

На правах рукописи



ПРУДНИКОВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

**СТРУКТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
РАЗРАБОТКИ ПРЕЦИЗИОННЫХ СИЛУМИНОВ
С РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДОРОДА**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Новосибирск – 2013

Работа выполнена в федеральном бюджетном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский государственный индустриальный университет» и федеральном бюджетном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет»

Официальные оппоненты:

Глезер Александр Маркович,
доктор физико-математических наук, профессор,
Государственный научный центр РФ ЦНИИЧермет
им. И. П. Бардина, директор института
металловедения и физики металлов
им. академика Г.В. Курдюмова

Околович Геннадий Андреевич,
доктор технических наук, профессор,
Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова,
заведующий кафедрой машиностроительных
технологий и оборудования

Смирнов Александр Николаевич,
доктор технических наук, профессор,
Кузбасский государственный технический
университет им. Т.Ф. Горбачева,
профессор кафедры «Технология машиностроения»

Ведущая организация: Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения, г. Красноярск

Защита состоится «26» декабря 2013 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.173.13 при Новосибирском государственном техническом университете по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета

Автореферат разослан « » ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Иванцовский В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы и степень ее разработанности.

Решение многих актуальных для современного машиностроения задач связано, прежде всего, с созданием новых и усовершенствованием уже существующих материалов, а также развитием технологий их производства. На первый план выходят такие требования к металлопродукции как уменьшение металлоемкости изделий при сохранении уровня эксплуатационных свойств, снижение затрат на ее производство и обработку, повышение надежности и долговечности изделий. Во многих случаях решению этих задач способствует широкое использование в промышленности алюминиевых сплавов, разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий их производства, создание новых конструкционных и прецизионных материалов с заранее заданными свойствами. Аналитические прогнозы, выполненные отечественными и зарубежными специалистами в области применения цветных металлов и сплавов до 2020 года, показывают, что одним из наиболее востребованных материалов в машиностроении будет алюминий. В 2007 г. в мире было произведено 70 млн. тонн отливок из черных и цветных сплавов, в том числе из алюминиевых сплавов более 8 млн. тонн. При этом роль алюминиевых сплавов, в том числе сплавов системы *Al-Si*, в промышленном производстве непрерывно возрастает, что определяется, прежде всего, комплексом их механических свойств и высокой технологичностью. С учетом требований, предъявляемых к современным материалам, можно говорить о том, что перед сплавами типа силумин открываются широкие перспективы развития.

Снижение металлоемкости машин, повышение их надежности и долговечности достигается не только за счет применения высококачественных сплавов с меньшим удельным весом, но и прогрессивных ресурсосберегающих технологий производства, позволяющих существенно повысить механические характеристики материалов. В настоящее время считается общепризнанным, что для создания технологий, обеспечивающих получение качественных фасонных отливок, слитков, полуфабрикатов, изделий из сплавов, необходимо учитывать современные представления о структурной наследственности, связанной с подготовкой шихты, обработкой расплава, условиями кристаллизации и способами получения металлопродукции.

В публикациях, посвященных структурной наследственности, приводится большое количество несистематизированных фактов, подтверждающих важную роль подготовки шихтовых материалов. Эти работы в основном выполнены исследователями в заводских условиях с целью устранения различных видов брака и поэтому не претендуют на глубокий анализ системы "шихта – расплав – изделие". Впервые анализ работ по структурной наследственности в алюминиевых сплавах был проведен в середине 90-х годов В.И. Никитиным. Однако до настоящего времени практически во всех работах говорится лишь о возможности в некоторых случаях унаследовать часть растворенных в шихте газов. В то же время водород может оказывать существенное влияние на свойства отливок и их способность к последующей обработке.

Одним из основных методов управления структурой и свойствами силуминов является модифицирование. Этот подход к проблеме улучшения материалов был предложен более 100 лет назад, однако и до настоящего времени общепринятой теории модифицирования силуминов нет. Свой вклад в изучение этой проблемы внесли А.А. Бочвар, Е.А. Боом, И.Ф. Колобнев, Г.Б. Строганов, П.А. Ребиндер, А.Г. Спасский, М.В. Мальцев, Л.Ф. Мондольфо и другие исследователи. Однако успехи, достигнутые в модифицировании силуминов, не дают возможности использовать заэвтектические силумины с содержанием кремния более 13 % в качестве деформируемых материалов для получения деталей обработкой давлением. Недостаточное внимание уделено влиянию условий кристаллизации на формирование структуры и свойств отливок из заэвтектических силуминов с учётом присутствия в расплаве водорода и других элементов внедрения.

Еще в конце XX века работами Б.А. Колачева, В.И. Добаткина, И.Н. Фридляндера, В.И. Шаповалова, Д.Ф. Чернеги, Г.П. Борисова и др. было неоспоримо доказано, что при кристаллизации водород принимает участие в процессах, ответственных за формирование структуры и свойств алюминиевых сплавов, в частности в образовании промежуточных фаз, межфазных границ, микро- и макронеоднородностей, пористости, а также в распаде пересыщенных твердых растворов. Однако многофакторность процесса влияния водорода на структуру и свойства литого металла обусловила большое количество противоречивых сведений по этой проблеме. Поэтому в настоящее время актуальным является вопрос о разработке структурно-технологических основ использования благоприятного влияния водорода на комплекс механических свойств и устранения его отрицательного воздействия на всех стадиях производства изделий из алюминиевых сплавов.

Работа выполнена в соответствии с программой «Металл» ГКПО СССР (задание 14.04.04), программой «Сибирь» СО АН СССР (подпрограмма 6.01.08.03), Федеральной целевой программой "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы", аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009-2010гг., проект №2.1.2/957), тематического плана НИР, проведенных по заданию Федерального агентства по образованию на 2007-2008гг. (проект №1.4.07), а также при поддержке четырех грантов Министерства образования РФ по фундаментальным исследованиям в области технических наук (раздел «Металлургия») (1998 – 2004 гг.) и др.

Цель работы. Разработка структурно-технологических основ создания прецизионных силуминов с регламентированным содержанием водорода для получения сплавов с улучшенным комплексом физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств.

Основные задачи.

1. Установить закономерности наследования структуры и свойств шихтовых материалов и их связь с содержанием водорода в сплавах.
2. Выявить закономерности формирования структуры и свойств силуминов при различных видах обработки расплава.

3. Исследовать процессы структурообразования и формирования свойств отливок и слитков из заэвтектических силуминов при различных условиях кристаллизации.

4. Выявить связь структуры и свойств алюминиево-кремниевых сплавов с содержанием водорода при пластической деформации слитков.

5. Разработать механизм модифицирования структуры заэвтектических силуминов, основанный на изменении формы и размеров кристаллов кремния за счет обработки расплава водородом и комплексными модификаторами на основе водород- и фосфорсодержащих реагентов.

6. Разработать эффективный комплексный модификатор на основе водород-, фосфор- и кислородсодержащих реагентов, позволяющий значительно повысить уровень прочностных и пластических характеристик заэвтектических силуминов и получать из них детали обработкой давлением.

7. На основе предложенного механизма разработать алюминиево-кремниевые заэвтектические сплавы с регламентированным содержанием водорода и улучшенными свойствами по сравнению с уже имеющимися, а также технологии их производства, а именно: деформируемые поршневые сплавы; сплав для деталей узлов летательных аппаратов; прецизионные сплавы инварного класса.

Научная новизна.

1. Экспериментально доказана связь исходного состояния шихты и способов ее обработки с содержанием водорода, структурой и физико-механическими свойствами сплавов. Доказана возможность регулирования структуры, в частности объемной доли, формы, размеров и характера распределения выделений промежуточных фаз, а также механических свойств алюминиевых сплавов за счет изменения содержания водорода при различных воздействиях на шихтовые материалы (наводороживании, переплаве, ускоренной кристаллизации расплава шихты, пластической деформации, термической обработке).

2. Определены температура и время обработки, а также состав модифицирующих смесей и количество реагентов, необходимых для эффективного модифицирования структуры силуминов за счет введения водорода посредством продувки расплава водяным паром, водородом или путем введения водородсодержащих реагентов, разлагающихся в расплаве.

3. Установлены закономерности раздельного и совместного воздействия обработки расплава водород-, фосфор- и кислородсодержащими реагентами на процессы структурообразования и физико-механические свойства отливок из заэвтектических силуминов. На основе полученных закономерностей предложен состав модификатора для заэвтектических силуминов, превосходящий по эффективности измельчения кристаллов первичного кремния и модифицированию эвтектики $Al-Si$ все отечественные и зарубежные аналоги.

4. Выявлены закономерности влияния условий кристаллизации и содержания водорода на формирование структуры слитков из заэвтектических силуминов. Показана возможность получения в центральной части слитка зоны с эвтектической структурой без или с мелкими (1-8 мкм) выделениями первичного кремния и регулирования размеров этой зоны за счет изменения содержания во-

дорода в расплаве (при наводороживании, выдержке сплава в твердо-жидком состоянии и закалке в воду).

5. Предложен механизм формирования выделений β -кремния при кристаллизации заэвтектических силуминов, модифицированных водородом, а также комплексными составами на основе водород-, фосфор- и кислородсодержащих реагентов. Показана и подтверждена правомочность предложенного механизма формирования выделений кремния путем разработки модифицирующих составов и способов их применения, изменяющих содержание водорода в расплаве перед кристаллизацией.

6. Впервые с использованием метода горячего скручивания для легированных заэвтектических силуминов с содержанием кремния 18-20 % построены диаграммы пластичности и сопротивления деформации, а также определены интервалы максимальной пластичности в различных состояниях: литом, гомогенизированном и деформированном.

7. Установлены закономерности формирования структуры и свойств круглых слитков, полученных методом полунепрерывного литья из заэвтектических силуминов с содержанием кремния 18-20 %, в том числе модифицированных водород-, фосфор- и кислородсодержащими реагентами. Показано наличие в поперечных сечениях слитков периферийной, промежуточной и центральной зон, отличающихся между собой по количеству, размерам и распределению кристаллов первичного кремния, а также по морфологии и дисперсности эвтектики.

8. Установлено содержание водорода и фосфора, обеспечивающее требуемый уровень измельчения кристаллов первичного кремния для разработанных деформируемых заэвтектических поршневых силуминов.

9. Впервые установлены закономерности влияния состава сплава, в том числе содержания водорода на условия формирования качественного стеклометаллического соединения на основе заэвтектического силумина и на прочность его соединения со стеклом. Удельный вес сплава почти в 3 раза меньше используемых в настоящее время железоникелевых инваров.

Научная новизна работы подтверждена 23 авторскими свидетельствами СССР и патентами РФ на изобретения.

Теоретическая и практическая значимость работы. С использованием многочисленных экспериментальных данных в работе реализован системный подход к проблеме регламентированного содержания водорода, как эффективного модификатора заэвтектических силуминов с целью разработки новых сплавов с требуемыми физико-механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами и улучшения свойств уже существующих сплавов.

1. Разработаны новые способы подготовки шихты, обработки расплава, деформации и термоциклической обработки труднодеформируемых сплавов, которые могут быть использованы для совершенствования технологии приготовления стандартных алюминиевых сплавов и улучшения их свойств.

2. Предложенные алюминиевые сплавы могут найти свое применение в специальных областях машиностроения, в частности в двигателестроении и в приборостроении для аэрокосмической техники.

3. Разработан и в промышленных условиях опробован способ кристаллизации слитков из заэвтектических силуминов, позволяющий за счет наводороживания и выдержки в твердо-жидком состоянии получать структуру, обеспечивающую пластическую деформацию слитков и рост механических свойств полуфабрикатов.

4. Определены технологические параметры литья круглых слитков полунепрерывным способом из заэвтектических силуминов (температура и скорость литья) в условиях ОАО «СМК» (г. Ступино).

5. Определены рациональные технологические параметры горячей деформации (температура и скорость прессования) круглых слитков из заэвтектических силуминов на гидравлических прессах в условиях ОАО «СМК» (прессование прутков прямым способом).

6. Разработаны деформируемые поршневые сплавы на основе заэвтектических силуминов (высокопрочный сплав и сплав с повышенной жаропрочностью), превосходящие по уровню физико-механических характеристик, износостойкости и коррозионной стойкости лучшие отечественные и зарубежные аналоги. Из разработанных поршневых сплавов в условиях ОАО «СМК» (г. Ступино) изготовлены опытные детали, обладающие высокими физико-механическими характеристиками, удовлетворяющими требованиям заказчика к поршням. Объектовые испытания опытных поршней в серийном 12-ти цилиндровом двигателе на предприятии ОАО «ЧТЗ» (г. Челябинск) показали более высокие эксплуатационные характеристики по отношению к серийным поршням из сплава АК12Д.

7. Разработан высокопрочный деформируемый сплав для узлов силовых агрегатов летательных аппаратов на основе заэвтектического силумина с регламентированным содержанием водорода, обладающий уровнем свойств, значительно превышающим физико-механические свойства используемого сплава АК12Д, и проведено его промышленное опробование в ОАО «ПО Полёт» (г. Омск).

8. Впервые разработаны легкий сплав на основе системы $Al-Si$ с малым тепловым расширением для изготовления стеклометаллических зеркал со стеклом ЖЗС-18, технология его приготовления, режимы термической обработки и пайки.

9. Перспективность и практическая значимость технологических разработок подтверждается результатами их промышленного опробования и внедрения на предприятиях: НПО «ЦКБ Геофизика» (г. Москва), ОАО «НИИ стали» (г. Москва), МУ ПАТП №1 (г. Новокузнецк).

10. Результаты, полученные при выполнении работы, используются в Сибирском государственном индустриальном университете при подготовке инженеров-металлургов по специальности 150702 «Физика металлов» и в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров и магистров по направлению 150100 «Материаловедение и технологии материалов».

Методология и методы исследований. При выполнении работы были использованы следующие методы: оптическая микроскопия (микроскопы *Carl Zeiss Axio Observer A1m*, *МИМ-10*, *ЛабoМет-III*, *Opton*, автоматический струк-

турный анализатор «EPIQUANT»), просвечивающая электронная микроскопия (*FEI Tecnai 20 G2 TWIN*), растровая электронная микроскопия (*Carl Zeiss EVO 50 XVP, Tesla BS-350*), микрорентгеноспектральный анализ (*INCA X-ACT, Cameca MS-46, Camebax SX50*), рентгеноструктурный анализ (дифрактометры *ARL X'TRA, ДРОН-3,0*), газовый анализ (анализаторы водорода *B-1, H-mat 2020, Alspeck H*), химический и спектральный анализ (эмиссионный спектрометр *ARL 4460*), определение механических характеристик при статическом растяжении (машины *Instron 3369, P-10, P-5*), при повышенных температурах (машины *Ц-20, ИП – 4М*) и др.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований по определению физико-механических свойств и параметров микроструктуры силуминов в зависимости от различных способов обработки шихтовых материалов, изменяющих содержание водорода в сплавах.

2. Результаты экспериментальных исследований связи физико-механических свойств и параметров микроструктуры алюминиево-кремниевых сплавов с содержанием водорода в зависимости от способов обработки расплава.

3. Результаты экспериментальных исследований по влиянию условий кристаллизации заэвтектических силуминов и содержания водорода на формирование эвтектической структуры в центральной зоне слитка.

4. Экспериментальные данные о влиянии структуры и содержания водорода на деформируемость алюминиево-кремниевых сплавов.

5. Механизм формирования кристаллов первичного кремния при кристаллизации заэвтектических силуминов, модифицированных водородом и комплексными составами на основе водород-, фосфор- и кислородсодержащих реагентов.

6. Новые составы алюминиево-кремниевых сплавов и модификаторов, способы их получения, обработки шихты, расплава и кристаллизации, регламентирующие содержание водорода.

