

на правах рукописи

*А. Гончаров*

**Гончаров Алексей Васильевич**

**СИНТЕЗ ЛИГАТУРНОГО СПЛАВА ИЗ АЛЮМИНИДОВ  
НИКЕЛЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ  
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ЛИКВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
И СВОЙСТВА СИЛУМИНА АК7ч (АЛ9)**

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре - 2019

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тихоокеанский государственный университет» «ТОГУ» на кафедре «Литейное производство и технология металлов» (ЛПИТМ), г.Хабаровск.**

**Научный  
руководитель**

Ри Хосен  
заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук,  
профессор, профессор кафедры «Литейного производства и  
технологии металлов» ФГБОУ ВО «Тихоокеанский  
государственный университет», г. Хабаровск

**Научный  
консультант**

Ри Эрнст Хосенович  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой  
«Литейного производства и технологии металлов» ФГБОУ ВО  
«Тихоокеанский государственный университет», г. Хабаровск

**Официальные  
оппоненты:**

Батышев Константин Александрович  
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «МТ-13»,  
Московского государственного технического университета им.  
Н.Э. Баумана, г. Москва

Прусов Евгений Сергеевич  
кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры  
«Технологии функциональных и конструкционных материалов»  
ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени  
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых  
(ВлГУ)», г. Владимир

**Ведущая  
организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Хабаровский Федеральный исследовательский центр  
Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
г. Хабаровск

Защита состоится «25» декабря 2019 года в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д212.092.07 при Комсомольском-на-Амуре государственном университете (КНАГУ) по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27; e-mail: mdsov@knastu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» и на сайте организации: <https://knastu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2019 г.

**Ученый секретарь диссертационного совета**  
кандидат физико-математических наук



А. Л. Григорьева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Перспективы применения алюминиевых сплавов в энергетике, транспорте, строительстве и других отраслях техники требуют разработки новых эффективных технологий получения лигатурных сплавов, обеспечивающих увеличение прочностных свойств, термостабильности, надежности и долговечности алюминиевых сплавов. Высокопрочная структура может быть достигнута кристаллизацией дисперсных частиц интерметаллидных соединений путем модифицирования и микролегирования алюминиевых сплавов переходными металлами – Ni, Zr, Sc, Sr и PЗМ (Ce, La, Y, Pr и др.).

Для успешного конкурирования с современными конструкционными материалами альтернативным направлением повышения функциональных свойств алюминиевых сплавов (в том числе силуминов) является использование комплексного лигатурного сплава на основе алюминия с редкоземельными и другими переходными металлами (Ce, La, Y, Pr, Sr, Sc, Zr, Ti и др.), содержащего армирующие металлическую основу микро- и наноразмерные соединения – алюминиды, бориды, карбиды и другие высокотвердые, тугоплавкие фазы. Алюминиевые сплавы характеризуются широким разнообразием интерметаллидных фаз, образующихся при взаимодействии алюминия с другими переходными металлами.

Публикаций по разработке составов лигатурных сплавов из Al-PЗМ и Al-PЗМ-Ni для модифицирования силуминов немного. В большинстве публикаций применяют алюминиевые лигатуры из Ti, Ca, Zr, Sr и др. На сегодняшний день широко используют Ce, La, Nd и др. для модифицирования силуминов, чаще всего заэвтектического состава (15-20 мас.%).

Анализ литературных данных свидетельствует об отсутствии сведений по разработке лигатурных сплавов Al-Y-Ce-La и Al-Ni-PЗМ для модифицирования силуминов. В связи с этим, в настоящей работе подробно исследованы и идентифицированы методами элементно-фазового и структурного анализов структурные составляющие лигатурных сплавов из Al-Y-Ce-La и Al-Ni-PЗМ и систематически изучено влияние добавок вышеуказанных лигатур (от 0 до 0,5 мас.% через интервал варьирования 0,1 мас.%) на структурообразование, ликвационные процессы и свойства (твердость сплава АК7ч НВ, микро- и нанотвердость структурных составляющих –  $\alpha$ -твердого раствора, эвтектики и интерметаллидных соединений в силумине АК7ч (АЛ9)).

Актуальность работы подтверждается выполнением НИР при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки РФ в рамках госзадания № 11.3014.2017/ПЧ «Исследование возможности получения PЗМ-Ni-содержащих лигатур для модифицирования металлических сплавов.»

**Степень разработанности темы исследования.** Одним из направлений упрочнения алюминиевых сплавов является их легирование небольшими добавками переходных металлов (В.И. Добаткин, В.И. Елагин, В.В. Захаров, Н.А. Белов, В.И. Напасков, В.И. Никитин, Ри Хосен, китайские ученые – Hiao-hui, Qinghin Li, Xianchen Song, Chao Fan и др.). Для получения лигатурных сплавов растворяют в жидком алюминии переходные металлы (Sc, Sr, Zr, Ce, La, Y, Ni и др.) При введении

лигатурных сплавов в алюминиевые сплавы (силумины, Al-Cu-сплавы) в небольшом количестве получают дисперсно-упрочняющие композиционные сплавы на основе алюминия. Однако, в литературе отсутствуют достоверные сведения о совместном влиянии Ni и PЗМ на структурообразование, характер распределения элементов (ликвационные процессы) и свойства структурных составляющих силумина АК7ч (АЛ9) – в  $\alpha$ -твердом растворе, эвтектике и алюминиды Ni и PЗМ.

**Цель работы** заключается в разработке и идентификации структурных составляющих лигатурного сплава из Al-PЗМ и Al-Ni-PЗМ и установлении закономерностей их влияния на структурообразование, характер распределения элементов и свойств структурных составляющих силумина АК7ч (АЛ9) –  $\alpha$ -твердого раствора, эвтектики и интерметаллидных соединений.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

**Задачи исследования:**

1. Исследование влияния PЗМ (Y, Ce и La) на структурообразование, ликвационные процессы и свойства (микро- и нанотвердость) структурных составляющих сплава АК7ч.

2. Разработка технологии получения PЗМ-содержащей лигатуры из Al-Y-Ce-La и идентификация ее структурных составляющих. Исследование влияния синтезированной лигатуры на структурообразование, распределение элементов в структурных составляющих сплава АК7ч и их свойства.

3. Установление закономерности растворения элементов и микротвердости структурных составляющих от величины добавки лигатуры из Al-Y-Ce-La.

4. Разработка технологии получения никелевой лигатуры и идентификация ее структурных составляющих. Исследование влияния никеля на структурообразование, ликвационные процессы, микро- и нанотвердость алюминиды никеля  $Al_3Ni$ .

5. Разработка технологии получения лигатурного сплава с алюминиды Ni и PЗМ и его влияние на формирование структуры, параметры жидкого состояния ( $-\Delta J_m$  и  $\alpha_{ж}$  – степень уплотнения расплава при кристаллизации и коэффициент термического сжатия) и процесс кристаллизации лигатуры.

6. Идентификация структурных составляющих лигатурного сплава из алюминиды Ni и PЗМ и его влияние на структурообразование, распределение элементов и микротвердость структурных составляющих.

7. Установление закономерности изменения растворимости элементов и микротвердости структурных составляющих в силумине от величины добавки лигатурного сплава, содержащего алюминиды Ni и PЗМ.

8. Производственные испытания синтезированной лигатуры для повышения механических свойств силумининов (АК7ч, АК9ч).

**Объектом исследования** являются лигатурные сплавы с алюминиды Ni и PЗМ, а **параметрами исследования** – процессы структурообразования и ликвации, а также свойства (твердость сплава, микро- и нанотвердость) структурных составляющих ( $\alpha$ -твердого раствора, эвтектики и алюминиды) сплава АК7ч (АЛ9).

**Научная новизна полученных результатов:**

1. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения структуры, характера распределения элементов (ликвационных процессов) и микротвердости структурных составляющих ( $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики и алюминидов РЗМ) и твердости силумина АК7ч от величины добавки РЗМ (Y, Ce и La).
2. С использованием методов оптической и электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа элементов изучены особенности формирования алюминидов РЗМ с последующей идентификацией структурных составляющих лигатурного сплава Al-РЗМ. Микроструктура состоит из иттрийсодержащего (17,2 ат.% Y) и церий-лантансодержащего (Ce+La=14,88 ат.%) алюминидов РЗМ, металлической основы Al и эвтектик  $\alpha$ +Si и Al + алюминиды РЗМ. Определены микротвердость и нанотвердость структурных составляющих лигатурного сплава из Al + РЗМ.
3. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения структуры, характера распределения элементов, микротвердости структурных составляющих и твердости сплава АК7ч от величины добавки лигатурного сплава из Al + РЗМ (Y, Ce, La).
4. Идентифицированы структурные составляющие разработанной никелевой лигатуры (20 мас.% Ni). Микроструктура состоит из алюминид никеля  $Al_3Ni$  и металлической основы со структурой до- (< 2,7 ат.% Ni) и заэвтектического составов. Установлены закономерности структурообразования и изменения ликвационных процессов от величины добавки никелевой лигатуры.
5. Методами элементно-фазового и рентгеноструктурного анализа элементов идентифицированы структурные составляющие лигатурных сплавов с алюминидами Ni и РЗМ, полученных путем растворения комплексного модификатора АКЦе в количестве 60 мас.% в алюминии марки А7:
  - при добавке 60 мас.% АКЦе в алюминии температура начала кристаллизации достигает 850 °С;
  - идентифицированы следующие структурные составляющие:
    1. Алюминид РЗМ с кальцием типа  $Al_xPzMyCa_z$ . Стехиометрия  $Al_{3,65}(PzM, Ca)$ , а стандартная стехиметрия  $Al_{3,66}PzM$ .
    2. Алюминид никеля с РЗМ и Ca типа  $Al_xNi_yPzM_zCa_v$ . Экспериментальная стехиометрия  $Al_{2,45}(Ni, PzM, Ca)$  или  $Al_{2,79}(Ni, PzM) \approx Al_3Ni$  стандартный алюминид никеля. Состав, ат.%.: 71,02 Al; 15,93 Ni;  $\sum PzM = 9,52; 3,36 Ca$ .
    3. Алюминид никеля с РЗМ и Ca типа  $Al_xNi_yPzM_zCa_v$  с повышенным содержанием Ca (7,06 ат.%) и более низкой концентрацией РЗМ (2,74 ат.%). Стехиометрия соответствует  $Al_{2,83}(Ni, Ca, PzM)$  или  $Al_{3,16}(Ni, Ca) \approx Al_3Ni$ .
    4. Алюминид никеля с кальцием типа  $Al_xNi_yCa_z$ .  $Al_{3,7}(Ni, Ca, PzM) \approx Al_{3,0}Ni$ .
    5. Эвтектика из Al, Ni, РЗМ, Ca и др.
6. Выявлены закономерности изменения структуры, распределения элементов и микротвердости структурных составляющих в синтетическом сплаве Al-7,0 мас.% Si и в силумине промышленного состава АК7ч, даны научные обоснования установленным зависимостям.

