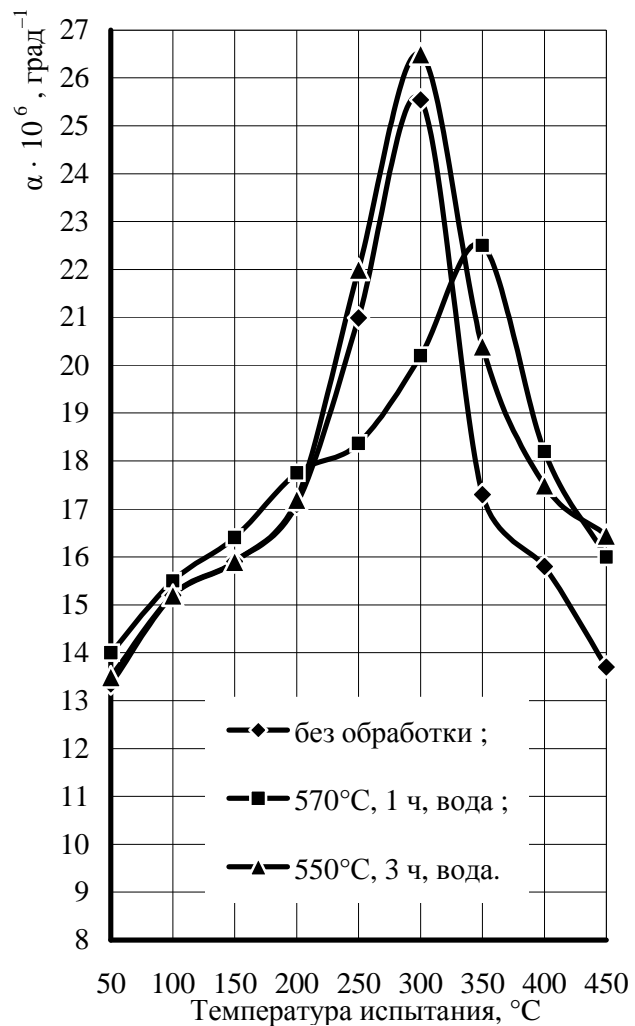
*б*



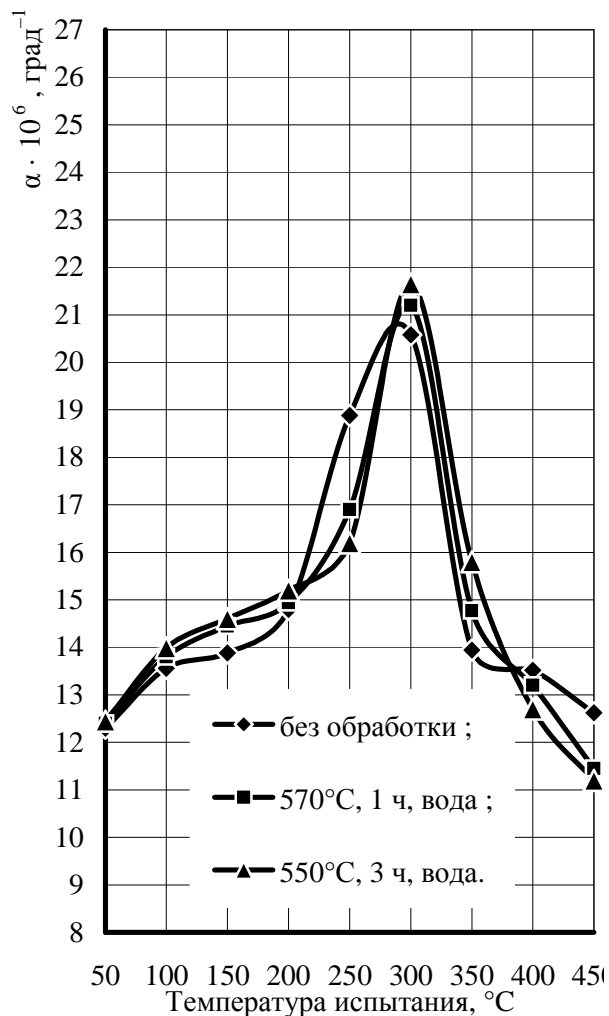
*в*

*a* – Al – 20% Si; *б* – Al – 30% Si; *в* – Al – 40% Si

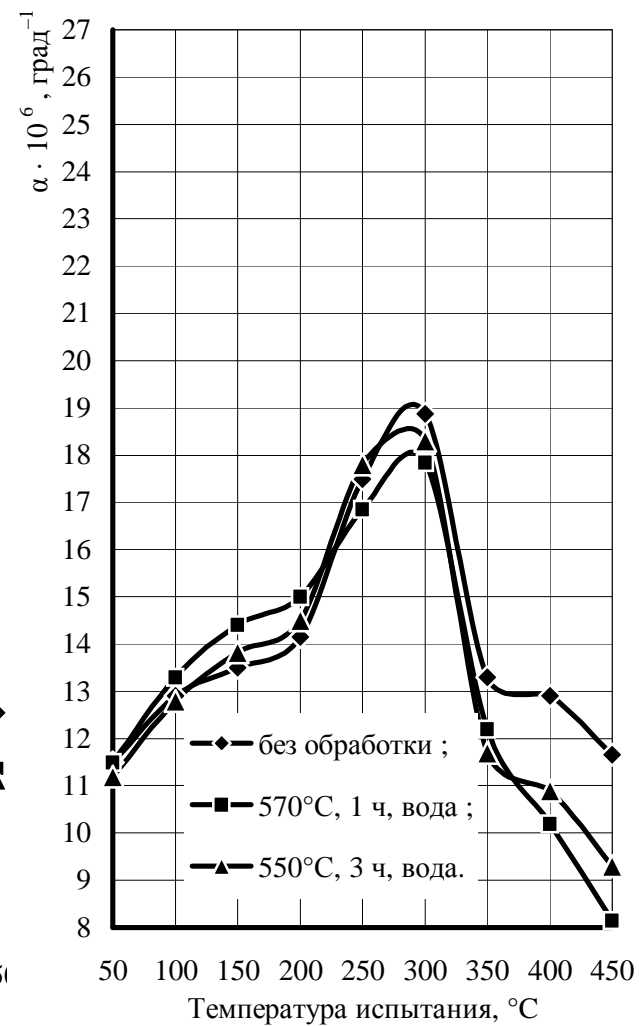
Рисунок 3.20 – Влияние обработки расплава смесью ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) на тепловое расширение сплавов Al-Si



*a*



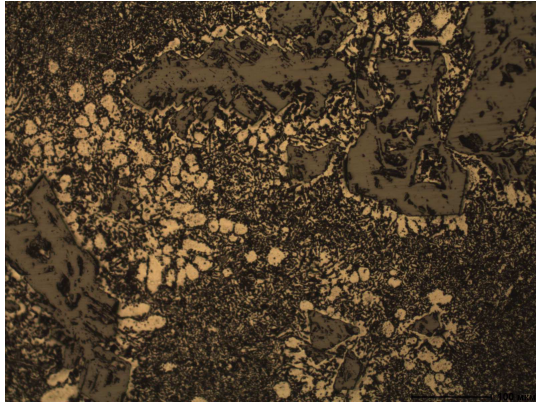
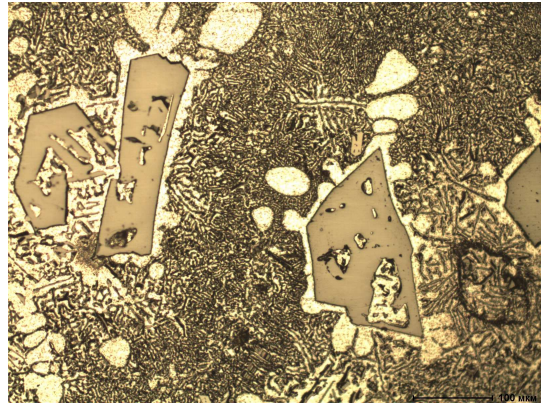
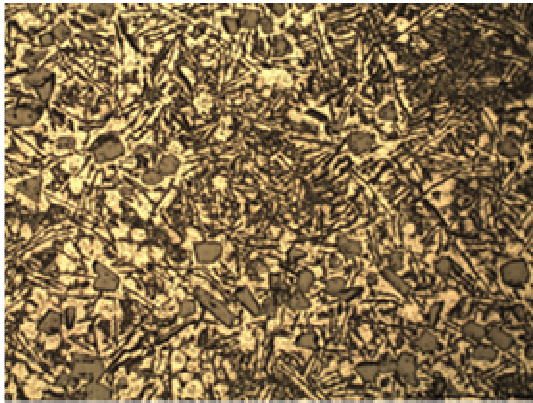
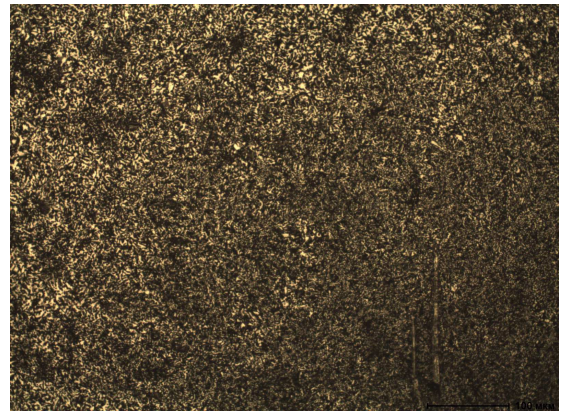
*б*



*в*

*a* – Al – 30% Si; *б* – Al – 40% Si; *в* – Al – 30% Si

Рисунок 3.21 – Влияние термической обработки на тепловое расширение сплавов Al – 30 ÷ 50%Si (обработка расплава  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ )

*a**б**в**г*

*a* – без обработки расплава;

*б* – обработка расплава смесью  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg CO}_3$ ;

*в* – обработка расплава смесью  $\text{LiH} + \text{Cu}_3\text{P}$ ;

*г* – обработка расплава водяным паром

Рисунок 3.22 – Микроструктура сплава Al-20% Si x200

Для изменения структуры и свойств отливок проводили наводороживание расплава путем выстаивания в атмосфере водяного пара [104]. В закрытую печь через фарфоровую трубку на поверхность расплава каплями подавалась вода. При попадании на поверхность жидкого металла вода превращалась в пар, водяной пар разлагался, что приводило к насыщению расплава водородом. Влажность пара составляла  $100 - 200 \text{ г/см}^3$  при нормальном давлении, поэтому наводороживание расплава определялось его температурой и временем обработки. Предложенная

методика при обычных температурах плавки (до 1000 °С) позволяет изменять содержание водорода в отливках, залитых в кокиль от 0,1 до 10 см<sup>3</sup>/100 г металла. Для исследований был выбран режим выстаивания в атмосфере водяного пара при 920 °С в течение 15 – 45 мин. После обработки расплав выдерживали в течение 10–15 мин и заливали в холодный алюминиевый кокиль.

На рисунке 3.22, *г* представлена микроструктура сплава Al – 20 %Si, наводороженного путем выстаивания в атмосфере водяного пара при 920 °С в течение 45 минут. Обработка расплава этим способом позволяет увеличить количество определяемого атомарного водорода до 2,3 см<sup>3</sup>/100 г металла и получить эвтектическую тонкодисперсную структуру, характерную для сплавов Al – 10÷13 %Si.

Механические характеристики сплава Al – 20 %Si, выплавленного без модифицирования, модифицированного смесью Cu<sub>3</sub>P+LiH и обработанного водяным паром представлены в таблице 3.4 [104]. Видно, что предел прочности сплавов, подвергнутых обработке путем выстаивания в атмосфере водяного пара, увеличивается в 1,4–1,5 раз по сравнению со сплавом обычного приготовления, а относительное удлинение возрастает в 2 – 2,5 раза. Столь существенное увеличение механических свойств обусловлено структурными изменениями.

Таблица 3.4 – Сравнительные механические свойства сплава Al – 20 %Si

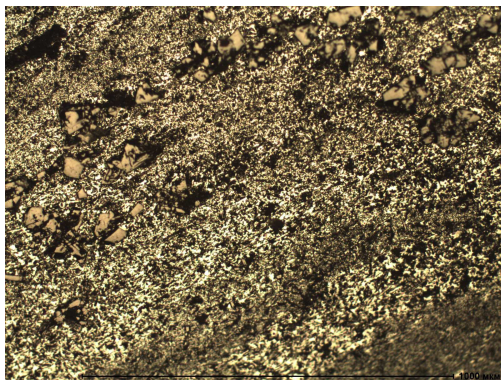
Способ приготовления	Механические характеристики		Содержание водорода, см <sup>3</sup> /100 г Ме
	Предел прочности, σ <sub>в</sub> , МПа	Относительное удлинение, δ, %	
Без обработки расплава	97	0,8	0,3
Модифицирование расплава 0,1 % смеси Cu <sub>3</sub> P+LiH	147	1,5	1,5
Выстаивание расплава в атмосфере водяного пара	145	2,0	2,3

Благодаря получению модифицированной структуры для сплавов Al – 15÷30% Si, характеризующейся резким уменьшением размеров КПК и благоприятным изменением строения эвтектики от пластинчатой к глобулярной стала возможной пластическая деформация исследуемых сплавов.

После проведения пластической деформации проводили металлографические исследования и механические испытания. Механические характеристики проката определяли также после проведения отжига ( $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч), который необходим для снятия внутренних напряжений и повышения пластичности.

Микроструктура слитков после деформации приведена на рисунке 3.23, а механические характеристики в таблице 3.5. Можно отметить, что горячая деформация оказывает положительное влияние на механические свойства, особенно на пластичность силуминов. Причиной такого повышения свойств является улучшение структуры при деформации, прежде всего, измельчение и сфероидизация КПК и эвтектических частиц кремнистой фазы.

Таким образом, применение предложенного способа обработки расплава позволяет повысить деформируемость и механические характеристики заэвтектических сплавов системы Al–Si после горячей пластической деформации.

*а**б*

*а* – без обработки, *б* – обработка водяным паром

Рисунок 3.23 – Микроструктура деформированных сплавов Al-20% Si

При этом механические свойства деформированных полуфабрикатов близки по значениям к свойствам спеченных алюминиевых сплавов [89]. Так, прокат и поковки, полученные из силуминов с содержанием кремния 15, 20 и 30 %, имеют предел прочности в 1,5–1,8 раза выше, чем сплавы в литом состоянии. Относительное удлинение проката и поковок из всех исследованных сплавов возрастает от  $0,5\div 2,2\text{ \%}$  до  $3,0\div 6,6\text{ \%}$  по сравнению с литым состоянием.

Таблица 3.5 – Механические свойства сплавов в зависимости от технологии обработки

Технология обработки	Механические характеристики сплавов					
	Al – 15 %Si		Al – 20 %Si		Al – 30 %Si	
	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Литой	166	2,2	145	2,0	120	0,5
Прокат	186	0,7	198	0,2	130	0,1
Прокат и отжиг	216	8,2	217	5,6	161	2,3
Ковка	256	6,6	238	5,2	215	3,0

В связи с устранением микропористости, а также уменьшением общего газосодержания в деформированном металле плотность деформированных заэвтектических силуминов немного увеличивается. Так, плотность сплава Al – 15 % Si возрастает от 2622,4 до 2634,0 кг/м<sup>3</sup>, а плотность сплава Al – 20% Si увеличивается от 2602,0 до 2614,5 кг/м<sup>3</sup>.

В результате дилатометрического анализа установлено, что после проведения горячей пластической деформации ТКЛР возрастает в низкотемпературном интервале испытаний и значительно снижается при высоких температурах [104]. Результаты измерений ТКЛР исследуемых сплавов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Влияние деформации на ТКЛР наводороженных сплавов Al – Si

Сплав	Технология обработки	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ при температуре, °C								
		50	100	150	200	250	300	350	400	450
Al – 15%Si	литой	17,8	18,2	18,3	18,6	18,8	20,7	21,7	20,1	18,0
	деформированный	19,1	20,5	21,0	20,3	19,8	21,1	16,3	16,2	12,5
Al – 20%Si	литой	17,9	17,9	17,8	17,1	16,1	18,3	19,9	18,8	17,9
	деформированный	18,7	19,1	19,3	17,7	15,1	10,8	16,7	20,1	19,7
Al – 30%Si	литой	14,5	16,0	16,8	17,6	17,7	20,2	21,7	19,1	17,7
	деформированный	17,7	18,2	18,3	18,1	14,3	15,5	12,0	15,4	15,1

Так, средний ТКЛР литого сплава Al – 15 %Si в интервале 50 – 150 °C имеет значение  $\bar{\alpha}_{50-150} = 18,1 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, тогда как деформированный сплав имеет значения  $\bar{\alpha}_{50-150} = 20,2 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Для сплава Al – 20 %Si происходит незначительное увеличение ТКЛР в низкотемпературном интервале испытаний. Наибольшее увеличение значений ТКЛР наблюдается у сплава Al – 30 %Si. В этом случае после деформации средний ТКЛР равен  $\bar{\alpha}_{50-150} = 18 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, тогда как значения литого сплава составляют  $\bar{\alpha}_{50-150} = 15,8 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>.

В высокотемпературном интервале испытания происходит значительное снижение ТКЛР всех исследуемых сплавов, подвергнутых деформации. Наибольшее снижение значений ТКЛР наблюдается у сплава Al – 30 %Si. После деформации средний ТКЛР равен  $\bar{\alpha}_{250-450} = 14,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, тогда как средние значения литого сплава составляют  $\bar{\alpha}_{250-450} = 19,3 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>.

Повышение ТКЛР в низкотемпературном интервале можно связать со значительным количеством дефектов кристаллического строения, а именно с увеличением плотности дислокаций и протяженности межфазных границ, являющихся путями ускоренной диффузии для атомарного водорода. Вероятно, ускорение диффузионных процессов увеличивает тепловое расширение сплавов. Снижение значений ТКЛР при температурах выше 250 – 300 °C, видимо, связано с дегазацией полуфабрикатов и динамической рекристаллизацией структуры. Развитие этих процессов уменьшает количество диффузионно-подвижного водорода, и тем самым, способствует снижению ТКЛР.

### 3.2 Тепловое расширение сплавов системы Al-Cu

Медь, главным образом, вводят в термически упрочняемые алюминиевые сплавы. Наиболее распространенные алюминий-медные сплавы содержат около 4,5 % Cu, типичным примером является сплав AM5. Основное достоинство – повышенная прочность и жаропрочность, хорошая обрабатываемость резанием, удо-

влетворительная свариваемость. Существенные недостатки сплавов данной группы – пониженные литейные свойства, герметичность и коррозионная стойкость. Наиболее высокие прочность и жаропрочность имеет сплав марки АМ4,5Кд, дополнительно легированный кадмием. Сплав предназначен для изготовления ответственных деталей, длительно работающих при температурах до 350 °С. Сплавы марок АМ5 и АМ4,5Кд упрочняются закалкой и искусственным старением [105].

Система Al – Cu с содержанием меди до 60 % относится к эвтектическому типу (рисунок 3.24). Со стороны алюминия при температуре 547 °С и содержании 33,2% Cu образуется эвтектика  $\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{CuAl}_2$ . Фаза  $\text{CuAl}_2$  имеет тетрагональную решетку, кристаллизуется непосредственно из расплава при температуре 591 °С и содержании 53,3% Cu, имеет ограниченный интервал существования 52,5 – 53,9 Cu [106].

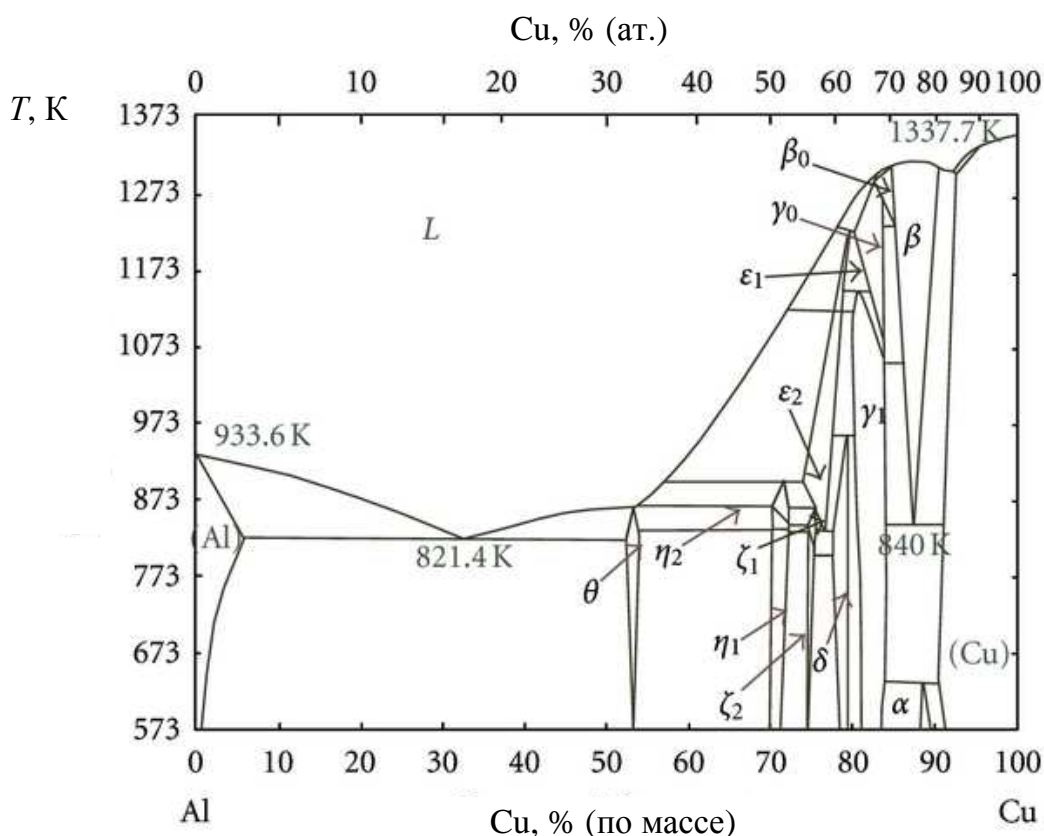


Рисунок 3.24 – Диаграмма состояния системы Al – Cu [149]

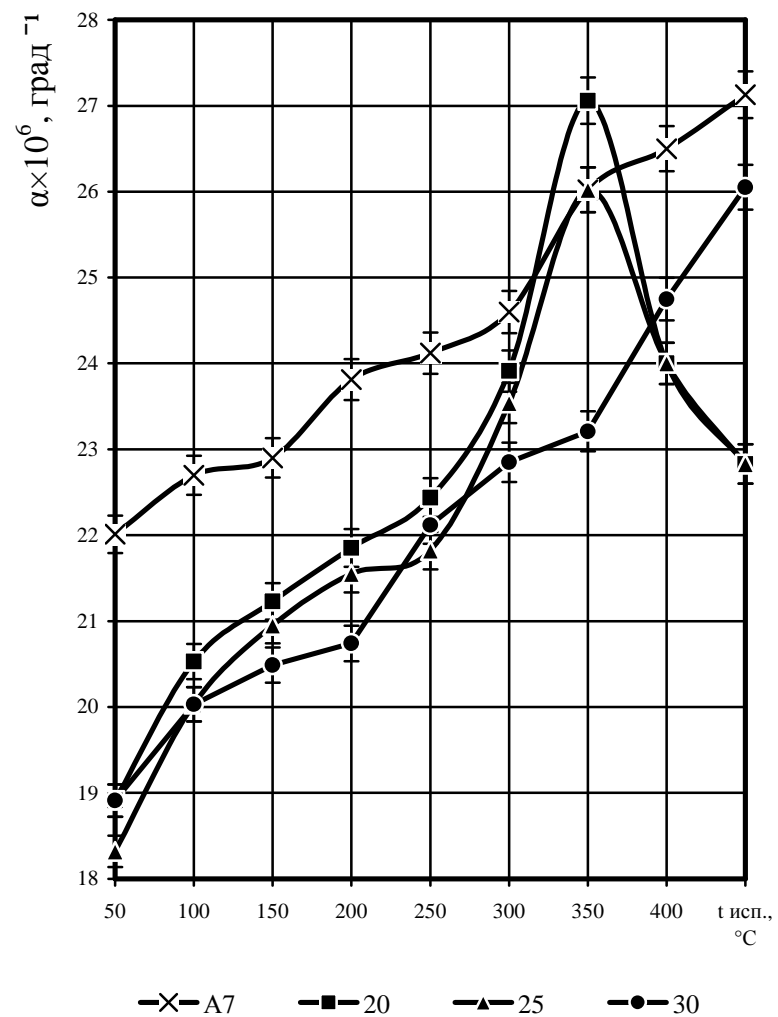
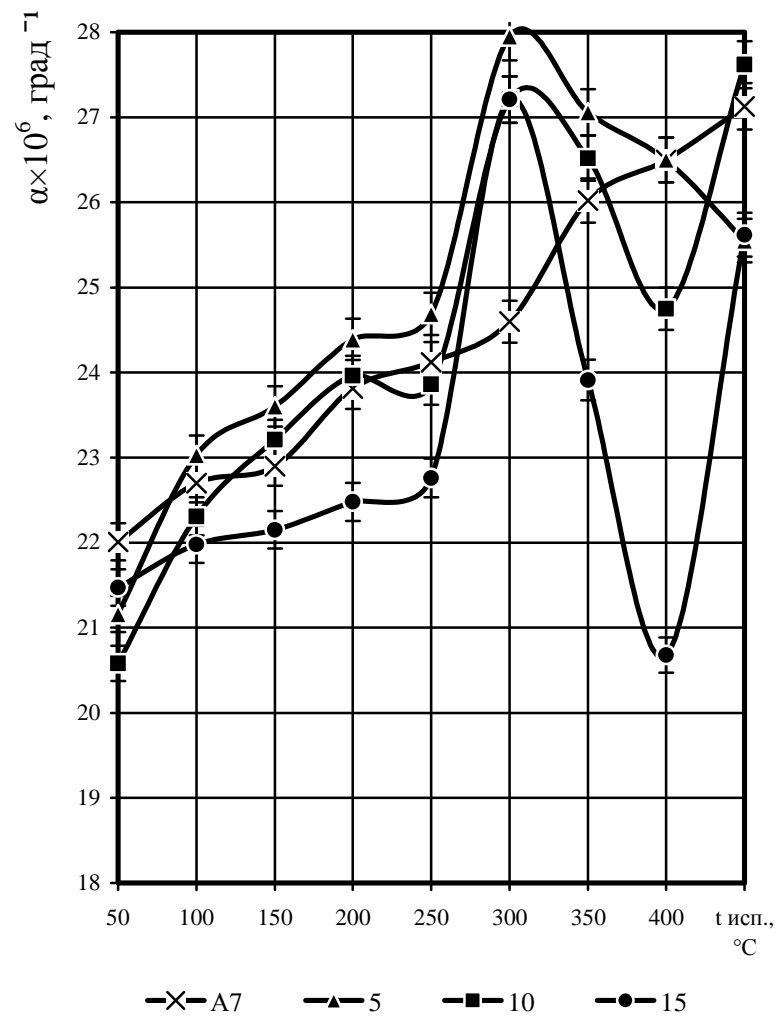
При содержании меди от 60 % и выше в рассматриваемой системе встречается целый ряд интерметаллидов, которые описаны в научной литературе [149]. К

числу таковых относятся:  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$ ,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\delta$ . Фаза  $\delta$  образуется при температуре 847 °С по перитектической реакции. Согласно наиболее полному исследованию выделены следующие интервалы стабильности трех отличных друг от друга структур: 1) 31,3 – 35,3 ат. %, 2) 35,3 – 38,1 ат. % и 3) 38,1 – 40,9 ат. % алюминия. Авторы предполагают, что переход от одной структуры к другой происходит непрерывно. Однако, с другой стороны существует предположение, что именно третий интервал представляет собой фазу  $\delta$ .

Для определения оптимального количества Cu в новых композициях легких сплавов с регламентированным ТКЛР выплавляли сплавы для исследований по методике [100], описанной во 2 главе.

На рисунке 3.24 приведены результаты дилатометрического анализа сплавов Al – Cu. Видно, что легирование медью до 15% приводит к резкому увеличению ТКЛР при температуре испытания  $T_{исп.} = 300$  °С. В этом случае ТКЛР алюминия увеличивается до значений  $(27...28) \cdot 10^{-6}$ , град<sup>-1</sup>, на графике наблюдается первая аномалия линейного расширения. Затем появляется вторая аномалия линейного расширения при  $T_{исп.} = 400$  °С, которая выражается в резком снижении ТКЛР алюминия (рисунок 3.24, а). Дальнейшее увеличение содержания меди до 20...25% существенно снижает ТКЛР алюминия при  $T_{исп.} = 50...300$  °С, но при этом сохраняется первая аномалия линейного расширения, которая выражается в резком увеличении значений ТКЛР при температуре испытания  $T_{исп.} = 300$  °С (рисунок 3.25, б), лишь добавка 30% меди приводит к ее сглаживанию. На графике показано монотонное увеличение значений ТКЛР в интервале испытаний 350...450 °С.

Закономерности изменения величины ТКЛР сплавов Al – Cu в зависимости от содержания меди и от температуры испытания получены на графиках уравнений регрессии, представленных в виде трехмерной поверхности. Графики построены в программе StatSoft Statistica 6.0 (рисунок 3.26).



*a*

*б*

*a* – содержание меди 5 ÷ 15 % мас., *б* – содержание меди 20 ÷ 30 % мас.

Рисунок 3.25 – Влияние легирования медью на ТКЛР алюминия А7

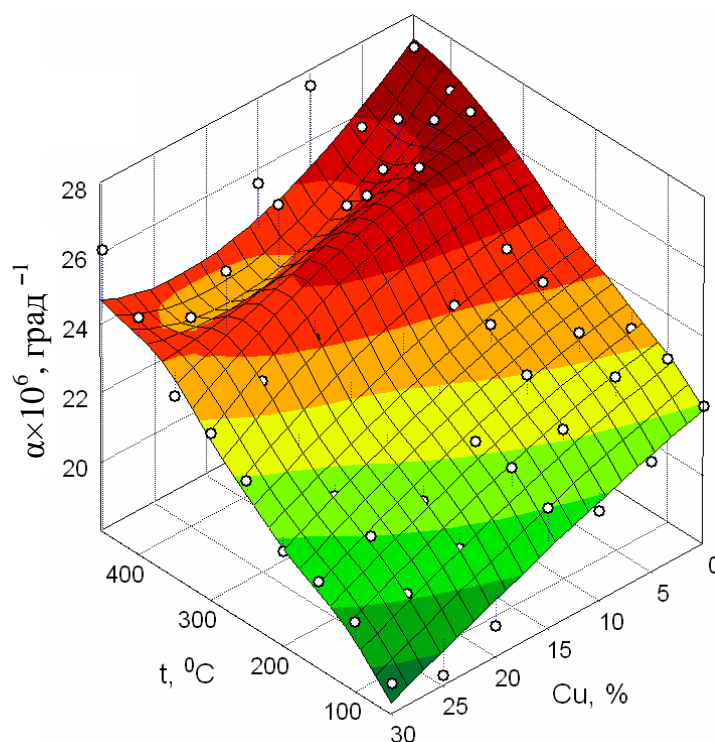


Рисунок 3.26 – Влияние содержания меди на ТКЛР сплавов Al – Cu

С помощью полученных графиков можно прогнозировать величину ТКЛР сплавов Al – Cu с заданным содержанием меди в зависимости от температуры испытания.

Проводилось сравнение действия Cu и Si на ТКЛР алюминия (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Сравнение действия легирования Cu и Si на ТКЛР алюминия

Массовая доля, %		$\alpha \times 10^6$ град <sup>-1</sup> , при температурах испытания, °C								
		50	100	150	200	250	300	350	400	450
A7		22,0	22,7	22,9	23,8	24,1	24,60	26,0	26,5	27,1
5	Si	20,0	21,3	22,5	22,9	26,0	30,0	28,1	25,9	24,3
	Cu	21,2	23,0	23,6	24,4	24,7	28,0	27,1	26,1	25,6
10	Si	19,6	20,0	20,2	20,5	20,8	21,1	23,1	24,4	24,8
	Cu	20,6	22,3	23,2	24,0	23,9	27,2	26,5	24,8	27,6
15	Si	18,0	18,4	18,5	18,8	19,0	19,3	19,7	18,5	18,0
	Cu	21,5	22,0	22,2	22,5	22,8	27,2	23,9	20,7	25,6
20	Si	17,4	18,2	18,7	19,2	20,0	19,2	17,2	17,4	17,3
	Cu	18,9	20,5	21,2	21,9	22,4	23,9	27,1	24,0	22,8
25	Si	15,7	16,1	16,2	16,5	17,2	18,0	18,3	18,6	19,0
	Cu	18,3	20,0	21,0	21,6	21,8	23,5	26,0	24,0	22,8
30	Si	15,2	16,1	16,5	17,3	18,9	17,6	17,4	17,0	14,5
	Cu	18,9	20,0	20,5	20,7	22,1	22,9	23,2	24,8	26,1

Представленные данные демонстрируют, что кремний более эффективно снижает ТКЛР технического алюминия. Так, значения ТКЛР при  $T_{\text{исп.}} = 50 \dots 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , равные  $(19,6 \dots 20,0) \cdot 10^{-6}$ , град $^{-1}$ , что характерно для сплава Al–10% Si, могут быть получены лишь при добавке к алюминию 20% Cu. Однако, сплавы, содержащие 5% Cu и 5% Si, при  $T_{\text{исп.}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  имеют близкие значения ТКЛР.

При комнатной температуре наблюдается большая разница в значениях ТКЛР элементов Cu и Si ( $16,61$  и  $3,03 \cdot 10^{-6}$ , град $^{-1}$ ) [100], поэтому ожидалось получить большие различия в ТКЛР сплавов Al–Si и Al–Cu при одинаковом содержании легирующих элементов.