7. Составы деформируемых поршневых сплавов на основе заэвтектических силуминов, технологии выплавки слитков полунепрерывным способом, их деформации, штамповки и термической обработки поршней.

8. Состав деформируемого высокопрочного заэвтектического силумина с регламентированным содержанием водорода, предназначенного для изготовления узлов силовых агрегатов летательных аппаратов, технология его приготовления и получения деталей обработкой давлением.

9. Состав сплава с малым тепловым расширением для стеклометаллических зеркал, технология его получения, термической обработки и режим пайки со стеклом ЖЗС.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов подтверждаются совместным использованием современных методов исследования металлических сплавов и процессов, развивающихся в жидком и твердом металле, применением методов статистической обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с данными других исследователей, опубликованными

ми в литературе, и высокой эффективностью предложенных технологических решений, подтвержденной результатами промышленных испытаний.

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на 43 научных конференциях, симпозиумах и семинарах, в том числе 19 международных, 20 всероссийских и всесоюзных, 4 региональных:

III Всесоюзной научной конференции «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа» (г. Днепропетровск, 1986 г.); III областном научно-техническом семинаре «Наследственность в литых сплавах» (г. Куйбышев, 1987 г.); зональной научной конференции «Структура и свойства материалов» (г. Новокузнецк, 1988 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Прогнозирование и управление качеством металлоизделий, получаемых обработкой давлением» (г. Абакан, 1988 г.); Всесоюзной научно-технической конференции «Неметаллические включения и газы в литейных сплавах» (г. Запорожье, 1988 г.); Всесоюзной научно-технической конференции «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии термической обработки и химико-термической обработки в машиностроении и металлургии» (г. Новокузнецк, 1991 г.); V Международной научно-технической конференции «Наследственность в литых сплавах» (г. Самара, 1993 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» (г. Москва, 1994 г.; 2002 г.); II Международной научно-практической конференции «Перспективы развития горнорудной промышленности» (г. Новокузнецк, 1995 г.); IV Международной научно-практической конференции «Прочность и пластичность материалов в условиях внешних энергетических воздействий» (г. Новокузнецк, 1995 г.); III и V Российско-Китайском симпозиумах «Advanced materials and processes» (г. Калуга, 1995 г.; г. Томск, 1999 г.); Межгосударственной научно-технической конференции «Проблемы развития металлургии Урала на рубеже XXI века» (г. Магнитогорск, 1996 г.); V Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы материаловедения в металлургии» (г. Новокузнецк, 1997 г.); Международной научно-технической конференции «Современные проблемы и пути развития металлургии» (г. Новокузнецк, 1997 г.; 1998 г.); I региональной научно-практической конференции «Интеллектуальные ресурсы ХТИ КГТУ - Хакасии» (г. Абакан, 1997 г.); Российской научно-практической конференции «Сибирскому алюминию - 55» (г. Новокузнецк, 1998 г.); IV и V собраниях металловедов России (г. Пенза, 1998 г.; г. Краснодар, 2001 г.); XXXIV и XXXVIII Международных семинарах «Актуальные проблемы прочности материалов» (г. Тамбов, 1998 г., г. Санкт-Петербург, 2001 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Материалы и технологии XXI века» (г. Пенза, 2001 г.); VII, VIII и XI Международных конференциях «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» JCHMS (г. Киев, 2001 г.; 2003 г.; г. Севастополь, 2005 г.); I Международной научно-технической конференции «Генезис, теория и технология литых материалов» (г. Владимир, 2002 г.); Всероссийской научно-технической конференция «Аэрокосмическая техника и высокие технологии» (г. Пермь, 2002 г.); IV Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии в машиностроении» (г. Пенза, 2003 г.); III Международной конференции «Водородная обработка материалов» WOM – 04

(г. Донецк, 2004 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: новые технологии, управление, инновации и качество» (г. Новокузнецк, 2005 г., 2006 г., 2010 г.); IX Всероссийской конференции «Проблемы повышения эффективности в промышленности на современном этапе» (г. Новосибирск, 2011 г.); Международной научно-практической конференции «Перспективные разработки науки и техники» (Польша, г. Перемышль, 2011 г.); Всероссийской научной конференции «Физика и химия наноразмерных систем» (г. Екатеринбург, 2012 г.) и др.

Автору принадлежит: постановка задач экспериментальных и теоретических исследований; разработка основных теоретических и технологических положений, рассматриваемых в работе; проведение лабораторных и промышленных экспериментов по выплавке, деформации, термической обработке слитков и деталей и исследование их свойств; разработка механизма модифицирования материалов водородом и комплексными составами; обработка, интерпретация и обобщение полученных результатов и перспективных путей их практического использования.

Публикации. По материалам диссертационной работы имеется 84 публикации, в том числе 23 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 23 авторских свидетельств СССР и патентов РФ на изобретения, 1 учебное пособие, 37 печатных работ в виде статей в других журналах, а также докладов и материалов международных и Всероссийских научно-технических конференций. В автореферате приведен список из 47 основных публикаций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 276 источников, и приложения. Работа содержит 358 страниц основного текста, 95 рисунков и 72 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены ее краткая аннотация, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 Критический обзор литературных данных о способах получения алюминиевых сплавов и влиянию водорода на их свойства

В главе приведен критический обзор литературных данных по влиянию условий приготовления (обработки шихты, расплава, способов кристаллизации) и технологии производства на структуру, свойства и газосодержание алюминиевых сплавов, в том числе заэвтектических силуминов. Показано, что исходное состояние шихты и её предварительная подготовка оказывают существенное влияние на физико-механические и литейные свойства отливок. Однако при производстве изделий ответственного назначения подготовке шихтовых материалов уделяется недостаточно внимания.

Проведен анализ работ, посвященных модифицированию алюминиевых сплавов, подтвердивший отсутствие единого взгляда на процессы формирования структуры силуминов при модифицировании, а также противоречивость экспериментальных данных по эффективности влияния ряда модификаторов. Практи-

чески отсутствуют сведения о технологии получения, структуре и свойствах слитков полунепрерывного литья из заэвтектических силуминов, а также об их деформации и получении полуфабрикатов и деталей.

Отмечается, что до последнего времени в литературе сохраняется традиционный подход к водороду как к вредному элементу в алюминиевых сплавах. Однако многочисленными исследованиями установлена возможность не только улучшения структуры и свойств отливок из алюминиевых сплавов, но и управления формированием этих свойств. Вместе с тем положительная роль водорода, особенно при кристаллизации, остается недостаточно изученной, что сдерживает дальнейшую разработку новых эффективных способов повышения свойств сплавов. Практически не имеется работ, устанавливающих связь между содержанием водорода на этапах изготовления деталей с их конечными свойствами. В связи с этим представляется перспективной разработка новых сплавов с использованием технологии обработки шихты и расплава, обеспечивающей регламентированное содержание водорода.

С учетом вышеизложенного сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 2 Повышение свойств сплавов за счет наследственности шихтовых материалов

В главе проведен анализ связи исходного состояния и подготовки шихты со структурой, свойствами и содержанием водорода в сплавах. Показано, что применение различных способов обработки шихты, увеличивающих или уменьшающих содержание водорода, приводит к соответствующим структурным изменениям в сплавах. Так, для сплавов системы *Al-Si-Cu* применение наводороженного шихтового алюминия способствует формированию структуры с более мелкими выделениями промежуточной фазы $CuAl_2$, первичного и эвтектического кремния, дендритов α -твердого раствора. Использование способов обработки шихты, обеспечивающих дегазацию расплава, напротив, ведет к огрублению структуры и, соответственно, к снижению механических свойств материалов (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние вида шихты и ее обработки на содержание водорода и механические свойства медистых силуминов

Вид и обработка шихты	Механические свойства		[H],
	σ_b , МПа	δ , %	см ³ /100 г
Сплав <i>Al-11% Si-8% Cu</i>			
Медь электролитическая М1	199	1,2	0,6
Лигатура <i>Al-50 % Cu</i>	179	1,0	0,5
Нагрев меди М1 до 900 °С и выдержка 2 часа в среде SiO_2	185	0,7	0,4
Наводороживание расплава алюминия в, 15 минут	198	1,6	0,8
Наводороживание расплава алюминия в течение 2-х часов	167	0,5	0,5
Сплав <i>Al-20% Si-4% Cu</i>			
Медь электролитическая М1	168	0,9	0,5
Лигатура <i>Al-50 % Cu</i>	147	0,9	0,3
Нагрев меди М1 до 900 °С и выдержка 2 часа	151	1,0	0,2
Нагрев меди М1 до 900 °С и выдержка 2 часа в среде SiO_2	149	0,5	0,1
Наводороживание расплава алюминия, 20 минут	174	2,1	0,8

На основании результатов исследований по использованию шихты, переплавленной в атмосфере водяного пара влажностью 100-200 г/м³, насыщенной парами углеводородов и др., было сделано предположение о возможности регулирования структуры и свойств сплавов за счет изменения содержания водорода путем предварительной обработки шихты (рисунок 1).

Для подтверждения воздействия именно водорода на структуру и свойства сплавов было проведено электролитическое наводороживание шихты (кремния, алюминия, лигатур). Из неё были приготовлены сплавы систем *Al-Si* (AK12, AK12MMгН, Al-20 % *Si*), а также *Al-Cu* и *Al-W*. Установлено, что водород, введенный вместе с электролитически наводороженной шихтой, приводит к измельчению в структуре сплавов интерметаллидов $CuAl_2$, WAl_{12} и увеличению их количества. В двойных и легированных силуминах действие водорода сводится к уменьшению размеров кристаллов первичного кремния (КПК) и увеличению объемной доли дисперсной эвтектики (*Al+Si*).

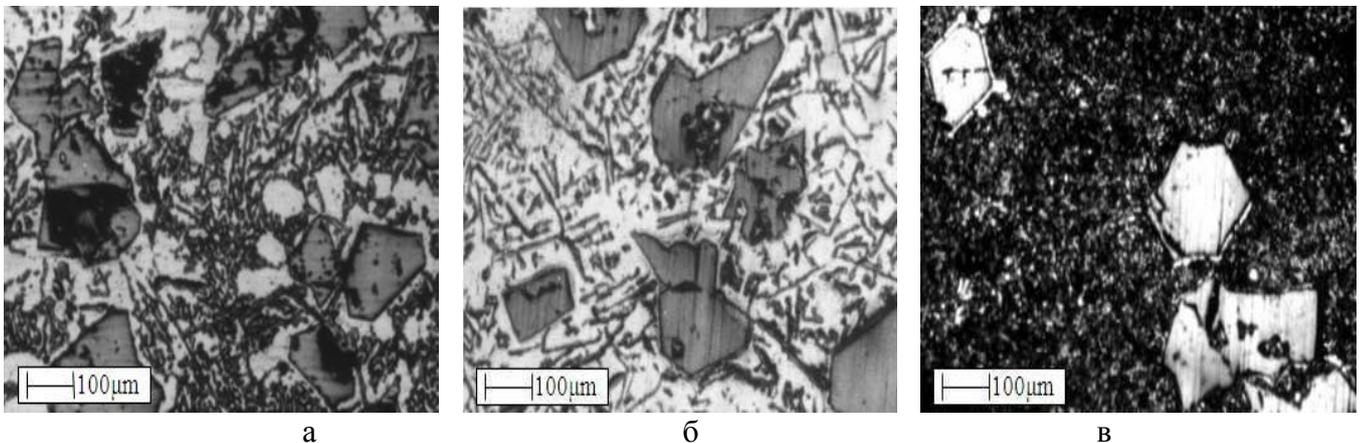


Рисунок 1 – Влияние обработки шихтового кремния на микроструктуру силумина *Al-20 % Si*: а – без обработки; б – переплав; в – переплав в атмосфере водяного пара

Увеличение времени электролитического наводороживания шихтового кремния до 3-х часов для сплава *Al-20 % Si* приводит к уменьшению размеров КПК почти в 2 раза, а также к повышению содержания водорода с 0,2 до 0,8 см³/100 г. При этом временное сопротивление разрыву возрастает на 45 %, а относительное удлинение с 1 до 2 % (рисунок 2). Этому же времени наводороживания соответствует наибольшая микротвердость и наименьшее значение удельного веса. Воздействие водорода на структуру сплавов заключается, по-видимому, в увеличении числа центров кристаллизации при затвердевании расплава, о чем можно судить по результатам ряда исследователей о способности водорода принимать участие в формировании кластеров в жидком металле. Кроме того, водород, скапливаясь на гранях растущего кристалла, способен замедлять скорость его роста.

С учетом полученных результатов были обоснованы способы обработки шихты с использованием предварительного наводороживания ее расплава и пластической деформации в твердо-жидком состоянии, повышающие временное сопротивление разрыву (на 20-55 %) и пластические характеристики (на 15-45 %) отливок из сплавов систем *Al-Si*, *Al-Fe* и *Al-Cu*.

Глава 3 Способы управления структурой и свойствами силуминов в жидком состоянии

Глава посвящена разработке новых эффективных способов воздействия на расплав (модифицированию силуминов) с учетом особенностей влияния водорода на формирование структуры алюминиевых сплавов.

Изучено воздействие термовременной обработки (ТВО) двойных и легированных заэвтектических силуминов на их микроструктуру. Установлено, что с повышением температуры перегрева и заливки расплава силуминов наблюдается измельчение кристаллов первичного кремния (КПК), уменьшение неоднородности их распределения по сечению образцов и увеличение содержания водорода в отливках (рисунок 3). Следует отметить, что большое значение для результата ТВО имеет скорость охлаждения расплава после его заливки в форму. В проведенных экспериментах она составляла 30-70 °C/с. Уменьшение скорости до значений порядка 1 °C/с приводит к исчезновению модифицирующего эффекта и огрублению структуры отливок. Установлено, что повышение содер-

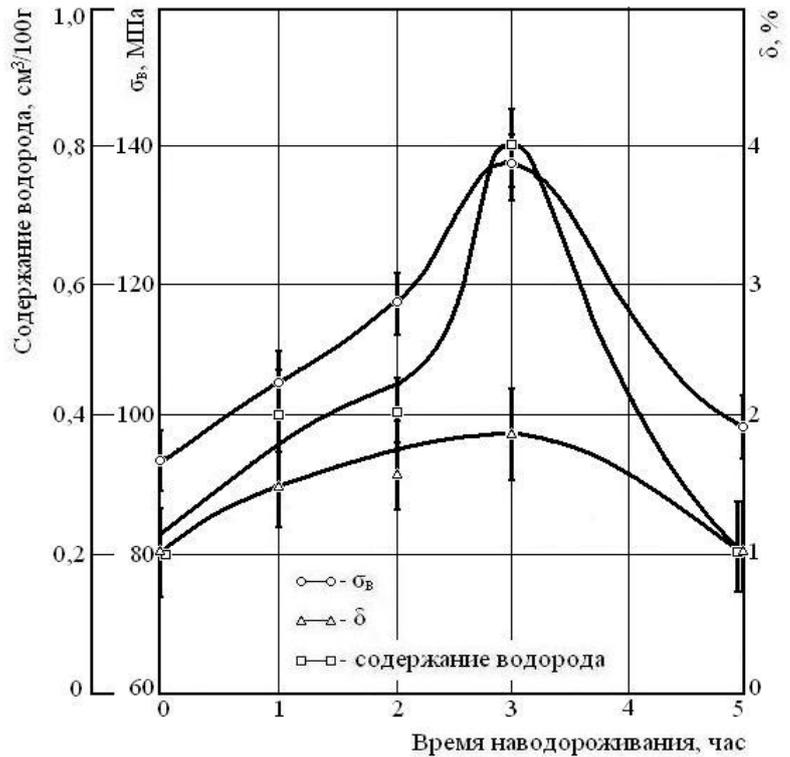


Рисунок 2 – Влияние времени электролитического наводороживания кремния на содержание водорода и механические свойства сплава *Al-20 % Si* (электролит 20 % H_2SO_4 и 80 % H_2O).