**Практическая значимость работы** заключается в следующем:

1. Разработана технология получения лигатурного сплава Al-PЗМ, заключающаяся в растворении в алюминии марки А7 PЗМ (У, Се и La) при температуре 900°С.

2. Разработана технология получения лигатурных сплавов с Ni- и PЗМ-содержащими алюминидами, заключающаяся в растворении комплексного модификатора производства ООО «Комплексные модификаторы» (г. Санкт-Петербург) в алюминии марки А7 ( $\sum Si+Fe < 0,3$  мас.%) при температуре 1400 °С в атмосфере чистого аргона.

3. Показана возможность повышения микро- и нанотвердости структурных составляющих и твердости силумина АК7ч (АЛ9) путем модифицирования вышеуказанными лигатурными сплавами.

4. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе на кафедре «Литейное производство и технология металлов» при выполнении магистерской диссертации магистрантами и бакалаврами при изучении курса «Производство цветных сплавов».

5. Результаты исследований прошли промышленные испытания на предприятиях ПАО «Арсеньевская Авиационная Компания „ПРОГРЕСС“ им. Н. И. Сазыкина» (г. Арсеньев, Приморский край) и ОАО «ГИДРОАВТОМАТИКА» (г. Самара). Получен положительный результат на этих предприятиях.

**Методология и методы исследований** основаны на базовых законах физики, химии, теории литья и металлургии, на системном подходе к изучению процессов модифицирования силумина с применением современных методов и средств исследования структуры и свойств материалов – элементно-фазовый, рентгеноструктурный и микроструктурный анализы, сканирующая электронная микроскопия, методы измерения нано- и микротвердости и др.

**Достоверность научных результатов и выводов работы** обоснована применением комплекса современных методов исследования: сканирующей электронной микроскопии, рентгенографии, микрорентгеноспектрального анализа, измерения микро- и нанотвердости и большим объемом полученных экспериментальных данных. Выводы базируются на современных достижениях теории материаловедения и литейных процессов и не противоречат их основным положениям.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Российских и международных конференциях, съездах:

1. 2-я Международная молодежная научно-практическая конференция 24-25 сентября 2015 года, Юго-Зап. гос. ун-т., г. Курск.

2. XVII Международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ. Южно-Сахалинск, 15–17 июля 2017.

3. IX Международная научно-практическая конференция «Прогрессивные Литейные Технологии» 13-17 ноября 2017 года НИТУ «МИСиС», г. Москва.

4. XIII съезд литейщиков России, 18-22 сентября 2017 года, г. Челябинск.

5. X конкурс-конференция научных работ молодых ученых ТОГУ, секция «Технические и химические науки» ФГБОУ ВО «ТОГУ», г. Хабаровск, 2016. (III место).

7. Наследственность в литейно-металлургических процессах : VIII Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием, 8-11 октября 2018 года, Самарский государственный технический университет, г. Самара.

8. Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в литейном производстве», МГТУ им. Н.Э. Баумана 22-23 апреля 2019 г. г. Москва.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ и 2 статьи в изданиях, входящих в библиографическую и реферативную базу данных SCOPUS .

**Личный вклад соискателя** заключается в общей постановке задач, в проведении экспериментальных работ, анализе и интерпретации полученных данных, оформлении статей. Полученные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при его активном участии.

**Структура и объем работы** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка, содержащего 119 источников, и 4 приложения. Основной материал изложен на 188 страницах, включая 47 таблиц и 97 рисунков.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе (в литературном обзоре)** произведен анализ типов применяемых в промышленности литейных силуминов, рассмотрены характерные особенности сплава АК7ч (АЛ9), механизм формирования структур в сплавах системы Al-Si, основные методы управления структурой и свойствами силуминов и влияние переходных легирующих элементов на структурообразование и свойства силуминов.

Основываясь на результатах литературных данных, можно сделать вывод, что модифицирование силумина Ni и PЗМ-содержащей лигатурой является перспективным направлением упрочнения силуминов.

**Во второй главе** представлены методики и методы для проведения эксперимента. Используются следующие современные методы исследования:

- микрорентгеноспектральный анализ на аналитическом исследовательском комплексе, на базе FE-SEM Hitachi SU-70 (Япония) с приставками энерго- (Thermo Fisher Scientific MagnaRay) и волнодисперсионного (Thermo Fisher Scientific MagnaRay) микрорентгеноспектрального анализа;

- рентгеноструктурный анализ производили на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7» (НПП «Буревестник», ОАО, Россия) в излучении трубки БСВ-27 с медной мишенью;

- испытание на микротвердость (HV) производили по методике Виккерса в соответствии с ГОСТ 2999-75 и ГОСТ 9450-76 с помощью автоматизированного твердомера Shimadzu HNV-G (Япония).

- нанотвердость измерялась по ГОСТ Р 8.748-2011 и ГОСТ Р 8.904-2015 на атомно-силовом микроскопе Integra Prima (Россия) с модулем измерения локальных механических свойств твердых тел NanoScan (ФГБНУ ТИСНУМ, Россия).

**В третьей главе** исследовано влияние РЗМ (Y, Ce и La) на структурообразование, ликвационные процессы и свойства силумина марки АК7ч (АЛ9). Затем синтезирован лигатурный сплав из алюминидов РЗМ для модифицирования силумина АК7ч.

**Режим плавки.** Сплав АК7ч перегревали до температуры 900°C, рафинирование расплава производили флюсом производства ОДО «Эвтектика» (ТУ РБ 10000196035.005 - 2000) из расчета 0,2% от массы плавки. Флюс вводили на зеркало расплава, затем замешивали его вглубь, делали выдержку 5 минут и снимали с поверхности оставшийся шлак. Далее дегазация расплава осуществлялась таблеткой ОДО «Эвтектика» (ТУ РБ 14744129.004-98) в количестве 0,1% от массы плавки. Время обработки составляло 5 минут.

**Структурообразование.** С использованием методов оптической и электронной сканирующей микроскопии (РЭМ) исследовались особенности формирования структурных составляющих сплава АК7ч под влиянием возрастающего количества РЗМ (Y, La и Y). Установлено, что увеличение добавки металлического церия до 0,5 мас.% способствует измельчению структурных составляющих  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики ( $\alpha$ +Si). При этом пластинчатая эвтектика  $\alpha$ +Si превращается в эвтектику с точечным распределением кристаллов кремния при добавках 0,4-0,5 мас.% Ce. В микроструктурах в отраженных электронах наблюдаются светлые включения, представляющие алюминиды  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  с и без церия в сплавах с содержанием до 0,2 мас.% Ce. При дальнейшем увеличении добавки в интерметаллиде растворяется церий в десятой доли атомного процента (0,2-0,4 ат.%). С увеличением добавки церия возрастает количество и размеры модифицированных интерметаллидных соединений с повышенным содержанием церия (несколько процентов). Аналогичные результаты получены при модифицировании сплава АК7ч лантаном и иттрием.

**Распределение элементов в структурных составляющих сплава АК7ч.** Микрорентгеноспектральному анализу подвергали три участка на шлифе и определяли среднее значение химического состава структурных составляющих сплава АК7ч.

Структура исходного сплава АК7ч состоит из  $\alpha$ -твердого раствора кремния в алюминии (1,43 ат.%), эвтектики  $\alpha$ +Si и комплексно-легированного алюминида  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  (ат.-%: 81,1 Al; 9,25 Si; 1,65 Mn; 8,01 Fe), что подтверждается кривыми распределения элементов (рисунок 1, А).

При добавке церия в количестве 0,1 мас.% (рисунок 1, Б), наряду с интерметаллидом  $Al_xSi_yFe_zMn_v$ , кристаллизуется модифицированный интерметаллид с 4,48 ат.% Ce. По сравнению с немодифицированным интерметаллидом в модифицированном наблюдается повышенное содержание кремния (15,27 ат.%) и пониженная концентрация Fe (1,31 ат.%) и Mn (0,16 ат.%).

Из рисунка 2, А, а следует, что с увеличением добавки церия до 0,5 мас.% постоянно возрастает растворимость кремния в  $\alpha$ -твердого раствора, хотя весьма незначительно (с 1,43 до 1,65 ат.%). Содержание элементов (Al, Si, Ce) в модифицированном интерметаллиде  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  также изменяется от величины добавки церия до 0,5 мас.% (рисунок 2,А, б): концентрация кремния возрастает, а содержание алюминия, наоборот, уменьшается. Содержание железа изменяется от 0 до 0,78 ат.%. Концентрация церия изменяется по экстремальной зависимости с максимумом ее при 0,2 мас.% Ce. Уменьшение содержания церия при добавках более 0,2 мас.% в составе алюминиде обусловлено увеличением объемной доли модифицированного интерметаллида  $Al_xSi_yFe_zCe_v$ .

По аналогичной картине изменяется содержание элементов Al и Si в интерметаллиде  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  с пониженным содержанием церия. В этом соединении содержание Fe монотонно уменьшается до 0,5 мас.% Ce (рисунок 2, А, в).