Полученные результаты [100], позволяют сделать вывод о том, что вполне приемлемым может быть применение меди для получения легких сплавов с регламентированным тепловым расширением.

### **3.3 Особенности теплового расширения сплавов Al – Cu в литом и деформированном состояниях после различной обработки**

Изучали влияние обработки расплава и термической обработки на особенности расширения сплавов алюминия с  $4 \div 20 \text{ } \%$  Cu в литом и деформированном состояниях. Приготовление сплавов и определение ТКЛР проводилось по общепринятым методикам [47, 77]. Обработка расплава заключалась в продувке его водяным паром в течение 30 мин при температуре  $730 \div 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Водяной пар был выбран как вещество, легко разлагающееся на поверхности жидкого металла и способное существенным образом изменять наводороженность конечного сплава. Результаты дилатометрического исследования представлены на рисунке 3.27.

Видно, что продувка расплава водяным паром значительно снижает ТКЛР при  $T_{\text{исп.}} = 50 \dots 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , усиливает первую аномалию линейного расширения при  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и вторую при  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это действие обработки расплава наиболее ярко наблюдается для сплавов с более высоким содержанием меди (Al – 10 % Cu). Сплав Al – 4 % Cu, являющийся основой промышленных дуралюминов, при обычном приготовлении не имеет аномалии линейного расширения при  $T_{\text{исп.}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Про-

дувка его расплава водяным паром создает аномалию при этой температуре испытания, что дает основание считать данный вид обработки ответственным за резкое уменьшение расширения при 400 °С.

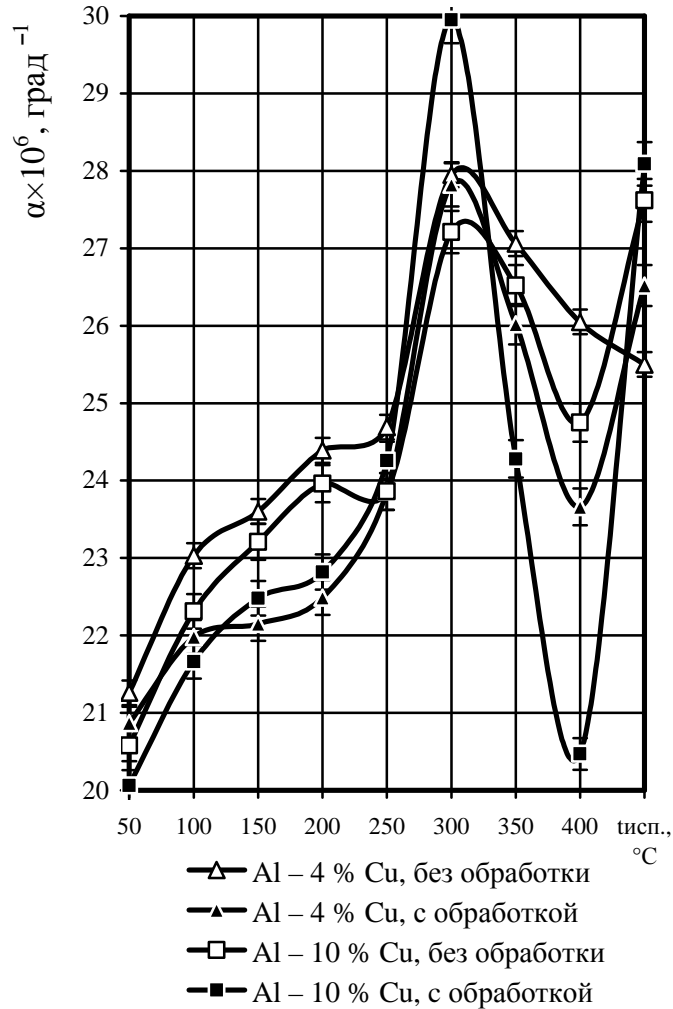


Рисунок 3.27 – Влияние обработки расплава водяным паром ( $\tau = 30$  мин) на ТКЛР сплавов Al – Cu

Значительное влияние на формирование структуры сплава и развитие аномалии линейного расширения оказывает термическая обработка. Если говорить о структуре бинарного сплава Al – 4 % Cu в равновесном состоянии, то она представляет собой твердый раствор алюминия и вторичные выделения фазы  $\text{CuAl}_2$ . При рассмотрении структуры сплава, полученной в результате неравновесной кристаллизации, виден интерметаллидный ободок по границам дендритных ячеек, состоящий из эвтектических включений фазы  $\text{CuAl}_2$ . По данным Колачева Б.А. и др. [102] если на-

греть сплав до температуры гомогенизации и выдержать при этой температуре, то эвтектические включения  $\text{CuAl}_2$  растворятся в твердом растворе. Соответственно концентрация  $\text{Cu}$  станет более равномерной по объему твердого раствора.

Закалка применяется для получения в сплаве пересыщенного твердого раствора с максимальным содержанием легирующих элементов. Такая структура обеспечивает возможность дальнейшего упрочнения старением. В данном случае мы проводили термическую обработку, которая заключалась в нагреве сплавов до температуры, при которой медь полностью или частично растворяется в алюминии, выдержке при этой температуре с последующим быстрым охлаждением до низкой температуры ( $10 - 20^\circ \text{C}$ ) [150]. В некоторых случаях проводилась закалка с последующим старением.

Установлено, что нагревы выше температуры начала удаления водорода из металлических сплавов ( $280 \div 300^\circ \text{C}$ ) уменьшают или полностью устраняют аномалию линейного расширения. Например, на рисунке 3.28 показано, что закалка сплава  $\text{Al} - 4\% \text{ Cu}$  с температур  $450$  и  $510^\circ \text{C}$  после нагрева в течение  $12$  и  $2$  ч соответственно подавляет образование аномалии. Причем, более эффективно действует длительный нагрев, не тот, что обычно рекомендуется для закалки ( $510^\circ \text{C}$ ), а нагрев в течение  $12$  ч при  $450^\circ \text{C}$ . Старение при  $300^\circ \text{C}$  в течение  $10$  ч снижает ТКЛР во всем температурном интервале испытаний, а также устраняет аномалию линейного расширения при  $300^\circ \text{C}$ .

Видно, что самым эффективным нагревом, подавляющим образование аномалии, является длительный нагрев при температуре этой же аномалии. Получается, что чем выше значения ТКЛР при  $t_{\text{исп}} = 300^\circ \text{C}$ , тем сильнее его снижение после длительного нагрева при  $300^\circ \text{C}$ . Следует отметить, что наиболее эффективными температурами нагрева, устраняющими образование аномалии, являются температуры  $435$  и  $300^\circ \text{C}$ .

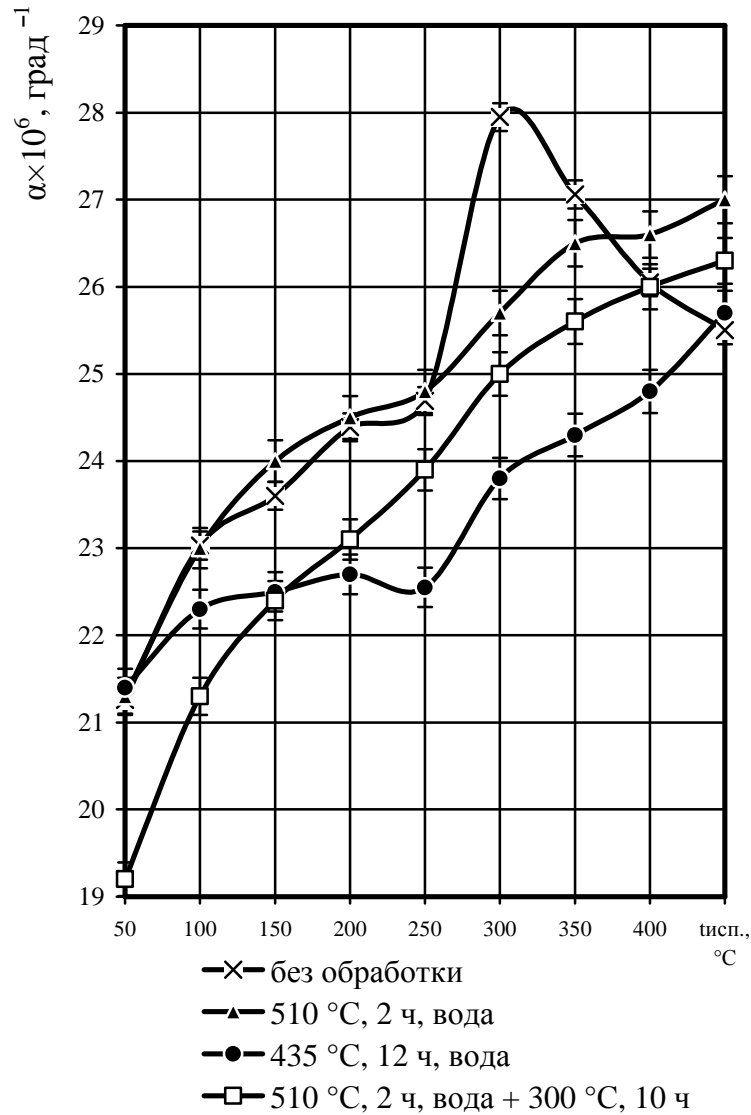


Рисунок 3.28 – Влияние термической обработки на тепловое расширение сплава Al – 4 % Cu (обычного приготовления)

На рисунке 3.29 показано влияние закалки и старения при 100 и 250 °C. Наиболее важно здесь то, что обработка расплава водяным паром и последующая закалка (без старения) повышают ТКЛР при  $T_{\text{исп}} = 50\text{-}250^\circ\text{C}$  и усиливают обе аномалии линейного расширения. Первая аномалия, заключающаяся в резком увеличении ТКЛР при  $250\text{-}350^\circ\text{C}$ , и вторая аномалия – резкое уменьшение ТКЛР при  $T_{\text{исп}} = 400^\circ\text{C}$  – свидетельствуют о развитии процессов, управляющих общей величиной теплового расширения.

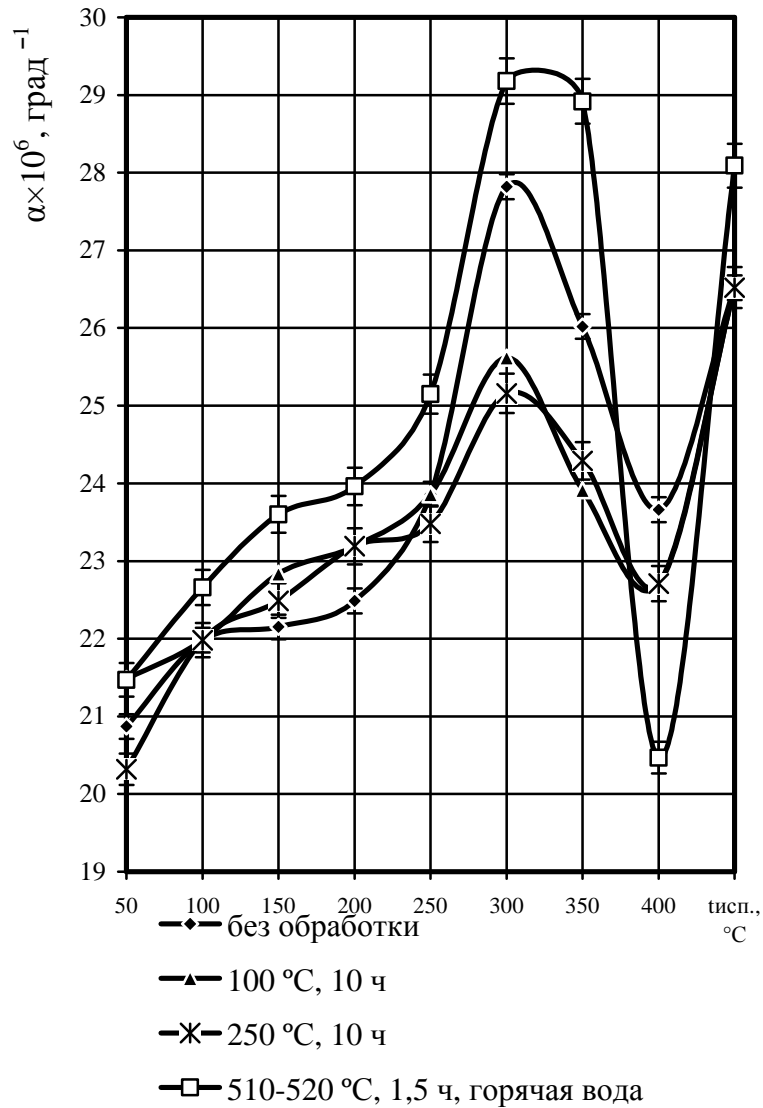


Рисунок 3.29 – Влияние термической обработки на тепловое расширение сплава Al – 4 % Cu (продувка расплава водяным паром, 30 мин.)

На рисунке 3.30 показано, что высокотемпературный нагрев сплава Al–10 % Cu, продутного в расплавленном состоянии водяным паром, еще более четко выражает наличие первой и второй аномалий. Это позволяет сделать заключение о том, что одной закалки недостаточно для снижения ТКЛР. По мнению Ливанова В.А. и др. это происходит потому, что высокий нагрев разлагает промежуточные фазы, являющиеся концентраторами водорода [151]. В результате количество водорода в твердом растворе повышается и, следовательно, ТКЛР сплава увеличивается. Для его снижения необходимо проведение закалки с последующим старением при

200÷300 °С, когда водород взаимодействует с примесями сплава и образует независимые «продукты распада пересыщенного раствора» [152], снижающие ТКЛР.

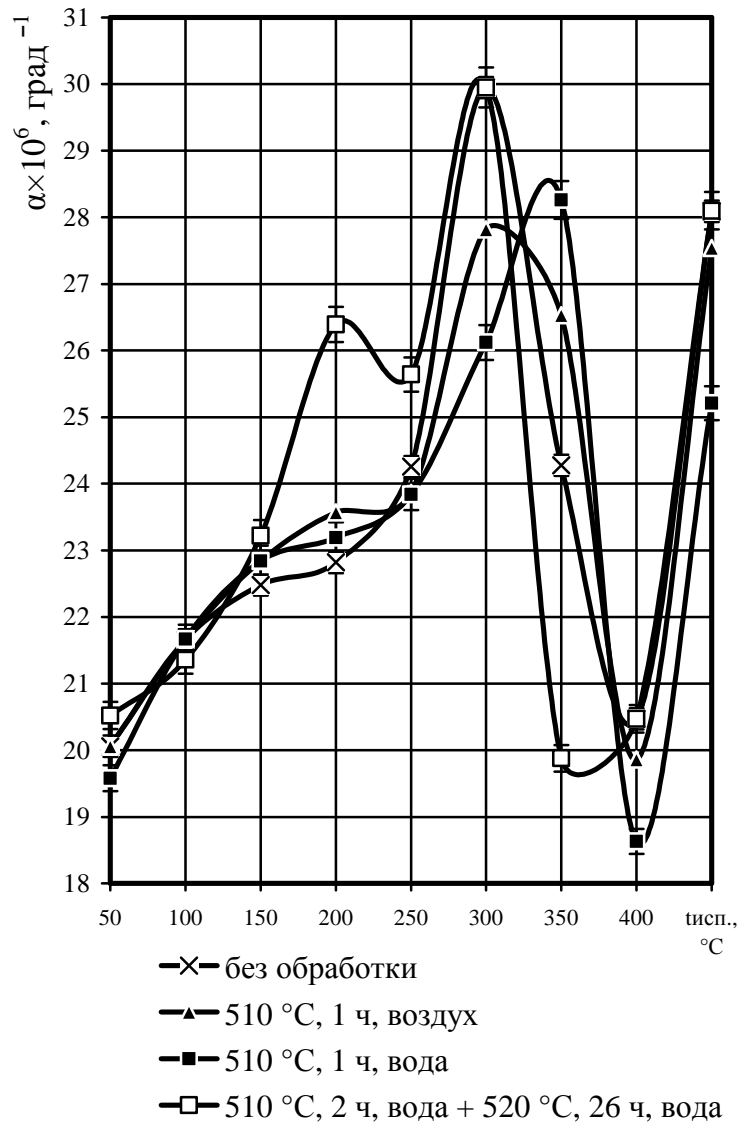


Рисунок 3.30 – Влияние термической обработки на тепловое расширение сплава Al – 10 % Cu (продувка расплава водяным паром, 30 мин)

Вторая аномалия линейного расширения, выражающаяся в резком снижении ТКЛР при  $T_{исп} = 400$  °С, ранее была установлена профессором В.К. Афанасьевым на сплавах Al-Mg [49, 153]. Автором сделано заключение, что «аномалию линейного расширения в сплавах Al-Mg следует рассматривать как эффект, обусловленный перераспределением водорода в твердом растворе, молизацией и частичным выходом в атмосферу». Это согласуется с масс-спектрометрическим определением тем-

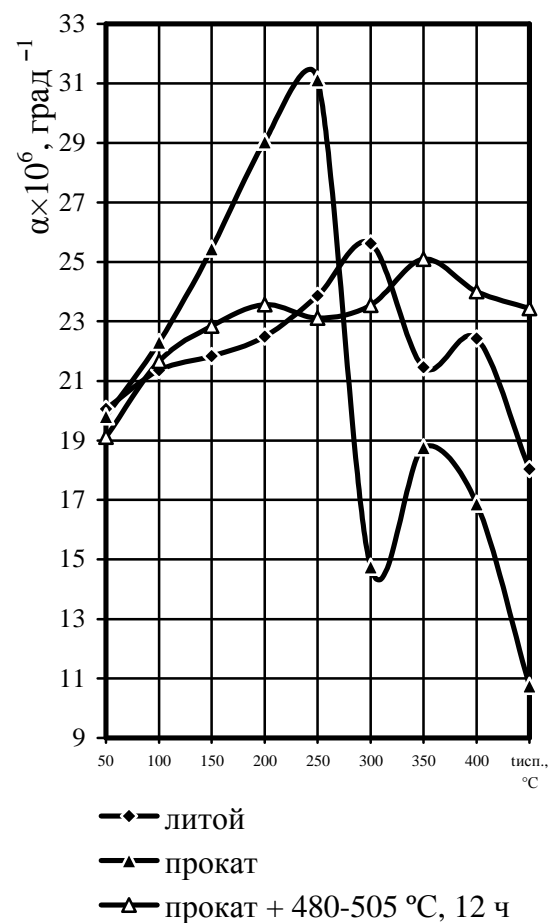
пературы начала выделения водорода из сплава Al – 10 % Cu, представленным Ливановым В.А. [151]. Там же сделан вывод [49], что «повышение содержания магния или водорода усиливает аномалию линейного расширения, а длительная гомогенизация сплавов приводит к значительному ее уменьшению».

В рамках научной школы «Новые металлические материалы и технологии их обработки» установлено, что развитие второй аномалии линейного расширения характерно для многих других материалов. Резкое снижение ТКЛР при нагреве различных веществ, таких как высокочистое железо 008ЖР [153], серый чугун [154] и белый нелегированный чугун [155], часто достигающее отрицательных значений, свидетельствует о едином процессе расширения и сжатия при нагреве. Определенная, а может быть ведущая, роль в этом процессе принадлежит водороду. Столь необычное поведение тяжелых и легких сплавов открывает перспективу получения требуемого и контролируемого значения ТКЛР.

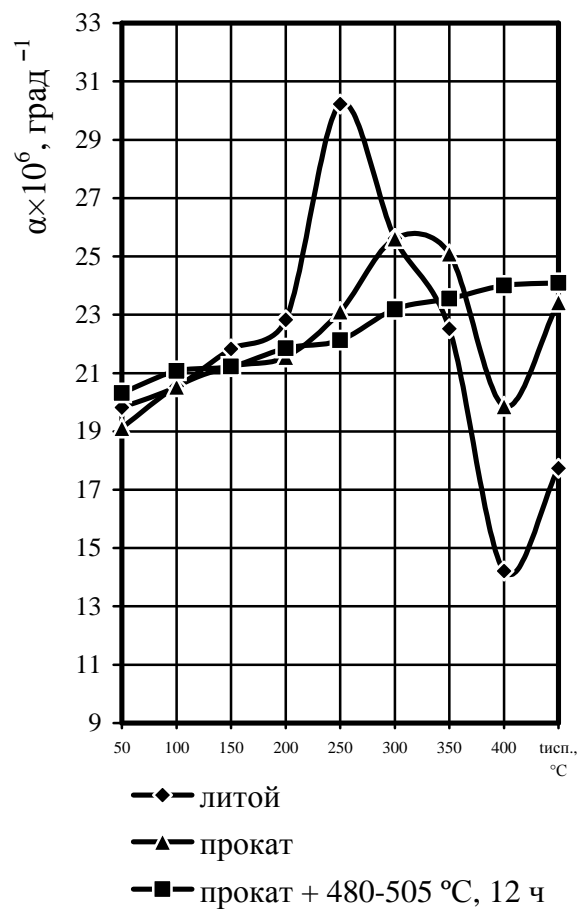
Известно, что обработка давлением алюминия и его сплавов вызывает изменение механических, физических и химических свойств, что является следствием структурных изменений [102]. В данном случае проводилось изучение влияния пластической деформации, как горячей, так и холодной на ТКЛР изучаемых сплавов. На сплавах Al – Cu показано, что горячий прокат существенно влияет на тепловое расширение сплава, причем эффект деформации усиливается при увеличении содержания меди [100, 156].

На рисунке 3.31 на примере сплавов алюминия с 10, 15 и 20 % меди, показано, что пластическая деформация и последующий рекристаллизационный отжиг полностью устраняют как первую, так и вторую аномалии линейного расширения изучаемых сплавов. Проведение горячего проката с холодным подкатом существует длительное время и является важным, поскольку лежит в основе получения класса Fe-Ni инваров.

Таким образом, в данной главе подробно рассмотрены результаты влияния кремния и меди на ТКЛР алюминия и установлены общие закономерности появления и исчезновения аномальных изменений теплового расширения, что является следующим шагом при разработке легких инваров.



*a*



*б*



*в*

*a* – сплав Al – 10% Cu, *б* – сплав Al – 15% Cu, *в* – сплав Al – 20% Cu

Рисунок 3.31 – Тепловое расширение деформируемых сплавов

## Выводы

1. Установлено, что за счет обработки расплава смесью карбонатов щёлочноземельных металлов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) без введения легирующих элементов возможно получить значения ТКЛР технического алюминия, равнозначные значениям ТКЛР сплава Al-20%Si  $\alpha_{50} = 17,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  и  $\alpha_{100} = 18,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  в интервале испытания  $50 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , важном для приборной техники.

2. Исследовано влияние условий кристаллизации алюминия, обработанного смесью карбонатов кальция и магния, на изменение ТКЛР. Показано, что рациональной температурой заливки, обеспечивающей снижение ТКЛР, является  $t_{\text{зал}} = 820 \text{ }^\circ\text{C}$ . Установлено, что высокоскоростная кристаллизация приводит к наибольшему снижению ТКЛР алюминия, обработанного смесью карбонатов щёлочноземельных металлов, в интервале  $50\text{--}200^\circ\text{C}$  по сравнению с более медленным охлаждением.

3. Исследовано влияние скорости кристаллизации на микроструктуру сплавов Al-11÷50 %Si. Установлено, что высокоскоростная кристаллизация модифицирует структуру сплава Al – 11% Si. При высокоскоростной кристаллизации в сплаве Al – 20%Si наблюдаются более дисперсные частицы кремнистой фазы и увеличивается объемная доля эвтектики. Дальнейшее увеличение содержания кремния в сплаве до 50% приводит к резкому укрупнению выделений КПК и в меньшей мере проявляется влияние изменения скорости кристаллизации.

4. Исследовано влияние скорости кристаллизации на тепловое расширение сплавов Al-11÷50 %Si. Дилатометрический анализ показал, что главной особенностью изменения ТКЛР для изучаемых сплавов является наличие аномалии расширения при  $T_{\text{исп}} = 250\text{...}350^\circ\text{C}$ , проявляющейся в резком увеличении значений ТКЛР в узком интервале  $T_{\text{исп}}$ . Наиболее ярко выражена аномалия линейного расширения у сплава с содержанием 10 % Si, при увеличении содержания кремния до 40% аномалия исчезает.

В сплавах близких к эвтектической концентрации (11,7% Si), высокая скорость кристаллизации (имитация жидкой штамповки) в большей мере снижает ТКЛР при  $T_{\text{исп}} = 50\text{...}100^\circ\text{C}$  и существенно уменьшает его аномалию линейного расширения.

Установлена возможность существенного снижения ТКЛР сплавов Al-(10÷30) % Si, закристаллизованных методом жидкой штамповки, при высоких температурах испытания  $T_{\text{исп}} = 400...450^{\circ}\text{C}$ .

4. Исследованы высококремнистые сплавы с содержанием кремния 55, 60, 65, 70 %. Получен легкий инвар на базе системы 60 % Si – 40 % Al, который имеет практически постоянные значения от 8,5 до  $9,0 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> во всем температурном интервале испытаний от 50 до 450 °C.

5. Исследовано влияние обработки расплава, которая заключается в продувке расплава парами водного раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 5 – 15 минут при температуре 800 – 1100°C. Дилатометрический анализ показал, что предложенный режим обработки приводит к снижению ТКЛР сплавов Al-20÷40%Si в низкотемпературном интервале испытаний со значений  $\alpha_{50\div150} = 18 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> до  $16,6 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> для сплава Al-20%Si и со значений  $\alpha_{50\div150} = 13,2 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> до  $11,3 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> для сплава Al-40%Si.

Металлографический анализ показал, что модифицирование сплавов Al-(20÷40) % Si путем обработки расплава парами водного раствора  $\text{CuSO}_4$  обеспечивает диспергирование всех структурных составляющих. Высокоскоростная кристаллизация ( $v \sim 100$  °C/с) модифицированных сплавов способствует дополнительному измельчению кристаллов первичного кремния и формированию более равномерной структуры.

6. Исследовано влияние обработки расплава, которая заключается в продувке расплава парами карбамида при температурах 700...900 °C в течение 3...6 мин. Выявлено, что продувка расплава приводит к снижению ТКЛР алюминиевых сплавов Al-Si доэвтектического состава во всем интервале температур испытания. Наибольшее снижение ТКЛР наблюдается в интервале 50÷150 °C со значений  $19 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> до  $15,7 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Термическая обработка при 100÷200 °C позволяет дополнительно снизить ТКЛР: для малокремнистых сплавов наиболее эффективной признана обработка при 150 °C, для высококремнистых – при 200 °C.

7. Исследовано воздействие модифицирования расплава смесью карбонатов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) на микроструктуру и технологичность алюминиевых сплавов си-

стемы Al-Si. Показано, что данный вид обработки расплава повышает технологические и физические свойств сплавов Al-15, 20, 30, 40% Si. Наблюдается увеличение предельной степени пластической деформации и снижение ТКЛР в рабочем интервале температур испытания.

Металлографический анализ показал, что структура сплавов обычного приготовления состоит из грубых кристаллов кремнистой фазы неправильной формы и тонкодисперсной эвтектики. Обработка расплава приводит к значительному измельчению кристаллов кремнистой фазы, однако происходит огрубление эвтектики. Установлено, что модифицирование расплава смесью карбонатов в наибольшей мере по сравнению с остальными способами позволяет снизить температуру приготовления высококремнистых сплавов алюминия и резко сократить общее время от расплавления алюминия до заливки сплава.

8. Исследовано влияние комплексного модифицирования смесью  $\text{Cu}_3\text{P}+\text{LiH}$  на структуру и пластичность сплавов Al-15, 20, 30, 40% Si. Металлографический анализ показал, что при обработке расплава модификаторами, в составе которых фосфор- и водородсодержащие вещества, достигается увеличение содержания водорода в слитках и значительное измельчение кристаллов кремнистой фазы.

9. Исследовано влияние обработки расплава путем выстаивания в атмосфере водяного пара при 920 °С в течение 15 – 45 мин. Установлено, что предложенный вид обработки расплава способствует диспергированию первичных и эвтектических кристаллов кремнистой фазы.

10. Установлено, что горячая пластическая деформация модифицированных заэвтектических сплавов Al-Si способствует улучшению параметров их структуры, прежде всего, измельчению и сфероидизации КПК и эвтектических частиц кремнистой фазы. При этом значительно повышаются их механические свойства: предел прочности возрастает в 1,5 – 1,8 раза, а относительное удлинение увеличивается в 2 – 4 раза по сравнению с литым состоянием.

Дилатометрический анализ показал, что проведение горячей пластической деформации модифицированных сплавов Al – 15÷30% Si способствует увеличе-

нию ТКЛР в низкотемпературном интервале испытаний и значительному его снижению при высоких температурах испытания.

11. Исследовано тепловое расширение двойных сплавов системы Al-Cu с содержанием меди от 5 до 30 %. Установлено, что легирование медью от 5 до 15% приводит к резкому увеличению ТКЛР алюминия при температуре испытания  $T_{\text{исп.}} = 300$  °С. Дальнейшее увеличение содержания меди до 30% существенно снижает ТКЛР алюминия во всем интервале испытаний. Сравнительный анализ влияния легирования медью и кремнием на ТКЛР алюминия показал, что кремний более эффективен.

12. Исследовано влияние термообработки на тепловое расширение сплавов Al – 4 – 10% Cu. Выявлено, что чем выше значения ТКЛР при  $T_{\text{исп}} = 300$  °С, тем сильнее его снижение после длительного нагрева при 300 °С.

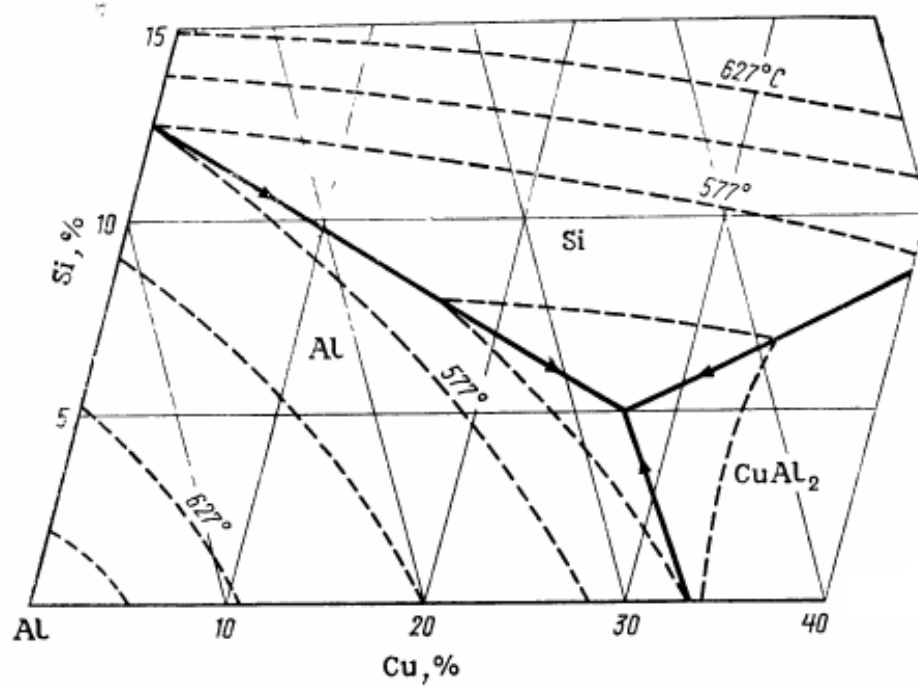
Установлено, что горячая и холодная пластическая деформации сплавов Al – 10÷20% Cu существенно влияет на их тепловое расширение, причем эффект деформации усиливается при увеличении содержания меди. На примере сплавов алюминия с 10, 15 и 20 % меди, показано, что пластическая деформация и последующий рекристаллизационный отжиг полностью устраняют аномалии линейного расширения изучаемых сплавов.

#### 4 ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al – Si – Cu

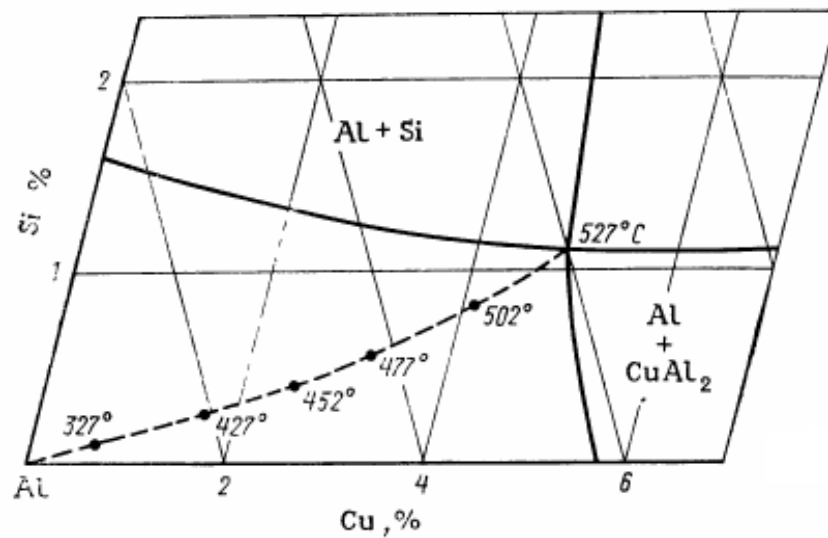
Многолетние исследования особенностей теплового расширения двойных сплавов Al-Si и Al-Cu, позволяют заключить, что они могут иметь широкий спектр значений ТКЛР, величина которого, в первую очередь, определяется содержанием легирующих элементов [84]. И кремний, и медь снижают ТКЛР алюминиевых сплавов, когда их содержание значительно превышает предельную растворимость. Поэтому практическую значимость имеет исследование тройных сплавов системы Al – Si – Cu. В основном медь применяют для улучшения механических свойств сплавов термически упрочняемых алюминиевых сплавов. При введении меди происходит повышение прочности при высоких температурах, однако снижаются коррозионная стойкость и электродный потенциал. Приведены многочисленные исследования термодинамических свойств расплавов, электронная структура меди в сплавах и т.д. [106]. В нашем случае исследовано влияние меди на ТКЛР сплавов Al – Si – Cu.