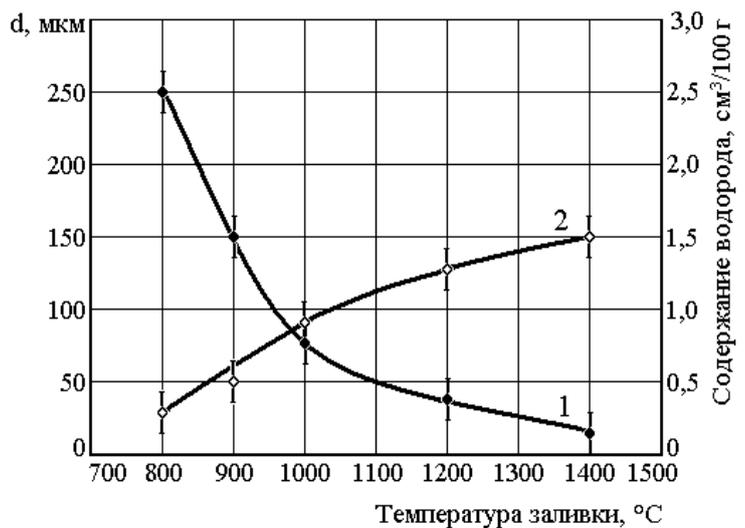


Рисунок 3 – Влияние температуры заливки на средний размер КПК, d (1) и содержание водорода (2) в сплаве *Al – 20 % Si*

жания водорода в результате перегрева приводит к изменению строения расплава и обеспечивает формирование дисперсной структуры отливок.

Было изучено влияние наводороживания расплава различными способами с использованием продуктов разложения водородсодержащих реагентов (гидрида лития, водяного пара и др.) и самого водорода на структуру и свойства сплавов *Al-Si*. Показано, что наводороживание расплава независимо от способа приводит к модифицированию как эвтектических, так и первичных выделений кремния. Так, опробование технологии изготовления деталей из медистых силуминов способом литья под давлением в промышленных условиях ОАО «ПЭМЗ» (г. Подольск) показало, что наводороживание эвтектического сплава *Al-11 % Si-4 % Cu* увеличивает объемную долю эвтектики и уменьшает размер выделений $CuAl_2$ и эвтектического кремния в несколько раз. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что размер кристаллов эвтектического кремния в жидкоштампованных отливках не превышает 1,5 мкм. При этом содержание водорода в материале возрастает с 0,8 до 1,4 см³/100 г, а предел прочности увеличивается с 214 до 243 МПа (при сохранении пластичности).

Однако модифицирование лишь одним водородом недостаточно эффективно и не позволяет использовать заэвтектические силумины для производства изделий обработкой давлением. Проведенные эксперименты показали, что максимальная степень измельчения КПК отмечается после наводороживания расплава и введения в него фосфористой меди, что объясняется усилением модифицирующего влияния фосфора водородом. Причем эффективного наводороживания можно достичь различными способами, например, введением гидрида лития или обработкой расплава водяным паром. Было разработано несколько способов модифицирования структуры и повышения механических характеристик заэвтектических силуминов. Так, для сплава *Al-20 % Si* был предложен способ, включающий наводороживание при температуре 700-710 °С совместно с модифицированием фосфористой медью в количестве 0,4 % от веса расплава. При его реализации размеры кристаллов первичного кремния уменьшаются в 6-7 раз по сравнению с необработанным сплавом. Результатом этого является повышение предела прочности сплава более чем на 80 %, а относительного удлинения с 1 до 2,2 % по сравнению с немодифицированным материалом (таблица 2). Повышение температуры обработки до 900 °С приводит к появлению пористости и, как следствие, к снижению уровня механических свойств сплава.

На основании экспериментальных исследований по влиянию водород-, фосфор- и кислородсодержащих реагентов (оксиды, фосфиды и др.) на структуру и физико-механические свойства заэвтектических силуминов с содержанием кремния 20-30 % был разработан более сложный комплексный состав модификатора, включающий фосфористую медь, оксиды железа и никеля и борную кислоту (таблица 3, состав № 12). Разработанный состав модификатора по эффективности воздействия на первичные кристаллы кремния не уступает наиболее эффективному из известных способов – состав 2¹ из таблицы 3 (рисунок 4).

¹ Деформируемые силумины / В.К. Афанасьев, В.Н. Лебедев, С.А. Гладышев и [др.]. – М.: ЦНИИинформации, 1989. – 384 с.

Таблица 2 – Влияние обработки расплава на содержание водорода, механические свойства и характеристики микроструктуры отливок из сплава *Al - 20 % Si*

Способ и параметры обработки	Механические свойства		Характеристики микроструктуры		[H], см ³ /100 г
	σ_B , МПа	δ , %	Размер КПК, мкм	Эвтектика	
–	108	1,1	180-220	слабомодифицированная	0,5
Наводороживание в течение 0,5 часа при 900 °С	134	1,8	130-150	модифицированная	0,9
Наводороживание в течение 0,5 часа при 700-710 °С	171	2,2	30-50	модифицированная	1,2
Наводороживание в течение 0,5 часа при 700-710 °С и введение 2 % <i>CuO</i>	168	2,0	50-80	модифицированная	1,0
Наводороживание в течение 0,5 часа при 700-710 °С и введение 0,4 % <i>Cu₃P</i>	197	1,9	25-35	модифицированная, местами слабомодифицированная	1,1

Таблица 3 – Влияние состава модификатора на механические свойства, размер кристаллов первичного кремния и содержания водорода в сплаве *Al-20 % Si*

№	Состав модификатора, % от веса расплава	Механические свойства		Размер КПК, мкм	[H], см ³ /100г
		σ_B , МПа	δ , %		
1	–	110	1,0	150-200	0,6
2	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 1,0 <i>CuO</i>	170	1,1	12-16	1,1
3	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 0,5 <i>Fe₃O₄</i>	158	0,7	16-20	1,1
4	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 1,0 <i>Fe₂O₃</i>	172	1,0	12-16	1,2
5	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 1,0 <i>SiO₂</i>	149	0,2	24-32	0,5
6	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 1,0 <i>B₂O₃·3H₂O (H₃BO₃)</i>	141	2,0	14-18	0,4
7	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 1,0 <i>MnO₂</i>	141	0,4	20-32	0,8
8	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 1,0 <i>V₂O₅</i>	134	0,7	26-40	0,9
9	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 1,0 <i>CrO₃</i>	123	1,4	36-48	1,0
10	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 0,5 <i>Fe₃O₄</i> ; 0,5 <i>Fe₂O₃</i>	147	0,5	24-34	0,5
11	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 0,5 <i>Fe₂O₃</i> ; 0,5 <i>Ni₂O₃</i>	139	1,6	12-16	0,9
12	0,4 <i>Cu₃P</i> ; 0,2 <i>Fe₂O₃</i> ; 0,1 <i>Ni₂O₃</i> ; 0,1 <i>H₃BO₃</i>	169	2,6	12-18	1,6

Степень измельчения КПК составляет: для сплава *Al-20 % Si* – 8-11 раз; для сплава *Al – 30 % Si* – 20-30 раз. Предел прочности возрастает в 1,5 и 3 раза соответственно. По способности модифицирования эвтектики этот состав превосходит известный (смесь *Cu₃P* и *CuO*), что дает возможность повысить пластичность сплавов с 1 до 2,5 % (см. таблицу 3). Кроме того, использование разработанного состава не приводит к проявлению пироэффектов и выбросов жид-

кого металла, характерных для других известных модификаторов, содержащих фосфор и оксиды.

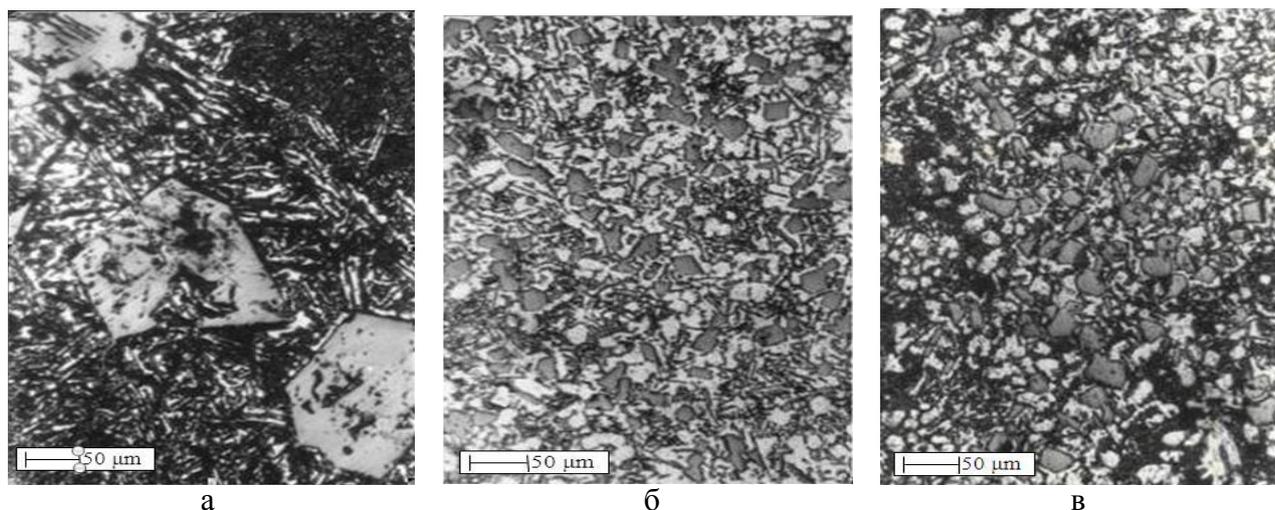


Рисунок 4 – Влияние обработки расплава на микроструктуру сплава $Al - 20 \% Si$: а – без обработки, б – известным составом (смесь Cu_3P и CuO), в – смесью $Cu_3P, Fe_2O_3, Ni_2O_3, H_3BO_3$.

Установлено, что эффективность модифицирования заэвтектических силуминов повышается с ростом температуры обработки. Однако, повышение температуры модифицирования выше $900\text{ }^{\circ}C$ для сплава $Al-20 \% Si$ и $1100\text{ }^{\circ}C$ для сплава $Al-30 \% Si$ нецелесообразно в связи с образованием пор, существенно снижающих механические характеристики. Причиной появления пористости является резкое увеличение содержания водорода в расплаве с повышением температуры модифицирования. Так, модифицированный сплав $Al-30 \% Si$ содержит водорода более $3\text{ см}^3/100\text{ г}$. На основе разработанного модификатора был оптимизирован модифицирующе-рафинирующий состав для литья заэвтектических силуминов в песчаные формы, дополнительно содержащий в своем составе $0,2\text{ \%}$ хлористого марганца. При обработке расплава этим составом временное сопротивление разрыву возрастает на $15-27\text{ \%}$ по сравнению со сплавами, модифицированными известным способом (смесью Cu_3P и CuO).

Показано, что совместная обработка расплава фторидами титана и алюминия и термоциклическая обработка слитков с выдержкой в течение $0,9-1\text{ ч}$ при температурах на $5-10\text{ }^{\circ}C$ выше и ниже температуры солидуса, приводящая к изменению содержания водорода в металле, позволяет в $2-2,5$ раза повысить пластичность труднодеформируемых сплавов $Al-Ni, Al-Fe, Al-Ti, Al-Si$.

Исследовано влияние обработки расплава порошкообразным дисперсным карбидом кремния (размер частиц $1\div 10\text{ мкм}$) на структуру и физико-механические свойства сплавов $Al-11\div 30 \% Si$. Показано, что обработка данным реагентом приводит к модифицированию структуры силуминов и, следовательно, к улучшению механических характеристик (таблица 4). Наблюдаемый эффект объясняется увеличением содержания водорода в сплаве за счет адсорбированного частицами карбида кремния водяного пара (для сплава $Al-20 \% Si$ с $0,5$ до $0,8\text{ см}^3/100\text{ г}$). Кроме того, мелкие частицы карбида кремния сами могут служить зародышами для образования КПК в заэвтектических силуминах. Разработанный способ позволяет на $7-12\text{ \%}$ снизить температурный коэффициент ли-

нейного расширения (ТКЛР) силуминов, содержащих до 30 % *Si*, по сравнению с необработанными сплавами. Снижение способности сплавов к расширению, по-видимому, связано с тем, что тугоплавкие частицы карбида кремния, имея ТКЛР ниже основного металла и располагаясь внутри и по границам зерен, способствуют затруднению диффузионных процессов и образуют жесткий каркас с меньшей склонностью к термическому расширению.

Таблица 4 – Влияние обработки расплава карбидом кремния на механические свойства и линейное расширение силуминов

Сплав	<i>SiC</i> , % от веса расплава	Механические свойства		$\alpha_{20-300\text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot 10^6$, град ⁻¹
		σ_B , МПа	δ , %	
<i>Al</i> – 11 % <i>Si</i>	–	158	3,4	21,0
	0,5	182	6,5	19,6
<i>Al</i> – 20 % <i>Si</i>	–	110	1,1	19,0
	0,2	128	1,2	16,7
<i>Al</i> – 30 % <i>Si</i>	–	55	0	16,3
	0,3	96	1,1	14,4

Глава 4 Влияние условий кристаллизации и деформации на структуру, свойства и содержание водорода в алюминиево-кремниевых сплавах

В главе представлены результаты по влиянию условий кристаллизации и деформации на формирование структуры, содержание водорода и свойства сплавов *Al-Si*, а также на свойства деформированных полуфабрикатов из заэвтектических силуминов.

Результаты исследований влияния скорости охлаждения при кристаллизации и наводороживания на структуру силуминов, содержащих от 1 до 30 % *Si*, показали, что увеличение скорости охлаждения от 0,2 до $10^3 \div 10^4$ °C/с приводит к повышению содержания экстрагированного водорода и изменению структурных составляющих (рисунок 5). В то же время анализ наводороженных сплавов

свидетельствует о том, что эффект измельчения структуры наблюдается при всех изученных скоростях охлаждения. Дегазация расплава при рафинировании (например, гексахлорэтаном) приводит к обратному эффекту – огрублению первичных

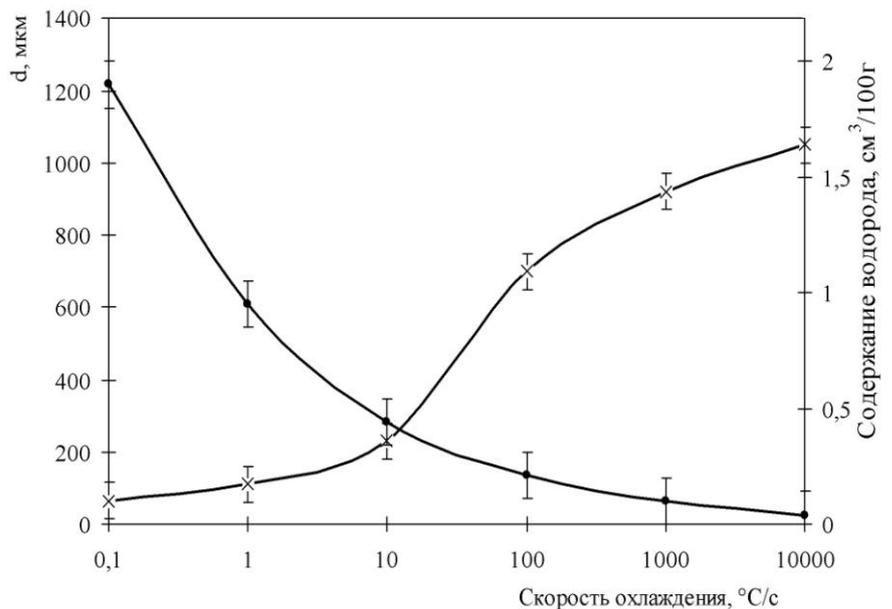


Рисунок 5 – Влияние скорости охлаждения расплава на средний размер КПК (*d*) и содержание водорода в сплаве *Al-20 % Si*: -●- – *d*; -×- – содержание водорода

и эвтектических выделений кремния. Следовательно, воздействие водорода на микроструктуру силуминов не зависит от того, каким образом достигнуто увеличение содержания водорода – повышением скорости охлаждения при кристаллизации или наводороживанием расплава.