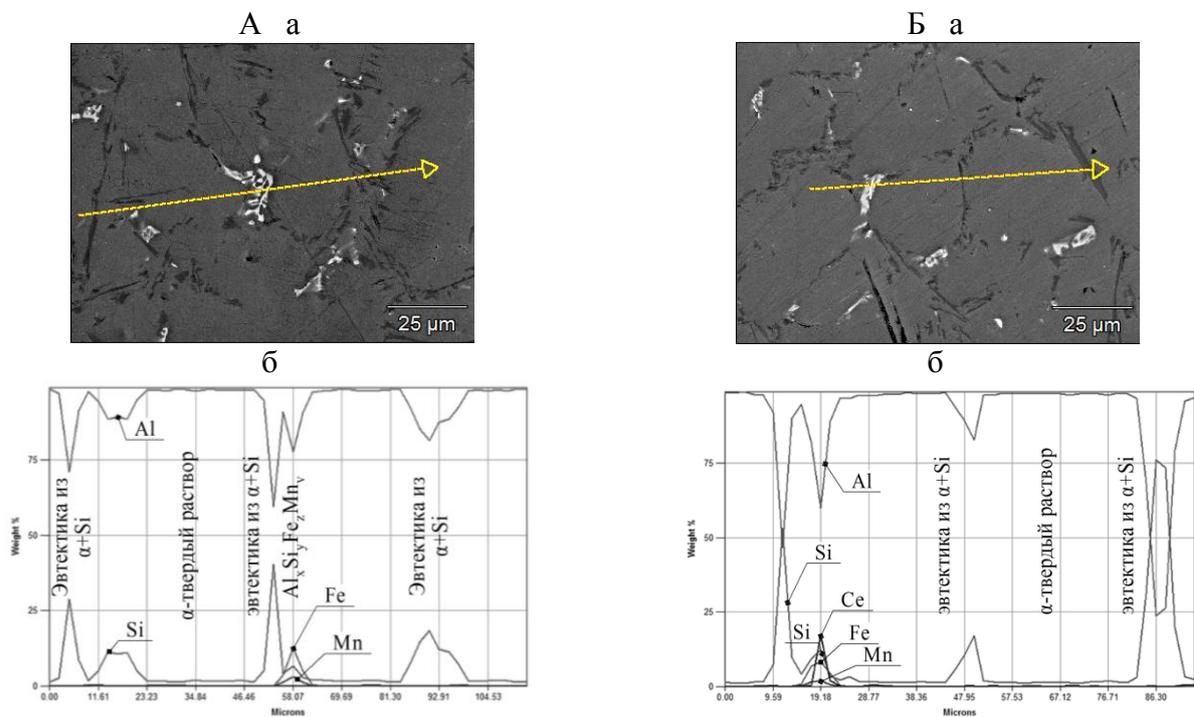


Рис. 1. – Микроструктура, направление профиля (А, Б,а) и распределение элементов в структурных составляющих сплава АК7ч (А, Б, б)

При модифицировании лантаном происходит резкое измельчение структурных составляющих сплава АК7ч и кристаллизуются такие же фазы, как в церийсодержащем сплаве. Кристаллизуются интерметаллиды, не- и модифицированные лантаном:  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  и  $Al_xSi_yFe_z$ . Наличие этих интерметаллидов подтверждается пиками содержания этих элементов на кривых распределения элементов по направлению профиля.

Растворимость элементов в структурных составляющих модифицированного лантаном сплава АК7ч такая же, как в церийсодержащем сплаве (рисунок 2, Б, а-в).

В отличие от церий- и лантаносодержащих сплавов АК7ч в иттрийсодержащем сплаве, растворимость иттрия в алюминиде  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  проявляется только при добавках 0,4...0,5 мас.% Y. Иногда в данном алюминиде отсутствует марганец.

Увеличение добавки иттрия до 0,5 мас.% способствует незначительному уменьшению растворимости кремния в  $\alpha$ -твердом растворе (рисунок 2, В, а). В иттрисодержащих сплавах АК7ч кристаллизуются алюминиды  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  и  $Al_xSi_y$ .

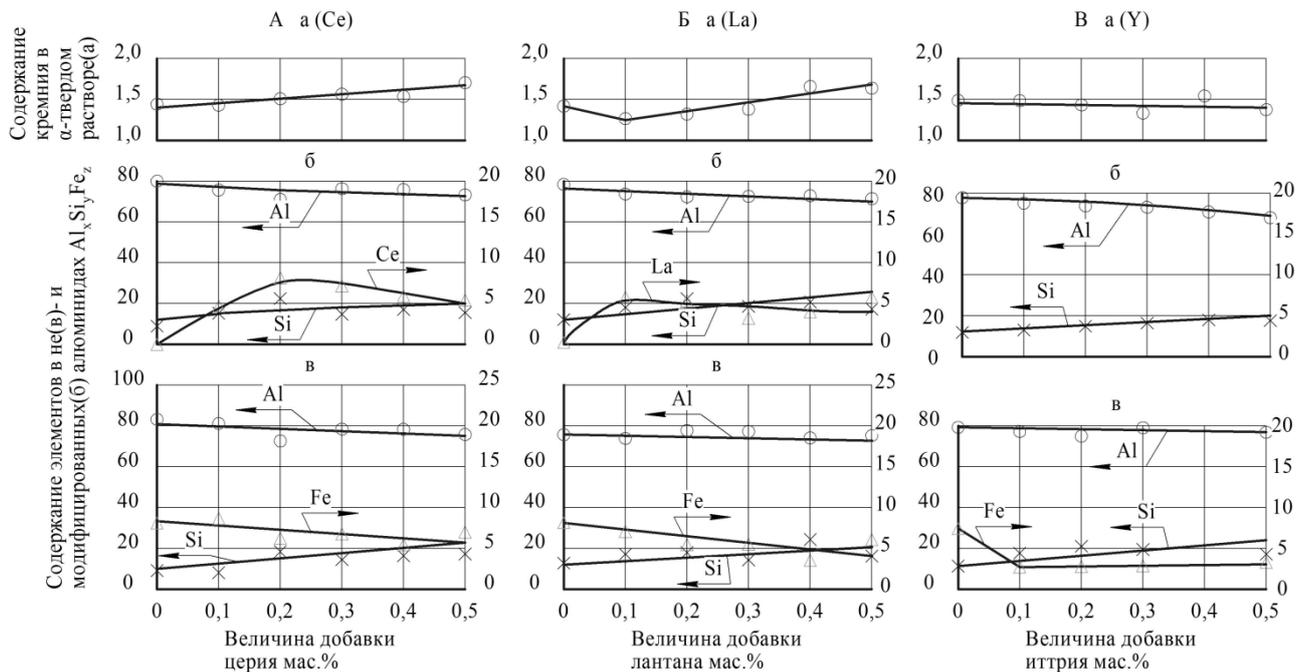


Рис. 2 - Распределение элементов в структурных составляющих сплава АК7ч от величины добавки Ce, La и Y

**Микротвердость структурных составляющих и твердость сплава АК7ч от величины добавки РЗМ.** Из рисунка 3, А-В, а-в следует, что значения микротвердости структурных составляющих  $\alpha$ -твердого раствора, эвтектики и твердость сплава АК7ч изменяются по аналогичному механизму.

Твердость церийсодержащего сплава АК7ч (рисунок 3, А, а) изменяется от величины добавки по экстремальной зависимости с максимумом при 0,2 мас.% Се. Микротвердость  $\alpha$ -твердого раствора незначительно повышается при увеличении добавки церия (рисунок 3, А, б). Микротвердость эвтектики (рисунок 3, А, в) изменяется по экстремальной зависимости с максимумом ее значения при добавке 0,3 мас.% Се. Повышение твердости сплава АК7ч обусловлено увеличением микротвердости эвтектики и  $\alpha$ -твердого раствора и измельчением структурных составляющих сплава АК7ч.

В отличие от церия, при модифицировании лантаном микротвердость  $\alpha$ -твердого раствора изменяется по экстремальной зависимости как растворимость кремния (рисунок 3, Б, б), а при модифицировании иттрием микротвердость  $\alpha$ -твердого и растворимость кремния в нем монотонно уменьшаются (рисунок 3, В, б). В иттриевых сплавах АК7ч не удалось определить микротвердость алюминидов иттрия из-за дисперсности кристаллов.

На основании проведенных исследований можно заключить, что между твердостью НВ сплава АК7ч и микротвердостью эвтектики существует прямая корреляция. Микротвердость  $\alpha$ -твердого раствора не оказывает существенного влияния на твердость сплава АК7ч, так как влияние РЗМ (Ce, La и Y) на растворимость кремния в  $\alpha$ -твердом растворе не существенно. При больших добавках

РЗМ микротвердость эвтектики и твердость сплава АК7ч снижаются вследствие кристаллизации высокотвердых алюминидов, обладающих повышенной хрупкостью. Для достижения максимальных значений микротвердости эвтектики и твердости сплава АК7ч необходима оптимальная добавка модификаторов: для церийсодержащих и иттрийсодержащих сплавов она составляет 0,2 мас.%, а для лантаносодержащих – 0,3 мас.%.

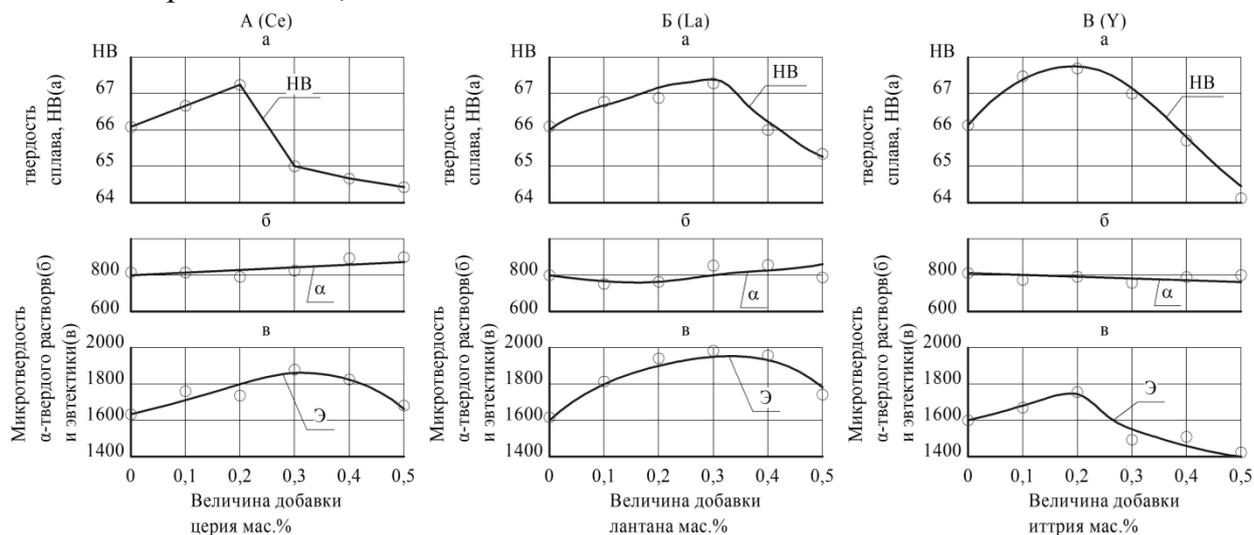


Рис. 3. - Влияние Ce, La и Y на микротвердость структурных составляющих и твердость сплава АК7ч

**Технология получения РЗМ-содержащей лигатуры для модифицирования силуминов и идентификация ее структурных составляющих.** Разработана технология получения РЗМ-содержащей лигатуры для модифицирования силуминов путем растворения РЗМ в алюминии марки А95 при температуре 900°С. Установлено оптимальное соотношение иттрия, церия и лантана 2:1:0,5 (15-20 мас.% Y, 7-10 мас.% Ce, 3,5-5,0 мас.% La) для получения алюминидов РЗМ. С использованием методов оптической и электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализом изучены особенности формирования алюминидов РЗМ с последующей идентификацией структурных составляющих лигатурного сплава Al-РЗМ. Микроструктура лигатурного сплава состоит из:

- алюминидов РЗМ (иттрийсодержащего и церий- и лантаносодержащего);
- металлической основы (Al);
- эвтектик Al+алюминид РЗМ и  $\alpha$ +Si.