Литейные свойства тройных сплавов системы Al – Si – Cu значительно выше, чем у двойных сплавов Al – Cu [102, 106]. По герметичности и коррозионной стойкости они уступают сплавам Al – Si, но превосходят их по жаропрочности и обрабатываемости резанием. Наиболее жаропрочными являются сплавы марок АК5М и АК5Мч [105, 157].

Диаграмма состояния системы Al – Si – Cu (алюминиевый угол) представлена на рисунке 4.1. Что касается фазового состава сплавов Al – Si – Cu, в данной системе не образуются тройные соединения. Здесь в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фазы  $\text{CuAl}_2$  и кремний [106]. В равновесном состоянии при температуре 525 °С и концентрациях легирующих элементов 27% Cu и 5% Si происходит тройная эвтектическая реакция  $\text{Ж} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Si} + \text{CuAl}_2$  [103]. Снижение температуры приводит к уменьшению растворимости Cu и Si в алюминиевом твердом растворе.



а



б

а – проекция поверхности ликвидуса; б – положение вершины трехфазного треугольника Al – CuAl<sub>2</sub> – Si при разных температурах

Рисунок 4.1 – Диаграмма состояния системы Al-Si-Cu (алюминиевый угол) [106]

В случае неравновесной кристаллизации фазы Si и CuAl<sub>2</sub> обнаруживаются при значительно меньших концентрациях меди и кремния по сравнению с их предельной растворимостью в алюминиевом твердом растворе. Авторским коллективом [103] выявлено, что обычно в литом состоянии в результате вырождения эв-

тектики фаза  $\text{CuAl}_2$  имеет вид прожилок, редко обнаруживаются колонии тройной эвтектики  $(\text{Al})+\text{Si}+\text{CuAl}_2$ . В процессе термообработки кремнистая фаза более склонна к сфероидизации, нежели фаза  $\text{CuAl}_2$ .

В предыдущей главе отмечалось, что при высоких скоростях охлаждения в процессе кристаллизации алюминиевых сплавов образуются мелкие кристаллы первичного и эвтектического кремния, а также дисперсные частицы фазы  $\text{CuAl}_2$ . Улучшение параметров микроструктуры исследуемых сплавов благоприятно влияет на физико-механические свойства в целом и на ТКЛР в частности.

Согласно равновесной диаграмме состояния, в системе  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Cu}$  медь до 5% может находиться в твердом растворе. В промышленных сплавах на основе алюминия содержание меди не превышает 6% для деформируемых и 10% для литейных сплавов. Но в литературе встречается весьма мало сведений о влиянии высокого содержания меди на теплофизические свойства сплавов  $\text{Al} - \text{Si}$ . Известно, что увеличение содержания меди увеличивает прочность при высоких температурах и снижает скорость ползучести алюминия, хотя до сих пор не существует единого мнения о том, когда медь более эффективна – если она связана в фазе  $\text{CuAl}_2$  или если находится в твёрдом растворе. Поэтому представляет интерес изучение теплового расширения высоколегированных сплавов  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Cu}$  с содержанием меди, значительно превышающим предел растворимости.

В рамках научной школы «Новые металлические материалы и технология их обработки» проводились исследования закономерностей изменения микроструктуры и теплового расширения тройных сплавов системы  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Cu}$  специального назначения за счет совместного легирования при различном соотношении  $\text{Si}$  и  $\text{Cu}$  [68, 72, 84, 101, 158]. Учитывались также условия приготовления сплавов, такие как обработка расплава и скорость охлаждения при кристаллизации.

#### **4.1 Влияние меди на микроструктуру и тепловое расширение сплавов системы $\text{Al} - 11\% \text{ Si}$**

Традиционно используются добавки меди в количестве не более 8%. В нашем случае проводились исследования влияния нестандартных добавок меди на

образование первичных кристаллов кремнистой фазы. Изучалось влияние легирования медью на ТКЛР сплава Al – 11 % Si, который является основой промышленного и широко применяемого сплава АК12.

Дилатометрические исследования позволили установить плавное снижение значений ТКЛР сплава Al – 11% Si с содержанием меди от 4 до 40 % (таблица 4.1). Здесь следует отметить, что Cu снижает ТКЛР сплава, но ее действие проявляется слабее по сравнению с Si. Например, легирование сплава 30 % Cu (сумма легирующих элементов 41 %) снижает ТКЛР до значений  $\alpha_{50\div 150} = 15,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , что очень близко к значениям двойного сплава Al – 30 % Si  $\alpha_{50\div 150} = 16 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

Таблица 4.1 – Влияние меди на тепловое расширение сплавов Al – 11 % Si

Содержание меди в сплаве, %	Средний коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ при температуре нагрева, °C		
	50 – 150	200 – 300	350 – 450
-	19,2	22,9	19,4
4	19,5	21,1	24,4
11	18,3	20,1	16,2
20	16,9	21,3	15,8
30	15,6	18,4	19,8
40	14,0	15,8	17,6

Установлено, что легирование кремнием эффективнее снижает ТКЛР двойных сплавов Al – Si, нежели совместное легирование Si и Cu тройных сплавов системы Al – 11% Si – Cu сравнимых концентраций (рисунок 4.2). Показано, что тройной сплав Al – 11% Si – 4% Cu имеет средние значения  $\alpha_{50\div 150} = 19,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , тогда как двойной Al – 15% Si имеет  $\alpha_{50\div 150} = 18,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; сплав Al – 11% Si – 20% Cu имеет значения  $\alpha_{50\div 150} = 16,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , тогда как сплав Al – 30% Si имеет  $\alpha_{50\div 150} = 15,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; сплав Al – 11% Si – 30% Cu имеет значения  $\alpha_{50\div 150} = 15,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , тогда как сплав Al – 40% Si имеет  $\alpha_{50\div 150} = 13,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

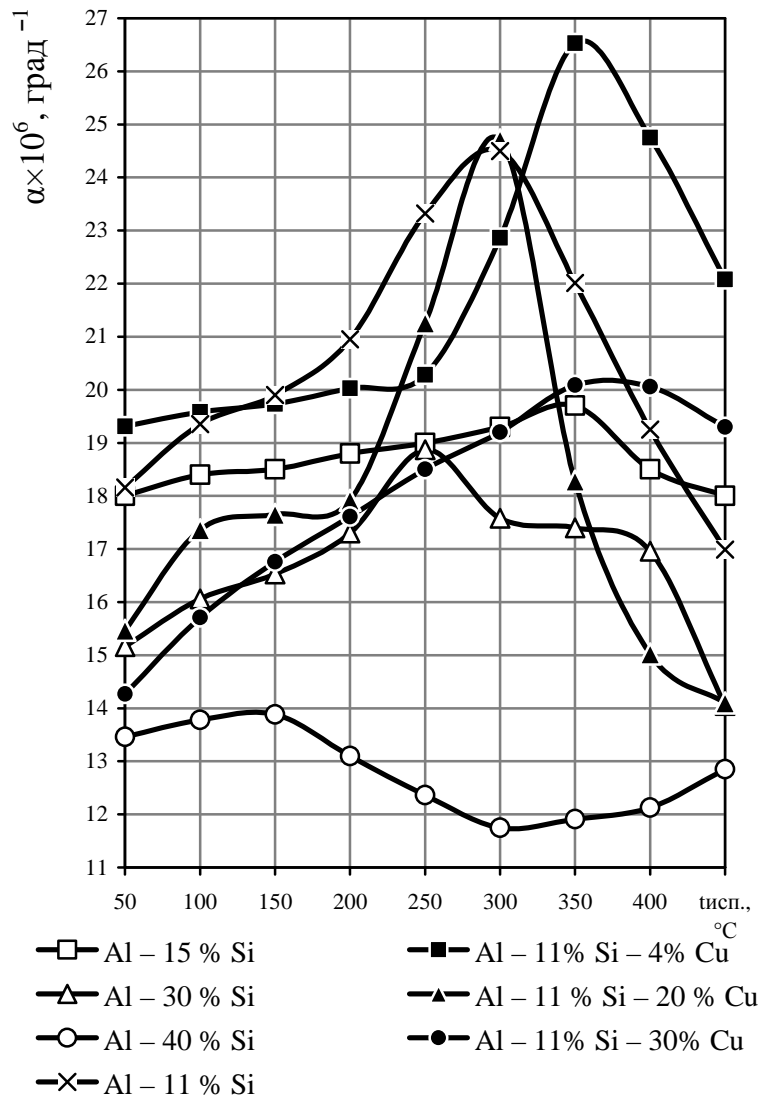


Рисунок 4.2 – Тепловое расширение сплавов Al – Si – Cu

Закономерности изменения величины ТКЛР сплавов Al – 11% Si – Cu в зависимости от содержания меди и от температуры испытания получены на графиках уравнений регрессии, представленных в виде трехмерной поверхности. Графики построены с помощью программы StatSoft Statistica 6.0 (рисунок 4.3). С помощью полученных графиков можно прогнозировать величину ТКЛР сплавов системы Al – 11% Si – Cu с заданным содержанием кремния в зависимости от содержания меди и температуры испытания.

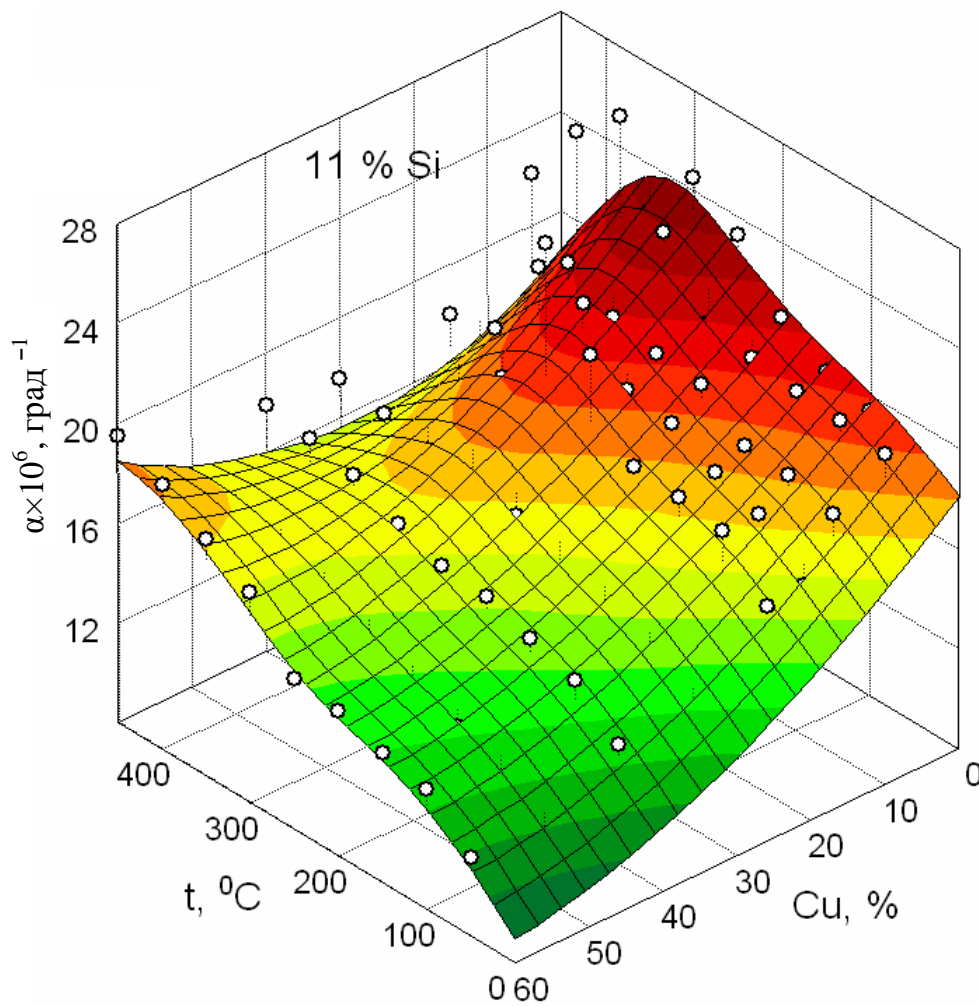
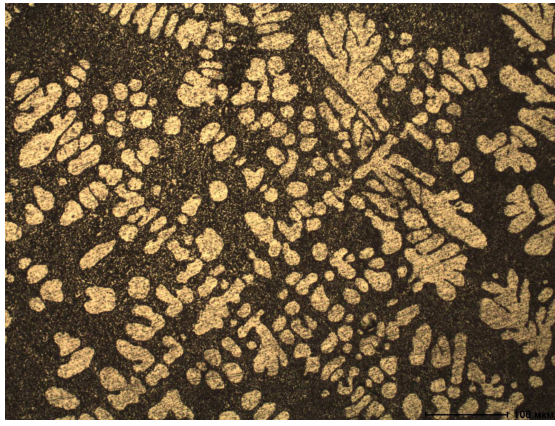
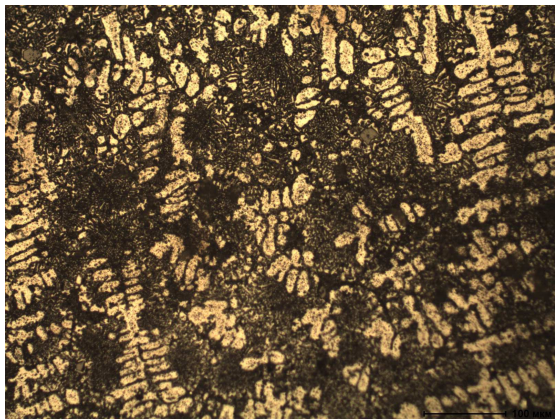
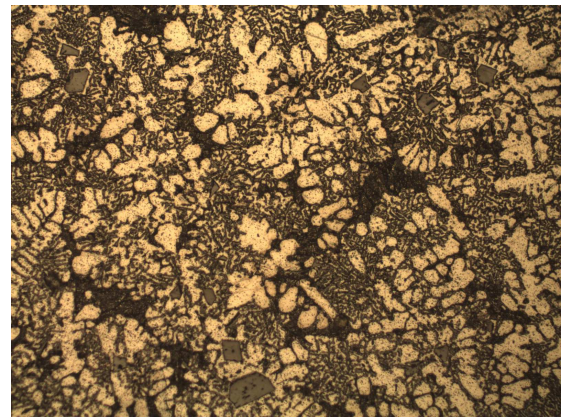
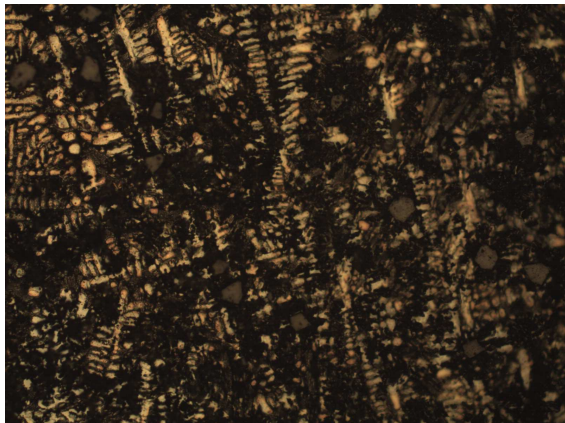
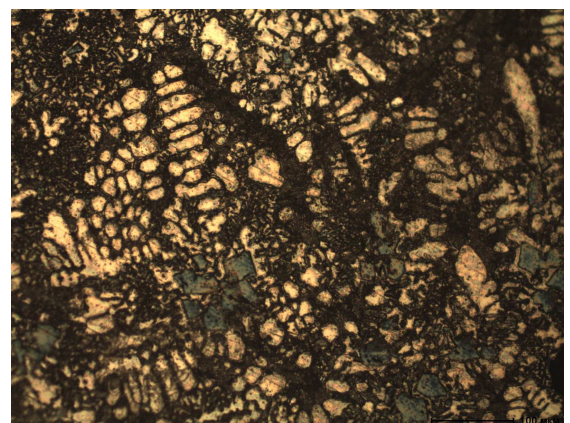


Рисунок 4.3 – Влияние содержания меди на ТКЛР сплавов Al – Si

На рисунке 4.4 представлена микроструктура сплавов Al – 11 % Si – Cu в сравнении со структурой двойного сплава Al – 11 % Si. Видно, что структура легированного сплава с небольшим содержанием меди Al – 11 % Si – 4÷6 % Cu представляет собой тонкие ветви дендритов твердого раствора и мелкодисперсную эвтектику (рисунок 4.4 б, в). Увеличение содержания меди приводит к образованию тройной эвтектики Al – Si –  $\text{CuAl}_2$  более крупного строения, а также способствует появлению первичных кристаллов кремнистой фазы (рисунок 4.4 г, д, е). На фотографиях микроструктур видна размодифицированная эвтектика и мелкие кристаллы Si-фазы округлой формы.

*a**б**в**г**д**е*

*a* – без меди, *б* – 4 % Cu, *в* – 6 % Cu, *г* – 8 % Cu, *д* – 10 % Cu, *е* – 12 % Cu

Рисунок 4.4 – Микроструктура сплавов на основе Al – 11% Si  
с различным содержанием меди

Для установления характера распределения элементов по сечению образцов, с помощью растрового электронного проводился рентгеноспектральный микроанализ и картирование образцов. Микроструктура сплавов Al – 11 % Si – Cu с различным содержанием меди представлена на рисунке 4.5.

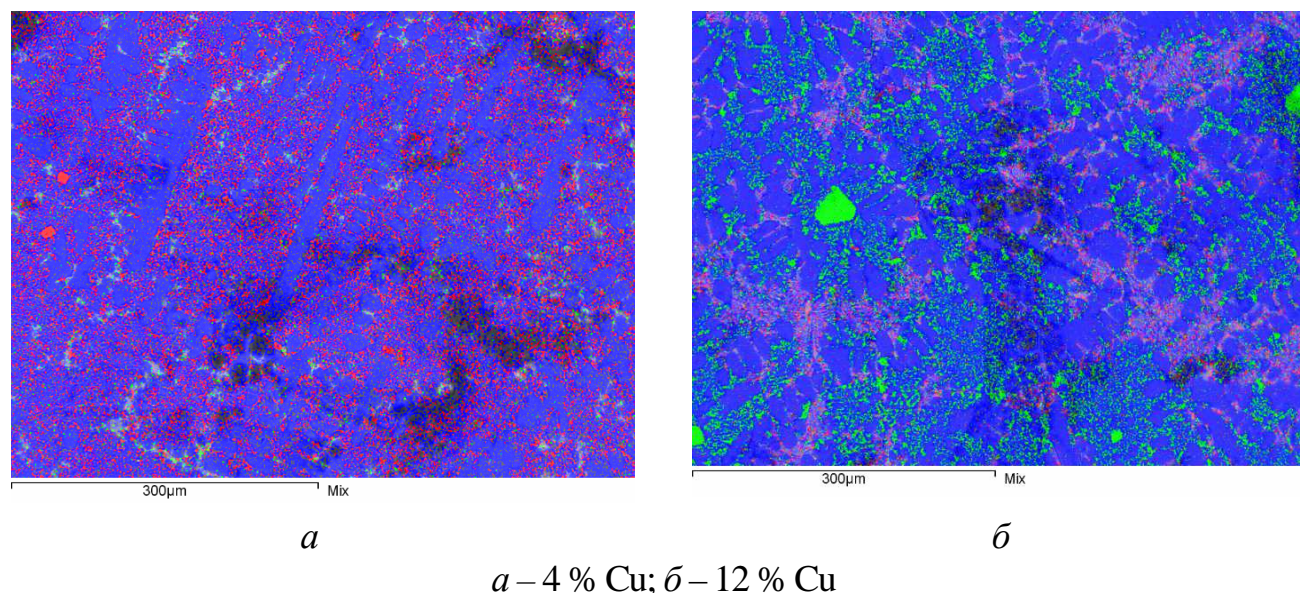
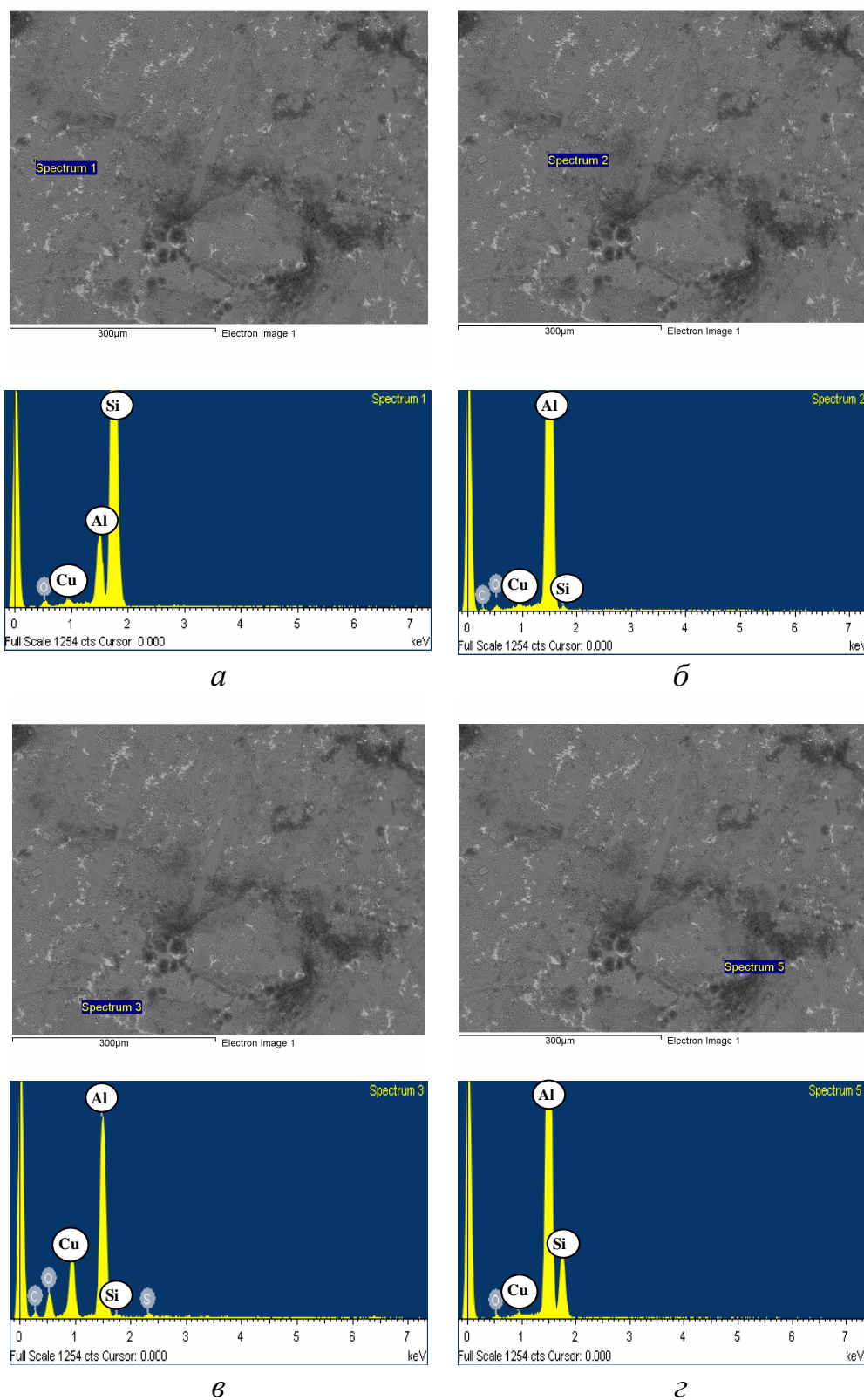


Рисунок 4.5 – Микроструктура сплавов на основе Al – 11% Si с различным содержанием меди

Рентгеноспектральный микроанализ – это метод определения состава вещества посредством анализа характеристического рентгеновского излучения. Количественный рентгеноспектральный микроанализ основан на том, что интенсивность характеристического излучения, испускаемого атомами элемента, пропорциональна концентрации этого элемента в образце. При взаимодействии электронов зонда и возникающего рентгеновского излучения с образцом сплава возникают многочисленные процессы, приводящие к искажению измеряемых концентраций элементов [159]. Для примерного определения элементного состава первичных кристаллов кремнистой фазы и различных участков тройной эвтектики и твердого раствора выбирали место набора рентгеновского спектра (рисунок 4.6). Метод рентгеноспектрального микроанализа считается неразрушающим методом исследования, так как при его применении в исследуемом образце не происходит необратимых изменений.



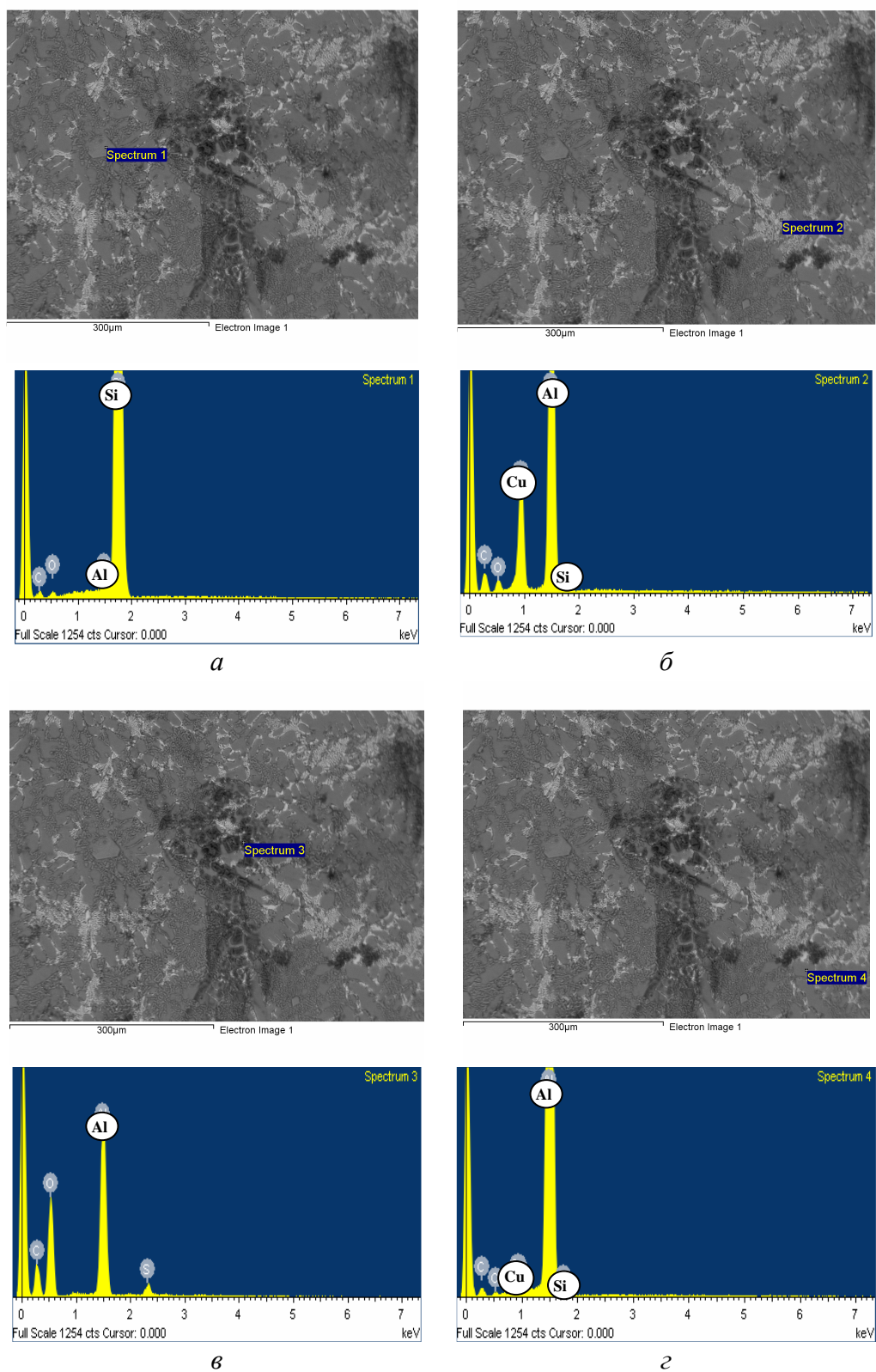
*a* – кремнистая фаза; *б, з* – твердый раствор на основе переменной растворимости легирующих элементов; *в* – фаза  $\text{CuAl}_2$

Рисунок 4.6 – Микроструктура и элементный состав сплава Al – 11 % Si – 4 % Cu в разных участках шлифа

Результаты количественного рентгеноструктурного микроанализа сплавов Al – 11% Si с различным содержанием Cu, полученные с помощью РЭМ подтверждают, что в их составе основными элементами являются Al, Si и Cu, наряду с которыми имеются примеси в виде O, C и S. Анализ характера распределения элементов указывают на то, что в исследуемых сплавах медь в основном входит в состав тройной эвтектики в виде фазы  $\text{CuAl}_2$ . Согласно [106], в системе Al – Cu – Si при температуре 525 °C происходит эвтектическое превращение согласно формуле  $\text{Ж} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Si} + \text{CuAl}_2$ . Поэтому наиболее вероятно, что определяемая Cu присутствует в сплаве в виде фазы  $\text{CuAl}_2$ . Элементный состав сплава подтверждает наличие фазы  $\text{CuAl}_2$ . В отдельных участках по сечению образца определяется значительное количество меди – до 17,42 % (рисунок 4.7, б). Таким образом, анализируя полученные результаты рентгеноспектрального микроанализа сплава Al – 11 % Si – 12 % Cu можно утверждать, что большую часть площади шлифа занимает твердый раствор переменной растворимости элементов, наряду с которым встречаются участки кремнистой фазы и участки фазы  $\text{CuAl}_2$ .

Установлено, что с увеличением содержания Cu в сплаве Al – 11% Si – Cu от 4 до 12% возрастает число участков с повышенным содержанием Cu, подтверждающих наличие частиц фазы  $\text{CuAl}_2$ , не входящих в эвтектику. Результаты металлографического анализа, полученные при помощи РЭМ, демонстрируют присутствие достаточно малой объемной доли фазы  $\text{CuAl}_2$  при содержании меди в сплаве в количестве 4% (рисунок 4.5, а, позиция 3), тогда как при введении в сплав меди в количестве 12 % объемная доля фазы составляет примерно 1/3 площади поверхности исследуемого образца (рисунок 4.5, б, позиция 2).

Качественный фазовый анализ был проведен с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 2,0 с излучением  $\text{Fe} - K_\alpha$  для сплавов Al – 11 % Si с содержанием меди 6, 8, 10 %. В результате расчета дифрактограмм было установлено, что в образцах исследованных сплавов присутствуют следующие фазы: в большом количестве  $\alpha$ -твердый раствор легирующих элементов в алюминии, в меньшем количестве  $\beta$ -твердый раствор легирующих элементов в алюминии, а также интерметаллид  $\text{CuAl}_2$ , что согласуется с диаграммой состояния тройной системы Al – Si – Cu.



*a* – кремнистая фаза; *б* – фаза  $\text{CuAl}_2$ ; *в*, *з* – твердый раствор

на основе переменной растворимости легирующих элементов

Рисунок 4.7– Микроструктура и элементный состав сплава Al–11 % Si–12 % Cu в разных участках шлифа

## 4.2 Влияние меди на микроструктуру и тепловое расширение сплавов системы Al – 20 ÷ 30% Si

Для проведения исследований выплавляли сплавы по методике, описанной во 2 главе. Дилатометрические исследования позволили установить, что легирование медью в количестве 2, 4 и 15% снижает ТКЛР сплава в интервале 50...250°C, но при этом наблюдается аномалия линейного расширения при температуре испытания 300 °C (таблица 4.2). Показано, что легирование медью в небольших количествах способствует незначительному снижению ТКЛР тройного сплава в рабочем интервале. Тогда как увеличение содержания меди приводит к снижению ТКЛР сплава Al – 20 % Si – 15 %Cu на 10% в сравнении с ТКЛР двойного сплава Al – 20 % Si.

Таблица 4.2 – Влияние меди на тепловое расширение сплава Al – 20 % Si

Содержание меди в сплаве, %	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ град <sup>-1</sup> при температуре нагрева, °C									Средний ТКЛР 50÷250
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	
-	17,4	18,2	18,7	19,2	20,1	19,2	17,2	17,4	11,3	18,7
2	16,5	17,4	17,8	18,8	20,1	21,7	20,7	20,1	19,5	18,1
4	16,7	17,7	18,0	18,1	19,4	24,4	21,6	17,6	15,4	18,0
15	16,4	16,8	16,9	17,2	17,4	17,7	20,1	17,2	15,5	16,9
20	13,6	14,6	14,6	14,6	14,4	15,1	15,7	15,9	16,3	14,4
30	10	13,5	14,4	14,6	16,3	16,6	16,8	17,2	17,5	14,1
40	8,5	9,3	9,9	10,5	10,9	11,1	12,0	13,3	14,2	9,8
50	5,3	5,7	6,2	7,0	7,1	7,3	7,4	8,6	8,8	6,3

Увеличение содержания меди до 20 % приводит к *стабилизации* значений ТКЛР в данном температурном интервале для сплава Al – 20 % Si – 20 % Cu. Дальнейшее увеличение содержания меди от 20 до 50% способствует плавному снижению значений ТКЛР тройных сплавов во всем температурном интервале испытаний (рисунок 4.8). Видно, что легирование сплава Al – 20 % Si медью в больших количествах устраняет аномалию линейного расширения, характерную для двойного сплава и приводит к значительному снижению ТКЛР во всем температурном интервале испытаний [160].

