

На правах рукописи



ДЕДЯЕВА Елена Валерьевна

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДВОЙНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Si
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: **Падалко Анатолий Георгиевич**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Разумовский Игорь Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ОАО «Композит»

Портной Валерий Кимович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук

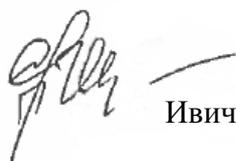
Защита диссертации состоится « ___ » марта 2018 г. в _____ часов на заседании Диссертационного совета Д 002.060.04. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.060.04,
кандидат геолого-минералогических наук



Ивичева Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Химическую и физико-химическую основу современного неорганического материаловедения составляют двойные равновесные диаграммы состояния, полученные при атмосферном давлении, на базе которых создают тройные и более сложные Т-Х фазовые диаграммы. Вместе с тем, известна методика горячего изостатического прессования, успешно используемая для получения повышенной, часто близкой к теоретической, плотности как металлических, так и керамических материалов. Реализация такой методики требует детальной информации о барическом сдвиге характеристических температур материалов в диапазоне применяемых на практике давлений до 200, иногда до 300 МПа. Для построения многих известных фазовых бародиаграмм давление порядка гигапаскалей часто генерируют с помощью механической системы накоплен при незначительном объеме образцов. Такие результаты, при несомненной их фундаментальной значимости, ввиду высокого диапазона давлений и незначительной массы объектов, находятся вне обычно используемых в современной практике горячего изостатического прессования параметров баротермического воздействия, при массе обрабатываемого материала до $1 \cdot 10^4$ кг. Эти обстоятельства ограничивают применимость полученных при сверхвысоких давлениях результатов в материаловедении, в том числе металлов. Большой практической значимостью могут обладать экспериментальные работы в области исследований фазовых превращений в диапазоне более низких давлений, до 100-200 МПа, направленные на исследование фазовых переходов в базовых простых двухкомпонентных системах. В качестве основного метода, позволяющего получать прямые результаты о сдвиге температур фазовых переходов, предпочтительно использовать дифференциальный термический анализ при высоких давлениях сжатого инертного газа с достаточно высокой чувствительностью, необходимой для регистрации превращений в твердой фазе с малыми тепловыми эффектами. Для получения достоверной информации дифференциальный термический анализ при высоких давлениях следует сочетать со световой, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией, количественной металлографией, а также с рентгенофазовым анализом, что необходимо не только для установления барических коэффициентов характеристических температур исследуемых сплавов, но и для получения данных о микроструктуре материалов, формируемой при высоком давлении. Информация о барических коэффициентах характеристических температур и микроструктуре является основной при определении параметров баротермической обработки (горячего изостатического прессования) сплавов в системе Al-Si, базовой для многочисленных промышленных силуминов, ввиду чего исследование фазовых превращений в ней при высоких давлениях и температурах является актуальным.

Целью работы является физико-химическое исследование фазовых превращений и формирования микроструктуры в сплавах бинарной системе Al-Si с содержанием кремния 10, 12, 16 и 20 ат.%. в диапазоне давлений до 100 МПа и температур до 790 °С

Задачи в рамках поставленной цели исследований:

- Определение барического сдвига температур солидуса и ликвидуса сплавов Al-Si при фазовых превращениях первого рода плавления и кристаллизации при давлении 100 МПа;
- Установление возможности и особенностей протекания твердофазных реакций растворения/выделения частиц кремния при высоком давлении;
- Исследование микроструктуры сплавов в системе Al-Si, закристаллизованных при высоком давлении;
- Изучение влияния процессов твердофазной баротермической обработки на микроструктуру исследуемых двойных сплавов;
- Определение коррелятивных связей микроструктуры двойных сплавов Al-Si с некоторыми механическими свойствами.

Научная новизна работы:

Новизна полученных результатов заключается в исследовании фазовых превращений в сплавах системы Al-Si в практически важном диапазоне давлений до 200 МПа. Новыми являются:

- определение барического сдвига температур солидуса и ликвидуса при фазовых превращениях первого рода плавления и кристаллизации Al-Si сплавов при давлении 100 МПа;
- установленные методом дифференциального баротермического анализа процессы диссоциации/коагуляции кремниевых кластеров при 100 МПа в высококремнистом силумине 20Si-Al в жидкой фазе при температуре $\sim 718^{\circ}\text{C}$;
- установление возможности и особенностей протекания твердофазных реакций растворения/выделения частиц кремния при высоком давлении;
- установленная в ходе баротермической обработки термодинамически мотивированная повышенная до 10 ат.% растворимость кремния в алюминиевой матрице;
- исследование микроструктуры сплавов в системе Al-Si, закристаллизованных при высоком давлении;
- изучение влияния процессов твердофазной баротермической обработки на микроструктуру исследуемых двойных сплавов;
- определение коррелятивных связей микроструктуры баротермически обработанных двойных сплавов Al-Si с некоторыми механическими свойствами.

Практическая значимость работы.