В таблице 1 приведены стехиометрия синтезированных алюминидов РЗМ (условно иттрийсодержащего и церий-лантаносодержащего) и концентрация РЗМ в интерметаллидах.

Таблица 1. Содержание РЗМ в алюминидах и их стехиометрия

Алюминиды РЗМ	Стехиометрия синтезированных алюминидов РЗМ	Стандартная стехиометрия	Содержание РЗМ			$\Sigma$ РЗМ
			Y	La	Ce	
Иттрийсодержащий	$Al_{3,11}$ РЗМ	$Al_3Y$	17,2	1,71	5,38	24,29
Церий-лантаносодержащий	$Al_{3,7}$ РЗМ	$Al_{3,66}Ce$ , $Al_{3,66}La$	6,44	6,26	8,62	21,32

Средняя стехиометрия иттрисодержащего алюминиды по результатам анализа элементов семи участков шлифа равна  $Al_{3,11}PЗМ$  (стандартная стехиометрия  $Al_3Y$ ), церий-лантаносодержащего –  $Al_{3,7}PЗМ$  (стандартная стехиометрия  $Al_{11}PЗМ = Al_{3,66}PЗМ$ ).

Металлическая основа представляет чистый алюминий и эвтектику, где сосредоточены элементы Ce, Y, La, а в качестве примесей Fe и Si (ат. %: 93,23 – 95 Al; 1,26 – 1,82 Y; 0,3 – 0,75 La; 0,45 – 0,70 Ce ( $\Sigma PЗМ$  2,01 – 3,38); 1,0 – 3,75 Fe; 0 – 1,4 Si). Вероятно, эвтектика состоит из  $Al+Al_xPЗМ+FeAl_3+Si$ . Возможно присутствие железосодержащих соединений переменного состава  $Al_xSi_yFe_z$ .

**Микро- и нанотвердости структурных составляющих лигатурного сплава Al-Y-Ce-La.** Среднее значение нанотвердости церий-лантаносодержащего алюминиды составляет 8560 МПа, а микротвердость – 4695 МПа. Иттрисодержащий алюминид PЗМ имеет более высокую микротвердость (в среднем 6547 МПа) и нанотвердость (9627 МПа). Нанотвердость чистого алюминия соответствует 1500 МПа, а микротвердость – 253, 7 МПа. Микротвердость эвтектики из PЗМ составляет 1532 МПа, а нанотвердость – 4650 МПа. Наличие PЗМ в вышеуказанных структурных составляющих лигатуры из Al-Y-Ce-La подтверждается рентгенограммой.

**Влияние лигатуры из Al-Y-Ce-La на структурообразование, характер распределения элементов и микротвердость структурных составляющих сплава АК7ч.** При модифицировании сплава АК7ч возрастающим количеством синтезированной лигатуры из Al-Y-Ce-La наблюдается измельчение структурных составляющих, особенно эвтектики. В микроструктуре в отраженных электронах светлые включения представляют собой алюминиды  $Al_xSi_yFe_z$  (Mn – примесь, 0,65 ат. %), не- и модифицированные лигатурой. С увеличением добавки лигатуры возрастает количество этих включений и их размеры. Наличие алюминиды  $Al_xSi_yFe_zPЗМ_v$  с примесью марганца, эвтектики  $\alpha+Si$  и  $\alpha$ -твердого раствора подтверждается пиками содержания этих элементов на кривых распределения элементов (рисунок 4).

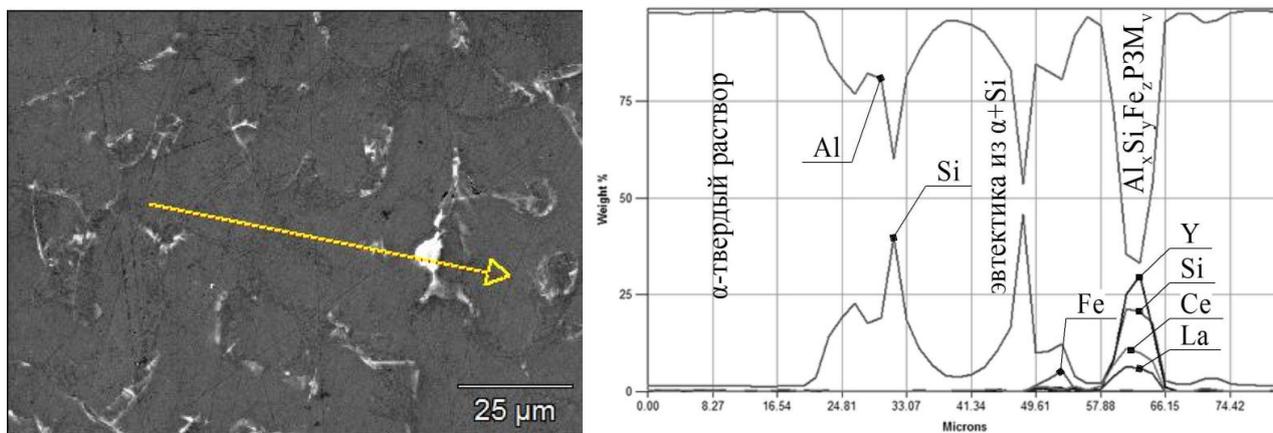


Рис. 4. - Кривые распределения элементов в структурных составляющих сплава АК7ч с 0,5 мас.% лигатуры из Al-Y-Ce-La

Установлено, что с увеличением добавки лигатуры до 0,2 мас.% наблюдается некоторое уменьшение содержания кремния в  $\alpha$ -твердом растворе с последующим его ростом до 0,5 мас.% (рисунок 5, а). При определении содержания кремния в

эвтектике  $\alpha$ +Si зонд был нацелен на включения кремния, поэтому содержание кремния в эвтектике снижалось (рисунок 5, б) из-за измельчения кристаллов кремния при повышении добавки лигатуры (из-за влияния металлической основы при зондировании). В модифицированном алюминиде  $Al_xSi_yFe_zP3M_v$  (рисунок 5, в) наблюдается увеличение содержания кремния и РЗМ (особенно при добавках более 0,3 мас.% лигатуры) и уменьшение концентрации алюминия при повышении добавки лигатуры. В немодифицированном алюминиде  $Al_xSi_yFe_z$  увеличение добавки лигатуры способствует также возрастанию содержания кремния и снижению концентрации железа и алюминия (рисунок 5, г).

В соответствии с уменьшением растворимости кремния в  $\alpha$ -твердом растворе (рисунок 5, а) его микротвердость снижается до 0,2 мас.%. При дальнейшем увеличении добавки лигатуры до 0,5 мас.% растворимость кремния в  $\alpha$ -твердом растворе и его микротвердость возрастают (рисунок 5, д).

Микротвердость эвтектики изменяется по экстремальной зависимости с максимумами ее при 0,1 мас.% лигатуры с последующим резким снижением до 0,5 мас.% лигатуры (~1200 МПа). Твердость сплава АК7ч вновь возрастает при добавке более 0,2 мас.% лигатуры (рисунок 5, е) вследствие повышения микротвердости  $\alpha$ -твердого раствора и измельчения структурных составляющих сплава АК7ч.

Формирование модифицированного алюминида  $Al_xSi_yFe_zP3M_v$  должно способствовать повышению микротвердости эвтектической составляющей, но до определенной добавки лигатуры (0,1 мас.%); при больших добавках высокотвердые алюминиды могут охрупчивать эвтектику и снижать твердость сплава (рисунок 5, е).

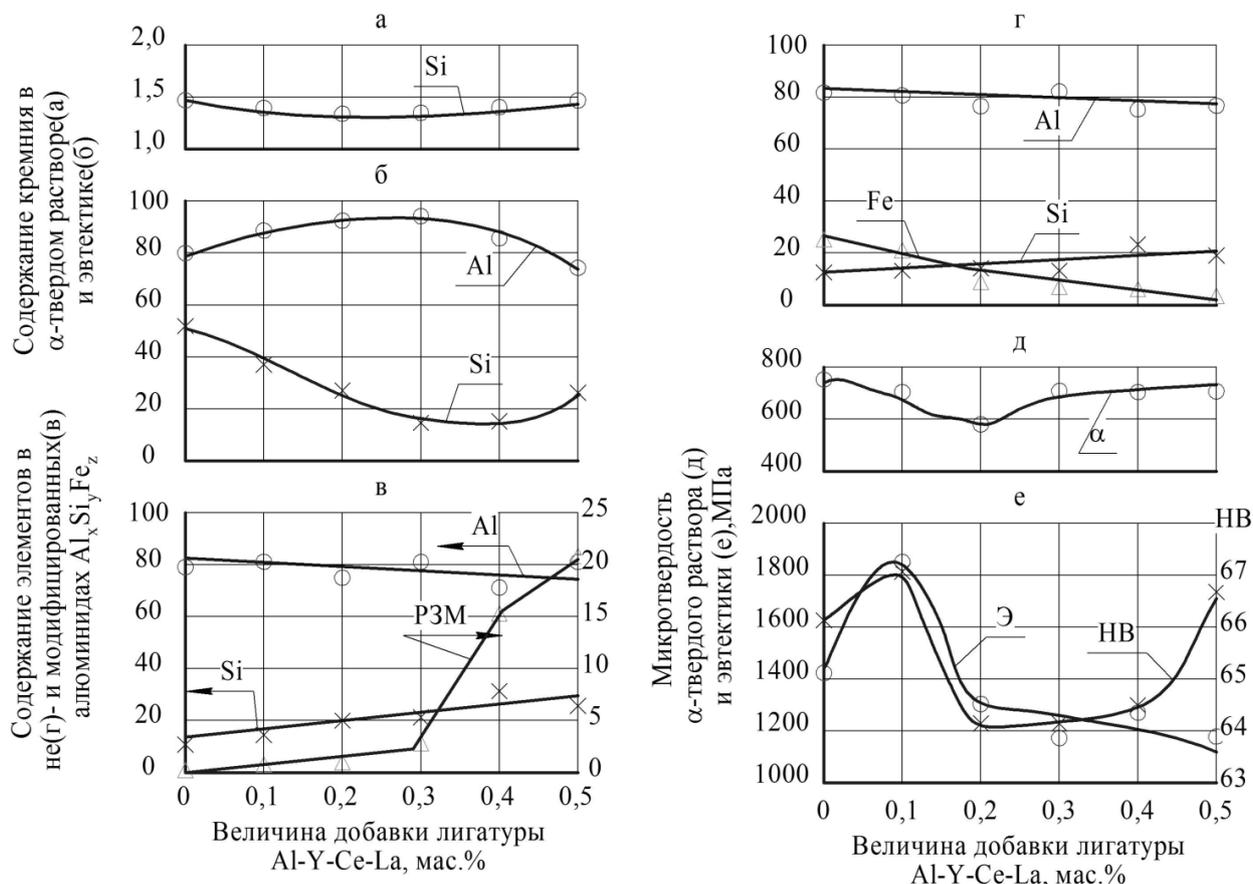


Рис. 5. - Распределение элементов и микротвердость в структурных составляющих, и твердость сплава АЛ9 от величины добавки лигатуры Al-Ce-La-Y