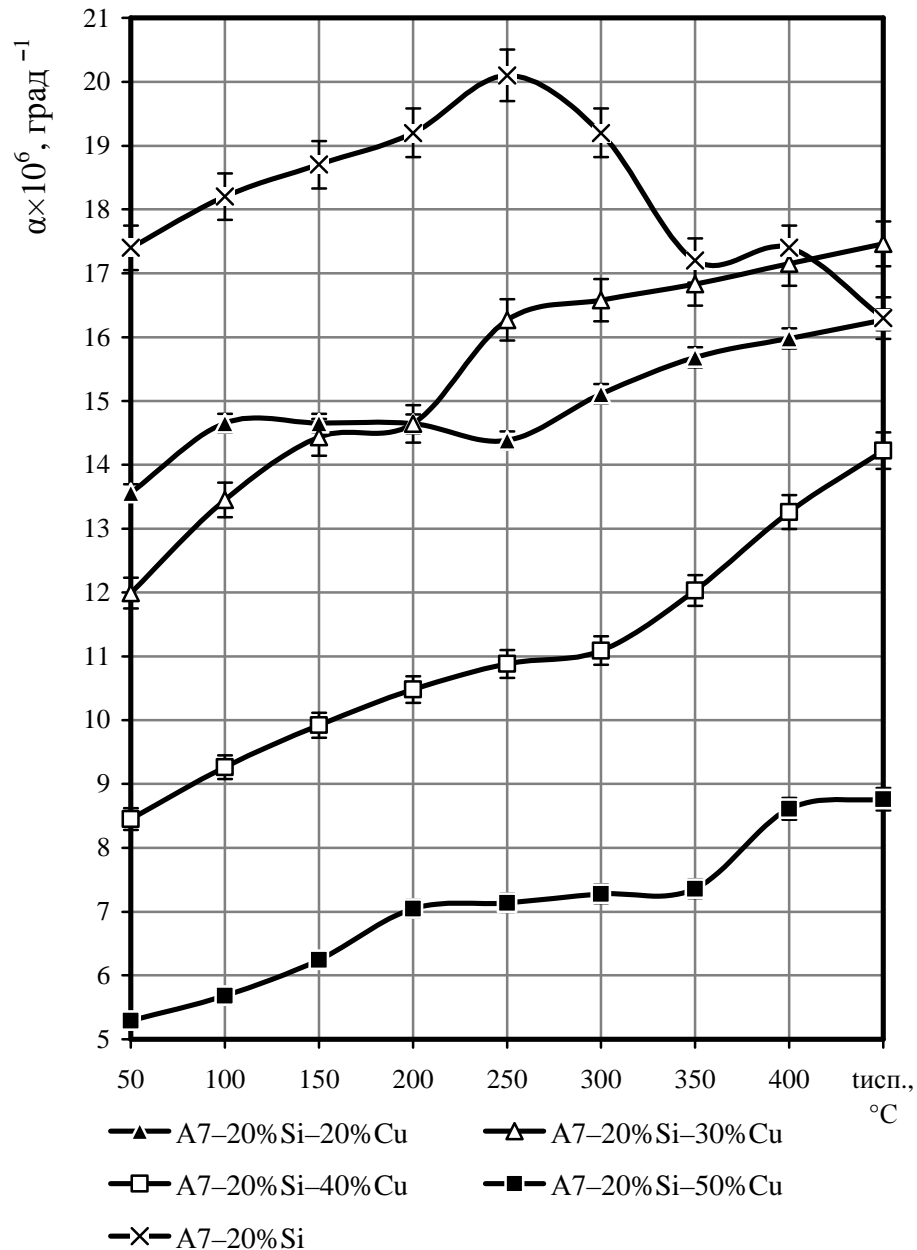
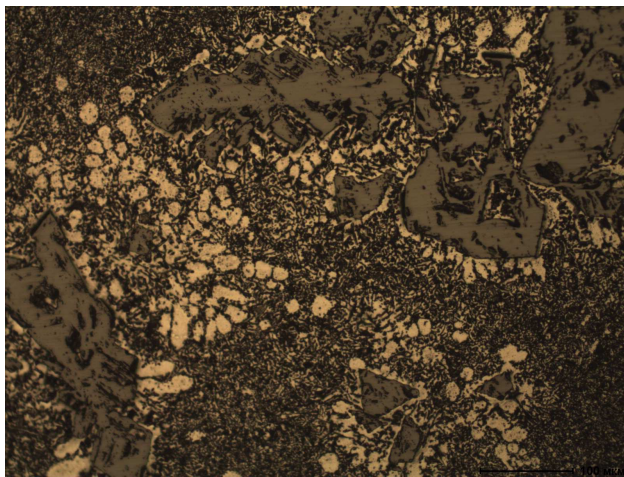


Рисунок 4.8 – Тепловое расширение алюминиевых сплавов Al – 20% Si – Cu

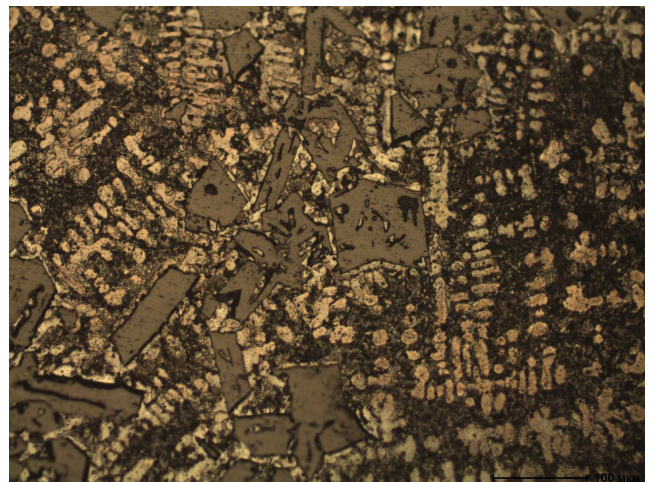
Установлено, что с увеличением содержания кремния влияние меди на величину ТКЛР проявляется более заметно. Был проведен сравнительный анализ изменения значений ТКЛР при легировании двойных сплавов Al – Si медью в количестве 20%, который показал, что значения ТКЛР тройного сплава Al – 11% Si – 20% Cu в интервале температур 50 – 150°C на 12% ниже ТКЛР двойного сплава Al – 11% Si. Тогда как значения ТКЛР тройного сплава Al – 20% Si – 20%Cu в этом же интервале испытаний на 23% ниже ТКЛР двойного сплава Al – 20% Si. Полученные

экспериментальные данные позволяют сделать заключение о том, что легирование сплава Al – 20% Si медью в количестве более 20% приводит к значительному снижению ТКЛР тройных сплавов Al – 20% Si – Cu.

Металлографический анализ изучаемых сплавов, проведенный при помощи оптического микроскопа, показывает, что введение кремния и меди в сравнимых концентрациях способствует образованию более мелких первичных кристаллов кремнистой фазы рисунке 4.9. Между кристаллами кремнистой фазы располагается дисперсная эвтектика и дендриты твердого раствора. Следует отметить, что в тройном сплаве увеличивается размер дендритных ветвей и уменьшается расстояние между ними.



*a*



*б*

*a* – сплав Al – 20 % Si, *б* – сплав Al-20 % Si-% 20 Cu

Рисунок 4.9 – Микроструктура сплавов

Микроструктура исследуемого сплава, полученная с высоким пространственным разрешением с помощью растрового электронного микроскопа, позволяет более детально изучить тонкое строение тройной эвтектики, располагающейся между первичными кристаллами кремнистой фазы (рисунок 4.10). При увеличении  $\times 500$  видно, что эвтектика имеет мелкоигольчатое строение со средним размером частиц эвтектического кремния не более 10 мкм. Кристаллы первичного

кремния по-прежнему имеют преимущественно полиэдрическую форму, но приобретают сложную конфигурацию с полостями внутри.

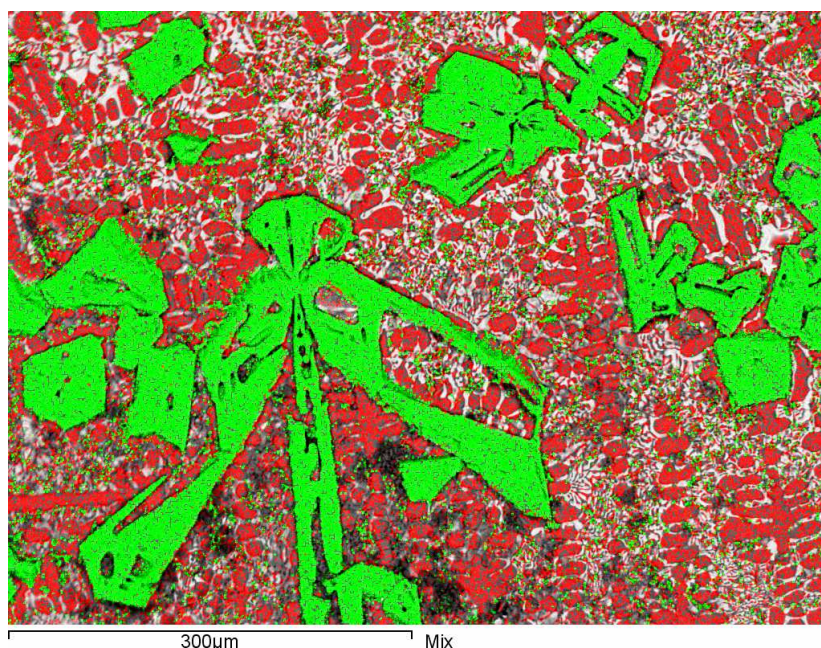
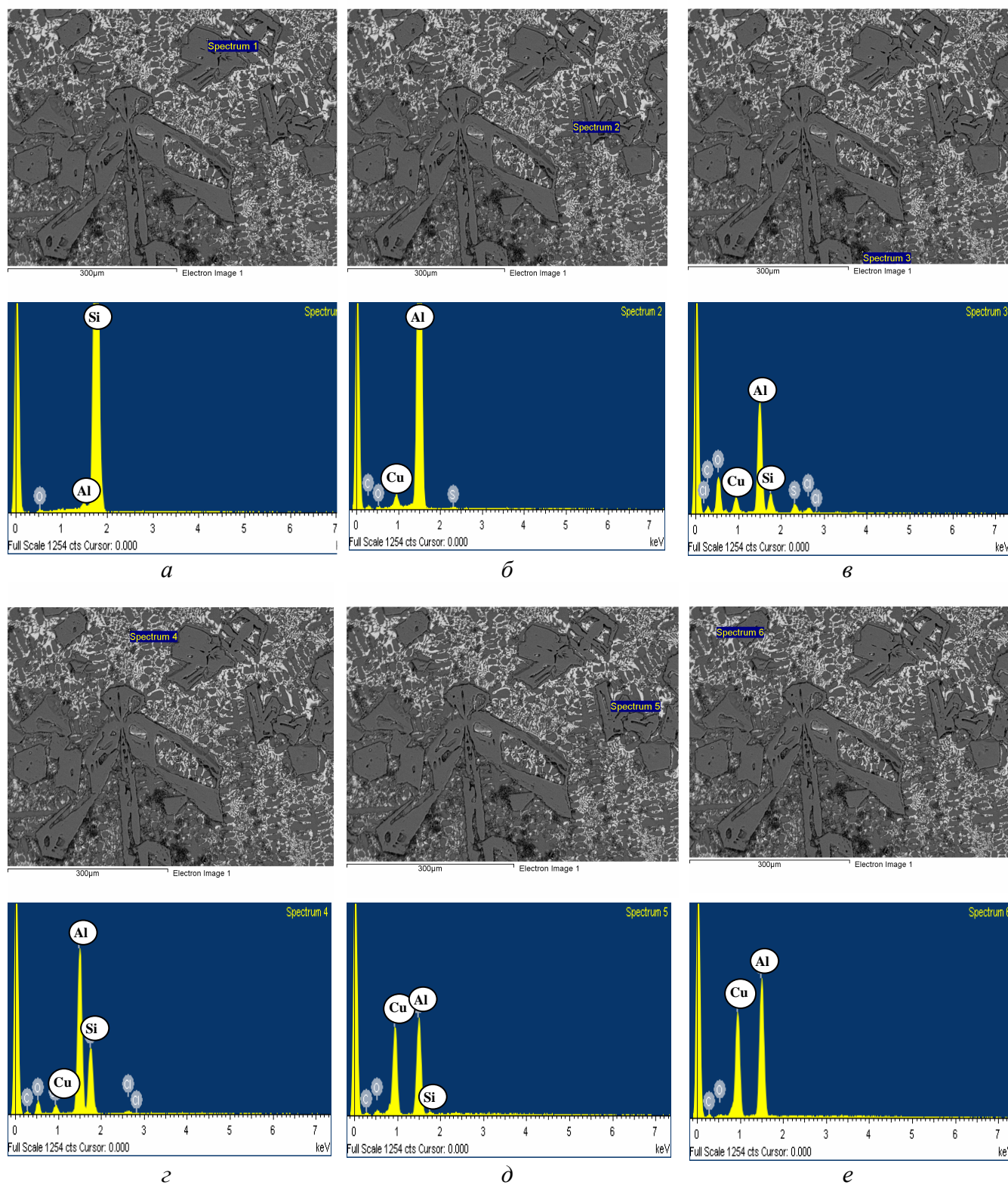


Рисунок 4.10 – Микроструктура сплава Al – 20 % Si – 20 % Cu

Результаты рентгеноспектрального микроанализа сплава Al – 20 % Si – 20 % Cu показывают, что в отдельных участках эвтектики наблюдается высокое процентное соотношение Cu и Al (37 % и 52 %, а также 41 % и 47% соответственно), что подтверждает наличие в них частиц фазы  $\text{CuAl}_2$ . Таким образом, кремний присутствует в составе тройной эвтектики в виде частиц игольчатой формы, а медь в основном входит в состав тройной эвтектики в виде фазы  $\text{CuAl}_2$ . Участки  $\alpha$ -твердого раствора имеют форму дендритов (рисунок 4.11, позиция б-г).

Было изучено влияние меди на микроструктуру и тепловое расширение сплавов Al – 30 % Si – Cu. Наиболее ярко действие меди, стабилизирующее ТКЛР, проявляется у высококремнистых сплавов с содержанием 30÷50 % Si. На рисунке 4.12 показано, что легирование двойного сплава Al – Si медью в равных концентрациях приводит к образованию тройного сплава Al – 30 % Si – 30 % Cu со слабо изменяющимся ТКЛР во всем температурном интервале испытаний от  $\alpha_{50} = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  до  $\alpha_{450} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .



*a* – кремнистая фаза; *б, в, г* – твердый раствор на основе переменной растворимости легирующих элементов; *д, е* – фаза  $\text{CuAl}_2$

Рисунок 4.11 – Микроструктура и элементный состав сплава

Al – 20 % Si – 20 % Cu в разных участках шлифа

Установлено, что сплавы Al – 30 % Si – 20÷40 % Cu имеют стабильные значения ТКЛР в интервале 50÷200 °С. По сути, полученные сплавы являются легкими инварами.

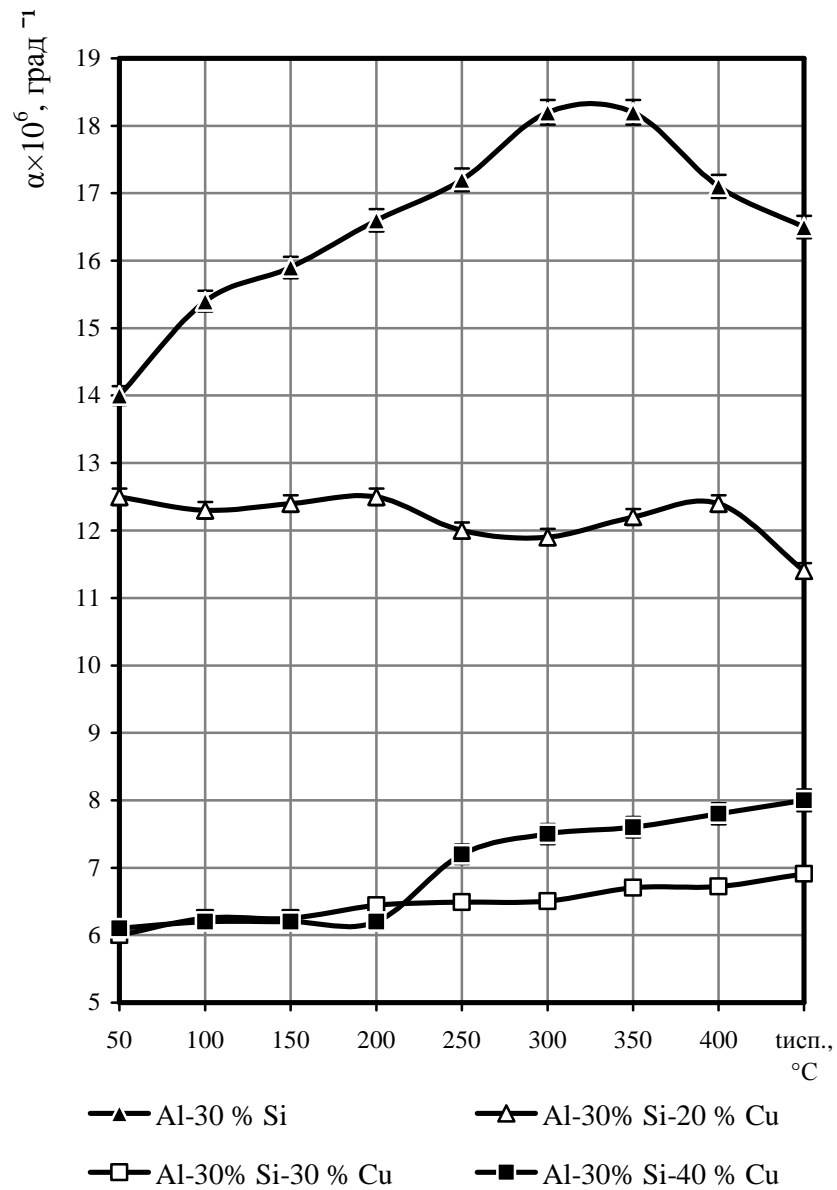
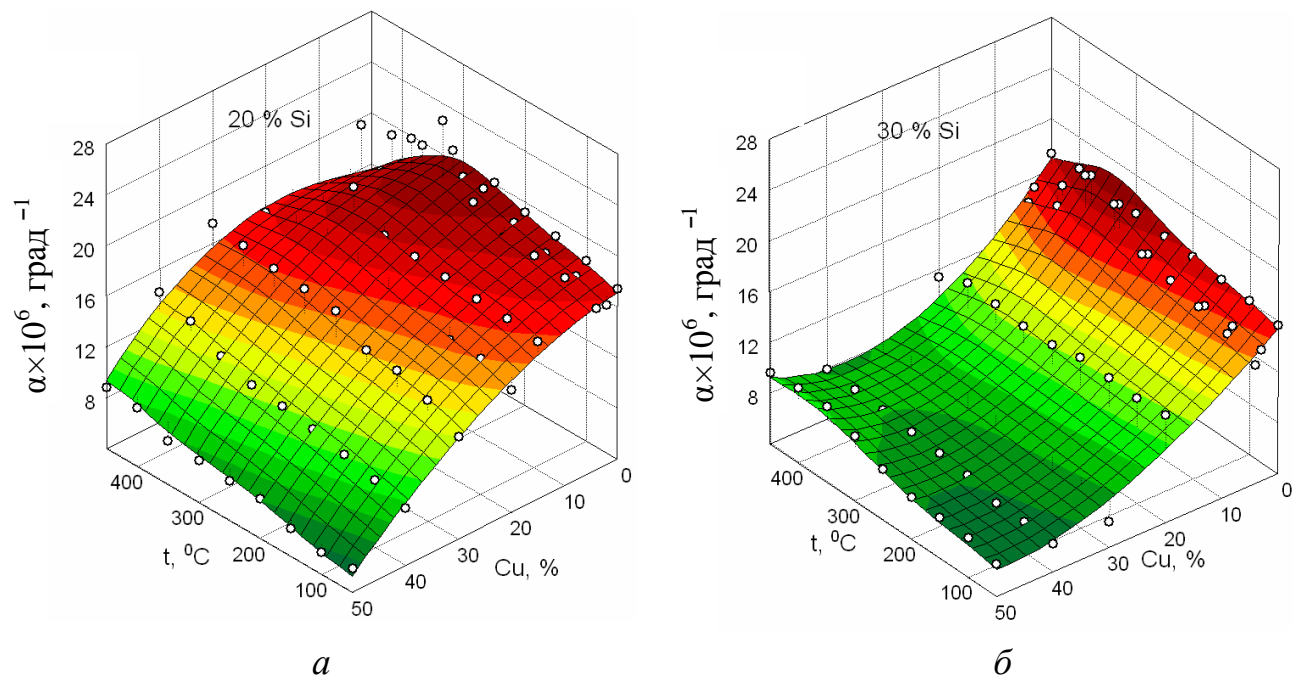


Рисунок 4.12 – Тепловое расширение алюминиевых сплавов Al – 30% Si – Cu

Закономерности изменения величины ТКЛР сплавов Al – 20÷30% Si – Cu в зависимости от содержания меди и от температуры испытания получены на графиках уравнений регрессии, представленных в виде трехмерной поверхности. Графики построены с помощью программы StatSoft Statistica 6.0 (рисунок 4.13).

С помощью полученных графиков можно прогнозировать величину ТКЛР сплавов Al – 20÷30% Si – Cu с заданным содержанием кремния в зависимости от содержания меди и температуры испытания.



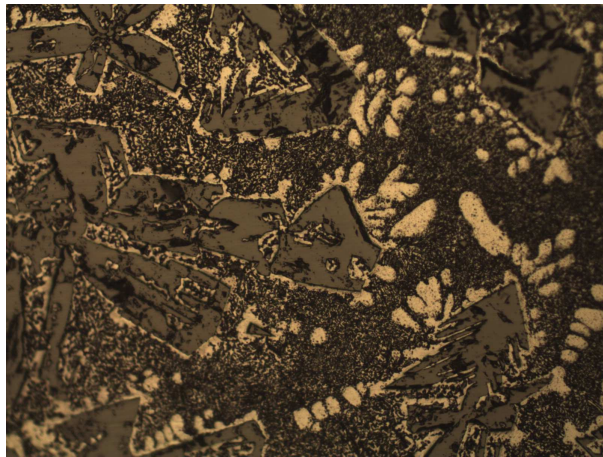
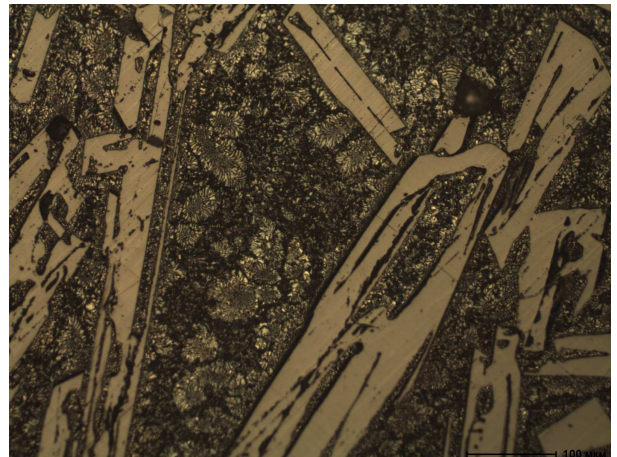
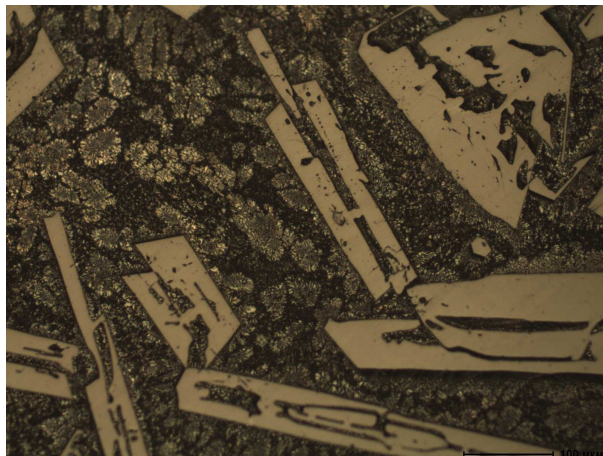
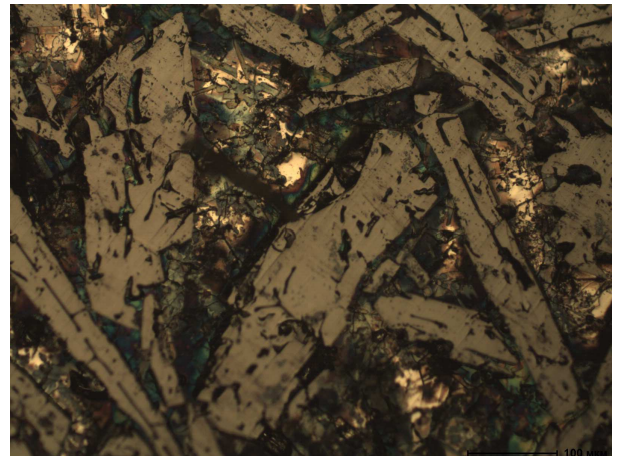
а – сплав Al – 20% Si – Cu; б – сплав Al – 30% Si – Cu

Рисунок 4.13 – Влияние содержания меди на ТКЛР сплавов Al – Si – Cu

Выявлена закономерность изменения ТКЛР сплавов Al – 20% Si, содержащих от 4 до 50% меди, в интервале испытаний 50 – 150 °С. Так увеличение содержания меди способствует плавному снижению ТКЛР исследуемых сплавов со значений 17,5 до  $5,7 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ , что характерно для сплавов инварного типа. Показано, что для сплава Al – 30 % Si нецелесообразно введение меди более 30%, т.к. увеличение содержания меди до 40% не только не приводит к дальнейшему снижению значений ТКЛР, но наблюдается его повышение в высокотемпературном интервале испытаний.

Результаты металлографического анализа изучаемых сплавов с помощью оптического микроскопа представлены на рисунке 4.14. Установлено, что при введении в сплав 20 ÷ 30 % Cu наблюдается частичное размодифицирование эвтектики, кристаллы кремнистой фазы преимущественно имеют форму пластин.

При введении 40 % Cu кремнистая фаза теряет четкую огранку, между ее кристаллами видна размодифицированная эвтектика.

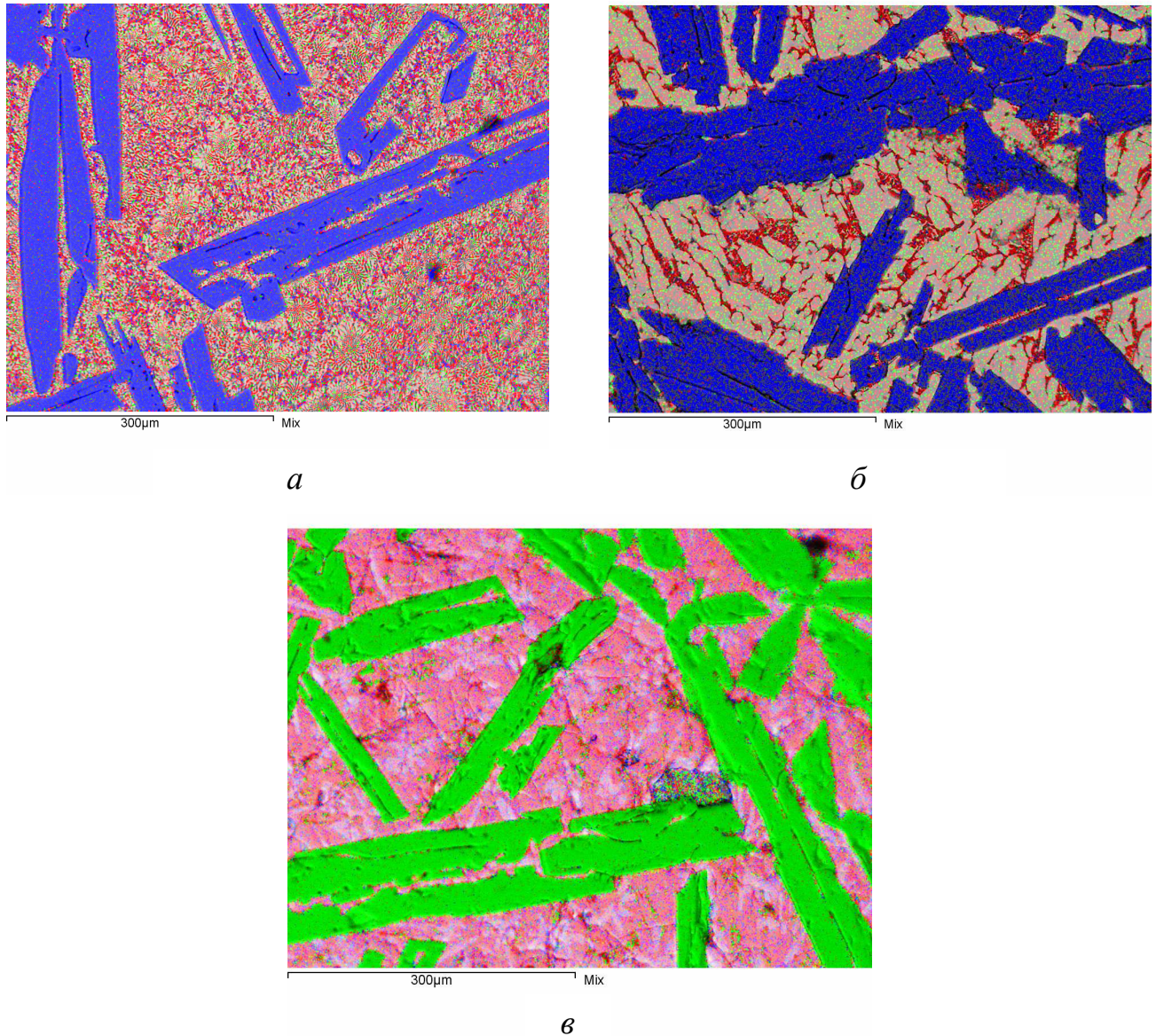
*a**б**в**г*

*a* – без Cu, *б* – 20% Cu, *в* – 30% Cu, *г* – 40% Cu

Рисунок 4.14 – Микроструктура сплавов на основе Al – 30% Si – Cu x200

Для выяснения характера структурообразования высоколегированных сплавов проводился металлографический анализ сплавов на основе Al – 30% Si с различным содержанием Cu помощью РЭМ (рисунок 4.15).

Выявлено, что между кристаллами кремнистой фазы встречаются участки твердого раствора Cu в Al и участки с повышенным содержанием меди (40% Cu и 49% Al) либо (38% Cu и 53% Al), которые представляют собой фазу  $\text{CuAl}_2$ . Такие изменения в структуре приводят к значительному снижению ТКЛР со значений  $12,4 \cdot 10^{-6}$  до  $6,0 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  в интервале 50...150°C.

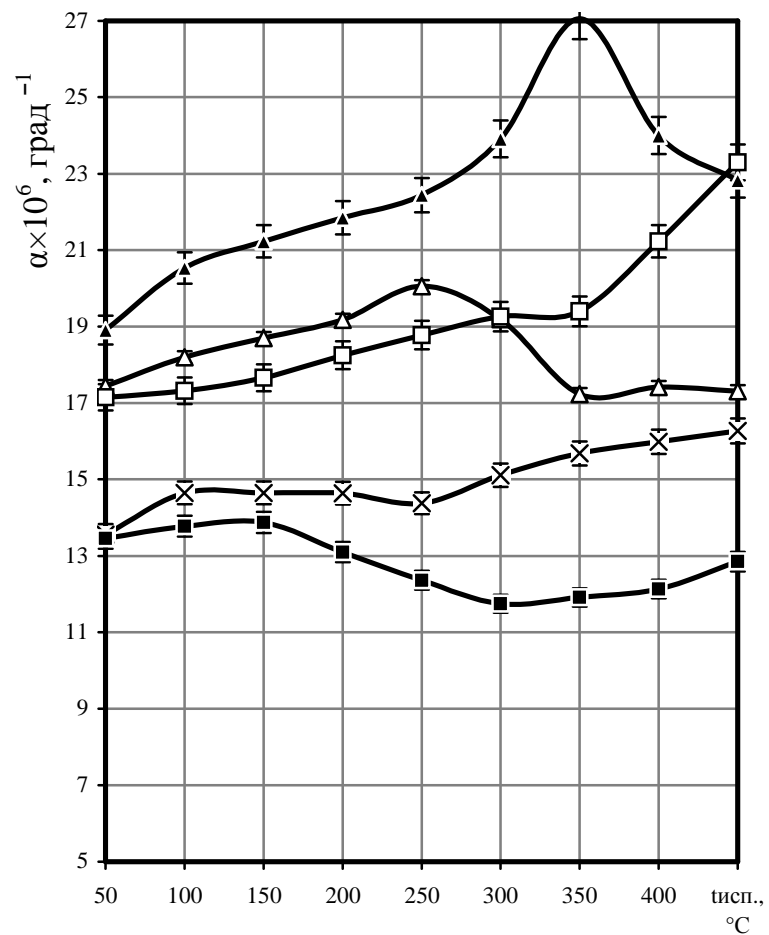


*a* – 20% Cu, *б* – 30% Cu, *в* – 40% Cu

Рисунок 4.15 – Микроструктура сплавов на основе Al – 30% Si с различным содержанием Cu

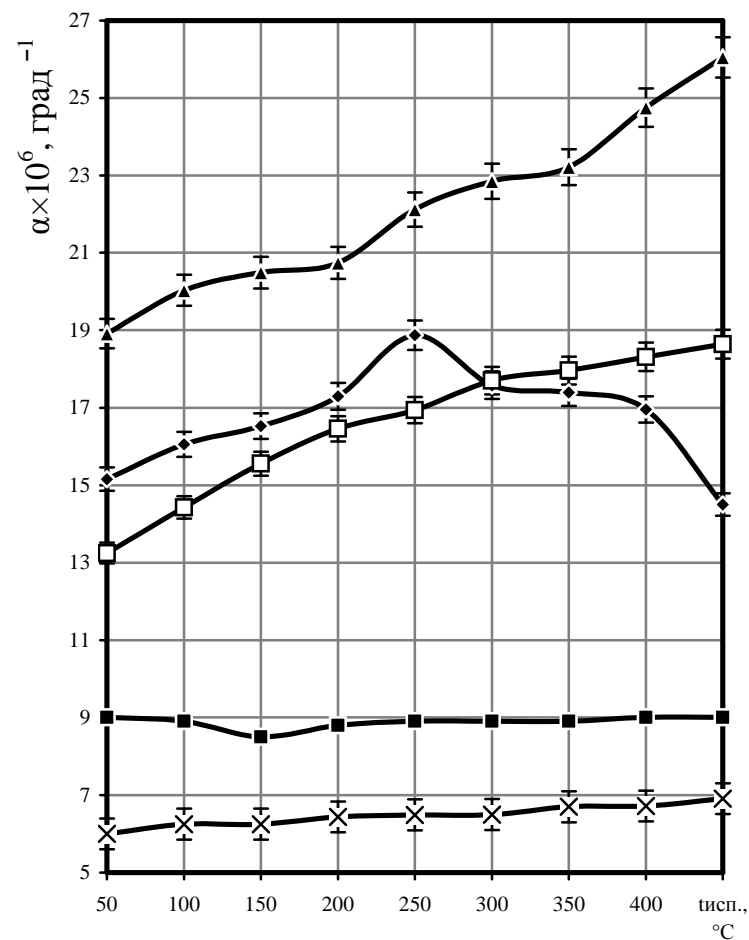
Для более подробного анализа влияния легирования кремнием и медью в сравнимых концентрациях на ТКЛР было проведено сравнение сплавов, содержащих 20% Cu и 20% Si отдельно и совместно, а также двойных сплавов, содержание кремния и меди в которых было равно суммарному содержанию легирующих элементов.