До настоящего времени слитки заготовительного производства из заэвтектических силуминов в промышленности не изготавливают в связи с их низкой пластичностью. Уровень развития теории и практики модифицирования не позволяет измельчить КПК в структуре слитков до необходимой величины, позволяющей деформировать высококремнистые заэвтектические силумины. В связи с этим строение слитков заготовительного литья из заэвтектических силуминов и формирование их структуры практически не изучено. При изготовлении слитков из заэвтектических силуминов установлено, что при использовании способа кристаллизации, предусматривающего заливку расплава в тонкостенную изложницу, подстуживание до твердо-жидкого состояния с последующим ускоренным охлаждением (закалкой в воду), в центральных и донных частях слитков формируется эвтектическая структура с очень мелкими КПК или без них (рисунок 6).

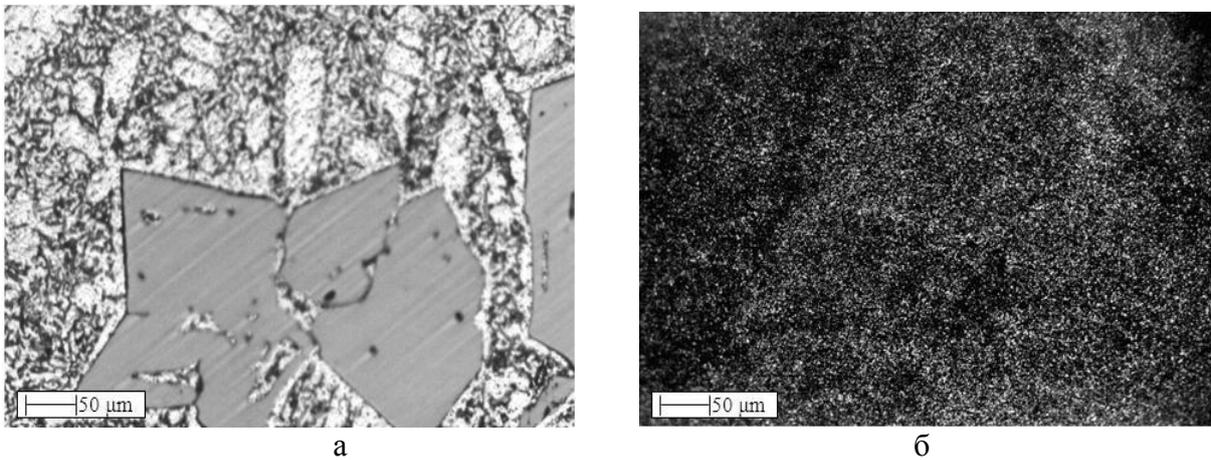


Рисунок 6 – Микроструктура сплава $Al-20\% Si$ при кристаллизации в кокиль (а) и при закалке в воду после выдержки в интервале кристаллизации (б)

При этом содержание кремния в центральной части слитка из сплава $Al-20\% Si$ составляет $14 \div 19\%$, а в поверхностной и прибыльной зонах с обычной структурой заэвтектического силумина – $21 \div 24\%$.

Формирование эвтектической структуры в слитках из заэвтектических силуминов приводит к значительному повышению механических характеристик материала. В таблице 5 приведены показатели прочности и пластичности сплава

Таблица 5 – Механические свойства заэвтектических силуминов в зависимости от условий обработки и кристаллизации

Сплав	Механические свойства					
	Обычное приготовление		Модифицирование $0,1\% Cu_3P$		Закалка из твердо-жидкого состояния	
	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
$Al - 15\% Si$	120	1,5	150	2,2	247	4,0
$Al - 20\% Si$	91	1,1	134	2,0	287	4,6

вов, полученных при кристаллизации в кокиль без обработки расплава, по промышленной технологии с модифицированием фосфористой медью и по разработанному способу. Показатели прочности и пластичности сплавов, приготовленных по предложенному способу, в 1,6–2 раза выше, чем для сплавов, модифицированных фосфористой медью.

Формирование центральной зоны слитка с эвтектической структурой или очень мелкими выделениями кремния можно объяснить присутствием водорода в расплаве силумина и его участием в формировании выделений промежуточных фаз. При охлаждении расплава до температур начала кристаллизации стенки формы выступают в роли подложки для кристаллизации ведущей фазы, в данном случае КПК, и их дальнейшего роста. Так как маточный расплав вблизи растущих кристаллов у стенок формы обедняется кремнием, то начинается приток атомов этого элемента из средней части к поверхности слитка. Водород, напротив, в силу значительной разности в растворимости его в жидкой и твердой фазах, оттесняется движущимся фронтом кристаллизации во внутренние слои металла, где еще сохраняется жидкая фаза. Вследствие этого центральная зона слитка пересыщается водородом, что приводит к образованию дисперсных выделений кремния. Причинами такого эффекта являются дополнительное увеличение числа центров кристаллизации за счет водородных сегрегаций и замедление скорости роста кристаллов. При высоких значениях скорости охлаждения и концентрации водорода, препятствующих процессам коагуляции и роста выделений, в центральной зоне формируется дисперсная эвтектическая структура. Чем больше содержание водорода в расплаве, тем быстрее произойдет пересыщение этим элементом центральной зоны и тем тоньше будет грубокристаллический ободок с повышенным содержанием кремния. Таким образом, эвтектика, возникшая в центральной зоне слитка, будет содержать повышенное количество водорода, что подтверждается результатами, полученными при использовании метода вакуум-плавления. Так, количество водорода, определяемое в центре слитка, в 2–3 раза превышает его содержание в поверхностной зоне и составляет 1,5–2,0 см³/100 г.

С целью повышения механических характеристик сплавов и увеличения размеров зоны с эвтектической структурой был предложен способ кристаллизации с применением предварительного наводороживания расплава и изотермической выдержки в твердо-жидком состоянии (в интервале температур ликвидуса и солидуса). Наводороживание расплава позволяет уменьшить толщину грубокристаллической поверхностной зоны слитка. Механические свойства слитков из заэвтектических силуминов, в том числе промышленного сплава АК18, охлажденных в воду после изотермической выдержки в интервале температур ликвидуса и солидуса, приведены в таблице 6. Такой способ кристаллизации совместно с наводороживанием расплава обеспечивает повышение временного сопротивления разрыву в 2–2,5 раза, относительного удлинения от 1 до 2–5 %, поверхностной твердости на 30–60 % по сравнению со сплавом, имеющим обычную для заэвтектических силуминов структуру. Значительное повышение механических характеристик связано с резким измельчением структурных составляющих в центральной части слитка. Так, электронно-микроскопическими исследованиями было уста-

новлено, что размеры выделений эвтектического кремния не превышают 1 мкм (рисунок 7), что отражается на строении изломов при разрушении образцов из сплава $Al-20\% Si$. Если после литья в кокиль излом отличается образованием большого количества фасеток скола по кристаллам первичного кремния, то при использовании разработанного способа излом можно отнести к квазивязкому типу, о чем свидетельствует его «ямочный» характер (рисунок 8).

Таблица 6 – Влияние способа кристаллизации на механические свойства и толщину поверхностной зоны слитков из заэвтектических силуминов (диам. 80мм)

Сплав	Обработка расплава	Параметры изотермической выдержки		Механические свойства				Средняя толщина поверхностной зоны, мм
		t, °C	время, мин	Твердость НВ по зонам, МПа		σ_B , МПа	δ , %	
				поверхностная	центральная			
Al – 20 % Si	–	–	–	680	652	97	0,8	–
	–	600	30	859	826	210	5,5	12
		670	15	982	883	132	1,0	5
	наводороживание	620	15	1030	920	260	4,2	4
		670	15	1108	991	222	2,0	2
AK18	–	–	–	970	950	142	0,8	–
	–	600	30	1520	1320	242	1,0	8
		645	2	1400	1340	224	1,0	5
	наводороживание	600	15	1590	1360	266	1,7	1-3
		645	20	1540	1320	241	1,8	1-3

Рентгеноструктурный анализ образцов, вырезанных из центральной зоны слитков, показал, что наводороживание расплава приводит к увеличению параметра решетки α -твердого раствора алюминия с 0,4056 до 0,4058 нм, что свидетельствует о растворении водорода в решетке и упрочнении твердого раствора.

Изучено влияние легирующих элементов (*Cu, Mg, Mn, Ti, Zr, Zn* и др.) на микроструктуру эвтектической зоны и ее объем в слитках из заэвтектических силуминов. Данные исследования были положены в основу разработки состава силуминов и получения слитков диаметром 190 мм и массой 35-40 кг с эвтектической структурой в промышленных условиях ОАО «НКАЗ» (г. Новокузнецк) по технологии, включающей наводороживание и модифицирование расплава, охлаждение до температуры интервала кристаллизации и закалку в воду.

Показано, что предельная степень деформации до разрушения при нагреве силуминов определяется их микроструктурой, в первую очередь, количеством и

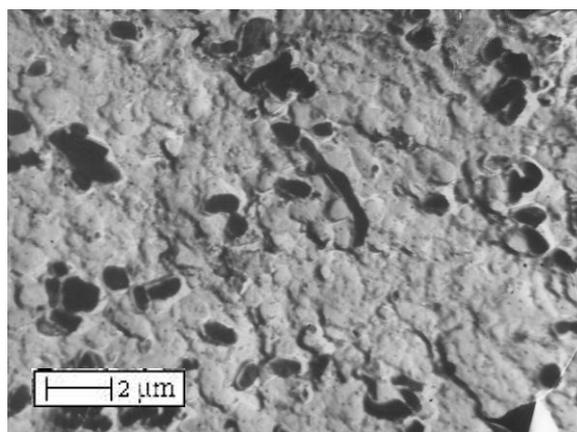
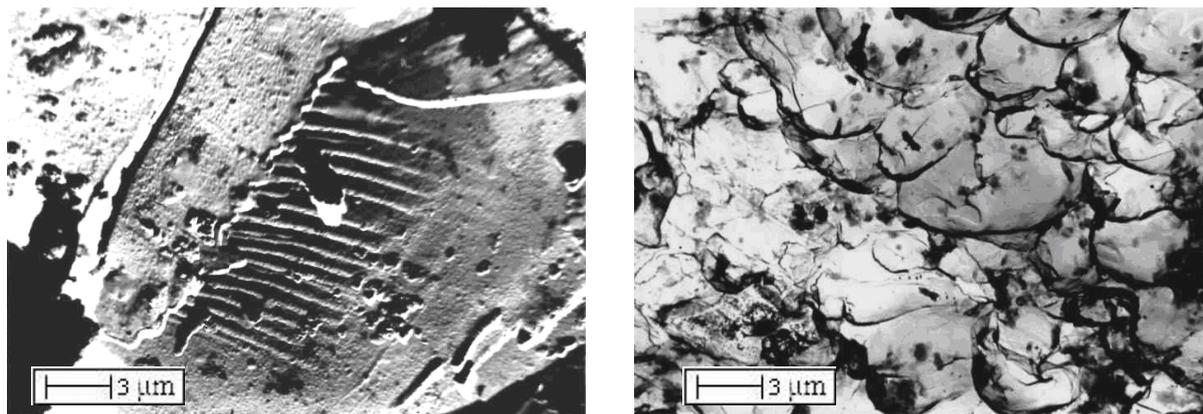


Рисунок 7 – Морфология эвтектики в центральной зоне слитка из сплава $Al-20\% Si$, приготовленного с наводороживанием, изотермической выдержкой и закалкой в воду из твердо-жидкого состояния.

размерами КПК, а также дисперсностью эвтектики.

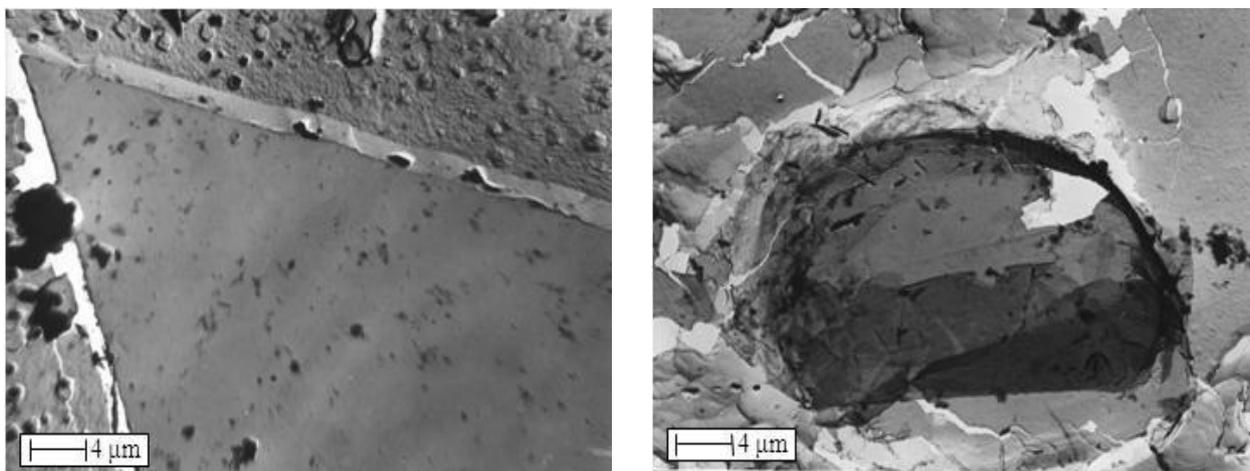


а

б

Рисунок 8 – Фрактограммы слитков из сплава $Al-20\% Si$ с обычной (а) и эвтектической (б) структурой

Поэтому любые воздействия, приводящие к модифицированию структуры, повышают деформируемость заэвтектических силуминов. Установлено, что пластическая деформация высококремнистых силуминов приводит к увеличению определяемого вакуумной экстракцией количества водорода, что объясняется его перераспределением из β -фазы кремния в α -твердый раствор. Последующий отжиг снижает содержание водорода в твердом растворе. Количественный микроструктурный анализ показал, что горячая деформация заэвтектических силуминов приводит к измельчению и сфероидизации КПК (рисунок 9), а также способствует сфероидизации и коагуляции эвтектики. При этом, с увеличением степени деформации объемная доля твердого раствора в структуре горячедеформированных сплавов возрастает, а доля β -кремния уменьшается. Так, для сплава $Al-20\% Si$ в литом состоянии доля твердого раствора составляет 9 %, а в горячедеформированном – 43,6 %. Указанные изменения микроструктуры силуминов при деформации определяются величиной степени деформации.



а

б

Рисунок 9 – Кристаллы первичного кремния в литом (а) и деформированном (б) сплаве $Al-20\% Si$

Благодаря разработанным способам кристаллизации стало возможным получение в промышленных условиях заготовок и полуфабрикатов обработкой давлением (ковкой, прессованием, штамповкой) из легированных заэвтектических силуминов.