**В четвертой главе** планировалось исследование влияния лигатурного сплава с алюминидами никеля и РЗМ на структурообразование, ликвационные процессы и свойства силумина АК7ч. В связи с этим, необходимо исследование раздельного влияния Ni и РЗМ на формирование структуры и свойств силумина. Влияние РЗМ (Ce, La и Y) и лигатурного сплава на их основе (Al+РЗМ) на вышеуказанные процессы подробно рассмотрено в главе 3.

В настоящей главе приведены результаты исследования влияния никеля на структурообразование, характер распределения элементов в структурных составляющих и свойства силумина АК7ч, для чего разработан лигатурный сплав, содержащий алюминид никеля  $Al_3Ni$ . Затем исследовано совместное влияние Ni и РЗМ в виде лигатурного сплава Al-Ni-РЗМ, содержащего алюминиды Ni и РЗМ, на процесс модифицирования силумина.

В диссертации приводится технология получения никелевой лигатуры (мас. %: 21,28 Ni; 0,11 Si; 0,012 Fe; остальное – Al), состоящей из алюминида никеля  $Al_3Ni$  (микротвердость 7200 МПа) и металлической основы из до- (< 2,7 ат. % Ni) и заэвтектической (> 2,7 ат. % Ni) структур.

**Влияние никеля на структурообразование и характер распределения элементов и микротвердость структурных составляющих силумина АК7ч.** В микроструктурах в отраженных электронах наблюдаются светлые включения, представляющие комплексно-легированную эвтектику из Al-Si-Mn-Fe-РЗМ (для модифицированных сплавов). Кроме этой эвтектики в структуре имеется традиционная эвтектика из  $\alpha+Si$ , в составе которой отсутствует РЗМ (Ce, La). С увеличением добавки Н.Л. до 15 мас. % (3,2 мас. % Ni) структура сплава АК7ч измельчается и возрастают количество и размеры модифицированной комплексно-легированной эвтектики.

Установлено, что в  $\alpha$ -твердом растворе растворяется 1,52 ат. % Si, а в комплексно-легированной эвтектике – ат. %: 13,1 Ni; 1,95 Si; 0,95 Fe. Марганец практически не растворяется в данной эвтектике. Наличие вышеуказанных структурных составляющих в сплаве АК7ч с 3,2 мас. % Ni подтверждается кривыми распределения элементов.

Из рисунка 6, а-б следует, что увеличение добавки Н.Л. до 15 мас. % (3,2 мас. % Ni) способствует снижению содержания кремния в комплексно-легированной эвтектике из Al-Si-Ni-Fe, состоящей из  $\alpha$ -твердого раствора кремния в алюминии и интерметаллидных соединений  $Al_3Ni$ ,  $Al_3Fe$ ,  $Al_6Mn$  и Si, возможно и  $Al_xSi_yFe_z$ . С увеличением содержания никеля концентрация Ni и Al в комплексно-легированной эвтектике возрастает, а концентрация Si, Fe и Mn резко уменьшается. Следовательно, возрастает количество алюминида никеля, обладающего повышенной микротвердостью (7200 МПа). В  $\alpha$ -твердом растворе никель не растворяется. При увеличении содержания никеля до 3,2 мас. % концентрация кремния в нем не изменяется (г), следовательно, микротвердость остается без изменений (в). При содержании никеля 1,66 ... 2,0 мас. % наблюдается максимум микротвердости эвтектики (в).

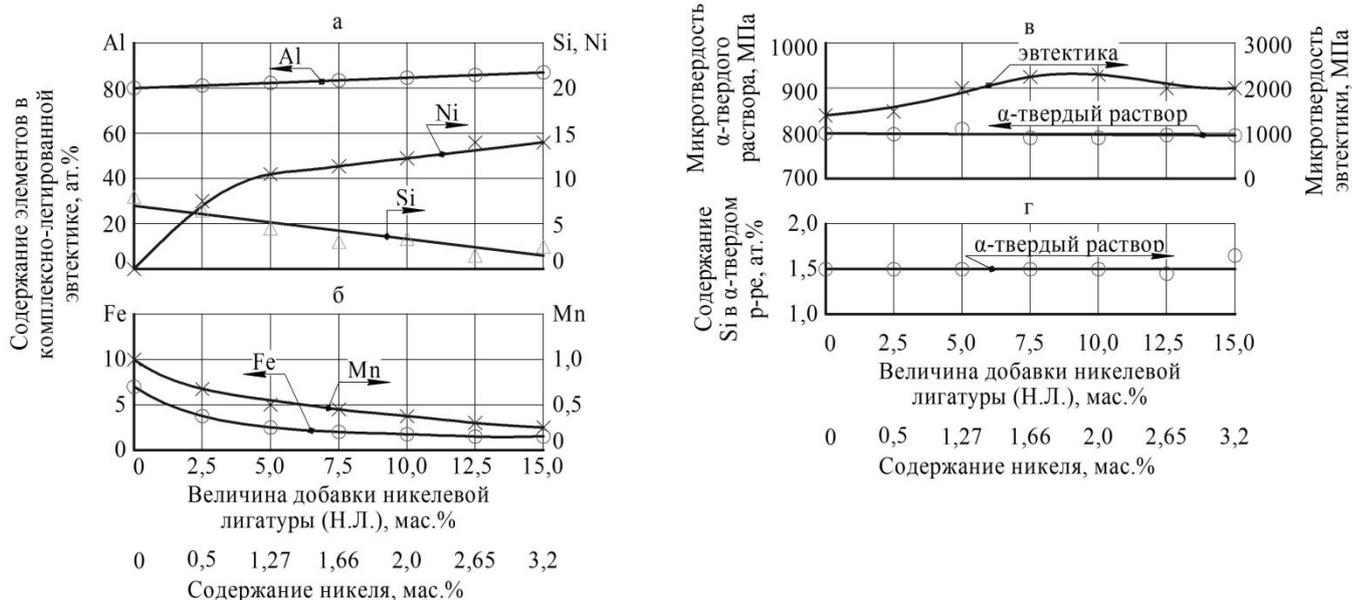


Рис. 6. - Микротвердость структурных составляющих и твердость сплава АК7ч (в), распределение элементов в структурных составляющих (а-б, г) от величины добавки Н.Л. и содержания никеля.

**Технология получения лигатурных сплавов с Ni-и РЗМ-содержащими алюминидами.** Разработана технология синтеза лигатурных сплавов с алюминидами Ni и РЗМ, заключающаяся в растворении комплексного модификатора АКЦе производства ООО «Комплексные модификаторы» (г. Санкт-Петербург) в алюминии марки А7 ( $\sum \text{Si} + \text{Fe} < 0,3$  мас.%) при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в атмосфере чистого аргона. Состав комплексного модификатора, мас.%: 30-33 Al; 3-4 Ca; 28-30 РЗМ; остальное Al. Добавки комплексного модификатора АКЦе варьировались от 10 до 60 мас.% с шагом 10 мас.%. С увеличением добавки модификатора до 60 мас.% наблюдается снижение концентрации алюминия до 65,64 мас.%, церия и лантана соответственно до 7,87 и 3,65 мас.% ( $\sum \text{РЗМ} = 11,52$  мас.%) и никеля до 20,1 мас.%. Содержание кальция снижается до 1,79 мас.%.

**Влияние АКЦе на строение расплава и процесс кристаллизации алюминия А7.** На кривой интенсивности  $\gamma$ -проникающих излучений (на установке «Параболоид» 3-м) J и термограмме кристаллизации фиксируются кристаллизационные параметры – температуры начала кристаллизации интерметаллидов  $t_{\text{л}}$  и эвтектики  $t_3^{\text{H}}$ , а также продолжительности их кристаллизации ( $\tau_{\text{л}}$  и  $\tau_3$ ). Как видно из рисунка 9, а и б, увеличение добавки модификатора АКЦе до 60 мас.% способствует повышению температуры начала кристаллизации интерметаллидной фазы ( $t_{\text{л}}$ ) и снижению температуры начала кристаллизации эвтектики  $t_3^{\text{H}}$ , продолжительность кристаллизации интерметаллида  $\tau_{\text{л}}$  возрастает по мере увеличения добавки модификатора до 60 мас.%.

**Элементно-фазовый анализ синтезированных лигатур Al-АКЦе.** Из-за высокой дисперсности структуры лигатурных сплавов с 10 до 40 мас.% АКЦе идентифицировать структурные составляющие, в частности алюминидов Ni и РЗМ, не удастся, так как при зондировании вовлечены участки металлической основы.