Установлено, что тройной сплав Al – 20%Si – 20%Cu имеет более низкие значения ТКЛР по сравнению с двойным сплавом Al – 40%Cu во всем температурном интервале, однако сравнение с двойным сплавом Al – 40%Si показывает эффективность введения большего количества кремния, нежели совместное введение кремния и меди сравнимых концентраций (рисунок 4.16, а).



—△— Al - 20 % Si  
 —△— Al - 20 % Cu  
 —×— Al - 20 % Si - 20 % Cu  
 —■— Al - 40 % Si  
 —□— Al - 40 % Cu

*a*



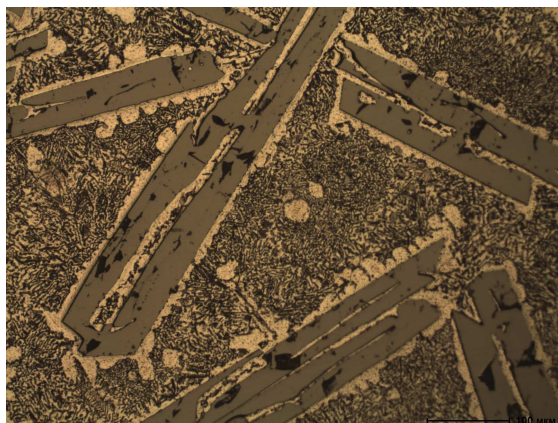
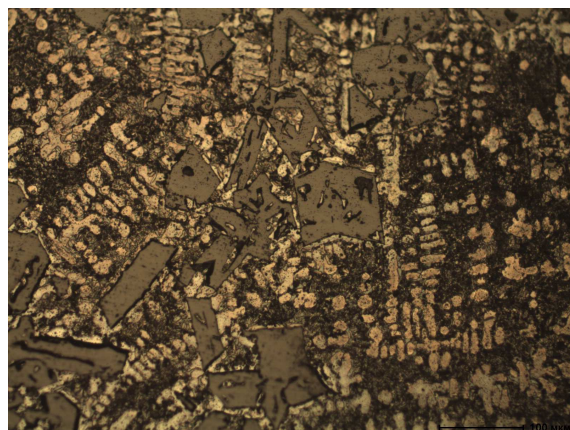
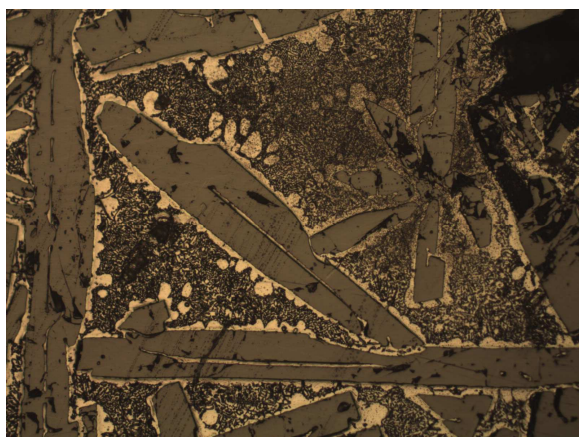
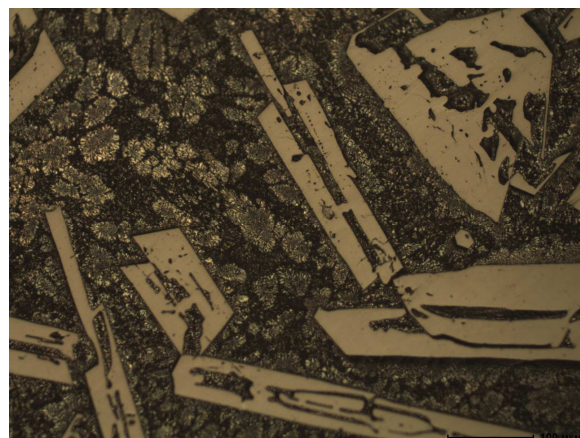
—◆— Al - 30 % Si  
 —△— Al - 30 % Cu  
 —×— Al - 30 % Si - 30 % Cu  
 —■— Al - 60 % Si  
 —□— Al - 50 % Cu

*б*

*a* – сплав Al – 20 % Si – 20% Cu; *б* – сплав Al – 30 % Si – 30% Cu

Рисунок 4.16 – Тепловое расширение сплавов Al – Si – Cu

Однако металлографический анализ исследуемых сплавов показывает, что тройной сплав Al – 20%Si – 20%Cu имеет более благоприятную микроструктуру, нежели двойной сплав сравнимой концентрации (рисунок 4.17 *а, б*). В тройном сплаве первичные кристаллы кремнистой фазы имеют наименьшие размеры и наиболее благоприятную форму.

*а**б**в**г*

*а* – сплав Al – 40% Si, *б* – сплав Al – 20% Si – 20% Cu,

*в* – сплав Al – 60% Si, *г* – сплав Al – 30% Si – 30% Cu

Рисунок 4.17 – Микроструктура двойных и тройных сплавов x200

Аналогично проводилось сравнение ТКЛР сплавов, содержащих 30% Cu и 30% Si отдельно и совместно, а также двойных сплавов, содержание кремния и меди в которых было равно суммарному содержанию легирующих элементов (рисунок 4.16, б).

Выявлено, что тройной сплав Al–30%Si–30%Cu имеет самый низкий и стабильный ТКЛР во всем интервале испытаний, в сравнении с двойными сплавами Al–60%Si и Al–60%Cu сравнимых концентраций. Сравнение микроструктуры исследуемых сплавов показывает, что двойной сплав Al–60%Si имеет наиболее благоприятную структуру, нежели тройной сплав сравнимых концентраций (рисунок 4.17 в, з).

Установлено, что введение меди в сплавы заэвтектического состава Al – 20÷30 % Si, в микроструктуре которых помимо эвтектики изначально присутствуют частицы кремнистой фазы, способствует увеличению размеров этих выделений и образованию пористости.

#### **4.3 Влияние меди на микроструктуру и тепловое расширение сплавов системы Al – 40÷50% Si**

Изучалось влияние легирования медью на тепловое расширение сплавов Al – 40÷50 % Si. Сплавы готовили следующим образом: шихтовый алюминий расплавляли, вводили в него кремний в количестве 40 % и 50 % и медь в количестве 15, 20, 40 и 50 %. После растворения легирующих элементов проводили заливку металла в алюминиевый кокиль с температурой заливки 1200 °С. Из полученных слитков изготавливали образцы для дилатометрического и металлографического исследований.

Дилатометрический анализ показал, что легирование высококремнистых сплавов медью в количестве 20% позволяет получить тройные сплавы со слабо изменяющимся ТКЛР во всем температурном интервале испытаний (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Тепловое расширение высоколегированных сплавов Al – Si – Cu

Сплав	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ град <sup>-1</sup> при температуре нагрева, °С								
	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Al-40 % Si	12,5	13,3	13,5	13,9	14,5	12,8	11,9	11,7	10,9
Al-40% Si-20 % Cu	8,9	9,1	9,2	9,3	9,4	9,6	9,7	9,9	10,1
Al-40% Si-40 % Cu	4,4	4,5	4,5	6,7	6,2	6,3	6,3	6,7	7,0
Al-50 % Si	11,1	11,0	10,9	10,9	9,9	9,4	11,9	7,9	7,9
Al-50% Si-20 % Cu	6,3	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8	6,8	7,0	7,1
Al-50% Si-40 % Cu	3,0	3,1	3,2	3,6	4,0	3,7	3,8	3,8	4,0

У высококремнистых сплавов (40÷50%) Si легирование медью в больших количествах снижает ТКЛР сплавов во всем температурном интервале испытаний. Видно, что сплав Al – 50% Si – 40 % Cu, который по сути уже является сплавом на основе кремния, имеет значения  $\alpha = 3,0 \div 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

Анализируя полученные данные по высоколегированным сплавам, установлено, что значения ТКЛР тройного сплава Al-40% Si-20 % Cu очень близки к значениям двойного сплава 60 % Si – 40 % Al, причем сумма легирующих элементов сравниваемых сплавов составляет 60%. Сравнительный анализ полученных данных по высоколегированным сплавам показал (рисунок 4.18), что значения ТКЛР тройных сплавов Al-30% Si-30 % Cu и Al-40% Si-40 % Cu значительно ниже коэффициента линейного расширения промышленных сплавов инварного типа во всем интервале испытания.

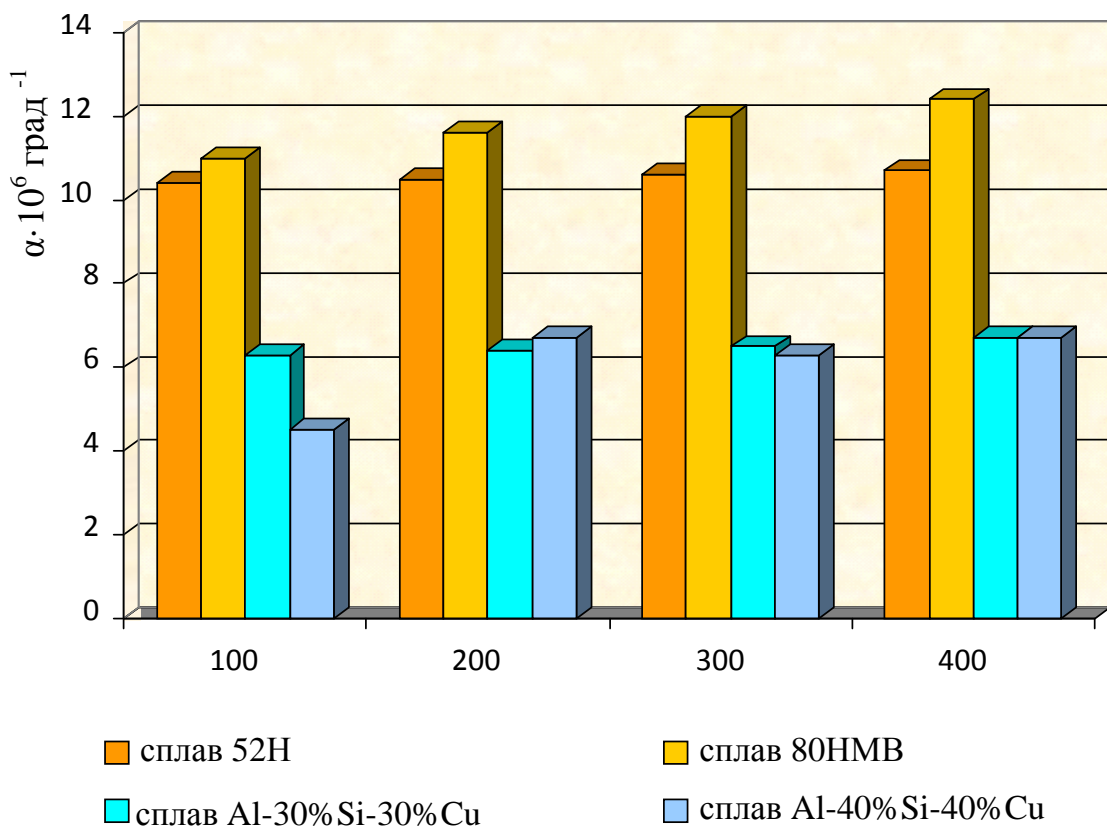


Рисунок 4.18 – Тепловое расширение сплавов с низкими значениями ТКЛР

Полученные сплавы могут быть использованы для качественных спаев со стеклом и керамикой. По значению ТКЛР они могут применяться для согласованных соединений с металлами, сплавами, керамическими материалами и стеклами.

На рисунке 4.19 представлены результаты дилатометрических исследований высоколегированных сплавов системы Al – Si – Cu. Установлено, что сплав с равным содержанием легирующих элементов Al – 40 %Si – 40 %Cu имеет наименьшие значения ТКЛР во всем интервале испытания, нежели тройные сплавы сравнимых концентраций (сумма легирующих элементов 80 %).

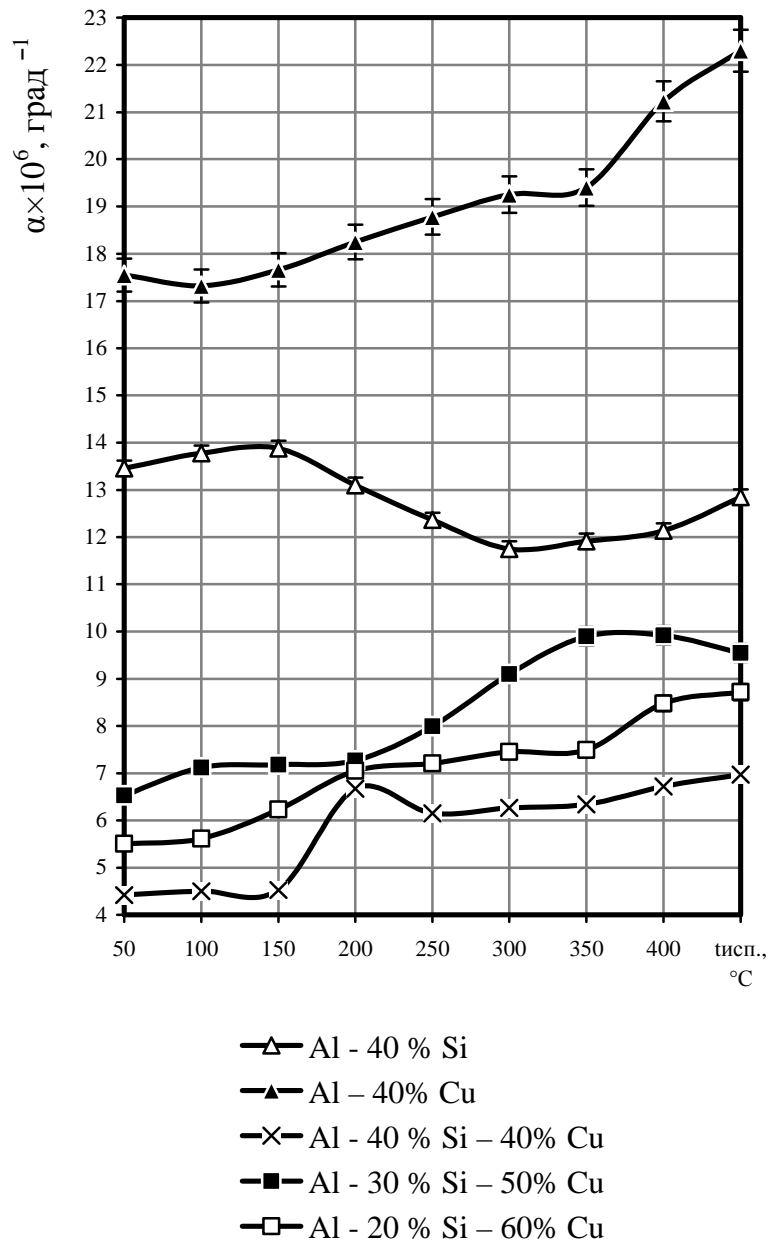
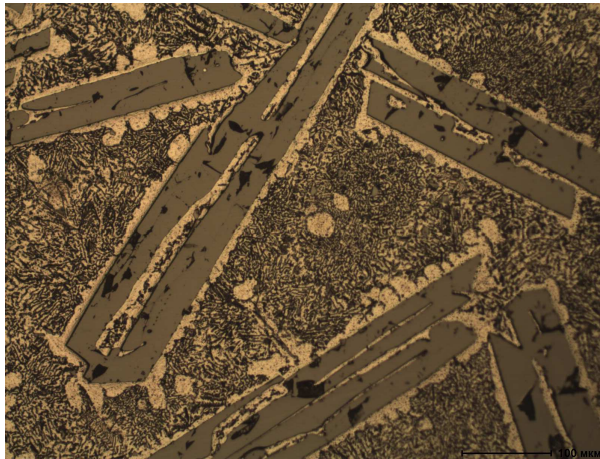
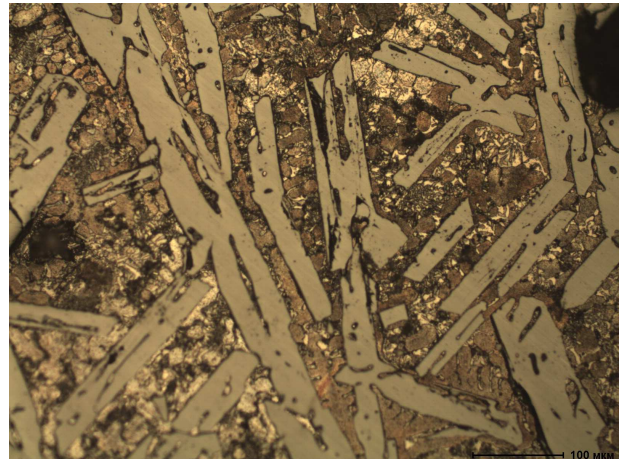
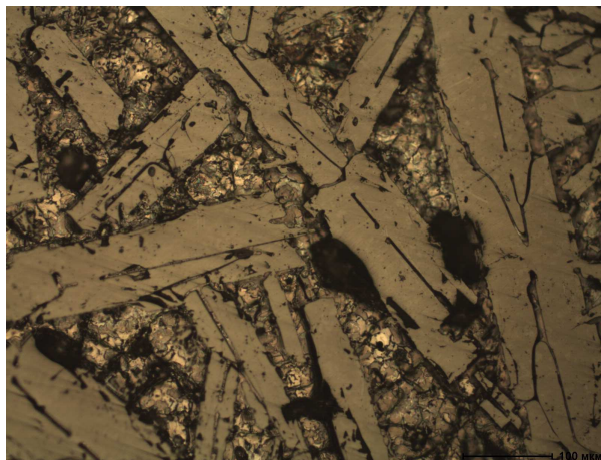


Рисунок 4.19 – Тепловое расширение сплавов Al – 20÷40 % Si – 40÷60% Cu

При рассмотрении наиболее важного для приборной техники интервала температур 50 – 150 °C видно, что средний ТКЛР сплава Al – 40 %Si – 40 %Cu составляет  $\alpha_{50 \div 150} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , тогда как средний ТКЛР сплава Al – 30 %Si – 50 % Cu

составляет  $\alpha_{50\div 150} = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , а для сплава Al – 20 %Si – 60 % Cu составляет  $\alpha_{50\div 150} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Анализируя полученные данные можно утверждать, что легирование кремнием способствует наибольшему снижению ТКЛР тройных сплавов Al – Si – Cu, а в присутствии меди его действие усиливается.

Результаты металлографического анализа изучаемых высоколегированных сплавов при оптических увеличениях представлены на рисунке 4.20.

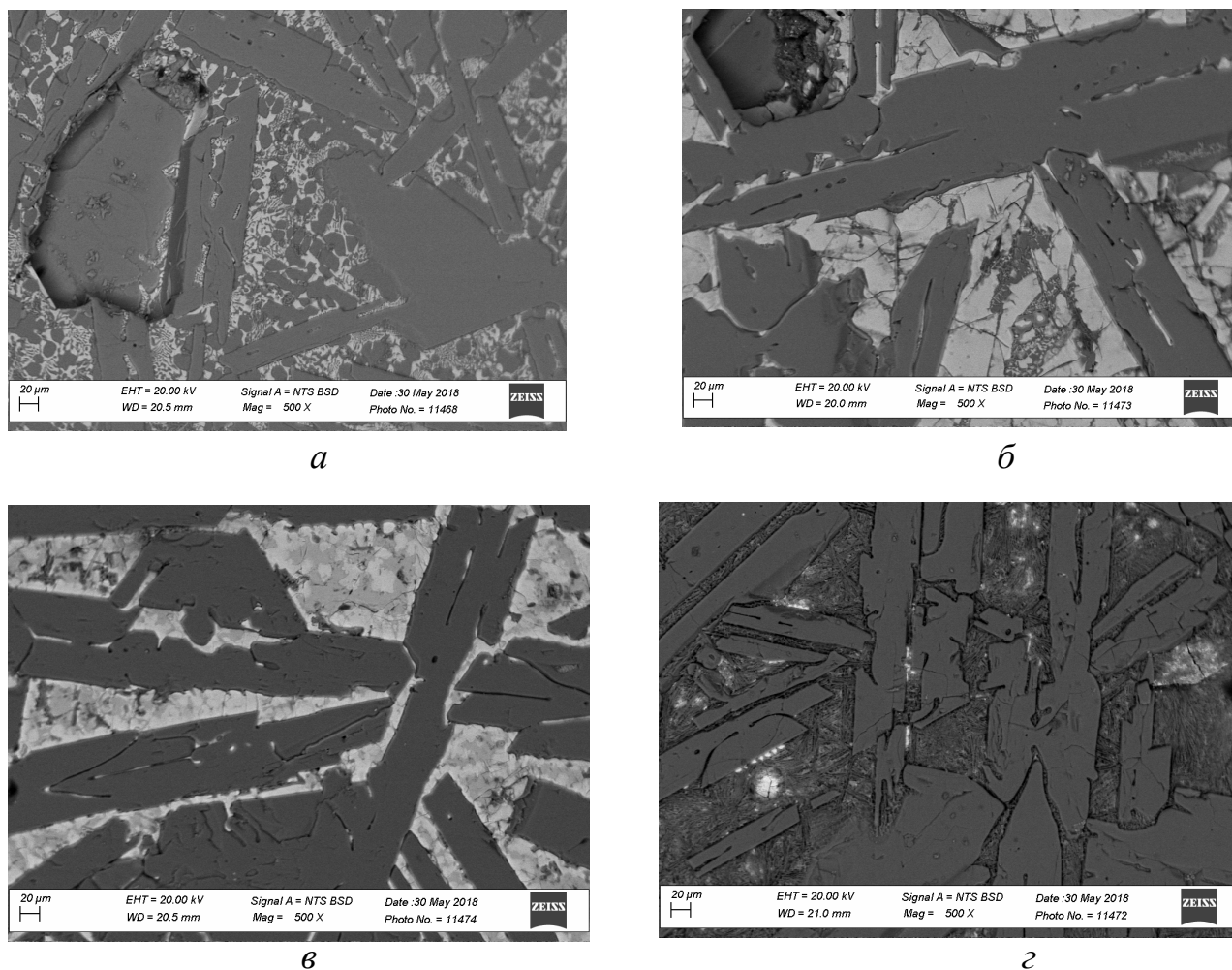
*a**б**в**г*

*a* – без Cu, *б* – 15 % Cu, *в* – 40 % Cu, *г* – 50% Cu

Рисунок 4.20 – Микроструктура сплавов на основе Al – 40 % Si – Cu x200

Видно, что высоколегированные сплавы содержат в своей структуре крупные пластинчатые кристаллы первичного кремния, которые сводят практически к нулю их прочность и пластичность. Это позволяет сделать заключение о том, что при больших содержаниях Cu снижается предел растворимости Si в Al, другими словами меняются условия структурообразования сплавов.

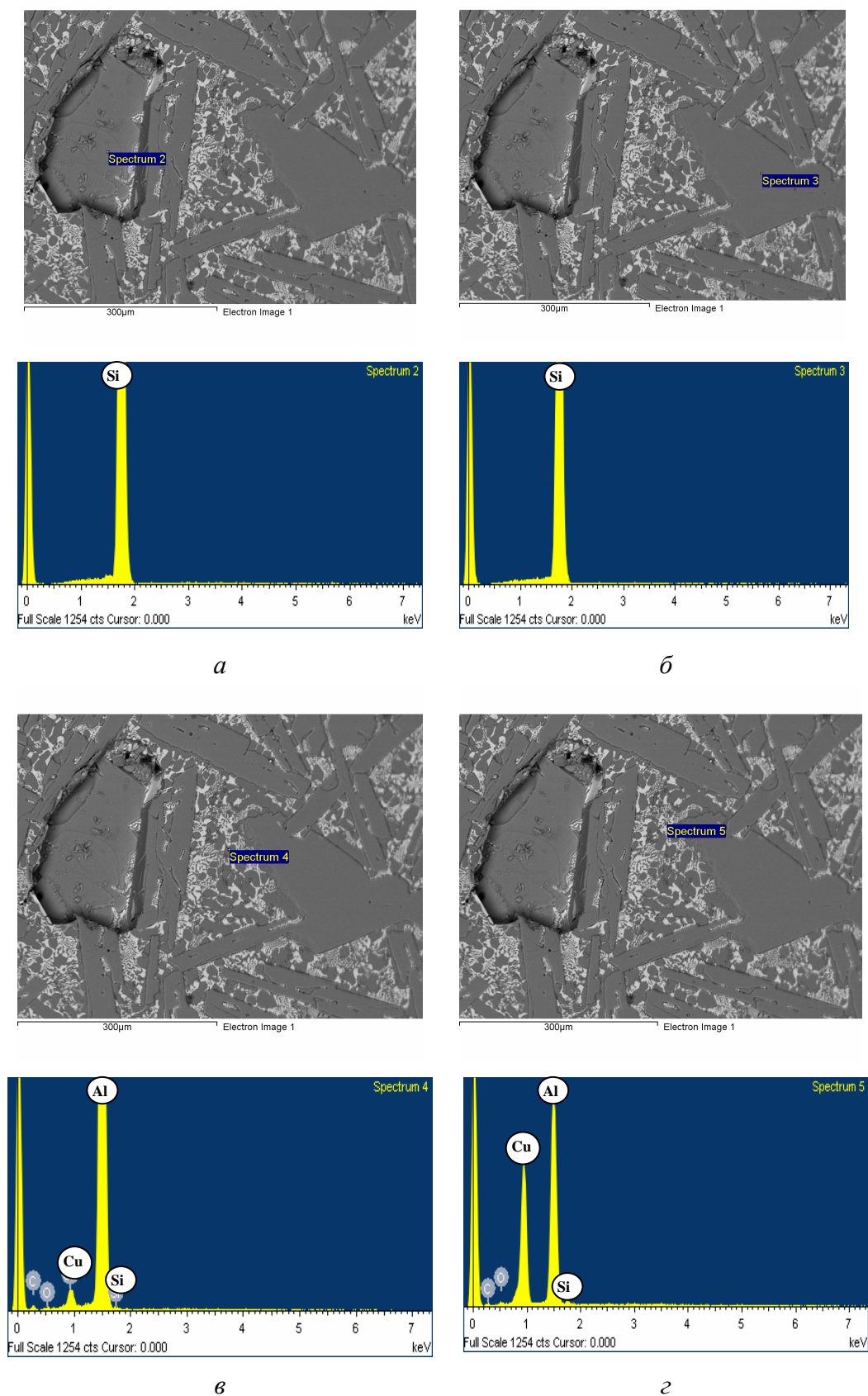
Растровые изображения исследуемых образцов, полученные при высоком пространственном разрешении, представлены на рисунке 4.21.



*a* – 15 % Cu, *б* – 30 % Cu, *в* – 40 % Cu, *г* – 50% Cu

Рисунок 4.21– Микроструктура сплавов на основе Al – 40 % Si – Cu

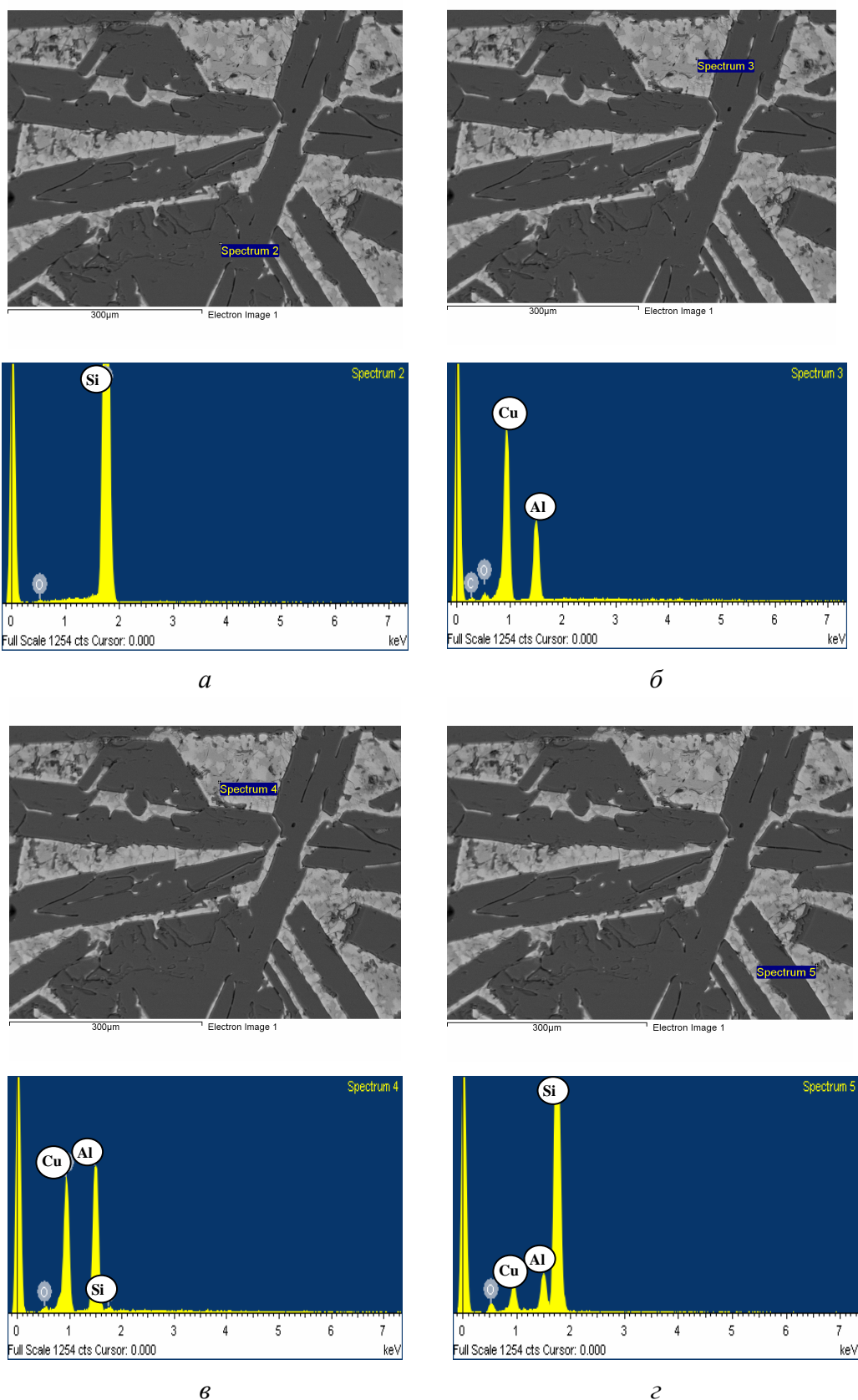
Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов высоколегированных сплавов, полученные с помощью РЭМ (рисунок 4.22 – 4.24), демонстрируют наличие в сплавах Al – 40 % Si – 15÷50% Cu между пластинчатыми кристаллами кремнистой фазы частицы фазы  $\text{CuAl}_2$ , наряду с которыми присутствуют участки твердого раствора на основе переменной растворимости легирующих элементов с повышенным содержанием Si (от 59,4 до 69%).