Изменения структуры, происходящие при горячей деформации заэвтектических силуминов, обеспечивают повышение уровня механических свойств как двойных, так и легированных сплавов (таблица 7). Так, в деформированных сплавах временное сопротивление разрыву повышается в 1,5-2,5 раза, а относительное удлинение до 5-7 %. Применение упрочняющей термической обработки (закалки и старения) для поковок из заэвтектических силуминов позволяет дополнительно увеличить их прочностные свойства на 30÷65 %.

Таблица 7 – Влияние горячейковки ($\epsilon_F = 94\%$) и термической обработки на свойства заэвтектических легированных силуминов (слиток диаметром 190 мм)

Состав сплава, вес. %	Состояние	Механические свойства			ТКЛР, $\alpha_{cp,50-200^\circ C} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$
		σ_b , МПа	δ , %	Ψ , %	
<i>Al – 15 Si – 3 Cu</i> - 0,2 <i>Mg</i>	литой	153	0	0	19,1
	кованый	245	7,5	14,2	19,8
	кованый и термообработанный	400	5,1	9,9	18,5
<i>Al – 15Si – 3 Cu –</i> 0,2 <i>Mg – 1 Ni</i>	литой	148	0	0	18,8
	кованый	227	5,7	13,1	19,8
	кованый и термообработанный	300	3,7	7,4	18,9
<i>Al – 18 Si – 4 Cu</i> - 0,6 <i>Mg</i>	литой	138	0	0	19,4
	кованый	306	7,2	13,4	18,1
	кованый и термообработанный	450	4,0	5,8	17,9
<i>Al – 18 Si – 4 Cu</i> - 0,6 <i>Mg – 1 Ni</i>	литой	124	0	0	16,7
	кованый	291	5,8	12,0	19,3
	кованый и термообработанный	397	2,7	6,1	19,2

Глава 5 Механизм формирования структуры при кристаллизации модифицированных заэвтектических силуминов

Глава посвящена описанию разработанного механизма формирования структуры при кристаллизации заэвтектических силуминов, модифицированных водородом и комплексными составами, включающими водородсодержащие вещества.

До настоящего времени наличие имевшихся представлений о модифицировании силуминовых расплавов не привело к обоснованию технических решений, обеспечивающих получение необходимого уровня свойств отливок и слитков из заэвтектических силуминов, в том числе позволяющих использовать для изготовления деталей технологии обработки давлением. В значительной степени это можно объяснить тем, что при разработке механизмов формирования струк-

туры силуминов практически не учитывается роль примесей внедрения, в первую очередь, водорода.

Общую картину воздействия водорода с учетом присутствия кислорода и азота на формирование структуры заэвтектических силуминов в рамках феноменологического механизма можно представить следующим образом. В исходном алюминиевом расплаве имеется некоторое количество водорода, кислорода и азота. Поэтому расплав бинарных силуминов можно рассматривать как сложную систему $Al - Si - H - O - N$. При обработке силумина водяным паром в расплав поступает дополнительное количество водорода и кислорода. Следует отметить, что часть кислорода, связанного в соединениях Al_2O_3 и SiO_2 , выводится из расплава при образовании и удалении шлака с зеркала металла. Наиболее подвижным элементом является водород, коэффициент диффузии которого во много раз больше, чем других упомянутых элементов. Водород при затвердевании расплава входит в состав твердых растворов внедрения, а при даже незначительных флуктуациях температуры в расплаве образует водородные сегрегации или обогащенные водородом кластеры. Наличие повышенного содержания атомов водорода является причиной ослабления сил взаимодействия атомов матрицы. Такое ослабление приводит к активации фазовых переходов, то есть водород облегчает образование новых фаз, в данном случае кристаллов β - Si . Таким образом, при охлаждении расплава силумина участки с повышенным содержанием водорода становятся местами зарождения и роста кремнистой фазы. Именно в эти участки происходит направленная диффузия менее подвижных по сравнению с водородом элементов – кислорода, азота и наименее подвижного по сравнению с ними кремния, имеющего наибольший атомный радиус (0,117 нм). Для сравнения атомные радиусы водорода и азота составляют 0,046 и 0,074 нм соответственно. Наряду с ростом кристаллов кремния может проходить процесс их диссоциации по механизму У. Эванса за счет активации и перераспределения водорода внутри кристалла, связанных с наличием кислорода в жидкости, омывающей растущий кристалл.

С учетом того, что водород – это поверхностно активный элемент, его влияние на формирование структуры силуминов при кристаллизации, связано не только с увеличением числа центров кристаллизации, но и с замедлением скорости роста кристаллов кремния. При движении фронта кристаллизации растущего кристалла из-за разности растворимости в жидком и твердом состояниях (более чем в 10 раз) водород оттесняется в пограничные слои жидкости и скапливается на гранях растущего кристалла. Такое поведение водорода затрудняет подвод атомов или микрогруппировок кремния, необходимых для дальнейшего роста кристалла. С этим, по-видимому, связано уменьшение скорости роста кристаллов первичного кремния, что и является одной из причин измельчения структуры силуминов при обработке расплава водородом или водородсодержащими реагентами. Положительным моментом для формирования мелкозернистой структуры является то, что в заэвтектических силуминах водород, являясь поверхностно активным веществом, способствует уменьшению критического зародыша кремния и увеличению скорости зарождения центров кристаллизации.

Таким образом, воздействие водорода на формирование структуры силуминов при кристаллизации имеет сложный характер и не ограничивается каким-либо одним процессом, а представляет собой комплексный механизм, учитывающий не только процессы зародышеобразования, роста кристаллов, но и влияние других примесей внедрения, обязательно присутствующих в алюминиевых расплавах – кислорода, азота.

Для подтверждения адекватности предложенного механизма исследована структура сплавов, содержащих $1 \div 20$ % *Si*, в зависимости от содержания водорода. Показано, что повышение содержания водорода на $0,3 \div 0,4$ см³/100 г увеличивает на $4 \div 10$ % количество эвтектики (*Al* + *Si*) в структуре силумина, повышает степень ее модифицирования, а также уменьшает размер первичных выделений кремния. Рентгеноструктурный анализ образцов из сплава *Al-20* % *Si* показал, что параметр решетки фазы β -*Si* после наводороживания увеличился с 0,54307 до 0,54911 нм, что подтверждает участие водорода в процессе формирования кристаллов кремния. Кроме того, увеличивается и параметр решетки α -твердого раствора алюминия.

Подтверждением изложенных представлений могут быть также изменения микроструктуры сплава *Al-11* % *Si*, происходящие в результате его наводороживания и рафинирования (рисунок 10). При наводороживании расплава структура заготовки модифицируется – уменьшаются размеры ветвей дендритов, диспергируется эвтектика. Напротив, рафинирование обуславливает огрубление эвтектики и увеличение объемной доли твердого раствора. Различие в морфологии эвтектической составляющей в наводороженных и рафинированных сплавах показано на рисунке 11.

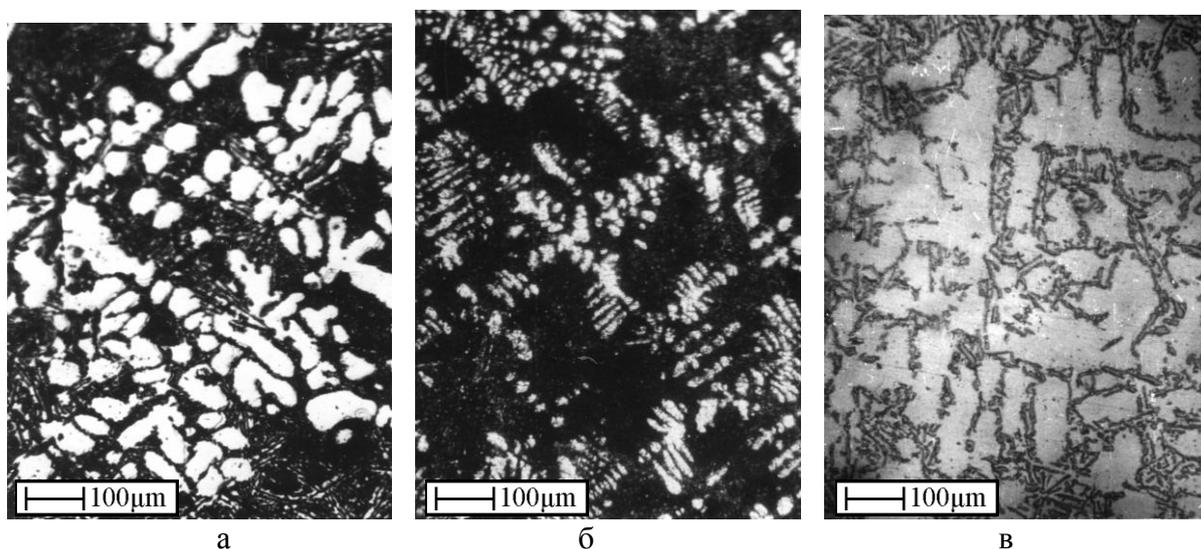


Рисунок 10 – Микроструктура сплава *Al-11* % *Si*, приготовленного без обработки (а), с наводороживанием (б) и рафинированием расплава (в)

При описании механизма действия комплексных модификаторов сложного состава, содержащих водород, фосфор и кислород, кроме действия водорода, описанного ранее, необходимо учитывать их совместное влияние на процессы, происходящие при кристаллизации твердого раствора на базе алюминия и кристаллов кремния.

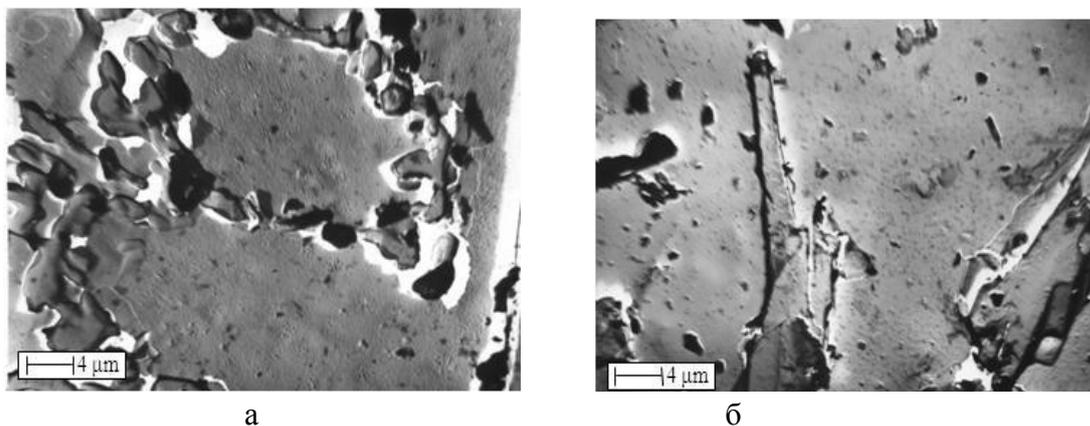


Рисунок 11 – Морфология эвтектики в наводороженном (а) и рафинированном (б) сплаве $Al-11\% Si$

Согласно существующим представлениям ряда авторов, модифицирующий эффект фосфора связан с зародышевым действием частиц AlP , в виду их кристаллографического подобия кристаллам кремния. Исследования сплавов, модифицированных фосфором, выполненные в данной работе, также подтвердили наличие внутри кристаллов первичного кремния зародышей в виде частиц AlP . Однако, электронно-микроскопические исследования заэвтектических силуминов, модифицированных фосфором и водородом, показали, что в кристаллах первичного кремния в виде фосфида алюминия находится лишь часть фосфора, а оставшаяся его доля распределена в α -твердом растворе алюминия (рисунок 12).

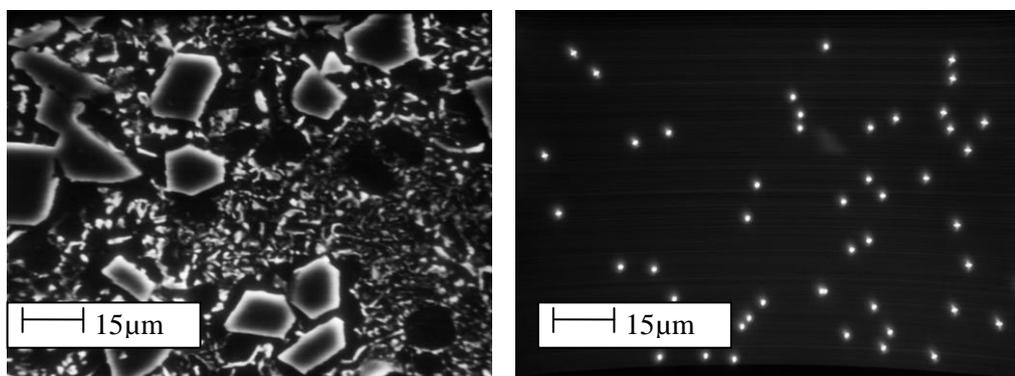


Рисунок 12 – Микроструктура заэвтектического силумина после модифицирования фосфором и водородом (а) и распределение фосфора в сплаве (б)

При введении в силумины разработанных модификаторов комплексного состава, содержащих фосфористую медь, оксиды железа и никеля и борную кислоту, структура материалов является результатом воздействия нескольких одновременно развивающихся процессов. Схемы формирования кристаллов первичного кремния из расплава на кристаллизующем кластере, кристалле AlP и водородной сегрегации представлены на рисунке 13.

Подтверждением гипотезы о том, что «зародышевый» механизм действия частиц фосфида алюминия не является единственным и основным при наличии в составе силуминов фосфора служат спектры распределения элементов в кристаллах первичного кремния (рисунок 14.) Анализ спектров показывает, что часть модифицированных кристаллов кремния сформирована без участия фосфида алюминия.

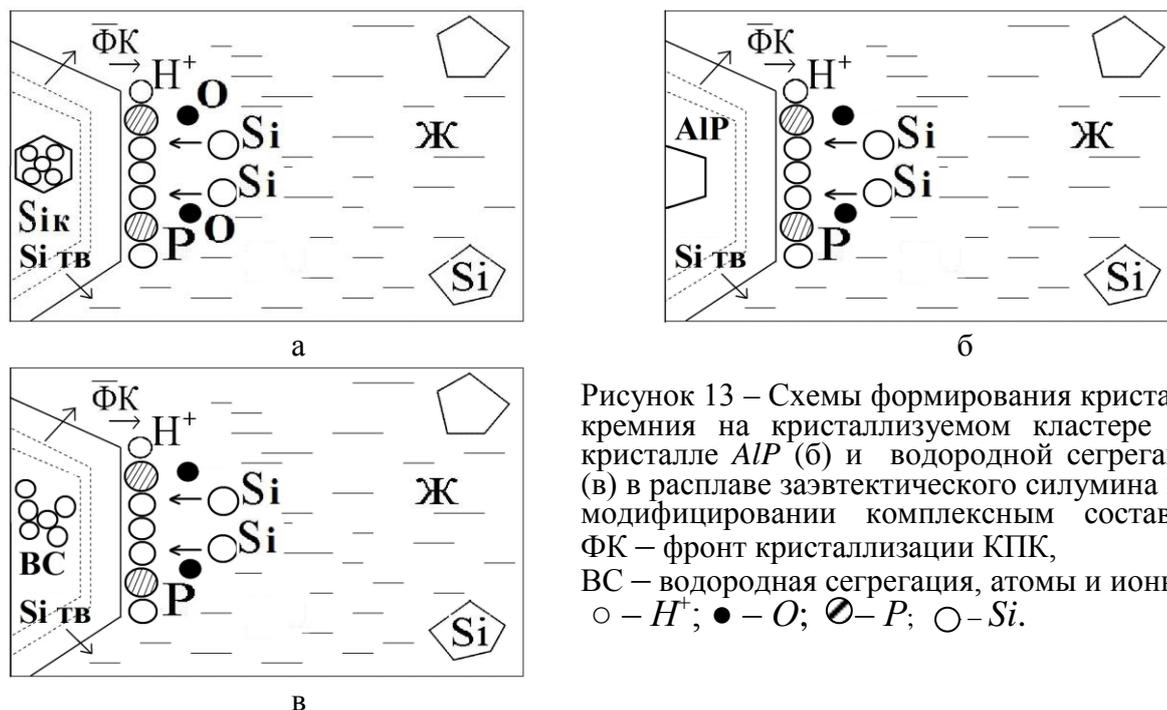


Рисунок 13 – Схемы формирования кристалла кремния на кристаллизующем кластере (а), кристалле *AlP* (б) и водородной сегрегации (в) в расплаве заэвтектического силумина при модифицировании комплексным составом: $\PhiК$ – фронт кристаллизации КПК, BC – водородная сегрегация, атомы и ионы: $\circ - H^+$; $\bullet - O$; $\textcircled{/} - P$; $\circ - Si$.