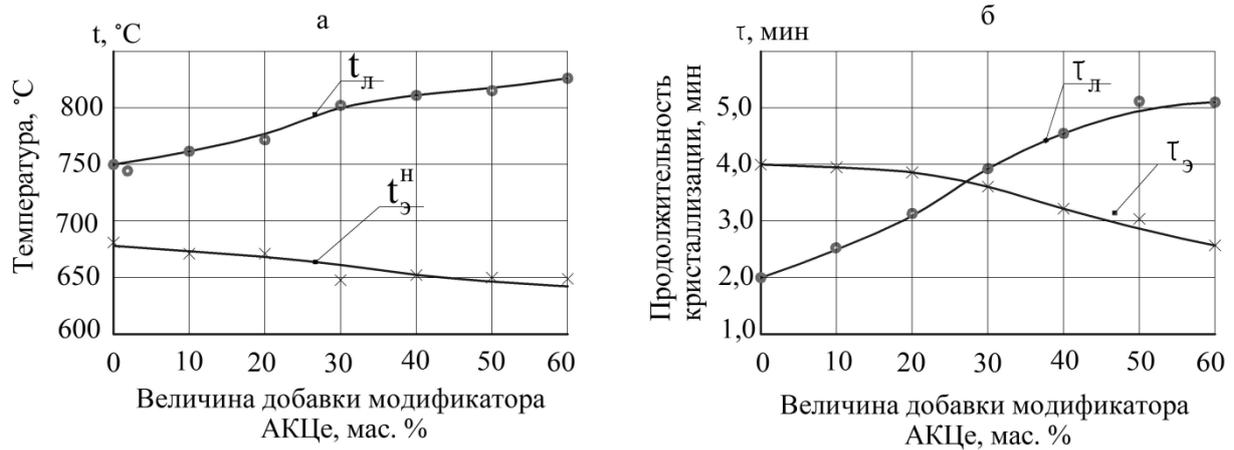


Рис. 7. - Влияние добавки модификатора АКЦе на строение расплава и кристаллизационные параметры алюминия марки А7

### Идентификация структурных составляющих сплава А7+60 мас.% АКЦе.

Идентифицированы следующие структуры:

1. Алуминид РЗМ с кальцием типа  $Al_xPZM_yCa_z$ . Получена стехиометрия  $Al_{3,65}(PZM, Ca) \approx Al_{3,66}PZM$  – стандартный алуминид РЗМ. Химический состав, ат.:% 77,88 Al; 4,2 Ca; 0,79 Ni;  $\sum PZM = 17,15$ . Точки 1-3 на рисунке 8.

2. Алуминид никеля с РЗМ и Са типа  $Al_xNi_yPZM_zCa_v$ . Полученная стехиометрия  $Al_{2,45}(Ni, PZM, Ca)$  или  $Al_{2,79}(Ni, PZM) \approx Al_3Ni$  – стандартный алуминид никеля. Химический состав, ат.:%: 71,02 Al; 15,93 Ni;  $\sum PZM=9,52$ ; 3,36 Ca. Точки 4-6 на рисунке 8.

3. Алуминид никеля с РЗМ и Са типа  $Al_xNi_yPZM_zCa_v$  с повышенным содержанием Са (7,06 ат.%) и более низкой концентрацией РЗМ (2,74 ат.%). В данном алуминиде содержится 0,88 ат.% Fe. Химический состав, ат.:% 73,92 Al; 16,36 Ni; 2,74 PZM; 7,06 Ca; 0,88 Fe; стехиометрия  $Al_{3,16}(Ni, Ca)$  или  $Al_{2,83}(Ni, PZM, Ca)$ . Точки 7-9 на рисунке 8.

4. Алуминид никеля с кальцием типа  $Al_xNi_yCa_z$ . Имеет стехиометрию  $Al_{3,9}(Ni, Ca)$ . Химический состав, ат.:% : 78,74 Al; 8,71 Ca; 11,6 Ni; 0,96 PZM. Точки 10-12 на рисунке 8.

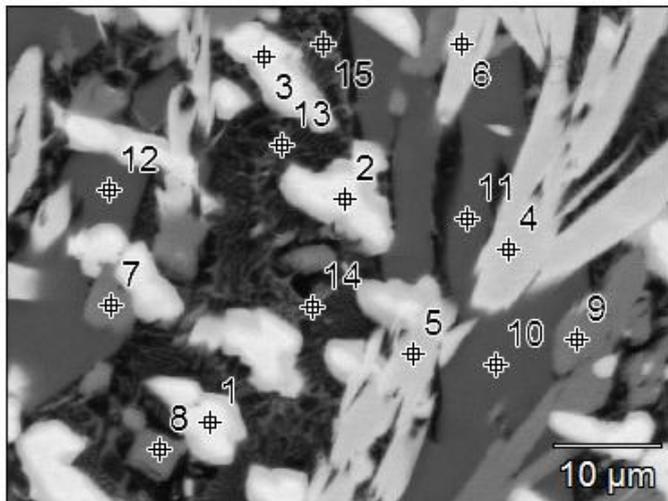


Рис. 8. – Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих лигатурного сплава А7+60 мас.% АКЦе. марки АК7ч (АЛ9).

5. Эвтектика (точки 13-15 на рисунке 8). Химический состав, ат.:% : 91,49 Al; 2,14 Ca; 4,56 Ni; 1,8 PZM. В состав эвтектики входят, вероятно, все алуминиды Ni, PZM и Са.

**В пятой главе** приведены результаты исследования влияния синтезированной лигатуры с алуминидами никеля и РЗМ на структурообразование, ликвационные процессы и свойства синтетического сплава (Al-7,0 мас.% Si) и промышленного силумина

Синтетический силумин типа Al-7,0 мас.% Si получен путем легирования алюминия марки А7 полупроводниковым кремнием при температуре 900 °С.

**Влияние лигатуры на структурообразование, распределение элементов и микротвердость структурных составляющих в синтетическом сплаве Al-7,0 мас.% Si.**

На рисунке 9, а приведены результаты измерения микротвердости  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики. С увеличением добавки лигатуры до 0,3 мас.% микротвердость  $\alpha$ -твердого раствора монотонно возрастает до 500-520 МПа (на 22 %), а микротвердость эвтектики резко возрастает до 700 МПа (на 27,3 %). Для уточнения причин изменения микротвердости структурных составляющих сплава исследовалось распределение элементов в  $\alpha$ -твердом растворе и эвтектике в зависимости от величины добавки лигатуры.

С увеличением добавки лигатуры происходит измельчение структурных составляющих  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики. При этом растворимость кремния в  $\alpha$ -твердом растворе снижается до 0,95 мас.% Si (0,91 ат.% Si), а в исходном сплаве Al-7,0 мас.% Si содержание кремния в  $\alpha$ -твердом растворе соответствует 2,1 мас.% (2 ат.% Si). При дальнейшем увеличении добавки лигатуры до 0,3 мас.% содержание кремния в  $\alpha$ -твердом растворе повышается до 1,5 мас.% Si (1,46 ат.% Si). Следовательно, можно ожидать снижение микротвердости  $\alpha$ -твердого раствора до величины добавки 0,15 мас.% лигатуры, а затем ее повышения до 0,3 мас.% лигатуры. Однако, микротвердость  $\alpha$ -твердого раствора монотонно повышается до 0,3 мас.% лигатуры. Это обстоятельство обусловлено тем, что на поверхности кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора кристаллизуются мелкодисперсные включения эвтектических составляющих (эвтектика 2 и 4, см. ниже), обладающих повышенной микротвердостью, что подтверждается кривыми распределения элементов в  $\alpha$ -твердом растворе.

В исходном сплаве Al+7,0 мас.% Si выделяются различные участки в эвтектике, где наблюдается скопление примесных элементов Mn и Fe (эвтектика 2), только Fe без марганца (эвтектика 3). Эвтектика 1 представляет собой традиционную эвтектику  $\alpha$ +Si.

Установлено, что увеличение добавки лигатуры до 0,3 мас.% способствует снижению содержания Fe, Si, Mn в эвтектике 2 (рисунок 9, в и г). Это должно способствовать уменьшению микротвердости эвтектики. Вместе с тем, увеличение содержания никеля до 0,6 мас.% (рисунок 9, д) должно повышать микротвердость эвтектики вследствие кристаллизации алюминидов никеля  $Al_3Ni$ , обладающего повышенной микротвердостью. Увеличение содержания Al и Fe ( $Al_3Fe$ ) и уменьшение концентрации кремния должно способствовать повышению микротвердости эвтектики 3 (рисунок 9, е). В модифицированном сплаве резко уменьшается доля эвтектики 3 без марганца. В модифицированной эвтектике 4 наблюдаются скопления Ni и РЗМ, позволяющие повышать микротвердость вследствие кристаллизации их алюминидов. При этом также уменьшается растворимость кремния и железа, это должно приводить к дополнительному повышению микротвердости эвтектики 4. Общая микротвердость эвтектики зависит от соотношения долевых частей эвтектик 1-4 и количества и дисперсности интерметаллидных соединений.