*a, б* – кремнистая фаза; *в* – твердый раствор на основе переменной растворимости легирующих элементов; *г* – фаза  $\text{CuAl}_2$

Рисунок 4.22 – Микроструктура и элементный состав сплава

Al – 40 % Si – 15 % Cu в разных участках шлифа



*a* – кремнистая фаза; *б, в* – фаза  $\text{CuAl}_2$ ; *г* – твердый раствор переменной растворимости легирующих элементов

Рисунок 4.23 – Микроструктура и элементный состав сплава  
Al – 40 % Si – 40 % Cu в разных участках шлифа

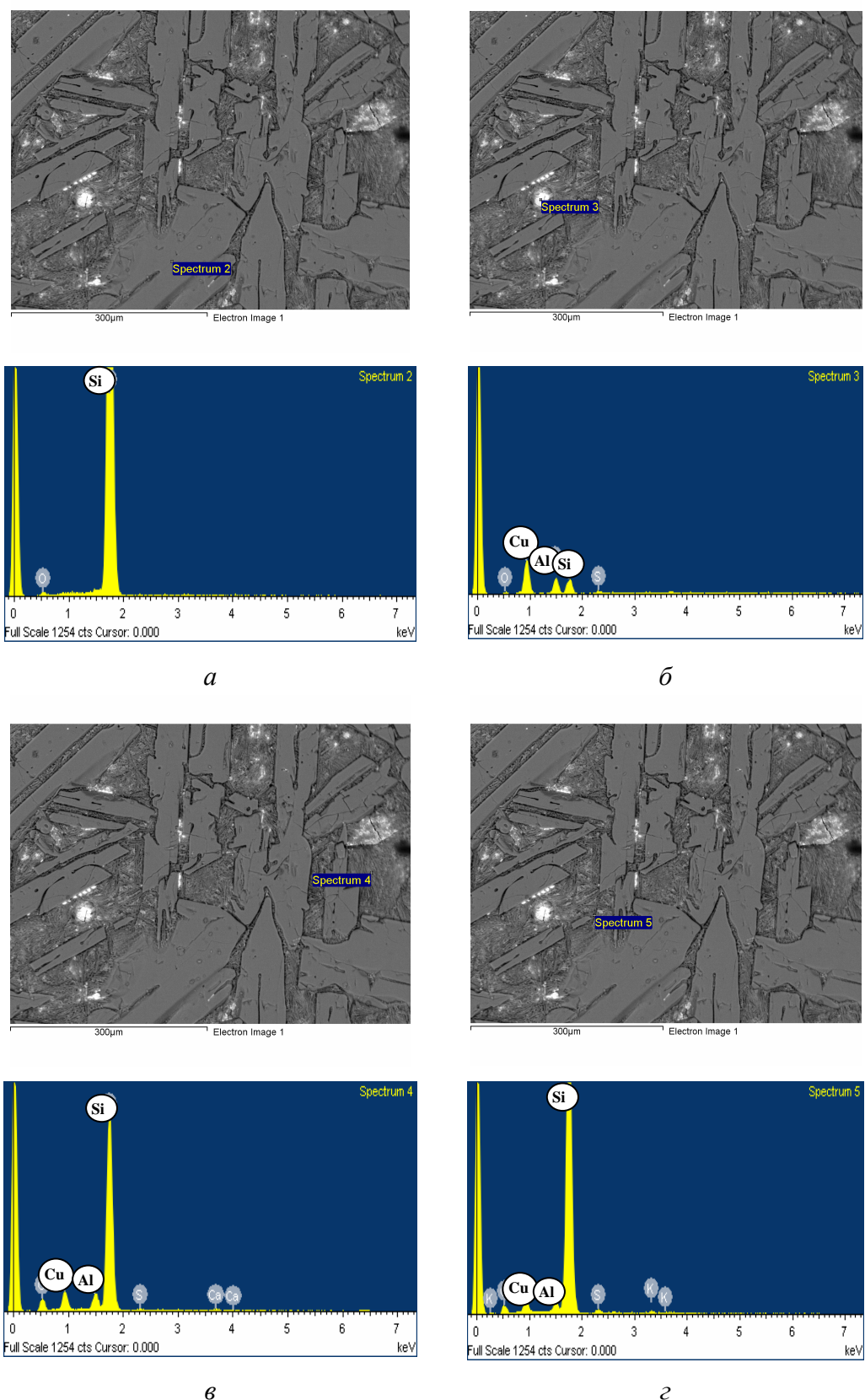


Рисунок 4.24 – Микроструктура и элементный состав сплава

Al – 40 % Si – 50 % Cu в разных участках шлифа

Результаты дилатометрических исследований высоколегированных сплавов демонстрируют возможность применения меди для получения легких сплавов системы Al-Si с малым тепловым расширением ( $\alpha = 9,0 \div 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ) рисунок 4.25.

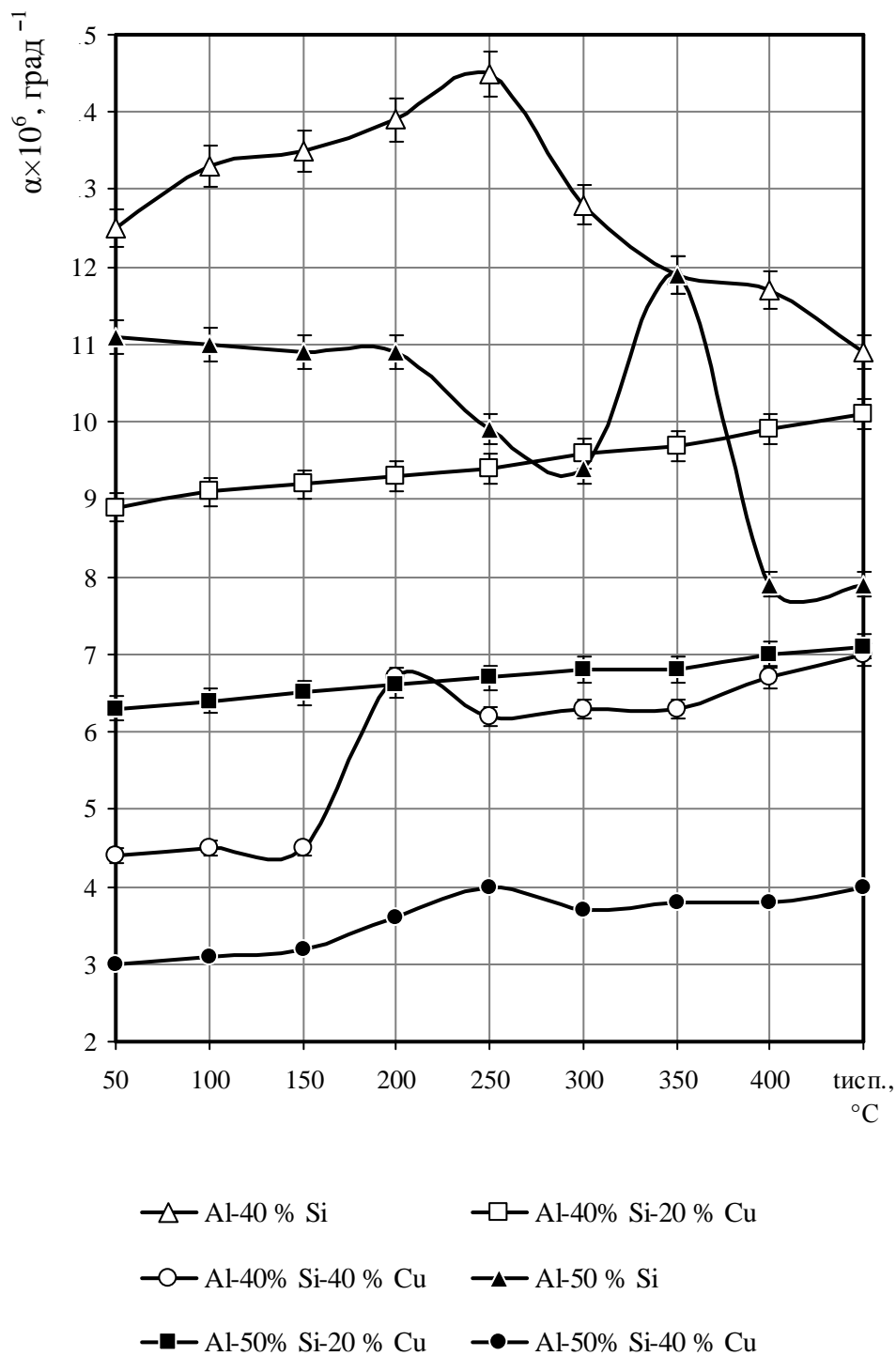
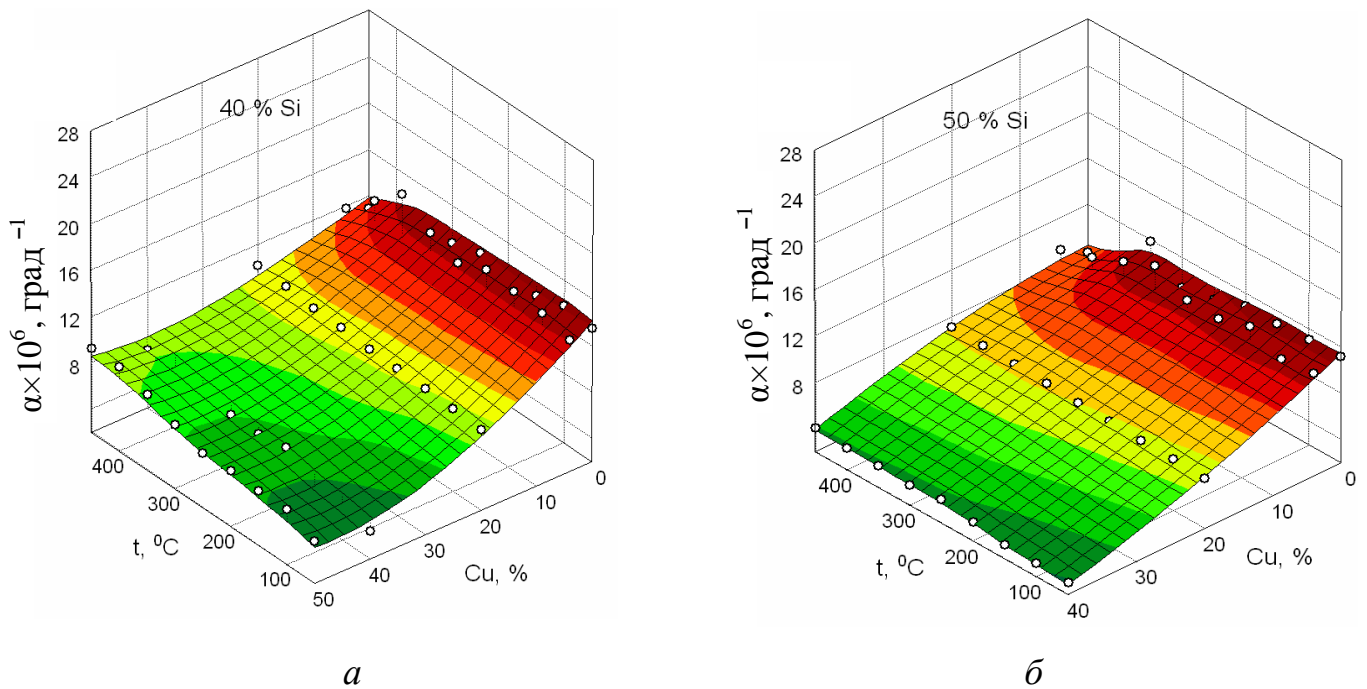


Рисунок 4.25 – Тепловое расширение сплавов Al – 40÷50 % Si – 20÷40% Cu

Для промышленного применения и для прогнозирования коэффициента линейного расширения сплава 50 % Si – 40% Cu – Al, в зависимости от температуры эксплуатации, получено линейное уравнение регрессии  $\alpha = 2,6476 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 0,0059 \cdot t$ .

Закономерности изменения величины ТКЛР сплавов Al – 40÷50% Si – Cu в зависимости от содержания меди и от температуры испытания получены на графиках уравнений регрессии, представленных в виде трехмерной поверхности. Графики построены с помощью программы StatSoft Statistica 6.0 (рисунок 4.26).



*a* – сплав Al – 40% Si – Cu; *б* – сплав Al – 50% Si – Cu

Рисунок 4.26 – Влияние содержания меди на ТКЛР сплавов Al – Si – Cu

С помощью полученных графиков можно прогнозировать величину ТКЛР сплавов Al – 40÷50% Si – Cu с заданным содержанием кремния в зависимости от содержания меди и температуры испытания.

Полученные экспериментальные данные, демонстрируют постоянство значений ТКЛР исследуемых сплавов во всем температурном интервале испытаний от 50 до 450 °С. Железоникелевые сплавы со средним ТКЛР  $8,0 \div 12,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , такие как Н47Х, Н47ХЗ, Н47БХ, Н47Д5, НЗЗК17, Х18ТФМ могут быть заменены на легкие сплавы для соединения с керамикой и различными стеклами.

Проводился металлографический анализ высоколегированного сплава

Al – 50 % Si – 30 % Cu с помощью РЭМ (рисунок 4.27).

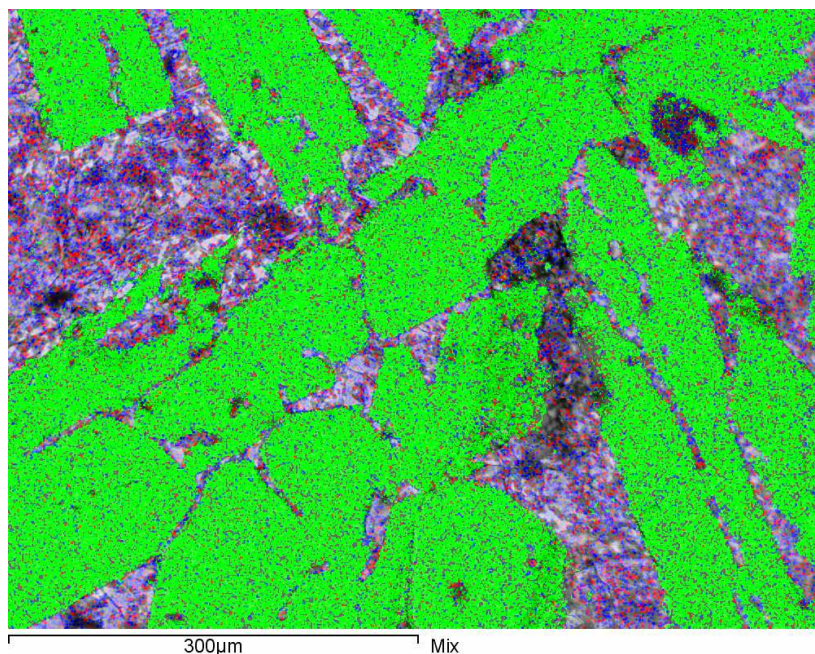
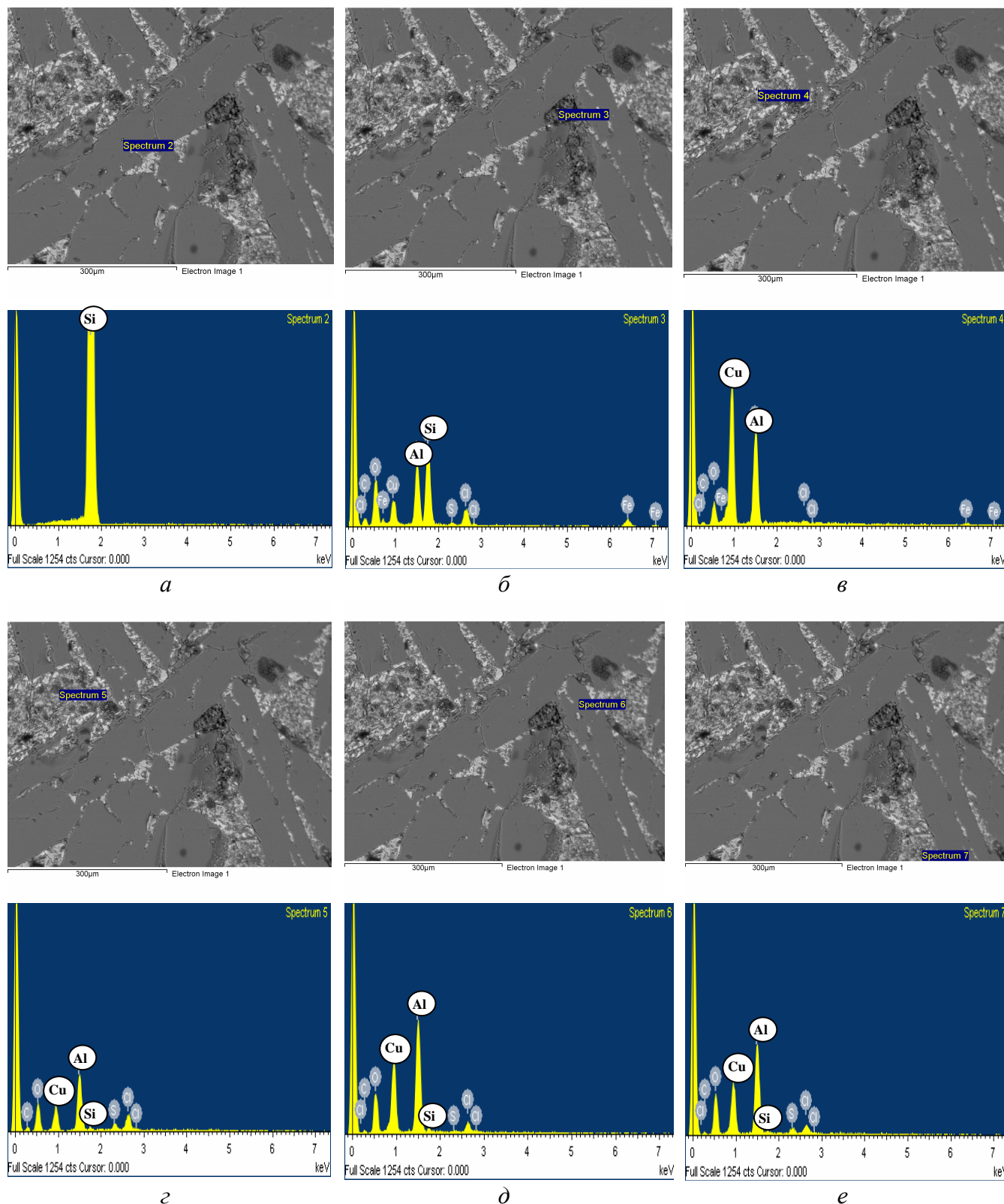


Рисунок 4.27 – Микроструктура сплава Al – 50 % Si – 30 % Cu

Результаты рентгеноспектрального микроанализа сплава Al – 50 % Si – 30 % Cu, показывают наличие меди в основном в твердом растворе (рисунок 4.28). Однако в некоторых участках по сечению образца определяется значительное количество меди (от 27,49 до 45,88 %), что подтверждает образование с алюминием фазы  $\text{CuAl}_2$  (рисунок 4.28 в, г, д, е).

Представленные результаты позволяют сделать заключение о том, что большие количества меди в доэвтектических сплавах способствуют появлению выделений кремнистой фазы, а в заэвтектических – укрупняют их. Это указывает на возможность регулирования зарождения и роста выделений первичного кремния за счет введения легирующих элементов, отличающихся, подобно меди, большей растворимостью в алюминии по сравнению с кремнием.

Обобщение результатов определения ТКЛР и рентгенофазового анализа позволяет утверждать, что совместное введение в алюминий кремния и меди способно существенным образом уменьшить тепловое расширение тройных сплавов системы Al–Si–Cu в том случае, когда в их составе присутствует не только большое количество кремнистой фазы, но и образуются интерметаллиды  $\text{CuAl}$ ,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .



*a* – кремнистая фаза; *б* – твердый раствор переменной растворимости легирующих элементов; *в, г, д, е* – фаза  $\text{CuAl}_2$

Рисунок 4.28 – Микроструктура и элементный состав сплава

Al – 50 % Si – 30 % Cu в разных участках шлифа

#### **4.4 Влияние термической обработки на тепловое расширение сплавов системы Al – Si – Cu**

При разработке сплавов специального назначения, необходимо учитывать, что наряду с прочими требованиями они должны быть в деформированном и термообработанном (стабилизированном) состояниях для исключения решающего влияния внешней среды эксплуатации (изменения температуры, давления и др.) на рабочие свойства [161]. К тому же в неравновесном состоянии сплавы имеют нестабильный ТКЛР, значения которого меняются в процессе эксплуатации.

Известно [102], что для устранения неравновесной структуры, обуславливающей появление нежелательных свойств при эксплуатации, таких как пониженная пластичность, литые алюминиевые сплавы подвергают отжигу. Гомогенизационный отжиг является основным видом термической обработки для литых сплавов [162]. Задача такого отжига – устранение последствий дендритной ликвации, а также повышение конечных свойств отливок. При проведении гомогенизации в алюминиевых сплавах проходят следующие основные процессы: растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения; устранение внутрикристаллитной ликвации легирующих элементов; изменение фазового состава и морфологии частиц избыточных фаз кристаллизационного происхождения; изменение зеренной и дислокационной структуры алюминиевого твердого раствора; распад алюминиевого раствора по основным легирующим элементам при охлаждении после изотермической выдержки.

Считается [163], что растворение избыточных фаз после гомогенизации приводит к повышению механических свойств литых сплавов. В литых алюминиевых сплавах при гомогенизации, как правило, растворяются избыточные фазы, образованные основными легирующими элементами. В нашем случае, это кремнистая фаза и фаза  $\text{CuAl}_2$ . Известно, что кинетика растворения избыточных фаз зависит от температуры гомогенизации [162]. Исследования А.М. Бочвара, В.И. Добаткина, В.А. Ливанова показывают, что высокотемпературная гомогенизация считается перспективной. Она проводится при температурах между равновесным и неравновесным солидусом сплава.

Общеизвестно, что большинство алюминиевых сплавов после закалки, а иногда и без нее подвергают искусственному старению, в некоторых случаях старение проходит при комнатной температуре. Чем больше легированность алюминиевого раствора, тем дисперснее продукты распада, больше их число, меньше межчастичное расстояние и в результате выше должны быть прочностные свойства после старения [162]. Из-за внутрикристаллитной ликвации легирующих элементов распределение продуктов распада после старения литых сплавов весьма неоднородно по сечению дендритных ячеек. Полного распада всегда больше на их периферии, обогащенной основными легирующими элементами.

Следует отметить, что существенное влияние на формирование структуры и физико-механических свойств алюминиевых сплавов при термической обработке оказывает состав внешней среды [164, 165]. С целью исследования сути процессов, протекающих при нагреве, было изучено изменение величины ТКЛР сплавов специального назначения системы Al-Si-Cu при гомогенизации и старении.

#### **4.4.1 Влияние термической обработки и условий приготовления на тепловое расширение сплавов Al – 11% Si – Cu**

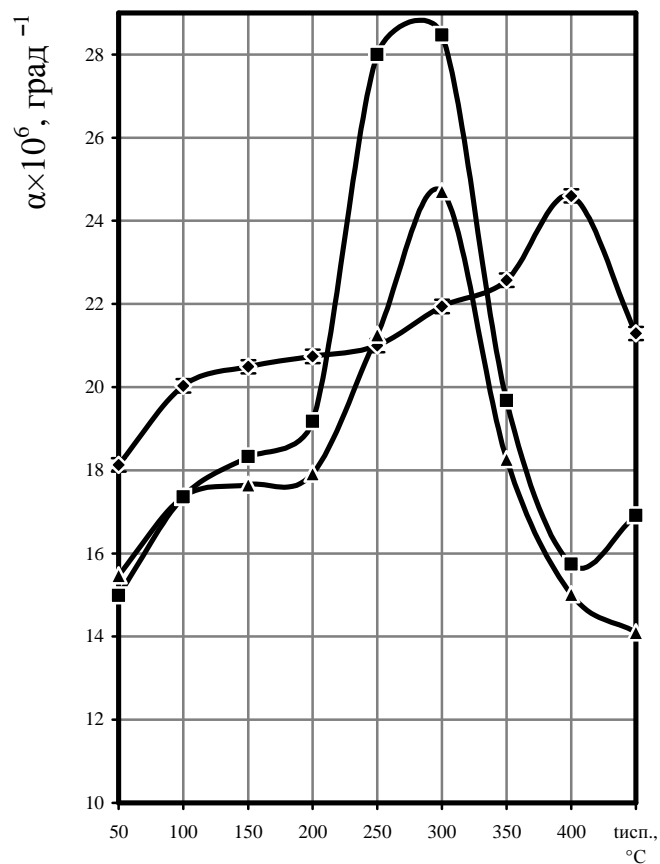
Для сплавов Al-11% Si с большим содержанием меди проводили гомогенизационный отжиг, который заключался в нагреве до 500 °C в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе. Выбор температуры гомогенизационного отжига определяется возможностью более полного растворения легирующих компонентов в алюминии, кроме того, учитывается наличие в изучаемых слитках неравновесной эвтектики. Выдержка при данной температуре гомогенизации обеспечивает практически полное растворение неравновесных эвтектических включений фазы  $\text{CuAl}_2$ . Охлаждение на воздухе приводит к выделению из твердого раствора легирующих компонентов в виде вторичных интерметаллидных кристаллов, которые более равномерно распределены и гораздо меньше эвтектических включений, имевшихся до гомогенизации.

Выявлено, что в низкотемпературном интервале испытания значения ТКЛР литых образцов практически не меняются после воздействия гомогенизационного отжига (рисунке 4.29). Этот факт говорит о том, что сплав в литом состоянии имеет стабильные значения ТКЛР, что очень важно для приборной техники.

Выявлено, что для сплава Al -11% Si-20%Cu, гомогенизация приводит к повышению значений ТКЛР во всем интервале испытания, причем в интервале 250 – 300 °C наблюдается ярко выраженная аномалия линейного расширения. Для сплава Al -11% Si-40%Cu, значения ТКЛР незначительно снижаются во всем интервале испытания. С увеличением содержания меди до 60% гомогенизация обеспечивает не только значительное снижение ТКЛР, но и стабильность его значений для сплава Al -11% Si-60%Cu.

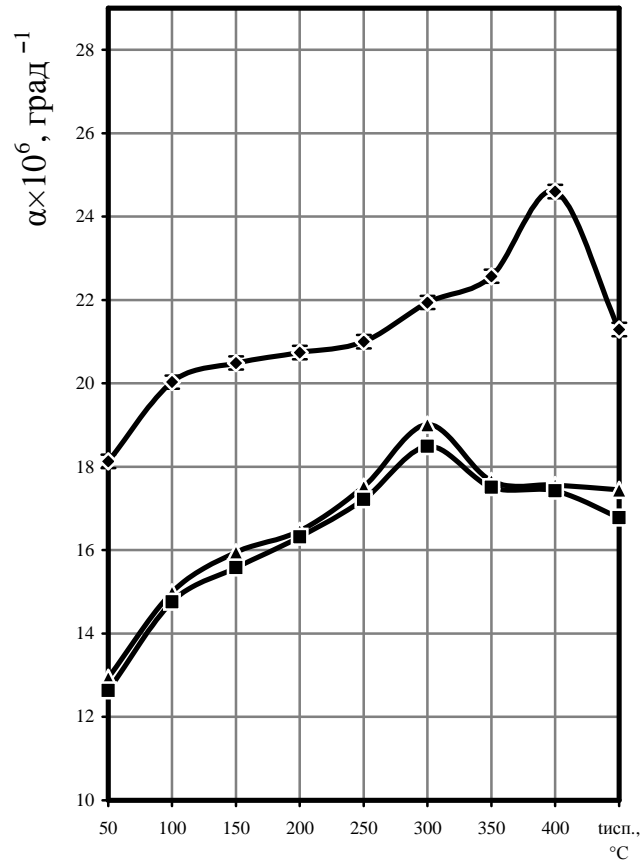
#### **4.4.2 Влияние термообработки и условий приготовления на тепловое расширение сплавов Al – 20 ÷ 40% Si – Cu**

Высоколегированные сплавы системы Al – Si – Cu отличаются высокой хрупкостью, что затрудняет применение отливок в условиях среднего и высокого вакуума. Для перевода сплавов в более равновесное состояние их подвергали отжигу. В данном случае изучено влияние гомогенизационного отжига, заключающегося в нагреве до 450 °C в течение 4 ч и дальнейшего старения при температуре 150 °C в течение 6 ч на тепловое расширение сплава Al – 20% Si – 20% Cu. Предварительно проводилось наводороживание технического алюминия А7, который является основой изучаемого сплава (рисунок 4.30). Установлено, что термическая обработка приводит к увеличению значений ТКЛР во всем температурном интервале испытания.



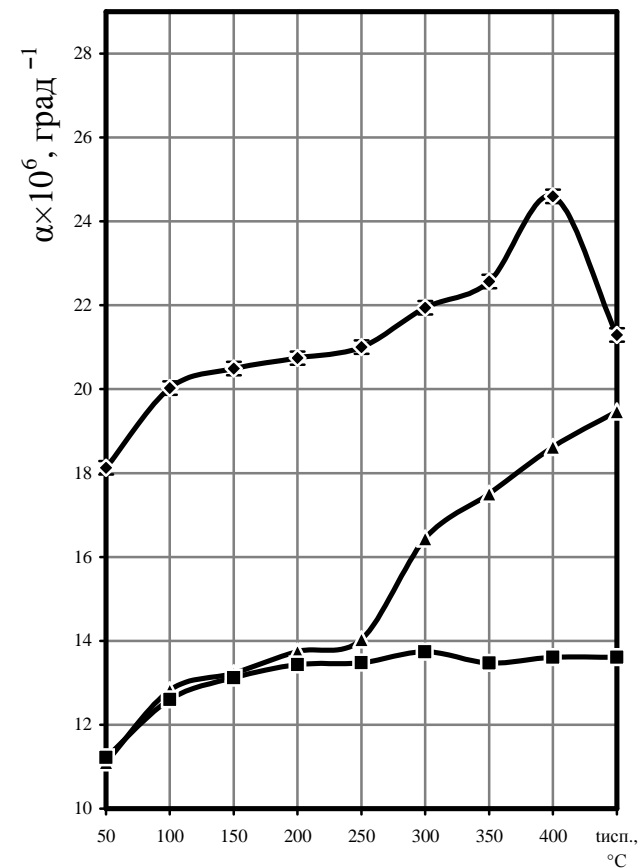
—◆— Al – 11 % Si  
 —▲— Al – 11 % Si – 20 % Cu  
 —■— Al – 11 % Si – 20 % Cu, 500 °C, 2 ч

*a*



—◆— Al – 11 % Si  
 —▲— Al – 11 % Si – 40 % Cu  
 —■— Al – 11 % Si – 40 % Cu, 500 °C, 2 ч

*б*



—◆— Al – 11 % Si  
 —▲— Al – 11 % Si – 60 % Cu  
 —■— Al – 11 % Si – 60 % Cu, 500 °C, 2 ч

*в*

*a* – сплав Al – 11% Si – 20% Cu, *б* – сплав Al – 11% Si – 40% Cu, *в* – сплав Al – 11% Si – 60%

Рисунок 4.29 – Влияние термической обработки на тепловое расширение высоколегированных сплавов на основе Al – 11% Si – Cu

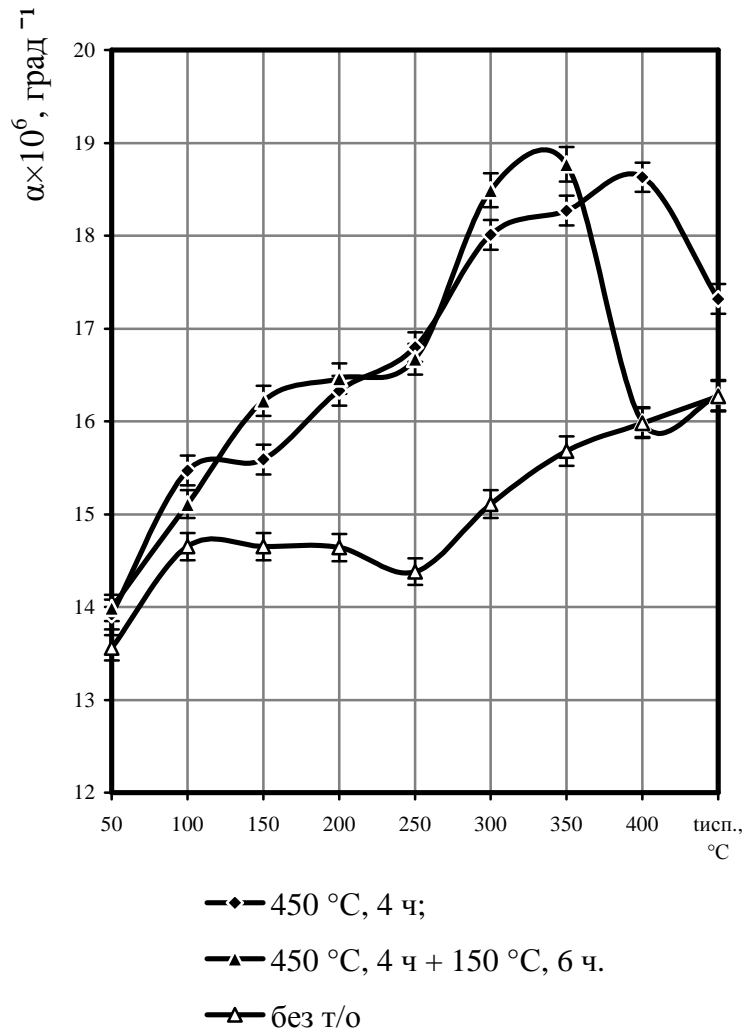


Рисунок 4.30 – Влияние термической обработки на тепловое расширение сплава А7 – 20 % Si – 20 % Cu (наводороживание А7 асбестовым тампоном)

Проводились исследования по влиянию гомогенизационного отжига на тепловое расширение высоколегированных сплавов системы Al-Si-Cu (рисунок 4.31). Выявлено, что нагрев до 500 °C в течение 1 ч приводит к увеличению значений ТКЛР сплава Al – 30% Si-50% Cu в интервале температур испытания 50 – 300 °C. Однако если проводить такой нагрев в течение 2 ч, то наблюдается стабильность значений ТКЛР исследуемого сплава в интервале испытаний 50 – 200 °C и дальнейшее его снижение в высокотемпературном интервале.