Действие упомянутых ранее механизмов измельчения первичных кристаллов кремния, связанных с образованием дополнительных центров кристаллизации и замедлением роста кристаллов кремния, усиливается вводимым с порошкообразными оксидами адсорбированным водородом. Кроме того, происходит частичное восстановление оксидов бора, железа и никеля водородом по реакции:

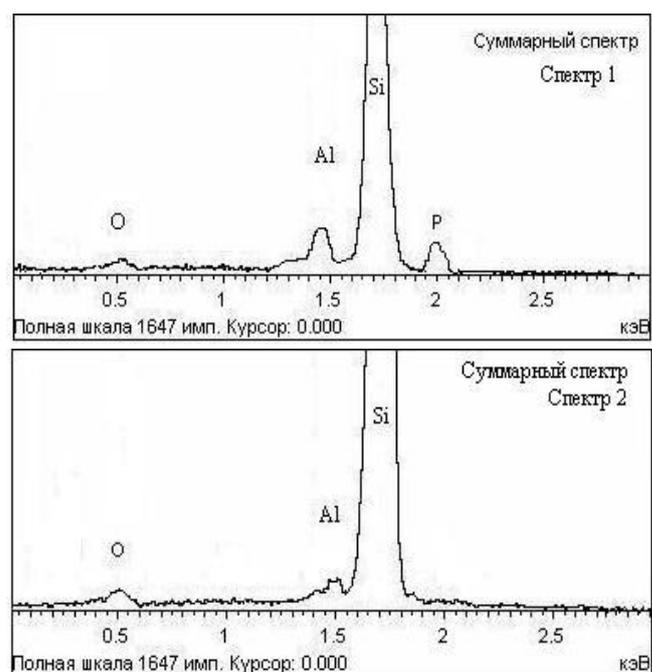
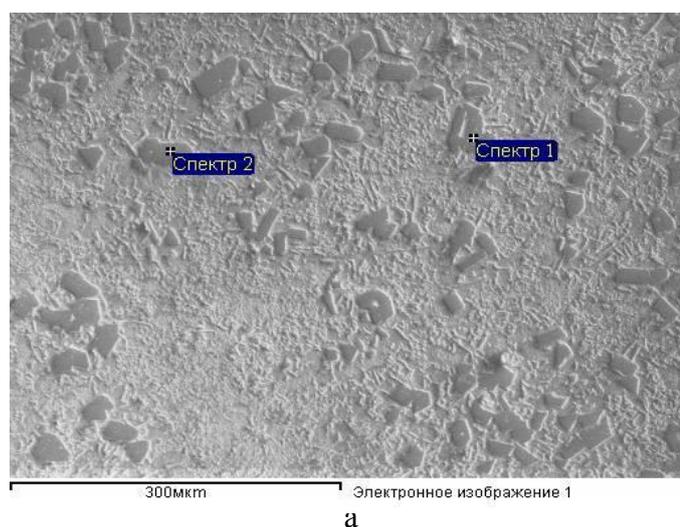
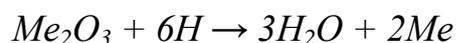


Рисунок 14 – Микроструктура (а) и спектры распределения элементов (б) в первичных кристаллах кремния заэвтектического силумина, модифицированного фосфором и водородом

Таблица 8 – Элементный состав, соответствующий спектрам № 1 и 2

Элемент	Весовой %	
	Спектр 1	Спектр 2
O	0,20	0,22
Al	2,12	0,90
Si	95,71	98,88
P	1,97	-
Итого	100	100

Образующиеся бор, железо и никель растворяются в α -твердом растворе алюминия, тем самым упрочняя его. Этот фактор также вносит вклад в общее повышение прочностных характеристик силуминов, а молекулы воды диссоциируют на водород и кислород, которые вновь могут принимать участие в многоступенчатом процессе модифицирования силумина.

Таким образом, действие комплексных модификаторов, в состав которых входят водород-, кислород- и фосфорсодержащие вещества на структуру заэвтектических силуминов является более эффективным нежели влияние отдельных реагентов. Объясняется это одновременной реализацией ряда рассмотренных механизмов модифицирования. Подтверждением данного вывода служит микроструктура сплава $Al-20\% Si$, модифицированного водородом, фосфидом меди и разработанным комплексным составом на основе H -, P - и O -содержащих реагентов, приведенная на рисунке 15.

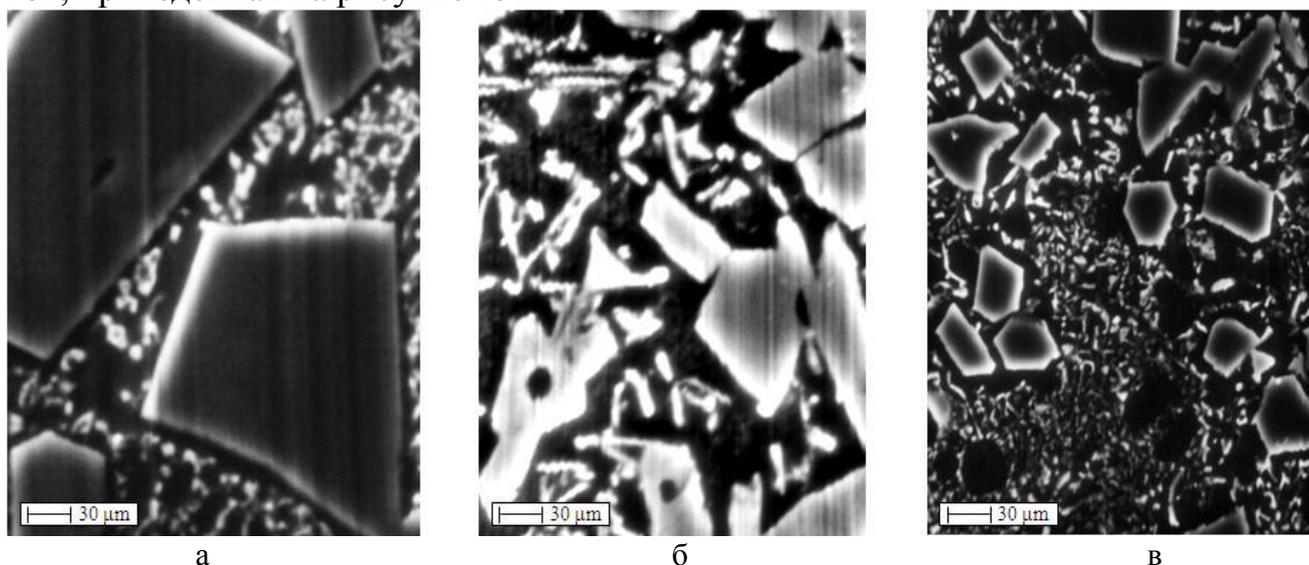


Рисунок 15 – Микроструктура сплава $Al-20\% Si$ после обработки расплава водяным паром (а), фосфидом меди 0,3 % (б), комплексным модификатором 0,3 % Si_3P ; 0,2 % Fe_2O_3 ; 0,1 % Ni_2O_3 ; 0,2 % H_3BO_3 (в), (РЭМ).

Глава 6 Разработка прецизионных заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов

Глава посвящена разработке прецизионных сплавов с регламентированным содержанием водорода для поршней двигателей внутреннего сгорания, стеклометаллических соединений с малым удельным весом, а также сплава, предназначенного для изготовления узлов летательных аппаратов.

При изготовлении поршней двигателей внутреннего сгорания из деформируемых алюминиевых сплавов в настоящее время используют технологию, предусматривающую получение слитков полунепрерывным способом литья, их прессование на пруток и последующую штамповку деталей. Учитывая эту последовательность в работе были изучены особенности формирования структуры

и свойств слитков полунепрерывного литья из заэвтектических силуминов с содержанием кремния $18 \div 20$ %. Слитки получали в промышленных условиях в ОАО «СМК» (г. Ступино). Для модифицирования структуры слитков использовали разработанные способы обработки расплава. Анализ макро- и микроструктуры в поперечных сечениях слитков показал наличие трех зон: периферийной, промежуточной и центральной, отличающихся между собой по количеству, размерам и распределению первичных кристаллов кремния, а также по морфологии и дисперсности эвтектики ($Al + Si$). Экспериментально были установлены оптимальные параметры технологии литья круглых слитков диаметром 165 мм. Температура литья должна составлять $720-770$ °С при скорости литья не выше 77 мм/мин. Впервые построены диаграммы пластичности и сопротивления деформации для легированного заэвтектического силумина с 20 % Si , находящегося в литом, гомогенизированном и деформированном состояниях. Диаграммы были построены при испытаниях цилиндрических образцов на горячее скручивание. Установлено, что интервал максимальной пластичности деформированного сплава смещается в сторону понижения температур от 500 до 450 °С с одновременным увеличением степени деформации сдвига ($\Delta\rho$) в 3 раза по сравнению с литым состоянием (рисунок 16).

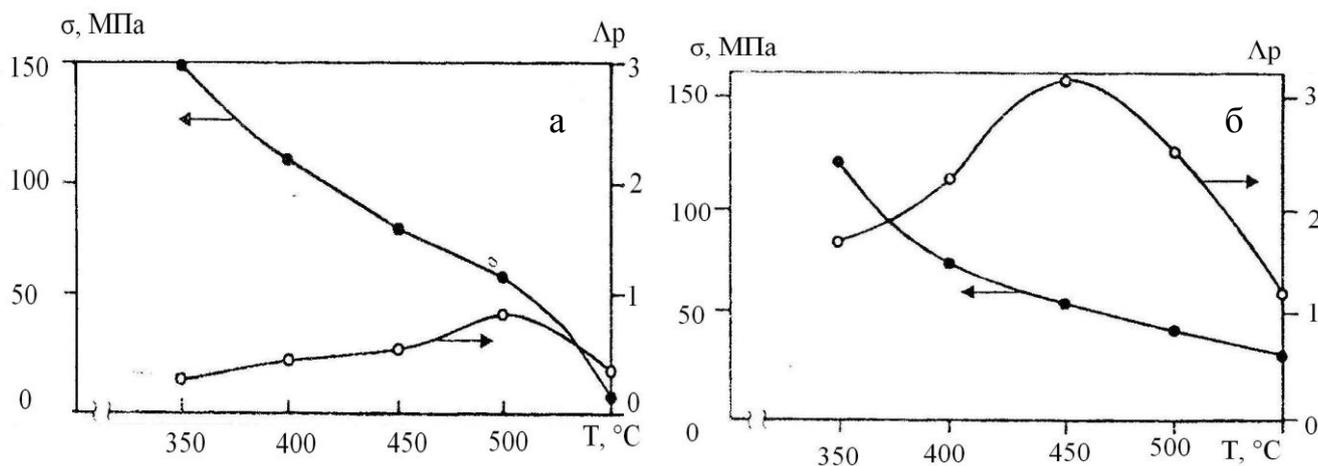


Рисунок 16 – Диаграммы пластичности и сопротивления деформации легированного заэвтектического силумина с 20 % кремния в литом (а) и деформированном (б) состояниях

На основании проведенных исследований по влиянию легирующих элементов на свойства силуминов был разработан высокопрочный деформируемый поршневой алюминиево-кремниевый заэвтектический сплав на основе $Al-18 \div 20$ % Si (таблица 9). После обработки расплава смесью, включающей фосфористую медь, борную кислоту и оксиды железа (III) и никеля (III), сплав содержит регламентированное количество фосфора и водорода. В результате такой обработки предложенный поршневой силумин имеет механические свойства, превышающие свойства аналогичных сплавов системы $Al - Si$. По сравнению со сплавами системы $Al - Si$ он обладает более низким температурным коэффициентом линейного расширения, меньшим удельным весом, а также более высокими значениями теплопроводности и износостойкости (таблица 10).

Таблица 9 – Химический состав разработанного высокопрочного и стандартных поршневых сплавов на основе алюминия

Сплав	Содержание компонентов, вес. %									
	<i>Si</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>Ca</i>
Разработанный	18 -20	0,6 -1,0	0,5- 1,0	0,8- 1,0	0,1- 0,3	-	0,01- 0,03	0,00025	0,2- 0,4	0,07- 0,09
Стандартные:										
АК4 ГОСТ 4784 - 74)	1,0	2,0	1,4	0,8	0,1	1,0 Ni	1,0 Fe	-	-	-
АК12Д (ОСТ 1 - 92014)	11	2,2	1,1	0,7	0,05	0,1	1,0 Ni	0,005 В	-	-

Таблица 10 – Механические и физические свойства поковок и штампованных деталей из разработанного высокопрочного и стандартных поршневых сплавов

Сплав	Механические свойства						Физические свойства		
	Поковки		Штампованные детали				$\alpha_{20-300}^{\circ\text{C}}$ 10^6 , град ⁻¹	λ , Вт/ (м·К)	ρ , кг/м ³
	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	<i>НВ</i> , МПа	σ_{-1}^* , МПа			
Разрабо- танный	425- 448	4,5- 5,5	340- 366	2,0- 3,3	1140- 1250	145	18,5	170	2646
Стандартные:									
АК4	409	8,5	364	4,2	1070	145	24,0	145	2781
АК12Д	365	4,8	335	2,0	950	135	22,0	149	2692

Примечание – * σ_{-1} – определен на базе $N = 20 \cdot 10^6$ циклов

Износостойкость разработанного сплава по сравнению с промышленным силумином АК12Д в используемом диапазоне давлений (0,5÷40 МПа) в 3-9 раз выше (рисунок 17). Коррозионная стойкость его также выше, чем у сплава АК12Д. После выдержки в течение 48 часов в стандартном растворе, содержащем 3 % *NaCl* и 1 % *HCl*, значения убыли веса образцов из предложенного материала и сплава АК12Д составляют 0,48 и 0,60 г/(м²·ч) соответственно. Показатели коррозии K_c за 15 суток для анализируемых материалов составляют 12,9 и 16,3 %. Из разработанного сплава в ОАО «СМК» (г. Ступино) и ОАО «ЧТЗ» (г. Челябинск) изготовлены партии опытных деталей с механическими и физическими свойствами, удовлетворяющими ТУ 1-801-351-84 на изделие ДРЦ-23 – поршень для тяжело нагруженных двигателей: $\sigma_B = 303 \div 340$ МПа; $\sigma_{0,2} = 287 \div 323$ МПа; $\delta = 1,2 \div 2,2$ %; *НВ* 1170÷1230 МПа; $\sigma_{100}^{300} = 25$ МПа; $\alpha_{20-300} = 18,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹; $\lambda = 169$ Вт/(м·К).

После механической обработки на ОАО «ЧТЗ» были проведены успешные объектовые испытания поршней на серийном 12-ти цилиндровом двигателе В-84-1 в форсированном режиме. Структура опытного поршня после упрочняющей термической обработки и его общий вид после испытаний приведены на рисунке 18.