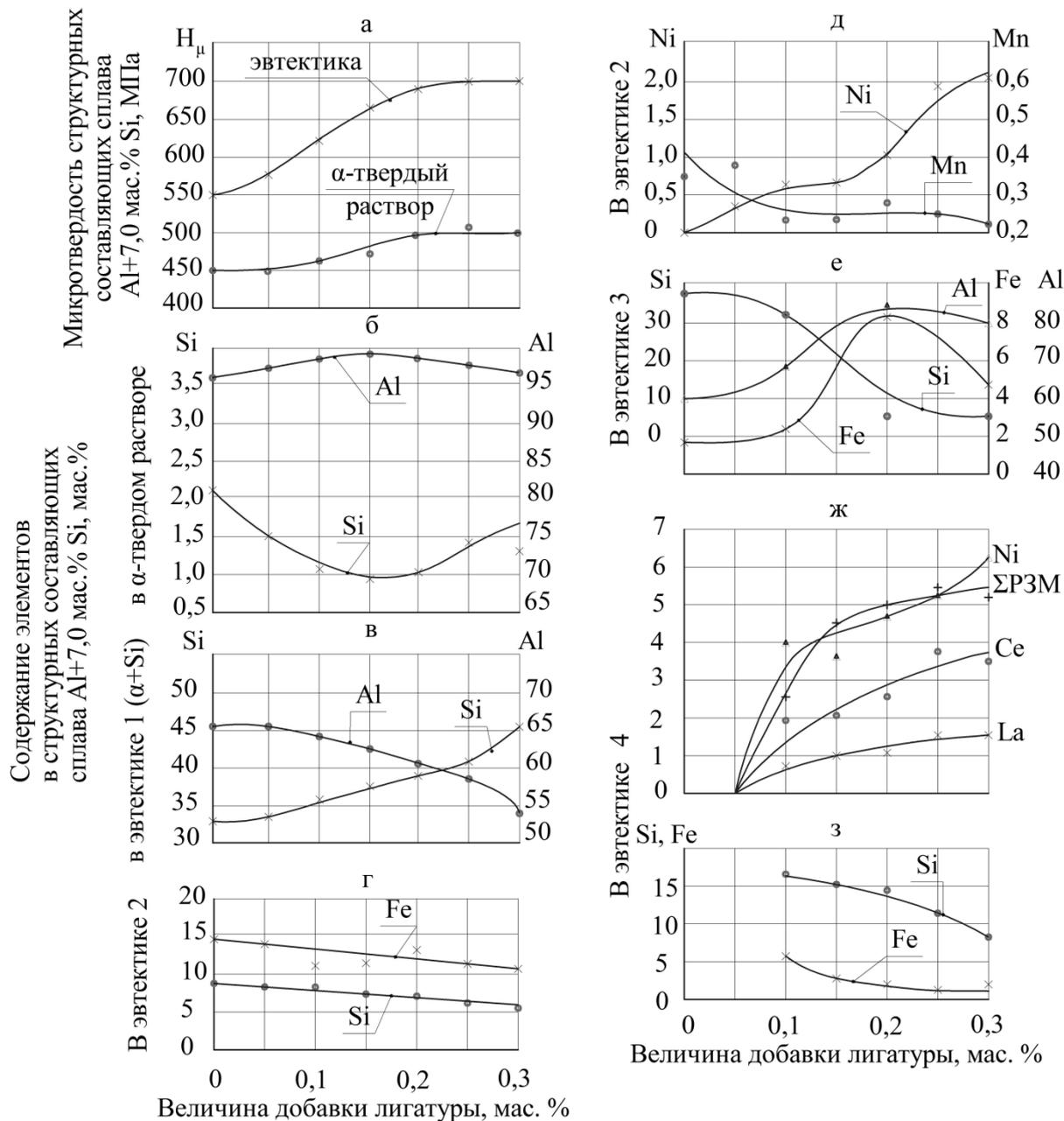


Рис. 9. – Микротвердость структурных составляющих сплава Al+7,0 мас.% Si (а) и распределение элементов в структурных составляющих (б-г).

**Влияние лигатуры на структурообразование и микротвердость структурных составляющих силумина марки АК7ч.** Промышленный силумин в виде чушек имел следующий состав, мас. %: 0,13Cu; 0,1Mn; 0,28Mg; 0,3Fe; 6,8Si; 0,03Zn; 0,01Sn; < 0,1Be; Ti+Zr<0,15; остальное Al (сертификат качества №169 от 30.03.2017г.). В исходном силумине АК7ч наблюдались α-твердый раствор, эвтектика α+Si и сложные химические соединения Al<sub>x</sub>(Si,Mn,Fe)<sub>y</sub>, где x=4,72; 5,19; 5,27 (среднее значение x=5,06), а Si+Fe+Mn=1. Al<sub>4,72-5,27</sub>(Si,Mn,Fe).

При малой добавке 0,05 мас.% лигатуры наблюдалось резкое измельчение структурных составляющих (α-твердого раствора и эвтектики). При дальнейшем увеличении добавки лигатуры наблюдалось незначительное укрупнение структуры (утолщение кремнистых включений).

Как видно из рисунка 10,б, увеличение добавки лигатуры до 0,15 мас.% способствует некоторому снижению растворимости кремния в α-твердом растворе, а

затем незначительному ее повышению до 0,3 мас.% лигатуры. Наблюдается некоторый рост содержания кремния в  $\alpha$ -твердом растворе при малой добавке лигатуры 0,05 мас.%.

Содержание элементов (Al и Si) в структуре эвтектики ( $\alpha$ +Si) изменяется от величины добавки лигатуры по экстремальной зависимости с максимумом концентрации кремния и минимумом содержания алюминия при 0,2 мас.% лигатуры (рисунок 10,в). Повышение содержания кремния до 0,2 мас.% лигатуры связано с уменьшением его в  $\alpha$ -твердом растворе (рисунок 10,б), а уменьшение содержания кремния при добавках лигатуры более 0,2 мас.% по-видимому, связано с кристаллизацией сложного химического соединения  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  переменной концентрации.

Распределение элементов в эвтектике 2 из железо-кремнисто-марганцевого соединения  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  также зависит от величин добавки лигатуры. Увеличение добавки лигатуры до 0,3 мас.% способствует росту концентрации кремния и железа, уменьшение содержания алюминия (рисунок 10,г). При этом концентрация марганца (при более 0,2 мас.% лигатуры) и никеля резко возрастает (рисунок 10,д).

Химический состав РЗМ-содержащей эвтектики также зависит от величины добавки лигатуры. Как видно из рисунка 10, е-з, увеличение добавки лигатуры до 0,3 мас.% способствует снижению концентрации кремния с 13 до 10 ат.%Si, а содержание железа изменяется по экстремальной зависимости с минимумом при 0,15% лигатуры (~0,8 ат.% Fe). Содержание меди и никеля также изменяется по экстремальной зависимости с максимумами концентрации меди при 0,2 мас.% и никеля при 0,25 мас.% лигатуры (рисунок 10, ж и з). По мере увеличения добавки лигатуры возрастает содержание РЗМ (рисунок 10, з) и  $\Sigma$ РЗМ до 0,2 мас.% лигатуры. При больших добавках лигатуры содержание РЗМ в эвтектике уменьшается, так как увеличивается доля модифицированной эвтектики.

### **Основные результаты и выводы**

1. На первом этапе исследовано влияние РЗМ (Y, Ce и La) на структурообразование, распределение элементов (ликвационные процессы) и микротвердость в структурных составляющих силумина АК7ч(АЛ9). Структура сплава состоит из  $\alpha$ -твердого раствора Si в Al, эвтектики  $\alpha$ +Si и комплексно-легированного алюминида  $Al_xSi_yFe_zMn_v$  (ат. %: 81,1 Al; 9,25 Si; 1,65 Mn; 8,01 Fe), что подтверждается наличием пиков элементов на кривых распределения. При добавках 0,1 мас.% и более процентов Ce и La кристаллизуются модифицированные алюминиды РЗМ с повышенным содержанием кремния (15,27 ат.%) и пониженной концентрацией железа (1,31 ат.%) и марганца (0,16 ат.%) по сравнению с исходным сплавом. Аналогичный алюминид РЗМ кристаллизуется при добавках 0,4...0,5 мас.% Y.
2. Модифицирование силумина Ce, Y и La способствует измельчению структурных составляющих. Твердость сплава и микротвердость эвтектики модифицированного силумина изменяется по экстремальной зависимости с максимумом при 0,2 мас.% Ce и Y, 0,3 мас.% La. Между ними установлена прямая корреляция. Микротвердость  $\alpha$ -твердого раствора не влияет на

твердость силумина АК7ч, так как РЗМ практически не влияет на растворимость кремния в  $\alpha$ -твердом растворе.

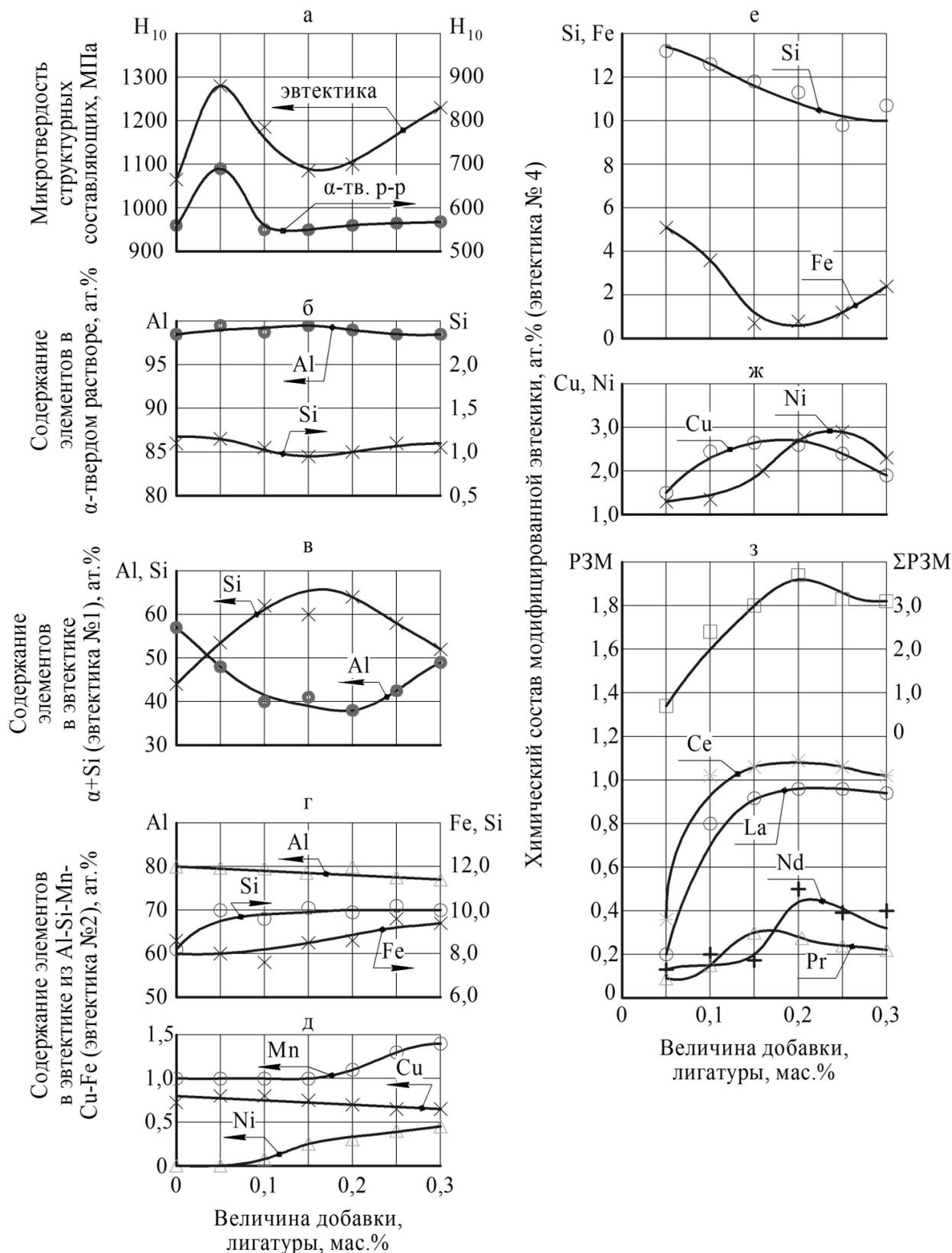


Рис. 10. – Влияние лигатуры на микротвердость (а) и распределение элементов в структурных составляющих промышленного сплава АК7ч

3. Разработана технология получения РЗМ-содержащей лигатуры для модифицирования силуминов и идентифицированы структурные составляющие лигатуры из Al-Y-Ce-La (Y:Ce:La=2:1:0,5 или 15-20 Y: 7-10 Ce: 3-5 La).