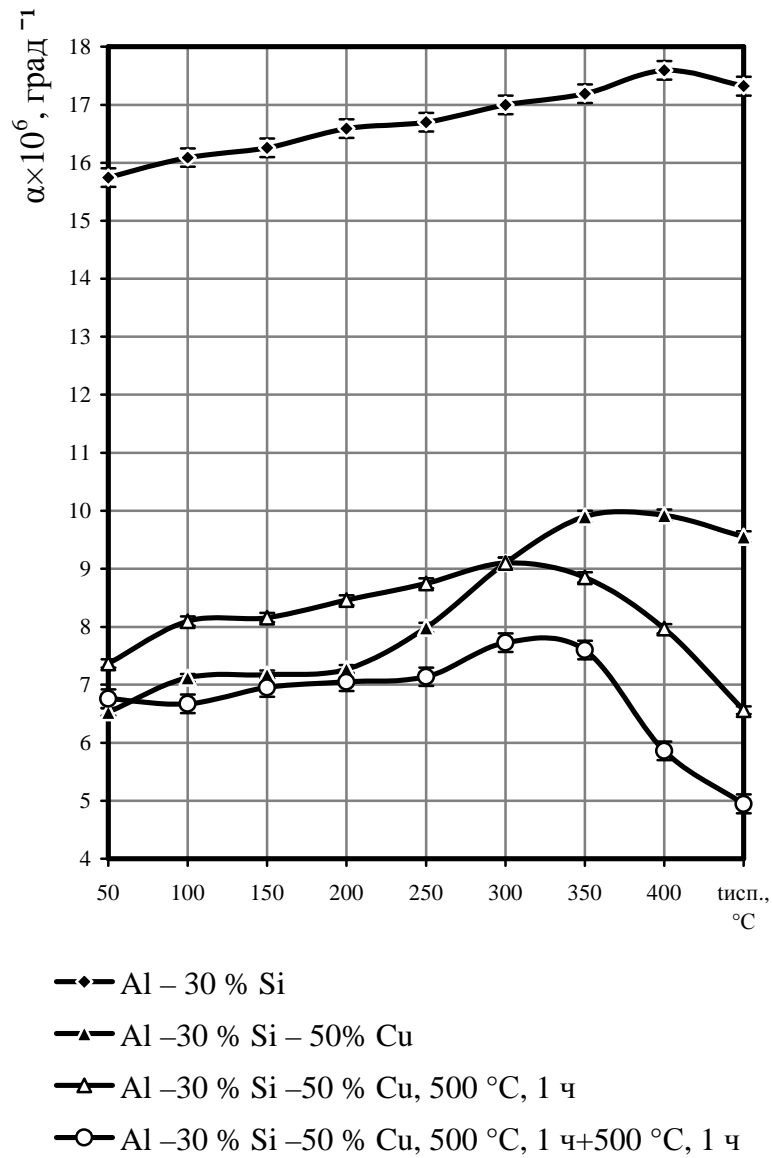


Рисунок 4.31 – Влияние термической обработки на тепловое расширение сплава Al-30% Si-50% Cu

Для приведения к наиболее равновесному состоянию сплав Al – 40 % Si – 50%Cu подвергали гомогенизационному отжигу, который заключался в нагреве в течение 1 ч при температуре 500 °C. Выявлено, что термическая обработка приводит к монотонному увеличению значений ТКЛР, однако в интервале 100 – 250 °C наблюдается стабильность значений  $\alpha_{100+250} = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (рисунок 4.32).

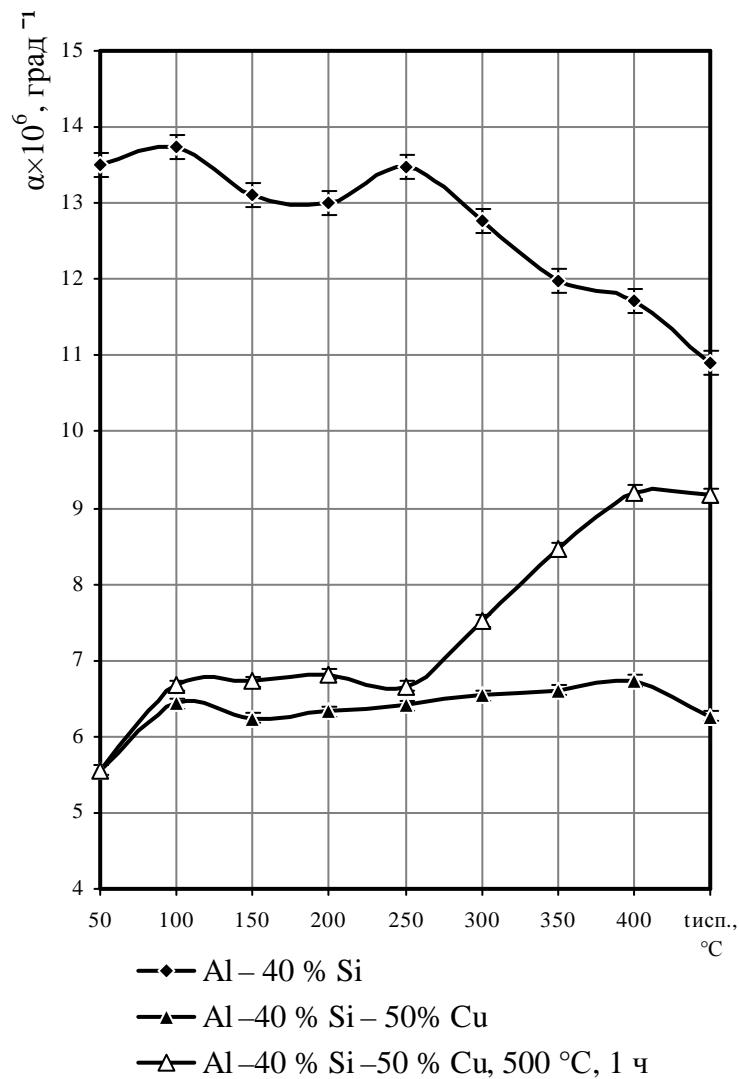


Рисунок 4.32 – Влияние термической обработки на тепловое расширение сплава Al – 40% Si – 50% Cu

#### 4.5 Апробация результатов экспериментальных исследований и рекомендации по применению новых сплавов

Современные наукоемкие отрасли, такие как аэрокосмическая, электровакуумная техника, точное машиностроение и приборостроение нуждаются в новых материалах с регламентируемыми функциональными свойствами. Для сохранения эксплуатационной надежности необходимо обеспечить высокую стабильность размеров отдельных элементов приборной техники при изменении температуры окружающей среды. Малая величина ТКЛР определяет возможность использова-

ния материалов для создания изделий с высокой точностью размеров в рабочем интервале температур.

При выполнении диссертационной работы были разработаны и исследованы легкие сплавы на основе алюминия, легированные кремнием и медью в концентрациях, многократно превышающих предел растворимости их в алюминии. Экспериментально показано, что разработанные высоколегированные сплавы системы Al – Si – Cu характеризуются стабильно низкими значениями ТКЛР в рабочем интервале температур 50 – 250°C и гораздо легче по массе по сравнению с тяжелыми железоникелевыми инварами. Это позволяет рекомендовать полученные композиции в качестве основы для разработки сплавов с регламентированным ТКЛР для отраслей специального приборостроения (таблица 4.4).

Провели оценку стоимости разработанных новых составов сплавов (по элементному составу) по сравнению со сплавами инварного типа в относительных единицах (рисунок 4.33). За единицу принята стоимость самого дорогого сплава, в соответствии с биржевой стоимостью на металл.

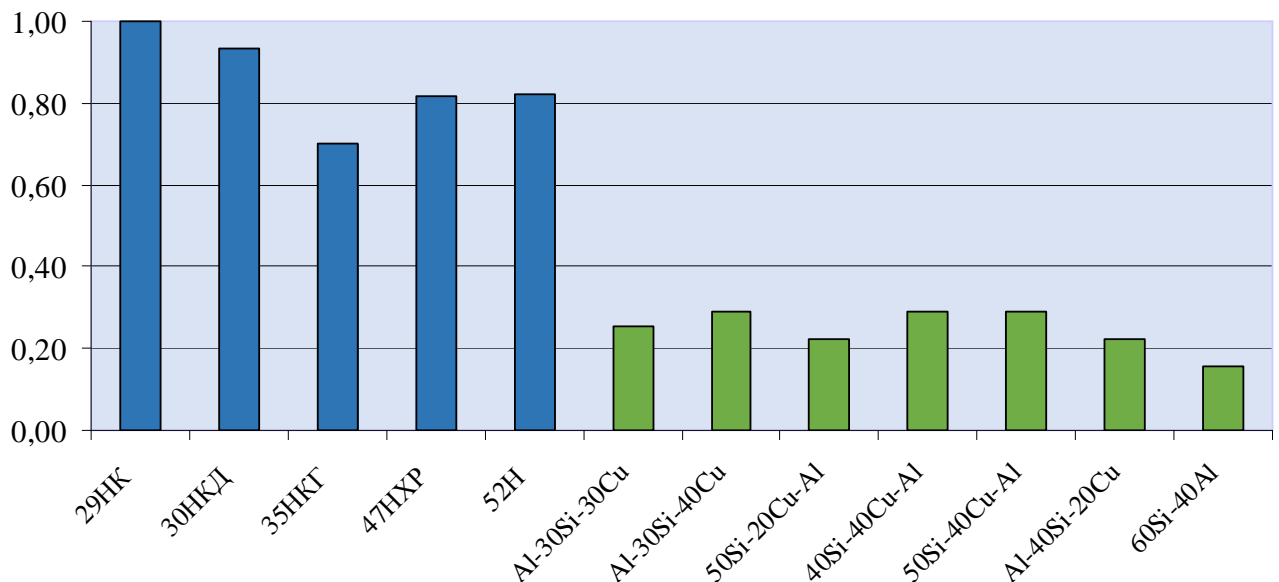


Рисунок 4.33 – Сравнение стоимости новых и известных промышленных сплавов

Показано, что разработанные новые составы сплавов имеют явное преимущество по стоимости в сравнении со сплавами инварного типа.

Таблица 4.4 – Рекомендуемые области применения разработанных новых легких сплавов системы Al – Si – Cu с регламентированным ТКЛР

Состав сплава, %		Средний $\alpha \cdot 10^6$ град <sup>-1</sup> в интервале температур, °С		Область применения
существующий промышленный сплав	разработанный сплав	существующий промышленный сплав	разработанный сплав	
35НКТ (34,5-35,0 Ni; 0,9-1,3 Mn; 3,8-4,2 Co; Fe – остальное)	50Si – 40 Cu– Al	$\alpha_{20-200} = 3,1$	$\alpha_{20-200} = 3,2$	для различных деталей измерительных приборов, в метрологии, геодезии, в качестве составляющих термобиметаллов, для базисных устройств газовых лазеров, трубопроводов криогенных жидкостей и т.п.
30НКТ (29,5-30,5 Ni; 13,0-14,2 Co; 4,5-5,5 Cu; Fe – остальное)	40Si – 40 Cu– Al	$\alpha_{20-100} = 4,6$	$\alpha_{20-100} = 4,5$	для соединения с керамикой низкотемпературными припоями, цементом, клеями, для оснований никелевых и прочих сеток
29НТ (28,5-29,5 Ni; 17,0-18,0 Co; Fe – остальное)	Al – 30Si – 30 Cu	$\alpha_{20-100} = 6,3$	$\alpha_{20-100} = 6,1$	
	Al – 30Si – 40 Cu	$\alpha_{20-100} = 6,3$	$\alpha_{20-100} = 6,2$	
	50Si – 20 Cu– Al	$\alpha_{20-100} = 6,3$	$\alpha_{20-100} = 6,5$	
47НХР (46,0-48,0 Ni; 4,5-6,0 Cr; Fe – остальное)	Al – 40Si – 20 Cu	$\alpha_{20-200} = 9,1$	$\alpha_{20-200} = 9,1$	для вакуум-плотных соединений со стеклами С39-1, С59-3 и т.д.; для соединения с мягкими стеклами С80-1, 72-1, С93-2 и т.д.
52Н (51,5-52,5Ni; Fe – остальное)	60Si – 40Al	$\alpha_{20-300} = 9,7 \div 10,5$	$\alpha_{20-200} = 8,5 \div 9,0$	

Для подтверждения весового преимущества разработанных новых составов сплавов, рассчитана их плотность (рисунок 4.34) в относительных единицах по сравнению с плотностью тяжелых железоникелевых инваров. При этом за единицу была принята плотность самого тяжелого сплава.

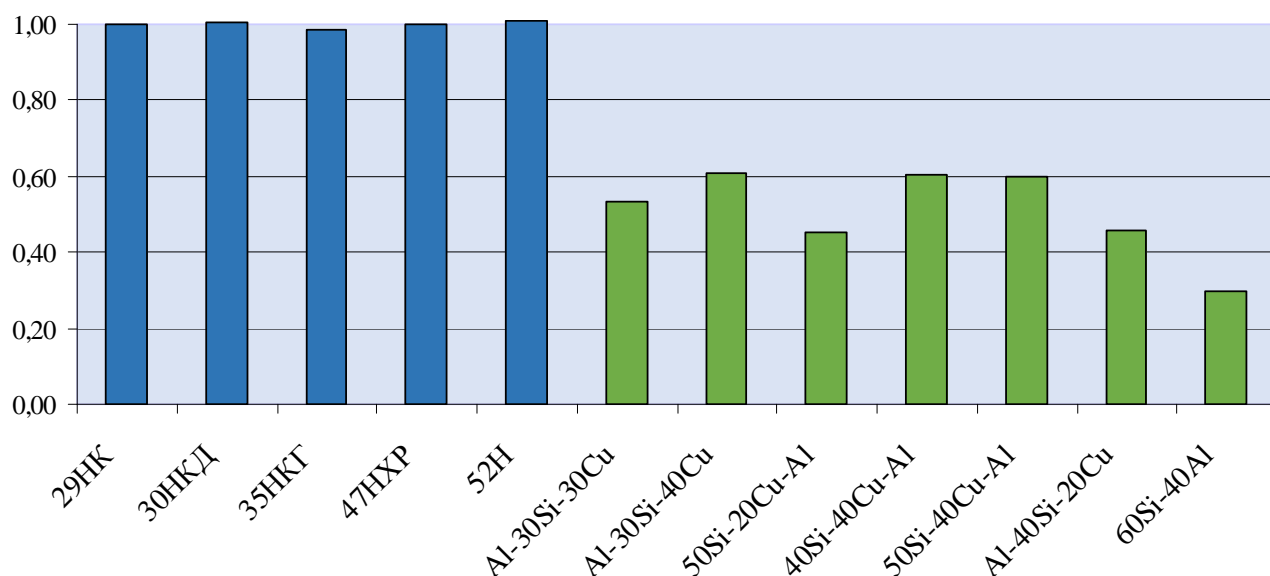


Рисунок 4.34 – Сравнение плотности новых и известных промышленных сплавов

Показано, что плотность разработанных новых сплавов систем Al – Si и Al – Si – Cu не превышает 0,6 от плотности сплавов систем Fe – Ni и Fe – Ni – Co, что является их явным преимуществом.

Систематизированы результаты экспериментальных исследований и зарегистрирована база данных «Тепловое расширение алюминиевых сплавов, легированных кремнием и медью», которая может быть использована для проведения научных исследований в области теплового расширения металлов и сплавов и для совершенствования технологии получения алюминиевых сплавов специального назначения (свидетельство РФ о государственной регистрации базы данных № 2017620959) (Приложение А) [166]. В базе данных представлены химические составы двойных и тройных сплавов на основе алюминия, а также соответствующие им значения температурного коэффициента линейного расширения в интервале температур испытания 50 – 450°C.

В рамках диссертационной работы проводилась разработка технологии получения новых легких материалов, предназначенных для производства деталей приборной техники, для которых необходимо сочетание высокой стабильности размеров в широком интервале температур и малого удельного веса. В результате проведенных исследований разработаны технологии получения сплавов, имеющие практическую ценность для алюминиевых производящих предприятий (Приложение Б).

Результаты научно-исследовательской работы «Влияние легирования кремнием и медью на тепловое расширение алюминиевых сплавов специального назначения» используются в учебном процессе на кафедре материаловедения, литейного и сварочного производства ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» при подготовке магистрантов, обучающихся по направлению 22.04.01 – «Материаловедение и технологии материалов» для проведения лекционных и практических занятий по дисциплинам «Материаловедение и технологии конструкционных материалов», «Современные технологии получения сплавов с особыми теплофизическими свойствами». Акт о внедрении в учебный процесс результатов НИР приведен в Приложении В.

## Выводы

1. Исследованы закономерности изменения микроструктуры и теплового расширения сплавов на основе Al – 11% Si, содержащих от 4 до 40% Cu. Установлено, что сплавы Al – 11% Si – Cu имеют более низкий ТКЛР, чем двойные сплавы Al – 11% Si, но более высокий, чем ТКЛР двойных сплавов Al – Si сравнимых концентраций. Двойной сплав Al – 11% Si имеет средние значения  $\alpha_{50\div150} = 19,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , тройной сплав Al – 11% Si – 30% Cu имеет значения  $\alpha_{50\div150} = 15,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , тогда как сплав Al – 40% Si имеет  $\alpha_{50\div150} = 13,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

Выявлено, что структура легированного сплава с небольшим содержанием меди (4÷6 % Cu) характеризуется наличием тонких ветвей дендритов твердого раствора и мелкодисперсной эвтектики. Увеличение содержания меди в сплаве Al – 11% Si приводит к образованию тройной эвтектики Al – Si – CuAl<sub>2</sub> более крупного строения, а также способствует появлению первичных кристаллов кремнистой фазы полиэдрической формы, размеры которых меняются от 15 до 42 мкм.

Рентгеноспектральный микроанализ показывает, что с увеличением содержания меди в сплаве от 4 до 12% возрастает число участков твердого раствора с повышенным содержанием меди, подтверждающих наличие частиц фазы  $\text{CuAl}_2$ , не входящей в эвтектику.

2. Исследованы закономерности изменения микроструктуры и теплового расширения сплавов на основе  $\text{Al} - 20\% \text{ Si}$ , содержащих от 2 до 50%  $\text{Cu}$ . Установлено, что легирование медью в количестве 2 – 15% снижает ТКЛР сплавов в интервале  $50 \dots 250 \text{ }^\circ\text{C}$  со значений 18,1 до  $16,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Увеличение содержания меди до 20 % приводит к стабилизации значений ТКЛР в этом интервале –  $\alpha_{50 \div 250} = 14,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение содержания меди до 30 – 50 % способствует плавному снижению ТКЛР со значений 14,1 до  $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , что характерно для сплавов инварного типа.

Металлографический анализ показал, что введение кремния и меди в сравнимых концентрациях способствует образованию более мелких первичных кристаллов кремнистой фазы, чем в двойном сплаве. Между кристаллами кремнистой фазы располагаются дисперсная эвтектика и дендриты твердого раствора. Кроме того, установлено, что в тройных сплавах увеличивается размер дендритных ветвей и уменьшается расстояние между ними. С помощью РЭМ выявлено, что эвтектика имеет мелкоигольчатое строение со средним размером частиц эвтектического кремния не более 10 мкм. Кристаллы первичного кремния по-прежнему имеют преимущественно полиэдрическую форму, но приобретают сложную конфигурацию с полостями внутри. Рентгеноспектральный микроанализ подтверждает, что кремний присутствует в составе тройной эвтектики в виде частиц игольчатой формы, а медь в основном входит в состав эвтектики в виде фазы  $\text{CuAl}_2$ .

3. Исследованы закономерности изменения микроструктуры и теплового расширения сплавов на основе  $\text{Al} - 30\% \text{ Si}$ , содержащих 20 – 40%  $\text{Cu}$ . Установлено, что легирование медью в количестве 20% снижает ТКЛР сплавов в интервале  $50 \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$  со значений 15,4 до  $12,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

Металлографический анализ сплавов на основе  $\text{Al} - 30\% \text{ Si}$  с различным содержанием меди показывает, что при введении в сплав  $20 \div 30 \text{ } \%$   $\text{Cu}$  наблюдается частичное размодифицирование эвтектики, кристаллы кремнистой фазы преимущественно имеют форму пластин. При введении 40 %  $\text{Cu}$  кремнистая фаза теряет

четкую огранку, между ее кристаллами видна размодифицированная эвтектика. С помощью РЭМ выявлено, что между кристаллами кремнистой фазы встречаются участки твердого раствора меди в алюминии и участки с повышенным содержанием меди, которые представляют собой фазу  $\text{CuAl}_2$ . Такие изменения в структуре приводят к значительному снижению ТКЛР с  $12,4 \cdot 10^{-6}$  до  $6,0 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  в интервале 50...150°C.

4. Проведено сравнение изменения теплового расширения сплавов, содержащих 20% Cu и 20% Si отдельно и совместно, а также двойных сплавов, содержание кремния и меди в которых было равно суммарному содержанию легирующих элементов. Установлено, что тройной сплав Al – 20%Si – 20%Cu имеет более низкие значения ТКЛР по сравнению с двойным сплавом Al – 40%Cu во всем температурном интервале, однако сравнение с двойным сплавом Al – 40%Si показывает эффективность введения большего количества кремния, нежели совместное введение кремния и меди сравнимых концентраций. Выявлено, что тройной сплав Al–30%Si–30%Cu имеет самый низкий и стабильный ТКЛР во всем интервале испытаний, в сравнении с двойными сплавами Al–60%Si и Al–60%Cu сравнимых концентраций.

5. Исследованы закономерности изменения микроструктуры и теплового расширения сплавов на основе Al – 40÷50% Si, содержащих 15÷50% Cu. Выявлено, что сплав с равным содержанием легирующих элементов Al – 40 %Si – 40 %Cu имеет наименьшие значения ТКЛР во всем интервале испытания, нежели тройные сплавы сравнимых концентраций (сумма легирующих элементов 80 %). Дилатометрический анализ показывает, что средний ТКЛР сплава Al – 40 %Si – 40 %Cu в интервале температур 50 – 150 °C составляет  $\alpha_{50\div 150} = 4,5 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ , тогда как средний ТКЛР сплава Al – 30 %Si – 50 % Cu составляет  $\alpha_{50\div 150} = 6,9 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ , а для сплава Al – 20 %Si – 60 % Cu составляет  $\alpha_{50\div 150} = 5,8 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ . Металлографический анализ высоколегированных сплавов демонстрирует наличие крупных пластинчатых выделений первичного кремния.

6. Исследованы особенности микроструктуры и теплового расширения высококремнистых сплавов, содержащие 50 % Si. Установлена возможность получения низких значений ТКЛР сплава 50% Si – 20% Cu – Al во всем интервале испытания, так  $\alpha_{50\div 450} = 6,7 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ . Получен литой легкий инвар на базе сплава 50 % Si – 40 % Cu – Al, который имеет неизменные значения  $\alpha = 3,0\div 4,0 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  во всем

температурном интервале испытаний от 50 до 450 °С, что является большим преимуществом новых легких инваров по сравнению со сплавами инварного типа, сохраняющими низкий ТКЛР до 100 °С.

7. Исследовано влияние гомогенизации с последующим охлаждением на воздухе на тепловое расширение сплавов на основе Al – 11÷40% Si – 20÷60% Cu. Установлено, что гомогенизационный отжиг сплавов на основе Al – 11% Si с высоким содержанием меди обеспечивает стабильность значений ТКЛР во всем температурном интервале испытаний. Термическая обработка заэвтектических сплавов приводит к увеличению значений ТКЛР сплава A7 – 20 % Si – 20 % Cu во всем температурном интервале испытания. Выявлено, что гомогенизация способствует стабилизации значений ТКЛР сплава Al-30% Si-50% Cu в интервале 50...200 °С, важном для приборной техники. Установлено, что термическая обработка сплава Al – 40% Si – 50% Cu приводит к монотонному увеличению ТКЛР, однако в интервале 100 – 250 °С наблюдается стабильность значений  $\alpha_{100+250} = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

8. Разработаны новые составы легких сплавов систем Al – Si и Al – Si – Cu с регламентированным ТКЛР и рекомендации по областям и условиям их возможного использования. Новые составы сплавов имеют явное весовое преимущество перед дорогостоящими тяжёлыми сплавами систем Fe – Ni и Fe – Ni – Co.

## Заключение

1 Установлено, что ТКЛР алюминия технической чистоты существенно зависит от условий выплавки и кристаллизации, режимов термической обработки, формирующих его структуру. Методом дилатометрического анализа выявлено, что за счет обработки расплава смесью карбонатов щёлочноземельных металлов без введения легирующих элементов, возможно снизить ТКЛР алюминия марки А7, до значений, которые имеет сплав, легированный 20 % Si, в рабочем интервале температур 50 – 100 °С. Средний ТКЛР алюминия в рабочем интервале температур составляет  $22 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, обработка расплава смесью карбонатов способствует его снижению до значений  $17 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>.

2 Определены особенности влияния технологических факторов на величину ТКЛР сплавов Al-11÷50%Si. Показано, что различные виды модифицирующей обработки существенно влияют на величину ТКЛР исследуемых сплавов, но не так значительно, как увеличение содержания кремния. Для сплавов Al-20÷40%Si установлено, что на каждый процент вводимого кремния приходится снижение ТКЛР на  $1 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Модифицирующие обработки расплава приводят к снижению ТКЛР исследуемых сплавов в низкотемпературном интервале, всего на 3 – 16 %. Установлено, что легирование кремнием и модифицирующая обработка расплава водяным паром двойных сплавов Al-20÷40% Si приводят к диспергированию первичных и эвтектических кристаллов кремнистой фазы, что обеспечивает возможность пластической деформации сплавов.

3 Выявлены закономерности теплового расширения двойных сплавов Al-Si и Al-Cu, содержащих легирующие элементы в количествах, многократно превышающих предел их растворимости в алюминии (до 50% Si и 30% Cu). Установлено, что кремний снижает ТКЛР алюминия больше, чем медь: введение 30% Si снижает ТКЛР сплава до значений  $16 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, а введение 30%Cu до значений  $19,8 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Наиболее значительно и во всем температурном интервале наблюдается снижение ТКЛР алюминия при введении 50 – 60 % Si. Методом дилатометрического анализа установлено, что двойной сплав 60 % Si – 40 % Al имеет

практически постоянные значения  $\alpha = 8,5 - 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  в температурном интервале 50 – 450 °С.

4 Выявлены закономерности влияния совместного легирования алюминия кремнием и медью в количествах, многократно превышающих предел их растворимости в алюминии, на тепловое расширение тройных сплавов системы Al-Si-Cu. Сравнительный анализ полученных данных по высоколегированным сплавам показал, что значения ТКЛР тройных сплавов Al-30% Si-30 % Cu и Al-40% Si-40 % Cu ниже ТКЛР промышленных сплавов инварного типа. Установлено, что средние значения ТКЛР сплава Al-30%Si-30%Cu составляют  $6,4 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ , тогда как средний ТКЛР промышленного сплава 52Н составляет  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$  в интервале температур 50 – 450 °С. Установлено, что введение меди в тройных сплавах влияет на условия их структурообразования, в особенности на характер образования первичных кристаллов Si-фазы. Металлографические исследования сплавов системы Al – Si – Cu показали, что введение меди в больших количествах в доэвтектические сплавы способствует появлению кристаллов кремнистой фазы, а в заэвтектические – укрупняет их.

5 Методом растровой электронной микроскопии исследованы структура сплавов Al-(11÷50) %Si-(5÷30) % Cu и характер распределения легирующих элементов в них. Согласно результатам рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа установлено, что между пластинчатыми кристаллами кремнистой фазы располагаются частицы фазы  $\text{CuAl}_2$ , наряду с которыми имеются участки твердого раствора с переменной растворимостью легирующих элементов. Увеличение содержания меди снижает предел растворимости кремния в алюминиевом твердом растворе.

6 Установлено, что при определенном соотношении легирующих элементов можно получить значения ТКЛР более низкие и стабильные, чем у двойных сплавов. Разработаны составы новых высоколегированных легких сплавов системы Si-Cu-Al, обеспечивающие наименьшие значения ТКЛР при температурах 50 – 450 °С. Так, сплавы 50% Si – 20% Cu – Al и 50 % Si – 40 % Cu – Al в интервале

испытаний 50 – 450 °С имеют практически постоянные значения ТКЛР, которые составляют  $6,7 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> и  $3,0 \div 4,0 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> соответственно.

7 Для различных полученных составов легких сплавов с заданными ТКЛР разработаны рекомендации по практическому применению для изготовления деталей и изделий специального приборостроения. Новые сплавы по величине ТКЛР конкурируют с железоникелевыми инварами и САС. Результаты исследования рекомендованы к промышленному внедрению в условиях АО «РУСАЛ Новокузнецк» и внедрены в учебный процесс в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» при подготовке магистрантов, обучающихся по направлению подготовки «Материаловедение и технологии материалов».

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алюминий: свойства и физическое металловедение : справочник / под ред. Дж. Е. Хэтча. – Москва : Металлургия, 1989. – 423 с.
2. Новикова, С. И. Тепловое расширение твердых тел / С. И. Новикова. – Москва : Наука, 1974. – 293 с.
3. Френкель, Я. И. Введение в теорию металлов / Я. И. Френкель. – Ленинград : Наука, 1972. – 424 с.
4. Лахтин, Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов : учебник для вузов / Ю. М. Лахтин. – Москва : Металлургия, 1977. – 407 с.
5. Журавлёв, Л. Г. Физические методы исследования металлов и сплавов : учебное пособие для студентов металлургических специальностей / Л. Г. Журавлёв, В. И. Филатов. – Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 157 с.
6. Таблицы физических величин : справочник / под ред. И. К. Кикоина. – Москва : Атомиздат, 1976. – 1006 с.
7. Испытания металлов : сборник статей / пер. с нем. Е. В. Лайнер [и др.] ; под ред. К. Нитцше. – Москва : Металлургия, 1967. – 452 с.
8. Лившиц, Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц. – Москва : Машгиз, 1980. – 368 с.
9. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель ; пер. с англ. А. А. Гусева. – Москва : Наука, 1978. – 792 с.
10. Маделунг, О. Теория твердого тела / О. Маделунг ; пер. с нем. И. В. Мочан ; под ред. А. И. Ансельма. – Москва : Наука, 1980. – 416 с.
11. Фридман, Я. Б. Механические свойства металлов. В 2 ч. Ч. 1. Деформация и разрушение / Я. Б. Фридман. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Машиностроение, 1974. – 472 с.
12. Блейкмор, Дж. Физика твердого состояния / Дж. Блейкмор ; пер. с англ. Д. Г. Андрианова, Н. С. Рытовой ; под ред. В. И. Фистуля. – Москва : Металлургия, 1972. – 488 с.

13. Петров, Ю. И. Аномалии теплового расширения и плавления малых кристаллов алюминия / Ю. И. Петров // Физика твердого тела. – 1963. – Т. 5, № 9. – С. 568–571.
14. Prakash, S. Gruneisen parameter of aluminium / S. Prakash, S. K. Joshi. – Physica. – 1970. – Vol. 47, № 3. – P. 452–457.
15. Andres, K. Thermische Ausdehnung bei tiefen Temperaturen / K. Andres, H. Rohrer // Helvetica Physica Acta. – 1961. – Vol. 34, № 5. – P. 398–401.
16. Электронно–графическое определение коэффициентов термического расширения тонких пленок / Л. С. Палатник, А. Г. Пугачев [и др.] // Известия АН СССР. Физика. – 1967. – Т. 31, № 3. – С. 478–481.
17. Огнеупоры для космоса : справочник / пер. с англ. Я. А. Орловского ; сост.: Дж. Р. Хейг [и др.]. – Москва : Металлургия, 1967. – 266 с.
18. Mitra, G. B. Nonlinearity of thermal expansion of solids with temperature / G. B. Mitra, S. K. Mitra // Indian Journal of Physics. – 1962. – Vol. 36, № 4. – P. 200–210.
19. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы : справочное руководство / М. Б. Альтман, С. М. Амбарцумян, Н. А. Аристова [и др.] ; под ред. Ф. И. Квасова, И. Н. Фридляндера. – Москва : Металлургия, 1972. – 552 с.
20. Polmear, I. J. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals / I. J. Polmear. – Amsterdam : Elsevier Ltd, 2006. – 415 p.
21. Кожевников, И. Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах : справочник. / И. Г. Кожевников, Л. А. Новицкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Машиностроение, 1982. – 328 с.
22. Попова, М. В. Особенности теплового расширения алюминиевых сплавов специального назначения после обработки расплава и термообработки / М. В. Попова, М. А. Малюх // Металлургия: технологии, инновации, качество. Металлургия–2017 : труды XX Международной научно-практической конференции, 15–16 ноября 2017 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2017. – Ч. 2. – С. 174–181.
23. Features of thermal expansion of special-purpose aluminum alloys after treatment of melt and heat treatment / V. K. Afanasyev, M. V. Popova, M. A. Malyukh,

A. N. Prudnikov. – DOI 10.1088/1757-899X/411/1/012010 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 411 [012010, 7 p.].

24. Алюминиевые сплавы. Промышленные алюминиевые сплавы : справочник / С. Г. Алиева, М. Б. Альтман, С. М. Амбарцумян [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Металлургия, 1984. – 528 с.

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

26. Дилатометрическое исследование сплавов системы алюминий–магний / В. К. Афанасьев, Э. А. Дмитриевцева, О. Н. Будыка, М. М. Шевцова // Литейное производство, металловедение и обработка металлов давлением : сборник трудов. – Красноярск, 1972. – Вып. 6. – С. 68–70.

27. Афанасьев, В. К. Алюминиевый сплав с малым тепловым расширением / В. К. Афанасьев, А. Н. Прудников // Металлы. – 2005. – № 4. – С. 103–110.

28. Фомин, Б. А. Теплопрочность сплавов с малым коэффициентом температурного расширения / Б. А. Фомин, А. Г. Спасский // Литейное производство. – 1960. – № 7. – С. 32–34.

29. Нусс, Н. П. Дилатометрическое исследование двойных сплавов системы алюминий–цинк / Н. П. Нусс, И. Н. Фридляндер // Алюминиевые сплавы : сборник трудов. – Москва : Металлургия, 1966. – Вып. 4. – С. 224–231.