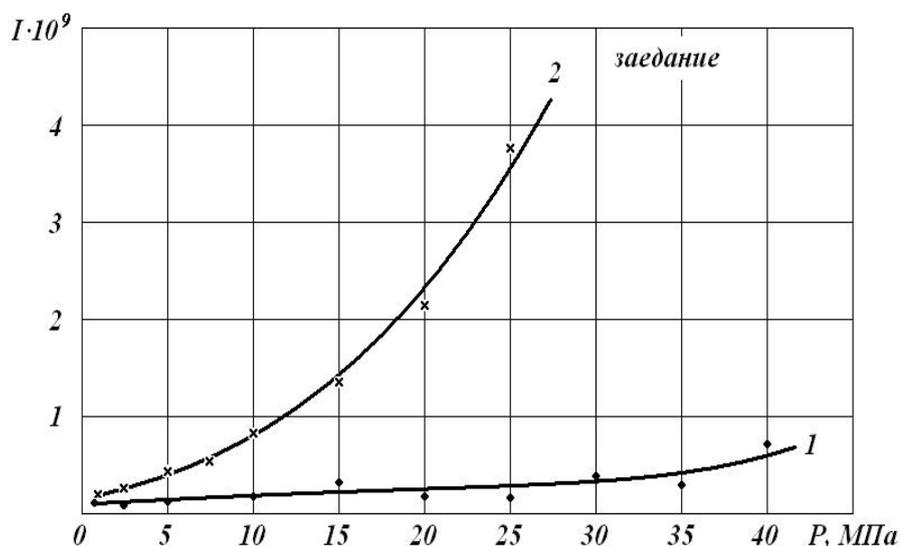
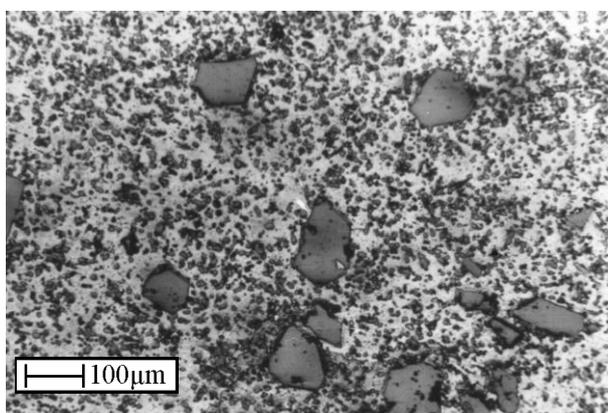


Рисунок 17 – Интенсивность изнашивания разработанного сплава (1) и АК12Д (2) при испытании пары «алюминиевый сплав–чугун СЧ18»



а



б

Рисунок 18 – Микроструктура (а) и общий вид (б) опытного поршня после испытаний в форсированном режиме серийного двигателя

С целью повышения жаропрочности разработан новый состав деформируемого поршневого силумина с повышенным содержанием меди и добавкой церия, включающий по весу 15÷20 % кремния, 3÷5 % меди, 0,5÷1,0 % магния, 0,1÷0,3 % церия; 0,045÷0,080 % азота; 0,01÷0,03 % фосфора, 0,00008÷0,0003 % водорода (остальное - алюминий). На основании результатов экспериментальных исследований предложен способ обработки этого сплава, обеспечивающий регламентированное содержание водорода и фосфора за счет наводороживания при 700-710 °С и введения фосфористой меди.

Разработанный поршневой сплав обладает уровнем механических свойств при комнатной температуре превышающим уровень аналогичных промышленных материалов. Значения кратковременной и длительной прочности при 300 °С этого сплава являются более высокими по сравнению с деформируемыми поршневыми сплавами (таблица 11). Кроме того, температурный коэффициент линейного расширения разработанного поршневого силумина находится на уровне лучших литейных сплавов, например сплава АК21М2,5Н2,5 и значительно ниже всех де-

формируемых алюминиевых сплавов. В интервале температур эксплуатации поршней его величина составляет $(17,3 \div 18,0) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Таблица 11 – Механические и физические свойства разработанного жаропрочного и стандартных поршневых сплавов послековки и термической обработки при обычной и повышенной температурах

Сплав	Механические свойства						Физические свойства		
	σ_B , МПа	δ , %	<i>НВ</i> , МПа	σ_{-1}^* , МПа	σ_B^{300} , МПа	σ_{100}^{300} , МПа	$\alpha_{20-300} \cdot 10^6$, град	λ , Вт/(м·К)	ρ , кг/м ³
Разработанный	432-488	5,3-6,4	1140-1420	150	220	30	17,7	165	2666
Стандартные:									
АК12Д	365	4,8	950	135	148	25	22,0	149	2696
АК21М2,5Н2,5 ГОСТ 1583-93	173	0,2	1050	90	115	47	18,0	136	2678

Примечание: * σ_{-1} – определен на базе $N = 20 \cdot 10^6$ циклов

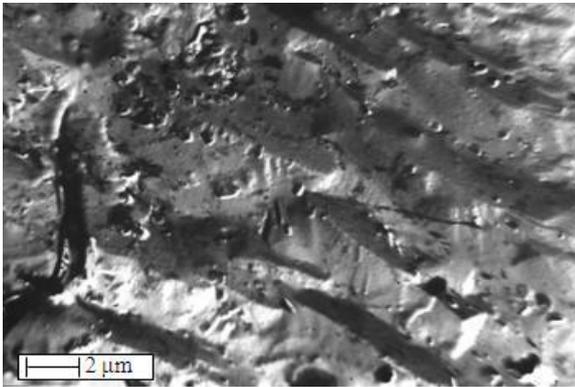


Рисунок 19 – Электронно-микроскопическое изображение твердого раствора разработанного жаропрочного силумина после термической обработки поршня

Микроструктура анализируемого материала после термической обработки аналогична структуре разработанного высокопрочного силумина с той лишь разницей, что размер КПК несколько меньше (до 50 мкм). Электронно-микроскопические исследования показали, что распад пересыщенного твердого раствора алюминия при старении приводит к выделению в нем дисперсных фаз размером 0,1-0,8 мкм (Si , Mg_2Si , $W(Al_xMg_5Cu_4Si_2)$, $\Theta (CuAl_2)$) с более высокой плотностью распределения, чем у высокопрочного сплава (рисунок 19). Из разработанного сплава была изготовлена

опытная партия поршней в количестве 50 шт. Исследования поршней после термической обработки (ступенчатый нагрев под закалку 470 °С, 2 часа → 490 °С, 1 час, охлаждение в воду и старение при 150-160 °С, 10 часов) показали высокий уровень свойств, удовлетворяющий ТУ 1-801-351-84 на изделие ДРЦ-23 ($\sigma_B = 320 \div 338$ МПа; $\delta = 0,8 \div 2,2\%$; *НВ* 1250 ÷ 1360 МПа; $\sigma_{100}^{300} = 30$ МПа; $\alpha_{20-300} = 17,3 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Опытные детали из разработанного сплава успешно прошли объектовые испытания в серийном 12-ти цилиндровом двигателе В-84-1 на предприятии ОАО «ЧТЗ».

На основании результатов экспериментальных исследований был разработан алюминиевый сплав системы $Al-Si$ с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) $(12,0 \div 13,5) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ в интервале температур от 20 до 200 °С. Оптимизирована технология его обработки, обеспечивающая удаление избыточного водорода путем выплавки первичного сплава и последующего его переплава с добавлением свинца. Сплав имеет следующий химический состав (вес. %): кремний – 18 ÷ 20; кобальт – 18 ÷ 20; свинец – 0,5 ÷ 1,0; алюминий –

остальное. Содержание водорода в сплаве после термической обработки ограничено величиной $1,1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Материал предназначен для изготовления стеклометаллических зеркал для аэрокосмической техники взамен используемых в настоящее время железоникелевых сплавов (ковар, 52Н). Удельный вес разработанного сплава составляет $3110\text{-}3140 \text{ кг/м}^3$, что почти в 3 раза меньше, чем у сплавов системы *Fe-Ni*. По разработанному режиму пайки (нагрев до температуры $570 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, выдержка в течение 1 часа, охлаждение со скоростью, не превышающей 15 град/час) были изготовлены опытные образцы стеклометаллических соединений, которые успешно прошли адгезионные испытания в НПО ЦКБ «Геофизика» (г. Москва).

На основе системы *Al-Si* был разработан сплав, предназначенный для изготовления узлов летательных аппаратов, в том числе органов управления энерго-силовыми агрегатами в ОАО «ПО Полёт» (г. Омск) взамен используемого в настоящее время сплава АК12Д. Разработанный химический состав опытного сплава включал следующие компоненты в % (вес.): кремний $15 \div 17$; медь $1,0 \div 1,3$; магний $0,4 \div 0,6$; марганец $0,8 \div 1,1$; титан $0,08 \div 0,15$; алюминий – остальное. Для модифицирования структуры слитков полунепрерывного литья ($\varnothing 165 \text{ мм}$) был использован способ, предусматривающий обратимое легирование водородом ($0,00035 \div 0,0004 \text{ \%}$) совместно с фосфидом меди. Понятие «обратимое легирование» включает в себя введение водорода для измельчения первичного и эвтектического кремния при кристаллизации и удалении его при последующей горячей обработке заготовок в процессе изготовления деталей. В состав комплексного модификатора входили фосфид меди в количестве 0,1 % и гидрид лития (*LiH*) – 0,2 % от веса расплава.

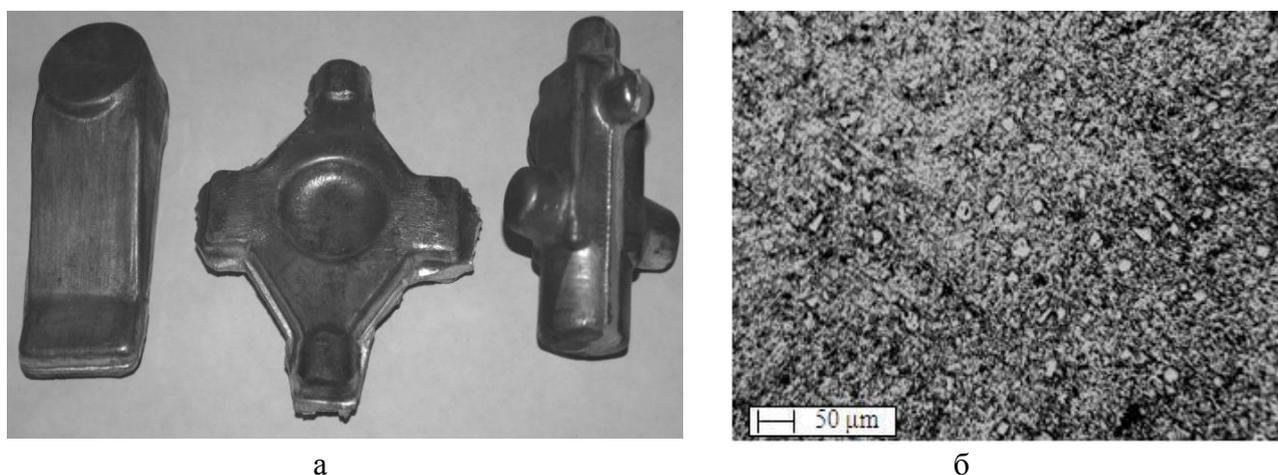


Рисунок 20 – Общий вид штампованных деталей (а) и их микроструктура после термической обработки (б)

Из слитков вырезали заготовки, которые подвергали гомогенизации при $460 \div 480 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов. Детали получали методом горячей штамповки заготовок на вертикальном гидравлическом прессе усилием 24,9 МН при температуре $420 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$. Общий вид штамповок и их микроструктура после термической обработки приведены на рисунке 20. Штамповки из разработанного сплава наряду с более высокими значениями механических характеристик при растяжении (σ_B на 40 % и δ на 60 %), а также пределом выносливости (σ_{-1} на 7 %), удар-

ной вязкости (a_H в 1,5 раза) обладают более низкими значениями ТКЛР (на 10 %) и удельного веса по сравнению со сплавом АК12Д (таблица 12). Коррозионная стойкость штамповок из предлагаемого материала выше, чем у деталей из стандартного силумина АК12Д в 1,26 раза (по скорости коррозии в стандартных средах), а износостойкость – в 3-8 раза.

Таблица 12 – Физико-механические свойства штамповок из стандартного (АК12Д) и опытного сплавов

Сплав	Механические свойства					Удельный вес, ρ , кг/м ³	ТКЛР, $\bar{\alpha}_{20-100} \cdot 10^6$, град ⁻¹
	σ_B , МПа	δ , %	$HВ$, МПа	$a_H \cdot 10^{-4}$, Дж/м ²	σ_{-1} , МПа		
Опытный	465	4,0	1130	6,8	150	2646	17,9
АК12Д (ОСТ 1-92014)	335	2,5	950	4,4	140	2696	20,1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально подтверждена связь состояния шихтовых материалов с содержанием водорода в сплавах, с их структурой и свойствами. Установлено, что наводороживание шихты в процессе ее предварительной подготовки (переплав в атмосфере водяного пара, продувка расплавленной шихты водяным паром, электролитическое наводороживание и т.д.) приводит к модифицированию как первичных выделений кремния, так и эвтектики в структуре двойных, легированных и промышленных силуминов (АК12, АК12ММгН), что способствует повышению механических свойств отливок. Электролитическое наводороживание шихтового кремния повышает временное сопротивление разрыву на 18 % для сплава АК12 и на 45-50 % для сплава $Al-20\% Si$, при увеличении пластичности материалов.

2. Показано, что увеличение температуры перегрева и заливки от 800 до 1400 °С, а также наводороживание расплава, независимо от способа, приводит к модифицированию структуры силуминов. В промышленных условиях опробована технология изготовления деталей способом литья под давлением из наводороженных двойных и медистых силуминов, повышающая механические свойства отливок. Разработан эффективный способ обработки расплава заэвтектических силуминов, гарантирующий высокую степень модифицирования структуры и значительное повышение механических свойств (прочностных – более чем на 80 % при сохранении уровня пластичности) по сравнению с немодифицированными сплавами и заключающийся в низкотемпературном наводороживании совместно с обработкой расплава фосфористой медью.

3. Изучено влияние обработки расплавов водород-, фосфор- и кислородсодержащими реагентами на структуру и свойства заэвтектических силуминов, содержащих 20 и 30 % кремния. Выявлены закономерности изменения морфологии микроструктуры заэвтектических силуминов в зависимости от состава модифицирующих смесей. Разработан состав комплексного модификатора, включающий фосфористую медь, оксиды железа и никеля, борную кислоту, а также способ обработки заэвтектических силуминов для заготовительного и кокильного литья, который по эффективности воздействия на кристаллы первичного кремния не

уступает наиболее эффективному из известных способов (смесь Cu_3P и CuO), а по способности модифицирования эвтектики превосходит его. Такое измельчение эвтектики приводит к повышению пластичности сплавов от 1 до 2,5 %. Использование разработанного состава исключает проявление пироэффектов и выбросы расплавленного металла, характерные для применения модификатора, содержащего фосфористую медь и оксид меди.