Микроструктура состоит из алюминидов РЗМ (иттрисодержащего и церий- и лантаносодержащего), металлической основы Al и эвтектик Al+алюминид РЗМ и  $\alpha$ +Si. Микротвердость чистого алюминия соответствует 253,7 МПа, а нанотвердость – 1500 МПа. Иттрисодержащий алюминид РЗМ имеет стехиометрию  $Al_3Y$ . Микротвердость – 6597 МПа, а нанотвердость – 9627 МПа. Церий- и лантаносодержащий РЗМ имеет микротвердость и нанотвердость соответственно 4695 МПа и 8560 МПа.

4. Разработан состав и идентифицированы структурные составляющие никелевой лигатуры (20,1 мас.% Ni). Структура состоит из алюминида никеля  $Al_3Ni$  компактной формы и металлической основы со структурами до ( $< 2,7$  ат.% Ni) – и заэвтектического ( $> 2,7$  ат.% Ni) составов. Увеличение добавки лигатуры до 15 мас.% (3,2 мас.% Ni) способствует измельчению структурных составляющих силумина АК7ч и образованию комплексно-легированной эвтектики из Al-Si-Mn-Fe-Ni. Кроме этой эвтектики имеется эвтектика  $\alpha$ +Si, в составе которой отсутствует Ni. С увеличением содержания никеля возрастает количество и размеры зерен комплексно-легированной эвтектики. При этом концентрация Ni и Al возрастает, а содержание Si, Fe и Mn резко уменьшается. Следовательно, возрастает количество алюминида никеля  $Al_3Ni$ , обладающего повышенной микротвердостью (7200 МПа).
5. Разработана технология получения лигатурного сплава с алюминидами Ni и РЗМ, заключающаяся в растворимости комплексного модификатора АКЦе производство ООО «Комплексные модификаторы» (г. Санкт-Петербург) в алюминии марки А7 ( $\Sigma Si+Fe < 0,3$  мас.%) при температуре 1400°C в атмосфере чистого аргона. При добавке 60 мас.% АКЦе температура начала кристаллизации лигатурного сплава соответствует 850°C. Сплавы с 50...60 мас.% АКЦе состоят из алюминида никеля  $Al_3Ni$ , алюминида РЗМ со стехиометрической формой  $Al_4PZM$  и алюминида никеля с РЗМ  $(Al, Ni)_{12}PZM$ ,  $\alpha$ -твердого раствора Ni в Al и эвтектики, ат. %: 91,49 Al; 21,14 Ca; 4,56 Ni; 1,8 РЗМ. В состав эвтектики входят, по-видимому, все алюминиды Ni, РЗМ и Ca.
6. На последнем этапе исследовалось влияние лигатуры (Al7+60мас.%АКЦе) на структурообразование, характер распределения элементов и микротвердость в структурных составляющих синтетического сплава Al+7,0мас.%Si и промышленного силумина.

**Синтетический силумин Al+7,0мас.% Si.** С увеличением добавки лигатуры до 0,15 мас.% содержание кремния в  $\alpha$ -твердом растворе снижается с 2,1 мас.% до 0,95 мас.%Si с последующим увеличением его до 1,5 мас.%Si. Несмотря на уменьшение содержания кремния в  $\alpha$ -твердом растворе его микротвердость монотонно возрастает до 0,5 мас.% лигатуры в связи с кристаллизацией на поверхности кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора мелкодисперсных интерметаллидных соединений Al(Ni, Na, РЗМ, Ca) типа AlNi. Впервые обнаружены три типа эвтектики в сплаве Al+7,0 мас.% Si, а в модифицированном – четыре (модифицированная эвтектика): эвтектика 1, состоящая из  $\alpha$ +Si; эвтектика 2, содержащая дополнительно Fe, Mn и Ni (в модифицированной основе); эвтектика 3, содержащая дополнительно только Fe; эвтектика 4, модифицированная. При добавке 0,3 мас.% лигатуры

содержание Ni доходит до 6,1 ат.%, а  $\Sigma$ PЗМ – до 5,5 ат.%. Микротвердость модифицированной эвтектики должна повышаться по мере увеличения добавки лигатуры. Модифицирование синтетического сплава измельчает структурные составляющие. Микротвердость эвтектики зависит от долевого участия четырех видов эвтектики. При этом определяющим фактором для ее повышения является наличие модифицированной эвтектики.

#### **Промышленный силумин АК7ч.**

При модифицирование сплава АК7ч малой добавкой (0,05 мас.%) лигатуры наблюдается резкое измельчение структурных составляющих. Увеличение добавки до 0,15 мас.% способствует снижению растворимости кремния в  $\alpha$ -твердом растворе с последующим незначительным ее ростом до 0,3 мас.% лигатуры. Содержание кремния в эвтектике 1 ( $\alpha$ +Si) изменяется от величины добавки лигатуры по экстремальной зависимости с максимумами концентрации кремния при 0,2 мас.% лигатуры. При больших добавках лигатуры содержание кремния в эвтектике уменьшается в связи с кристаллизацией сложного соединения  $Al_{5,6}(Si,Mn,Fe)$ , где среднее значение кремния колеблется в пределах 10,29...10,69 ат.%, марганца – 1,27...1,35 ат.% и железа – 9,2...9,7 ат.%. Примесные элементы – Cu(0,53...0,63 ат.%) и Ni(0,35...0,44 ат.%). В эвтектике 2 увеличение добавки лигатуры до 0,3 мас.% способствует росту концентрации Si,Fe,Mn и Ni и уменьшению содержания Al и Cu в соединении  $Al_xSi_yMn_zFe_v$ .

В модифицированной эвтектике 4 увеличение добавки лигатуры способствует снижению концентрации кремния с 13 до 10 ат.%, а содержание железа изменяется по экстремальной зависимости с минимумом при 0,15 мас.% лигатуры.

В сплаве АК7ч микротвердость структурных составляющих изменятся более сложным образом, чем в синтетическом сплаве. Максимальная микротвердость  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики соответственно равна 700 и 1300 МПа при добавке 0,05 мас.% лигатуры. При дальнейшем увеличении добавки лигатуры до 0,15 мас.% наблюдается резкое снижение их микротвердости.

Аномальное повышение микротвердости  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики при добавке 0,05 мас.% лигатуры, вероятно, обусловлено резким измельчением структурных составляющих. При дальнейшем увеличении добавки лигатуры происходит некоторое укрупнение структурных составляющих и снижению их микротвердости до 0,15 мас.% лигатуры. При больших добавках лигатуры (> 0,2 мас.%) микротвердость  $\alpha$ -твердого раствора повышается вследствие насыщения кремнием, а микротвердость эвтектики возрастает из-за кристаллизации алюминидов Cu,Ni,PЗМ и Ca в эвтектических составляющих

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

Публикации в рецензируемых изданиях, входящих в библиографическую и реферативную базу данных SCOPUS .

1. Технология получения лигатурного сплава с алюминидами редкоземельных металлов / Э.Х. Ри, Хосен Ри, А.В. Гончаров и др. // Цветные металлы. – 2018. – № 4.– С. 61-66.

2. Технология синтеза лигатурного сплава с алюминидами никеля и редкоземельных металлов и его влияние на структурообразование, ликвационные процессы и свойства алюминиевых сплавов / Э.Х. Ри, Хосен Ри, А.В. Гончаров и др. // Цветные металлы. – 2018. – № 5. – С. 56-63.

Публикации в рецензируемых научных журналах:

1. Влияние лигатуры с алюминидами Ni и РЗМ на структуру и свойства силумина и сплава Al-Cu / Э.Х. Ри, Ри Хосен, А.В. Гончаров и др. // Metallurgy машиностроения. – 2016. – № 6. – С. 20-24.

2. Получение эффективных модификаторов для высокопрочного чугуна и Al-сплавов / Ри Э.Х., Ри Хосен, А.В. Гончаров и др. // Литейное производство. – 2017. – №3. – С. 2-5.

3. Идентификация структурных составляющих в лигатурах для алюминиевых сплавов / Хосен Ри, Э.Х. Ри, А.В. Гончаров и др. // Литейщик России № 9, 2018. Москва: ООО «Российская ассоциация литейщиков», с. 19-21

Статьи и материалы конференций:

1. Перспективы использования лигатуры из алюминидов никеля и РЗМ для микролегирования литейного сплава системы Al-Cu (дюралюминий) / Ри Хосен, Э. Х. Ри, А.В. Гончаров и др. // Будущее науки – 2017: Сборник научных статей 5-й международной молодежной научной конференции (26-27 апреля 2017 года), в 4-х томах, Том 4, Юго-Зап. гос. ун-т., Курск: ЗАО «Университетская книга», 2017. – С. 72-74.

2. Влияние лигатуры из алюминидов никеля и редкоземельных металлов на структурообразование, ликвационные процессы и микротвердость структурных составляющих сплава Al-Si / Ри Хосен, Э.Х. Ри, А.В. Гончаров и др. // XVII Международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ. Южно-Сахалинск, 15–17 июля 2017: материалы конференции / Коллектив авторов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – С. 343-350.

3. Исследование распределения элементов в структурных составляющих синтезированных лигатурных сплавов на основе комплексного модификатора «АКЦе» / Ри Хосен, Э.Х. Ри, А.В. Гончаров и др. // «Прогрессивные Литейные Технологии»: ТРУДЫ КОНФЕРЕНЦИИ под редакцией проф. В.Д. Белова и проф. А.И. Батышева – М.: Лаборатория рекламы и печати, 2017. – С. 183 – 186.

4. Influence of ligature with nickel aluminides and rare-earth metals at structurization, liquational processes and microhardness of structure component Al-Si and Al-Cu alloys / Khosen Ri, E. Kh. Ri, A.V. Goncharov // Труды XIII съезда литейщиков России, 18-22 сентября 2017 г. [Текст] / Российская ассоц. литейщиков, Правительство Челябинской обл. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – С. 90 - 94.

5. Анализ структурных составляющих лигатур, применяемых для алюминиевых сплавов / Хосен Ри, А.В. Гончаров, Э.Х. Ри и др. // Наследственность в литейно-металлургических процессах: Материалы 8-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием/ отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 576 с.

Гончаров Алексей Васильевич

**СИНТЕЗ ЛИГАТУРНОГО СПЛАВА ИЗ АЛЮМИНИДОВ  
НИКЕЛЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ  
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ЛИКВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
И СВОЙСТВА СИЛУМИНА АК7ч (АЛ9)**

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Подписано в печать 12.10.15. Формат 60 × 90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ 319.  
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии издательства ТОГУ  
с готового оригинал-макета  
680035, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136.