30. Варич, Н. И. Термическое расширение сплавов Al–Mo, Al–Zr, полученных при большой скорости охлаждения / Н. И. Варич, Т. Н. Шейко // Физика металлов и металловедение. – 1970. – Т. 30, № 2. – С. 443–445.

31. Буров, Л. М. Термическое расширение сплавов Al–Mn, Al–Cr / Л. М. Буров, Н. И. Варич // Физика металлов и металловедение. – 1963. – Т. 16, № 4. – С. 530–534.

32. Попов, В. П. Тепловое расширение твердого раствора свинца в алюминии при низких температурах / В. П. Попов, В. А. Перваков, З. Н. Цибулина // Физика металлов и металловедение. – 1977. – Т. 43, № 5. – С. 1119–1120.

33. Авилов, А. М. Влияние квазилокальных колебаний на тепловое расширение алюминия при низких температурах / А. М. Авилов, В. П. Попов, В. А.

Перваков [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 26, № 2. – С. 441–442.

34. Clark, A. F. Low temperature thermal expansiv of sone metallic alloys / A. F. Clark // Criogenics. – 1968. – Vol. 8, № 5. – P. 282–289.

35. Попов, В. Н. Тепловое расширение силумина АЛ4 при низких температурах / В. Н. Попов, В. П. Лебедев, И. С. Петренко [и др.] // Металлофизика : республиканский межведомственный сборник. – Киев : Наукова думка, 1971. – Вып. 36. – С. 210–214.

36. Лубенский, Н. З. О тепловом расширении сплава АЛ10В с присадками Ti, Zr и Ce / Н. З. Лубенский, П. А. Пархутик // Известия АН БССР. Физико-технические науки. – 1966. – № 4. – С. 84–88.

37. Density and thermal expansion of liquid Al–Si alloys / J. Schmitz, B. Hallstedt, J. Brillo, I. Egry, M. Schick // Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 47, is. 8. – P. 3706–3712.

38. Microstructure and mechanical properties of an Al–Si alloy consolidated by spark plasma sintering / T. Schubert, J. Schmidt, T. Weißgärber, B. Kieback // Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, 10–14 October 2010. – Florence, Italy, 2010. – Vol. 2. – P. 117–124.

39. Srivastava, V. C. Microstructure and mechanical properties of Al–Si alloys produced by spray forming process / V. C. Srivastava, R. K. Mandal, S. N. Ojha // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – Vol. 304–306, is. 1–2. – P. 555–558.

40. Structural and mechanical properties of Al–Si alloys obtained by fast cooling of a levitated melt / S. P. Nikanorov, M. P. Volkov, V. N. Gurin, Yu. A. Burenkov, L. I. Derkachenko, B. K. Kardashev, L. L. Regel, W. R. Wilcox // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – Vol. 390, is. 1–2. – P. 63–69.

41. Synthesis and formation process of Al<sub>2</sub>CuH<sub>x</sub>: A new class of interstitial aluminum-based alloy hydride / H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo, Y. Katayama. – DOI 10.1063/1.4821632 // APL Materials. – 2013. – Vol. 1, is. 3.

42. Флемингс, М. Процессы затвердевания : пер. с англ. / М. Флемингс. – Москва : Мир, 1977. – 423 с.

43. О природе процессов пластической деформации сплавов Al–1...50% Si / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, А. В. Горшенин, С. В. Долгова, В. В. Герцен // *Металлургия машиностроения*. – 2014. – № 3. – С. 2–9.

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

45. Афанасьев, В. К. Влияние электролитического наводороживания на кратковременную жаропрочность некоторых алюминиевых сплавов / В. К. Афанасьев, В. Л. Ухов // *Физико-химическая механика материалов*. – 1975. – Т. 11, № 2. – С. 103–105.

46. А. с. 538041 СССР, МКИ<sup>2</sup> С 22 В 21/06. Способ рафинирования алюминия и его сплавов : заявл. 27.08.75 : опубл. 05.12.76, Бюл. № 45 / Афанасьев В. К., Абрамов А. А., Вишняков Я. Д., Угрюмов В. Г.

47. Афанасьев, В. К. О линейном расширении алюминия при нагреве / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, В. Ф. Фролов, А. Н. Любушкина // *Металлы*. 2002. – № 2. – С. 47–53.

48. Афанасьев, В. К. Об аномалии линейного расширения некоторых алюминиевых сплавов / В. К. Афанасьев // *Физика твердого тела : сборник научных трудов*. – Красноярск : Институт физики СО РАН, 1974. – С. 80–83.

49. Афанасьев, В. К. Об аномалии линейного расширения сплавов Al-Mg / В. К. Афанасьев, В. Л. Ухов, А. Н. Солопеко // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1975. – № 5. – С. 189–191.

50. Hordon, M. I. Influence of plastic deformation on expansivity and elastic modulus of aluminium / M. I. Hordon, B. S. Lement, B. L. Fverdach. – *Acta metallurg.* – 1958. – Vol. 6. – P. 446–453.

51. Лоскутов, А. И. Влияние параметров циклической термообработки на необратимое изменение размеров образцов из алюминия / А. И. Лоскутов, В. Д. Кузнецов // *Известия ВУЗов. Физика*. – 1961. – № 4. – С. 154.

52. Кузнецов, В. Д. Влияние циклической термической обработки на механические свойства алюминия / В. Д. Кузнецов, А. И. Лоскутов, А. Н. Голозубцева // Известия ВУЗов. Физика. – 1969. – № 2. – С. 57–61.
53. Афанасьев, В. К. Линейное расширение алюминия А99 с различным содержанием водорода / В. К. Афанасьев, В. Ф. Фролов, А. А. Ружило [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – № 10. – С. 16.
54. Инвары : учебное пособие / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, Гладышев С. А. [и др.]. – Новокузнецк : СибГИУ, 2006. – 126 с.
55. Прецизионные сплавы : справочник / Г. З. Клевицкая, В. Н. Веселкова, А. И. Зусман [и др.] ; под ред. Б. В. Молотилова. – 2-е изд., доп. и перераб. – Москва : Металлургия, 1983. – 438 с.
56. Захаров, А. И. Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами / А. И. Захаров. – Москва : Металлургия, 1986. – 237 с.
57. Хромова, Л. П. Повышение качества изделий точного машиностроения на основе разработки инварного титанового сплава : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.02.23, 05.16.01 / Хромова Л. П. – Москва, 2005. – 27 с.
58. Полуэмпирическая модель описания аномального теплового расширения  $\delta$ -фазных сплавов на основе плутония / В. М. Елькин, Е. А. Козлов, Е. В. Какшина, Ю. С. Морева // Материаловедение. – 2005. – № 6. – С. 6–12.
59. Suzuki, K. Anomalous thermal expansion of MnN / K. Suzuki // Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 360 (1). – P. 34–40.
60. Matsushita, M. Pressure-induced change of the magnetic state in ordered Fe-Pt Invar alloy / M. Matsushita // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 269 (3). – P. 393–397.
61. Влияние термических обработок на физико-механические свойства фазонаклепанного инвара Н30К10Т3 / А. И. Уваров, В. А. Сандовский, В. А. Казанцев [и др.] // Физика металлов и материаловедение. – 2005. – Т. 99, № 6. – С. 94–102.
62. Xiwu Li. Влияние термообработки на отрицательное тепловое расширение сплава NiTi / Xiwu Li // Xiyou jinshu cailiao yu gongcheng. – 2007. – Vol. 36 (5). – С. 879–883.

63. Афанасьева, М. В. Некоторые особенности линейного расширения деформированных сплавов Al–Si / М. В. Афанасьева, В. Н. Перетягко // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 1. – С. 116–118.

64. Ушакова, В. В. Влияние добавок сурьмы и висмута на линейное расширение заэвтектических силуминов / В. В. Ушакова, М. В. Попова, З.А. Лузянина // Известия вузов. Черная металлургия. – 1994. – № 6. – С. 81–82.

65. Ушакова, В. В. О влиянии обработки расплава на линейное расширение сплавов Al–20÷40% Si : краткие сообщения / В. В. Ушакова, М. В. Попова, З. А. Лузянина // Известия вузов. Черная металлургия. – 1995. – № 4. – С. 69.

66. Линейное расширение и механические свойства литого и деформированного сплава Al–15% Si / В. В. Ушакова, М. В. Попова, С. С. Шараев, И. Е. Тимохина // Известия вузов. Черная металлургия. – 1995. – № 2. – С. 40–41.

67. Ушакова, В. В. Применение легкоплавких элементов в сплавах Al–20÷50% Si с низким коэффициентом линейного расширения / В. В. Ушакова, М. В. Попова, З. А. Лузянина // Известия вузов. Черная металлургия. – 1995. – № 8. – С. 55–57.

68. Некоторые особенности линейного расширения легированных заэвтектических силуминов / М. В. Попова, В. В. Ушакова, З. А. Лузянина [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 2. – С. 19–20.

69. 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.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 4. – С. 23–25.

70. Ушакова, В. В. О влиянии магния на линейное расширение силуминов / В. В. Ушакова, П. Б. Рудаева, М. В. Попова // Известия вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 4. – С. 45–46.

71. Попова, М. В. О влиянии обработки расплава на деформируемость и линейное расширение заэвтектических силуминов / М. В. Попова // Вестник горно–металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Новокузнецк, 1996. – Вып. 4. – С. 38–42.

72. Попова, М. В. Перспективы создания сплавов с требуемым коэффициентом линейного расширения / М. В. Попова // Вестник РАЕН. Западно-Сибирское отделение. – 1997. – Вып. 1. – С. 48–51.

73. Попова, М. В. Некоторые особенности влияния условий приготовления и термической обработки на линейное расширение технического алюминия / М. В. Попова, Л. Ю. Пайкина // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Новокузнецк, 1997. – Вып. 5. – С. 116–120.

74. Попова, М. В. Влияние термической обработки на линейное расширение деформированных заэвтектических силуминов / М. В. Попова, А. В. Доронченко // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Новокузнецк, 1997. – Вып. 6. – С. 79–83.

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

76. Афанасьев, В. К. Линейное расширение деформированных силуминов / В. К. Афанасьев, В. Ф. Фролов, С. Г. Спрукуль // Известия вузов. Черная металлургия. – 2001. – № 12. – С. 17–19.

77. О влиянии легирования на тепловое расширение алюминия / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, А. А. Ружило, В. Ф. Фролов // Известия РАН. Металлы. – 2002. – № 6. – С. 32–38.

78. Попова, М. В. Применение водорода, фосфора и фтора для получения лёгких сплавов с малым тепловым расширением / М. В. Попова // Вестник РАЕН. Западно-Сибирское отделение. – 2002. – Вып. 5. – С. 123–127.

79. О проблеме получения легких сплавов с малым тепловым расширением / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, А. Н. Любушкина [и др.] // Вестник РАЕН. Западно-Сибирское отделение. – 2002. – Вып. 5. – С. 33–37.

80. Перспективы развития поршневых заэвтектических силуминов / В. К. Афанасьев, А. Н. Прудников, А. А. Ружило, М. В. Попова // Металлургия машиностроения. – 2003. – № 4. – С. 16–18.

81. Об аномалии линейного расширения промышленных силуминов / В. К. Афанасьев, А. А. Ружило, М. В. Попова, А. Н. Любушкина // Известия вузов. Черная металлургия. – 2003. – № 10. – С. 16–17.
82. Попова, М. В. О линейном расширении легированных сплавов алюминия с кремнием / М. В. Попова, В. Ф. Фролов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2003. – № 2. – С. 38–40.
83. Прудников, А. Н. Термическая обработка поршневых силуминов для снижения их линейного расширения и улучшения эксплуатационных параметров двигателя / А. Н. Прудников // Известия вузов. Черная металлургия. – 2004. – № 4. – С. 40–41.
84. Попова, М. В. Некоторые пути получения алюминиевых инваров / М. В. Попова // Обработка металлов. – 2004. – № 3 (24). – С. 16–19.
85. Поршневые доэвтектические сплавы алюминия с кремнием / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, А. А. Ружило, А. В. Горшенин // Вестник РАЕН. Западно-Сибирское отделение. – 2006. – Вып. 8. – С. 123–130.
86. О свойствах синтетических силуминов / В. К. Афанасьев, В. В. Герцен, М. В. Попова [и др.] // Вестник РАЕН. Западно-Сибирское отделение. – 2006. – Вып. 8. – С. 130–135.
87. Добаткин, В. И. Гранулируемые алюминиевые сплавы / В. И. Добаткин, В. И. Елагин. – Москва : Металлургия, 1981. – 176 с.
88. Технологические процессы получения алюминиевых сплавов / А. П. Савицкий, В. Г. Гопиенко, Л. С. Марцунова, Вал. Г. Гопиенко. – Москва : ЦНИИ-цветметинформация, 1983. – 60 с. – (Производство легких цветных металлов и электродной продукции. Обзорная информация. Вып. 1.).
89. Спеченные материалы из алюминиевых порошков / В. Г. Гопиенко, М. Е. Смагоринский, А. А. Григорьев, А. Д. Белавин ; под ред. М. Е. Смагоринского. – Москва : Металлургия, 1993. – 320 с.
90. Раковский, В. С. Порошковая металлургия в машиностроении / В. С. Раковский, В. В. Саклинский. – Москва : Машиностроение, 1973. – 126 с.

91. Wolff, E. V. Thermal expansion of boron-aluminium tube / E. V. Wolff, S. A. Eselun // *Journal of Composite Materials*. – 1977. – Vol. 11, is. 1. – P. 30–32.
92. Салибеков, С. Е. Экспериментальное исследование термического расширения волокнистых композиционных материалов / С. Е. Салибеков, К. И. Портной, В. М. Чубаров // *Теплофизика высоких температур*. – 1972. – Т. 10, вып. 4. – С. 783–787.
93. Северденко, В. Т. Температурное расширение композиции алюминий – нержавеющая сталь / В. Т. Северденко // *Физика и химия обработки материалов*. – 1974. – № 6. – С. 38–44.
94. Наноструктурные материалы : пер. с англ. / под ред. Р. Ханнинка, А. Хилл. – Москва : Техносфера, 2009. – 488 с. – (Мир материалов и технологий).
95. Пул, Ч. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – Москва : Техносфера, 2004. – 324 с.
96. Наноматериалы и нанотехнологии / Ж. И. Алферов, А. Л. Асеев, С. В. Гапонов [и др.] // *Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам* / под ред. П. П. Мальцева. – Москва : Техносфера, 2005. – 592 с.
97. Старостин, В. В. Материалы и методы нанотехнологии : учебное пособие / В. В. Старостин ; под общ. ред. Л. Н. Патрикеева. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008 – 431 с. – (Нанотехнология).
98. Панов, В. С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В. С. Панов, А. М. Чувилін. – Москва : МИСИС, 2001. – 428 с.
99. О влиянии кремния на тепловое расширение алюминия А7 / В. К. Афанасьев, А. В. Горшенин, М. В. Попова, А. Н. Прудников, М. А. Старостина (М. А. Малюх) // *Металлургия машиностроения*. – 2010. – № 6. – С. 23–26.
100. Особенности влияния меди на линейное расширение алюминия А7 / В. К. Афанасьев, А. В. Горшенин, М. А. Старостина (М. А. Малюх), И. В. Дегтярева, Е. В. Первакова // *Металлургия машиностроения*. – 2010. – № 3. – С. 30–34.
101. Афанасьев, В. К. Перспективы развития легких сплавов с малым тепловым расширением для космической техники / В. К. Афанасьев, М. В. Попова // *Металлургия машиностроения*. – 2012. – № 6. – С. 8–13.

102. Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин. – Москва : Металлургия, 2004. – 480 с.

103. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов : справочник / А. Г. Пригунова, Н. А. Белов, Ю. Н. Таран [и др.]. – Москва : МИСИС, 1996. – 175 с.

104. Об участии водорода в формировании свойств заэвтектических сплавов Al–Si / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, М. А. Малюх, С. В. Долгова. – DOI 10.17212/1994-6309-2018-20.2-63-74 // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2018. – Т. 20, № 2. – С. 63–74.

105. Альтман, М. Б. Плавка и литье легких сплавов / М. Б. Альтман, А. А. Лебедев, М. В. Чухров. – Москва : Металлургия, 1969. – 680 с.

106. Мондольфо, Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов : пер. с англ. / Л. Ф. Мондольфо ; под ред. Ф. И. Квасова [и др.]. – Москва : Металлургия, 1979. – 639 с.

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

108. Патент №2136773 Российская Федерация, МПК C22C1/06, C22C21/08, C22F1/043, C22B9/10, C22B21/06. Способ модифицирования алюминия и его сплавов : заявл. 05.03.1998 : опубл. 10.09.1999 / Попова М. В., Герцен В. В., Доронченко А. В., Афанасьев В. К. ; заявитель СибГИУ.

109. А.с. № 1312989 СССР, МПК C22C 1/06, C22B 9/10. Способ модифицирования силуминов : № 3906333/22-02 : заявл. 04.06.85 / Афанасьев В. К., Скобелина З. А., Рябцев О. В. [и др.] ; заявитель Сибирский металлургический институт им. Серго Орджоникидзе.

110. А.с. № 1489204 СССР, МПК C22C 1/06, C22B 9/10. Способ модифицирования расплава высококремнистых силуминов : заявл. 15.09.87 ; опубл.

20.05.03, Бюл. № 14 / Афанасьева М. В., Перетягко В. Н., Кочергин Ю. К. [и др.] ; заявитель Сибирский металлургический институт им. Серго Орджоникидзе.

111. Прудников, А. Н. Исследование комплексного модифицирования заэвтекктических силуминов с содержанием кремния 2–30% фосфидами и оксидами некоторых металлов / А. Н. Прудников // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1995. – № 2. – С. 38–41.

112. Effect of Ca Level on the Formation of Silicon Phases During Solidification of Hypereutectic Al–Si Alloys / Kawther Al-Helal, Yun Wang, Ian Stone, Zhong Yun Fan. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.765.117 // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 765. – P. 117–122.

113. Modification of eutectic Si in Al–Si based alloys / J. H. Li, M. Albu, T. H. Ludwig, Y. Matsubara, F. Hofer, L. Arnberg, Y. Tsunekawa, P. Schumacher. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.794-796.130 // Materials Science Forum. – 2014. – Vols. 794–796. – P. 130–136.

114. Study on Dual Modification of Al–17%Si Alloys by Structural Heredity / J. Zhang, H. Chen, H. Yu, Y. Jin. – DOI 10.3390/met5021112 // Metals. – 2015. – № 5. – P. 1112–1126.

115. Перспективные высокопрочные материалы на алюминиевой основе / И. Н. Фридляндер, А. В. Добромислов, Е. А. Ткаченко, О. Г. Сенаторова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 7. – С. 17–23.

116. Келли, А. Высокопрочные материалы / А. Келли. – Москва : Мир, 1976. – 262 с.

117. Гончарова, Н. А. Развитие алюминиевой промышленности в мире и в России / Н. А. Гончарова // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 1. – С. 95–97.

118. Старостина, М. А. Новый способ обработки расплава и его влияние на технологические и физические свойства алюминия и его сплавов / М. А. Старостина (М. А. Малюх) ; науч. рук. В. К. Афанасьев // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения : труды Всероссийской научной конференции студентов, аспи-

рантов и молодых ученых, 5–8 мая 2009 г. – Новокузнецк : СибГИУ, 2009. – Вып. 13. Ч. 3. Технические науки. – С. 149–152.

119. Попова, М. В. Обработка расплава карбонатами щелочноземельных металлов как фактор влияния на тепловое расширение алюминия / М. В. Попова, А. Н. Прудников, М. А. Малюх // Инновации в машиностроении : сборник трудов VII Международной научно–практической конференции, 23–25 сентября 2015 г. – Кемерово, 2015. – С. 368–372.

120. Панченко, Е. В. Лаборатория металлографии / Е.В. Панченко, Ю.А. Скаков. – Москва : Metallurgia, 1965. – 440 с.

121. Коваленко, В. С. Металлографические реактивы / В.С. Коваленко. – Москва : Metallurgia, 1970. – 133 с.

122. 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.

123. Назаров, Н. Г. Измерения : планирование и обработка результатов / Н.Г. Назаров. – Москва : Изд-во стандартов, 2000. – 302 с.

124. Белай, Г.Е. Организация металлургического эксперимента / Г. Е. Белай, В. В. Дембовский, О. В. Соценко. – Москва : Metallurgia, 1993. – 256 с.

125. Горшенин, А. В. Особенности влияния температуры заливки на линейное расширение технического алюминия / А. В. Горшенин, М. А. Старостина (М. А. Малюх) // Metallurgia: новые технологии, управление, инновации и качество : труды Всероссийской научно–практической конференции, 7–10 октября 2008 г. – Новокузнецк : СибГИУ, 2008. – С. 157–159.

126. Строганов, Г. Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г. Б. Строганов, В. А. Ротенберг, Г. Б. Герман. – Москва : Metallurgia, 1977. – 271 с.

127. Альтман, М. Б. Структура и свойства легких сплавов / М. Б. Альтман. – Москва : Наука, 1971. – 218 с.

128. Попова, М. В. Применение обработки карбонатами кальция и магния для повышения свойств технического алюминия / М. В. Попова, А. Н. Прудников, М. А. Малюх // Актуальные проблемы в машиностроении : материалы второй Международной научно–практической конференции. – 2015. – № 2. – С. 445–450.

129. Горшенин, А. В. О влиянии обработки расплава и старения на линейное расширение технического алюминия / А. В. Горшенин, М. А. Старостина (М. А. Малюх) // *Металлургия: новые технологии, управление, инновации и качество : труды Всероссийской научно–практической конференции, 7–10 октября 2008 г.* – Новокузнецк : СибГИУ, 2008. – С. 160–162.

130. Малюх, М. А. Особенности теплового расширения алюминия А7 после обработки расплава доломитом и старения / М. А. Малюх ; науч. рук. М. В. Попова // *Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения : труды Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 13–15 мая 2015 г.* – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2015. – Вып. 19. Ч. 2. Технические науки. – С. 191–194.

131. Таран, Ю. В. Фазовые переходы в кремнии и сплавах Al–Si / Ю. В. Таран, В. З. Куцова // *Современные проблемы металлургии : научные труды.* Вып. 1. – Днепропетровск, 1999. – С. 223–246.

132. Структурные превращения при нагреве монокристаллов кремния / Ю. Н. Таран, В. М. Глазов, А. Р. Регель [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* – 1991. – Т. 25, вып. 4. – С. 588–595.

133. Глазов, В. М. Физико–химические основы легирования полупроводников / В. М. Глазов, В. С. Земсков. – Москва : Наука, 1967. – 371 с.

134. Глазов, В. М. Жидкие полупроводники / В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. И. Глаголева. – Москва : Наука, 1967. – 244 с.

135. Температурная зависимость относительного удлинения сверхчистого кремния / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, К. И. Узлов [и др.] // *Высокочистые вещества.* – 1989. – № 4. – С. 5–7.

136. Исследования электрофизических свойств кремния в широком интервале температур / В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. З. Куцова [и др.] // *Электронная техника.* – 1990. – Вып. 4 (249). – Серия 6. Материалы. – С. 53–58.

137. Влияние скорости охлаждения на образование твёрдых растворов в системе Al–Si / А. М. Нестеренко, К. И. Узлов, В. З. Куцова [и др.] / *Известия Академии наук СССР. Металлы.* – 1988. – № 2. – С. 192–196.

138. Неоднородность бета–твёрдого раствора в силуминах / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, М. Г. Ковальчук, К. И. Узлов / *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1988. – № 9. – С. 33–37.
139. Экспериментальный учёт ошибок при рентгеноспектральном микроанализе Al–Si сплавов / Ю. С. Шмелев, К. И. Узлов, В. З. Куцова, А. Н. Курасов / *Заводская лаборатория*. – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 26–28.
140. Таран, Ю. Н. Фазовые переходы и морфология эвтектик в Al–Si сплавах / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, К. И. Узлов // *Материаловедение*. – 1997. – № 4. – С. 27–31.
141. Альтман, М. Б. *Металлургия литейных алюминиевых сплавов* / М. Б. Альтман. – Москва : *Металлургия*, 1972. – 153 с.
142. Афанасьев, В. К. Особенности влияния малых добавок кремния на линейное расширение алюминия / В. К. Афанасьев, А. В. Горшенин, М. А. Старостина (М. А. Малюх) // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2010. – № 6. – С. 88–89.
143. Водород и свойства сплавов алюминия с кремнием / В. К. Афанасьев, И. Н. Афанасьева, М. В. Попова, В. В. Герцен, М. К. Сарлин. – Абакан : Хакасское кн. изд-во, 1998. – 192 с.
144. Афанасьев, В. К. Влияние комплексного легирования на тепловое расширение сплава Al-11% Si / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, М. А. Малюх // *Актуальные проблемы в машиностроении : материалы третьей международной научно–практической конференции, 30 марта 2016 г.* – Новосибирск : НГТУ, 2016. – № 3. – С. 364–369.
145. Афанасьев, В. К. Особенности влияния термической обработки на тепловое расширение кремниевых сплавов / В. К. Афанасьев, М. В. Попова // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2012. – № 4 (57). – С. 44–49.
146. Ушакова, В. В. Влияние обработки расплава парами водного раствора сульфата меди на линейное расширение сплавов Al–(20÷40)%Si / В. В. Ушакова, К. А. Воротынцев, М. В. Попова // *Наследственность в литых сплавах : сборник*

материалов 5-ой научно–методической конференции с международным участием. – Самара, 1993. – С. 188–189.

147. О влиянии водяного пара на формирование свойств высококремнистых Al–сплавов / В. К. Афанасьев, В. В. Герцен, С. В. Долгова, Ю. М. Мусохранов, М. В. Попова // *Металлургия машиностроения*. – 2015. – № 5. – С. 17–21.

148. О воздействии обработки расплава и термической обработки на линейное расширение алюминиевокремниевых сплавов / В. К. Афанасьев, С. В. Долгова, Т. С. Паутова, Д. С. Пятин, В. А. Лейс, А. А. Копытько // *Актуальные проблемы в машиностроении : материалы первой международной научно–практической конференции, 26 марта 2014 г.* – Новосибирск, 2014. – С. 381–386.

149. Хансен, М. Структуры двойных сплавов. Том 1 / М. Хансен, К. Андерко ; пер. с англ. П. К. Новика [и др.]. – Москва : Металлургиздат, 1962. – 608 с.

150. Тепловое расширение сплавов Al–Cu после обработки расплава и термообработки / В. К. Афанасьев, М. А. Малюх, М. В. Попова, В. А. Лейс, С. В. Долгова // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2016. – № 2. – С. 87–94.

151. Ливанов, В. А. О распределении водорода между фазами в металлах / В. А. Ливанов, Р. М. Габидуллин, Б. А. Колачев // *Сплавы цветных металлов : к 70-летию со дня рождения академика А. А. Бочвара : сборник статей*. – Москва : Наука, 1972. – С. 145–151.

152. Афанасьев, В. К. Об особенностях влияния водорода на распад алюминиевых твердых растворов / В. К. Афанасьев // *Известия Академия наук СССР. Физика и химия обработки материалов*. – 1977. – № 4. – С. 67–75.

153. Об аномалии теплового расширения железа и стали / В. К. Афанасьев, С. В. Долгова, А. А. Копытько, Н. Б. Лаврова, В. Н. Толстогузов, Д. М. Чибряков // *Металлургия машиностроения*. – 2009. – № 5. – С. 15–18.

154. О возможности получения чугуновых инваров / В. К. Афанасьев, С. Н. Старовацкая, Е. В. Кузнецова, В. Н. Толстогузов // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2006. – № 2 (31). – С. 28–30.

155. Об аномалии линейного расширения доменного чугуна / В. К. Афанасьев, Г. В. Туева, О. С. Максюкова, И. М. Лаврова // Известия вузов. Черная металлургия. – 2000. – № 8. – С. 48–50.

156. Влияние обработки расплава водяным паром на тепловое расширение сплавов Al-20...40% Si / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, А. В. Горшенин, М. А. Малюх // Металлург. – 2019. – № 1. – С. 71–76.

157. Колобнев, И. Ф. Жаропрочность литейных алюминиевых сплавов (структура и свойства) / И. Ф. Колобнев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Металлургия, 1973. – 320 с.

158. Влияние меди на линейное расширение алюминиевых и кремниевых сплавов / В. К. Афанасьев, С. В. Долгова, Н. Б. Лаврова, Г. Г. Мажитова, М. В. Попова, В. А. Самонь // Металлургия машиностроения. – 2013. – № 4. – С. 16–19.

159. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ : учебное пособие / И. Ю. Пашкеев, О. В. Самойлова, В. И. Гераскин, Т. М. Лонзингер ; под общ. ред. Г. Г. Михайлова. – Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – 47 с.

160. Афанасьев, В. К. Водородная платформа периодической системы элементов. Часть II / В. К. Афанасьев // Металлургия машиностроения. – 2012. – № 4. – С. 3–8.

161. Афанасьев, В. К. О создании новых легких деформированных сплавов для космической техники / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, В. А. Самонь // Металлургия машиностроения. – 2014. – № 5. – С. 21–28.

162. Золотаревский, В. С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В. С. Золотаревский, Н. А. Белов. – Москва : МИСиС, 2005. – 376 с.

163. Воронов, С. М. Избранные труды по легким сплавам / С. М. Воронов. – Москва : Оборонгиз, 1957. – 548 с.

164. Predicting the structural performance of heat-treatable Al-alloys / M. J. Starink, I. Sinclair, P. A. S. Reed, P. J. Gregson // Aluminum Alloys: their physical and mechanical properties. – Switzerland, 2000. – Vol. 331–337. – P. 97–110.

165. Воздействие внешней среды на формирование свойств алюминиевых сплавов при термической обработке / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, В. В. Герцен, С. В. Долгова, В. А. Лейс // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты) – 2013. – № 4 (61). – С. 28–34.

166. Тепловое расширение алюминиевых сплавов, легированных кремнием и медью : заявка № 2017620649 Российская Федерация. Федеральная служба по интеллектуальной собственности государственная регистрация базы данных, охраняемой авторскими правами / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, М. А. Малюх ; правообладатели: В. К. Афанасьев, М. В. Попова, М. А. Малюх. – Номер регистрации (свидетельства) № 2017620959. – Дата регистрации 24.08.2017. – Номер и дата поступления заявки: 2017620649 26.06.2017. – Дата публикации 24.08.2017.

## Приложение А

## Свидетельство о государственной регистрации базы данных

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2017620959

Тепловое расширение алюминиевых сплавов, легированных  
кремнием и медью

Правообладатели: *Афанасьев Владимир Константинович (RU),  
Попова Марина Владимировна (RU), Малих Марина  
Александровна (RU)*

Авторы: *Афанасьев Владимир Константинович (RU), Попова  
Марина Владимировна (RU), Малих Марина Александровна (RU)*



Заявка № 2017620649

Дата поступления 26 июня 2017 г.

Дата государственной регистрации  
в Реестре баз данных 24 августа 2017 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Излиев

## Приложение Б

### Справка о промышленном внедрении результатов



о промышленном внедрении результатов научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа «Разработка составов и технологии выплавки алюминиевых сплавов специального назначения» выполнена в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» коллективом ученых кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства. Научный руководитель д.т.н., профессор М.В. Попова, ответственный исполнитель соискатель М.А. Малох.

Разработаны составы сплавов на основе алюминия технической чистоты без введения легирующих элементов и с добавками кремния в количестве 15÷20 %. Технология получения сплавов предусматривает введение шихтового кремния, обработку расплава смесью карбонатов щелочноземельных металлов ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). Смесью вводится в расплав в количестве 1 – 7 % от массы расплава. Обработка расплава проводится в течение 3 – 15 минут при температуре 710÷910 °С.

1) За счет обработки расплава смесью карбонатов щелочноземельных металлов без введения легирующих элементов получены значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) алюминия  $\alpha = 17 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , равнозначные значениям ТКЛР сплава Al-20%Si в рабочем интервале температур.

2) После обработки предложенным способом сплавов с содержанием кремния в количестве 15÷20 % предельная степень пластической деформации до разрушения увеличивается в среднем на 8 – 25%, а значения ТКЛР на 12 – 17 % ниже, чем у сплавов без обработки.

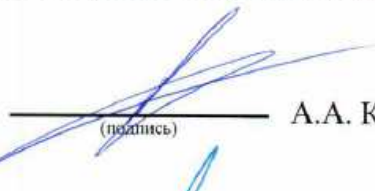
Разработанные сплавы предназначены для производства деталей приборной техники, для которых необходимо сочетание высокой стабильности размеров в широком интервале температур и малого удельного веса.

Результаты исследования рекомендуются к промышленному внедрению.

Данный документ подтверждает научную и практическую значимость результатов НИР и не является основанием для финансовых претензий.

Согласовано

Директор по литейному производству  
АО «РУСАЛ Новокузнецк»

  
(подпись) А.А. Колонаков

Подготовлена

Начальник отдела литья в ОП  
ООО «РУСАЛ ИТЦ» г. Новокузнецк

  
(подпись) А.В. Кухаренко

## Приложение В

### Акт о внедрении в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и  
инновациям, д.т.н., профессор

М.В. Темлянецв

«15» сентября 2019г.



АКТ\*

о внедрении в учебный процесс результатов НИР

Результаты научно-исследовательской работы «Влияние легирования кремнием и медью на тепловое расширение алюминиевых сплавов специального назначения», выполненной на кафедре материаловедения, литейного и сварочного производства соискателем М.А. Малюх под руководством д.т.н., профессора М.В. Поповой, в 2018 – 2019 учебном году внедрены в учебный процесс на основании решения кафедры (протокол заседания кафедры № 2 от 14.09.2018 г.). Научные и технологические результаты используются в учебном процессе при подготовке магистрантов, обучающихся по направлению 22.04.01 – «Материаловедение и технологии материалов» для проведения лекционных и практических занятий по дисциплинам «Материаловедение и технологии конструкционных материалов», «Современные технологии получения сплавов с особыми теплофизическими свойствами».

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