4. Установлено, что увеличение скорости кристаллизации способствует повышению содержания водорода в отливках. Наблюдаемые при этом структурные изменения обусловлены фиксацией повышенного количества водорода в сплавах. Ускоренное охлаждение слитков из заэвтектических силуминов после подстуживания до температур твердо-жидкого состояния приводит к образованию в центральных зонах эвтектической структуры или эвтектики с мелкими выделениями кристаллов первичного кремния (менее 10 мкм для сплава $Al-20 \% Si$). Механические характеристики силуминов с 15÷20 % Si , полученных указанным способом, в 1,6÷2 раза превышают свойства сплавов, обработанных наиболее распространенным в промышленности модификатором (Cu_3P). Разработан способ кристаллизации заэвтектических силуминов, обеспечивающий формирование эвтектической структуры, и приведен механизм ее формирования. Способ предусматривает наводороживание расплава и изотермическую выдержку в интервале кристаллизации с последующим охлаждением слитка в воде. Предложенный способ кристаллизации позволяет получать отливки из заэвтектических силуминов, в том числе промышленных АК18, АК21М2,5Н2,5, с высокими характеристиками прочности и пластичности, а также повышенной поверхностной твердостью. Так, по сравнению с закаленными в воде слитками временное сопротивление разрыву образцов из двойных силуминов увеличивается в 2 раза, а относительное удлинение возрастает до 5 %.

5. Показано, что предельная степень деформации до разрушения при нагреве силуминов определяется их микроструктурой, в первую очередь, количеством и размерами КПК, а также дисперсностью эвтектики. Установлено, что деформация высококремнистых силуминов приводит к увеличению определяемого вакуумной экстракцией количества водорода, что объясняется его перераспределением из β -кремния в α -твердый раствор. Количественный микроструктурный анализ сплавов показал, что горячая деформация заэвтектических силуминов приводит к измельчению и сфероидизации КПК и эвтектики. При этом объемная доля твердого раствора в структуре горячедеформированных сплавов возрастает, а доля β -кремния уменьшается. Указанные изменения обеспечивают повышение уровня механических характеристик как двойных, так и легированных сплавов. Для образцов из силумина с 20 % Si временное сопротивление разрыву увеличивается в 1,5÷2,5 раза, а характеристики пластичности до 5÷7 %. Упрочняющая термическая обработка поковок из заэвтектических силуминов позволяет дополнительно увеличить прочностные характеристики материала на 30÷65 %.

6. Выявлены особенности морфологии и количественные характеристики микроструктуры круглых слитков полунепрерывного литья из заэвтектических силуминов с высоким содержанием кремния. Определены оптимальные технологические параметры литья слитков диаметром 165 мм в кристаллизатор сколь-

жения (температура литья 700-720 °C; скорость литья не выше 77 мм/мин). Впервые с использованием метода горячего скручивания построены диаграммы пластичности и сопротивления деформации, а также установлены интервалы максимальной пластичности для легированных заэвтектических силуминов (18÷20 % Si), находящихся в различных состояниях: литом, гомогенизированном и деформированном.

7. Предложены механизмы модифицирования заэвтектических силуминов водородом и комплексными модификаторами на основе водород-, фосфор- и кислородсодержащих реагентов, в которых учитывается действие нескольких одновременно развивающихся при кристаллизации процессов, сопровождающихся уменьшением критического размера зародышей кремния, увеличением скорости зарождения и количества центров кристаллизации, замедлением скорости их роста и приводящих к эффективному измельчению фазы β -Si.

8. На основе выявленных закономерностей влияния водорода на формирование структуры заэвтектических силуминов и предложенного для них механизма модифицирования на базе композиции «Al - 18÷20 % Si» разработан высокопрочный деформируемый поршневой сплав с регламентированным содержанием фосфора и водорода, имеющий механические свойства, превышающие свойства аналогичных сплавов системы Al - Si. По сравнению со сплавами системы Al - Si он обладает более низким температурным коэффициентом линейного расширения, меньшим удельным весом и более высокими значениями теплопроводности и износостойкости.

9. На базе системы Al-Si-Cu разработан высококремнистый деформируемый поршневой сплав с повышенной жаропрочностью и способ его обработки, обеспечивающий регламентированное содержание фосфора и водорода. По уровню механических свойств при комнатной и повышенной температурах разработанный материал превышает свойства аналогичных деформируемых промышленных сплавов, используемых в России и за рубежом, а по температурному коэффициенту линейного расширения сопоставим с лучшими литейными сплавами, например АК21М2,5Н2,5. В ОАО «СМК» и ОАО «ЧТЗ» из новых сплавов изготовлено несколько опытных партий деталей и проведены объектовые испытания в форсированном режиме на серийном двигателе В-84-1, показавшие более высокие технико-экономические показатели по сравнению с поршнями из промышленных сплавов.

10. На основе силумина «Al-15÷17 % Si» разработан высокопрочный деформируемый сплав для узлов летательных аппаратов, легированный медью, магнием и марганцем с регламентированным содержанием фосфора (0,01 ÷ 0,03 %) и водорода (0,00035÷0,0004 %), обеспечивающим эффективное модифицирование структуры. В термически обработанном состоянии сплав характеризуется уровнем механических (σ_b , δ , HB , a_n , σ_{-1}) физических (температурный коэффициент линейного расширения, удельный вес) и химических (коррозионная стойкость) свойств, значительно превышающим свойства широко используемого сплава АК12Д.

11. Впервые на основе системы Al-Si разработан легкий сплав с малым коэффициентом теплового расширения ($\alpha_{20-200^\circ C} = (12\div 13,5) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Оптимизи-

рованы технологические процессы его получения и последующей обработки, обеспечивающие ограничение по содержанию водорода ($1,1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$). Сплав предназначен для производства стеклометаллических зеркал для аэрокосмической техники взамен используемых в настоящее время железоникелевых сплавов (ковар, 52Н). Удельный вес разработанного материала почти в 3 раза меньше, чем у сплавов системы *Fe-Ni*. По разработанному режиму пайки изготовлены опытные стеклометаллические соединения, успешно прошедшие адгезионные испытания в НПО «ЦКБ Геофизика».

12. Результаты работы опробованы и внедряются на предприятиях ОАО «СМК» (г. Ступино), ОАО «ЧТЗ» (г. Челябинск), ОАО «ПО Полёт» (г. Омск), НПО «ЦКБ Геофизика» (г. Москва), на предприятиях Управления по транспорту и связи Кемеровской области. Экономический эффект от использования результатов исследования и разработки новых поршневых сплавов из заэвтектических силуминов на предприятии ОАО "НИИ стали" (г. Москва) составил 347 тыс. руб. в ценах 1990 г. На предприятии МУП АТП № 1 г. Новокузнецка внедрены комплекты поршней, обработанных по предложенному способу, обеспечивающему улучшение технико-экономических показателей двигателей автобусов (удельный расход топлива и масла, ресурс работы и др.). Результаты, полученные при выполнении работы, внедрены в учебный процесс на кафедре «Физика металлов и новых материалов» СибГИУ в курсах «Физические свойства твердых тел», «Физическое металловедение прецизионных сплавов» и кафедре «Материаловедение в машиностроении» НГТУ в курсах «Материаловедение» и «Технология конструкционных материалов».

Основные работы по теме диссертации

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих изданиях:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Афанасьев В.К. Влияние деформации в твердо-жидком состоянии и наводороживания шихты на свойства отливок из алюминиевых сплавов / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников // Литейное производство. – 1988. – № 9. – С. 12-13.
2. Афанасьев В.К. Об особенностях влияния условий приготовления и технологии непрерывного литья на свойства слитков и прессованных полуфабрикатов из заэвтектического силумина / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, Н.Д. Исаев // Технология легких сплавов. Бюлл. ВИАСа. – 1989. – № 10. – С. 24-30.
3. Прудников А.Н. Исследование комплексного модифицирования заэвтектических силуминов с содержанием кремния 20÷30% фосфидами и оксидами некоторых металлов / А.Н. Прудников // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1995. – №2. – С. 38-41.
4. Афанасьев В.К. Разработка состава поршневого заэвтектического силумина / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1998. – № 4. – С. 35-37.
5. Афанасьев В.К. Модифицирование бинарного заэвтектического силумина / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1999. – № 10. – С. 33-35.
6. Афанасьев В.К. Разработка поршневого заэвтектического силумина и технологии приготовления поршней обработкой давлением / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1999. – № 6. – С. 53-56.

7. Афанасьев В.К. Усовершенствование состава деформируемого поршневого заэвтектического силумина / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2000. – № 12. – С. 27-28.

8. Афанасьев В.К. Оценка пластичности и сопротивления деформации заэвтектического поршневого силумина / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.Н. Перетягко // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 2. – С. 23-25.

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

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

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

12. Афанасьев В.К. Алюминиевый сплав с малым тепловым расширением / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников // Металлы. – 2005. – №4. – С. 103-107.

13. Прудников А.Н. Технология производства, структура и свойства поршней двигателей из заэвтектического деформируемого силумина / А.Н. Прудников // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 5. – С. 45-48

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

15. Прудников А.Н. Технология приготовления и обработки алюминиевого сплава для стеклометаллических соединений / А.Н. Прудников // Обработка металлов. – 2009. – №2. – С.14-19.

16. Прудников А.Н. Разработка состава и исследование структуры и свойств поршневого деформируемого заэвтектического жаропрочного силумина / А.Н. Прудников // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 6. – С. 25-29.

17. Прудников А.Н. Линейное расширение легированных и наводороженных силуминов, закристаллизованных под давлением / А.Н. Прудников. - Литейное производство. – 2009. – №2 – С. 2-5.

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

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

20. Прудников А.Н. Структура и свойства жаропрочного силуминового поршня с высоким содержанием кремния / А.Н. Прудников // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 8. – С. 28-30.

21. Афанасьев В.К. Технология получения слитков, деформированных заготовок и поршней из заэвтектического жаропрочного силумина и их свойства / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, А.В. Горшенин // Обработка металлов. – 2010. – № 3 – С. 28-31.

22. Афанасьев В.К. О влиянии кремния на тепловое расширение алюминия / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, А.В. Горшенин [и др.] // *Металлургия машиностроения*. – 2010. – № 6 – С. 23-26.

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

Авторские свидетельства и патенты:

24. А.с. 888591 СССР, МКИ² С22F 1/04. Способ термической обработки алюминиевых сплавов/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.Н. Лебедев и [др.] – 2982203/22-02. Заявл. 02.07.80. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. № 28. – С. 1205.

25. А.с. 897881 СССР, МКИ² С22С 1/02. Способ подготовки шихты для плавки алюминиевых сплавов/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.Н. Лебедев и [др.]. – № 2910825/22-02. Заявл. 17.04.80. Оpubл. 15.01.82. – Б.И. № 2. – С. 128.

26. А.с. 925123 СССР МКИ³ С22С2 21/02 Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.Н. Лебедев и [др.].– № 2949034/22-02. Заявл. 02.07.80. Оpubл. 10.10. 08. – Б.И. №28.- С. 1205.

27. А.с. 978604 СССР, МКИ² С22С 21/16. Сплав на основе алюминия / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.Н. Лебедев и [др.].– № 3239846/22-02. Заявл. 29.01.81. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. № 28. – С. 1205.

28. А.с. 1108774 СССР, МКИ³ С22С 21/04. Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, И.Н. Афанасьева и [др.].– № 3605670/22-02. Заявл. 15.06.83. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. № 28. – С. 1205.

29. А.с. 1135787 СССР, МКИ² С22С 1/02. Способ подготовки шихты для приготовления алюминиевых сплавов. В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.Н. Лебедев и [др.].– № 3637727/22-02. Заявл. 01.09.83. Оpubл. 23.01.85. – Б.И. № 3. – С. 70.

30. А.с. 1156387 СССР, МКИ³ С22С 21/04. Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, И.Н. Афанасьева и [др.]. – № 3693808/22-02. Заявл. 26.01.84. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. № 28. – С. 1205.

31. А.с. 1159343 СССР, МКИ³ С22С 21/04. Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, И.Н. Афанасьева и [др.].– № 3695009/22-02. Заявл. 20.01.84. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. № 28. – С. 1205.

32. А.с. 1194031 СССР, МКИ⁴ С22С 28/00. Сплав на основе кремния/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, З.А. Скобелина и [др.].– № 3714943/22-02. Заявл. 31.01.84. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. № 28. – С. 1206.

33. А.с. 1316272 СССР, МКИ² С22С2 21/04 Сплав на основе алюминия / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, З.А. Скобелина и [др.].– № 3969666/22-02. Заявл. 28.10.85. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. №28.– С. 1205.

34. А.с. 1331102 СССР, МКИ² С22С 21/04. Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, З.А. Скобелина и [др.].– № 3975786/22-02. Заявл. 15.11.85. Оpubл. 20.05.03. – Б.И. № 14. – С. 526.

35. А.с.1340197 СССР, МКИ³ С22С 21/04. Сплав на основе алюминия / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, И.А. Сушкова и [др.].– № 3946369/31-02. Заявл. 15.08.85. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. № 28. – С. 1405.

36. А.с. 1351144 СССР, МКИ² С22С 21/04. Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, З.А. Скобелина и [др.]– № 4042408/22-02. Заявл. 24.03.86. Оpubл. 20.05.03. – Б.И. № 14. – С. 526.

37. А.с. 1378411 СССР, МКИ² С22С 21/04. Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, З.А. Скобелина и [др.]– № 4004036/31-02. Заявл. 7.01.86. Оpubл. 20.05.03. – Б.И. № 14. – С. 526.

38. А.с. 1391122 СССР, МКИ² С22С 21/04. Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.Н. Лебедев и [др.]– № 3989358/22-02. Заявл. 09.12.85. Оpubл. 20.05.03. – Б.И. № 14. – С. 526.

39. А.с. 1491008 СССР, МКИ⁴ С22С 21/04. Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, В.И. Бутов, А.Н. Прудников и [др.]– №4316013/31-02. Заявл. 13.10.87. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. №28. – С. 1205.

40. А.с. 1505052 СССР, МКИ⁴ С22С 21/04. Сплав на основе алюминия/ В.К. Афанасьев, В.И. Бутов, А.Н. Прудников и [др.]– №4347839/31-02. Заявл. 22.12.87. Оpubл. 10.10.08. – Б.И. №28 – С. 1206.

41. А.с. 1589647 СССР, МКИ⁵ С22С 21/14. Деформируемый сплав на основе алюминия/ М.В. Афанасьева, А.Н. Прудников, В.Н. Перетясько и [др.]– №4463618/31-02. Заявл. 19.07.88. Оpubл. 27.05.03. – Б.И. №15. – С. 537.

42. А.с. 1589648 СССР, МКИ⁵ С22С 21/14. Деформируемый сплав на основе алюминия/ М.В. Афанасьева, А.Н. Прудников, В.Н. Перетясько и [др.]– №4463620/31-02. Заявл. 19.07.88. Оpubл. 27.05.03. – Б.И. №15. – С. 537.

43. А.с. 1589649 СССР, МКИ⁵ С22С 21/14. Деформируемый сплав на основе алюминия/ М.В. Афанасьева, А.Н. Прудников, В.Н. Перетясько и [др.]– №4463652/31-02. Заявл. 19.07.88. Оpubл. 27.05.03. – Б.И. №15. – С. 537.

44. А.с. 1603808 СССР, МКИ⁵ С22С 21/14. Деформируемый сплав на основе алюминия/ М.В. Афанасьева, А.Н. Прудников, В.Н. Перетясько, и [др.]– №4463654/31-02. Заявл. 19.07.88. Оpubл. 27.05.03. – Б.И. №15. – С. 538.

45. Патент 2102514 РФ. МПК⁶ С22С 1/06, 21/04 Способ модифицирования заэвтектических силуминов/ В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.В. Ушакова и [др.]– № 96100378/02. Заявл. 09.01.96. Оpubл. 20.01.98. – Б.И. №2. – С.290.

46. Патент 2188098 РФ МПК⁷ В22D 27/04. Способ кристаллизации металлов и сплавов / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.Ф. Фролов и [др.]– №2000130884/02. Заявл. 08.12.2000. Оpubл. 27.08.02. – Б.И. №24. – С. 255.

Учебное пособие:

47. Поршневые силумины: учебное пособие для вузов с грифом УМО по образованию в области металлургии / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, С.А. Гладышев [и др.]. – Кемерово: Полиграф, 2005. – 162 с.