- Установленные методом дифференциального баротермического анализа значения барического сдвига температур солидуса и ликвидуса при фазовых превращениях первого рода плавления и кристаллизации сплавов системы Al-Si при давлении 100 МПа являются основой при определении параметров баротермической обработки в субсолидусной области двойных и промышленных силуминов;
- Показанные в работе механизмы и условия удаления пористости различного происхождения в сплавах следует учитывать в процессах баротермической технологии полностью плотных беспористых двойных и более сложных сплавов на основе базовой системы алюминий-кремний;
- Установленная в ходе исследований термодинамически мотивированная повышенная до 10 ат.% растворимость кремния в алюминиевой матрице при давлении 100 МПа позволяет формировать микроструктуру сплавов, сочетающую наличие дисперсных полиэдрических микрочастиц и ультрадисперсных наночастиц кремния, что является необходимым условием создания силуминов с повышенными механическими свойствами;
- Формируемая в процессе статического баротермического воздействия высокая плотность дислокаций приводит к заметному повышению практически важной пластичности сплавов;
- Снижение коэффициента термического расширения (на ~ 10%) в двойных сплавах, полученное при использовании баротермической обработки перспективно для формирования изделий с повышенной стабильностью геометрии в температурном интервале 20-100⁰С;
- Достигнутая в результате баротермической обработки степень пластичности двойных алюмокремниевых сплавов на уровне пластичности чистого алюминия (до $\delta \sim 34\%$) позволяет использовать такие материалы для изготовления изделий с использованием деформационных технологий.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Изучение микроструктуры исходных сплавов системы Al-Si с установлением: морфологии структурных составляющих - дендритов первичного алюминия, сростков полиэдрических микрокристаллов и игловидных мелкодисперсных кристаллов эвтектического кремния, а также крупных первичных кристаллов кремния; количественных характеристик пористости исходных сплавов;
- Результаты физико-химических исследований фазовых превращений в сплавах с применением методики дифференциального баротермического

анализа в среде сжатого аргона в диапазоне температур до 790⁰С, при давлениях в момент фазовых превращений ~ 100 МПа с установлением барических сдвигов температур солидуса и ликвидуса, а также твердофазных превращений растворения/выделения кремния при ~ 550⁰С, связанных с термодинамически мотивированным процессом растворения кремния в решетке алюминия;

- Установление микроструктуры сплавов после плавления/кристаллизации при высоком давлении с образованием субмикронных частиц кремния;
- Определение параметров и проведение твердофазной баротермической обработки на основании результатов физико-химического анализа, в том числе дифференциального баротермического анализа, с детальным изучением микроструктуры баротермически обработанных сплавов Al-Si. Установление значительного возрастания в результате БТО степени диспергирования кремниевых микрочастиц, образования наноразмерной кремниевой структурной составляющей, и формирования высокой плотности дислокаций. Получение концентрационных зависимостей поверхностного содержания и размеров кремниевых микрочастиц в баротермически обработанных сплавах;
- Исследование свойств сплавов после баротермической обработки, в том числе термического расширения, микротвердости, предела прочности и пластичности.

Личный вклад автора состоит: в участии выбора объектов (двойных силуминов системы Al-Si), формулировании целей и задач проведенных исследований; в реализации экспериментов по дифференциальному баротермическому анализу и расшифровке полученных баротермограмм; в подготовке образцов и проведении металлографических исследований методами световой и электронной сканирующей микроскопией; в получении цифровых изображений и их обработке для получения количественной информации о структурных составляющих сплавов; в подготовке образцов для исследования коэффициентов термического расширения, и механических свойств с интерпретацией полученных в ходе исследований результатов.

Апробация работы: Результаты проведенных исследований представлялись научной общественности на следующих конференциях: X, XI, XII, XIII, XIV Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», М., ИМЕТ РАН (2013-2017 гг.); The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC11), August 17-21, Espoo, Finland (2014); XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), 16 – 23 сентября, С.-Петербург (2016).

Работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, при поддержке на разных этапах грантом РФФИ № 11-03-00689-а, программами фундаментальных исследований Пре-

зидиума РАН I.14П, Отделения химии и наук о материалах РАН №2 «Инновационные разработки металлических, керамических, стекло-, композиционных и полимерных материалов».

Публикации: Основное содержание диссертации отражено в 8 статьях в рецензируемых изданиях из перечня ВАК и международных журналах, а также в 7 тезисах докладов на российских, российских с международным участием и международных конференциях.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, обзорной главы, методической главы, трех глав с изложением полученных экспериментальных результатов и их обсуждением, списка цитируемой литературы, насчитывающего 95 источников. Работа изложена на 199 страницах, содержит 129 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** констатируется основополагающий подход к созданию новых неорганических материалов, предполагающий широкое использование двойных равновесных диаграмм состояния, полученных при атмосферном давлении. Однако для проведения работ по баротермической обработке (горячему изостатическому прессованию) необходимы данные о фазовых равновесиях при повышенных давлениях, на основании которых можно учитывать барические сдвиги характеристических температур обрабатываемых материалов. Формулируется необходимость проведения дифференциального термического анализа сплавов при практически важных давлениях ~ 100 - 200 МПа. Обосновывается выбор объектов исследований (двойные силумины Al-Si), приводятся цели и задачи исследований.

Первая, обзорная глава, содержит перечень методик исследования фазовых равновесий при высоких давлениях с помощью аппаратуры, в которой высокое давление генерируется в жидкой, твердой или газовой среде. Высокое давление с наименьшими сложностями создают путем компрессии жидкости (например, силиконового масла), более сложные и дорогостоящие методики используют генерацию давления механически ортогональным перемещением наковален, а также компрессией газа, как правило, инертного. В большей части источников приведены результаты исследования фазовых превращений при давлениях 1-7 ГПа (1000-7000 МПа). Размеры исследованных образцов в этом случае не превосходят $0,5$ - 1 см³. Объектами исследований с регистрацией фазовых превращений методами дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии являются вещества (индий, висмут, литий и др.), двойные сплавы (Al-Ni), и более сложные металлические сплавы на основе алюминия и никеля. Проведение дифференциального термического анализа при высоких давлениях сопряжено с экспериментальными сложностями, как в части генерации давления, так и с наличием высокого уровня электрических шумов, затрудняющих регистрацию небольших тепловых эффектов. Одним из подходов, позволяющих обойти эту проблему, является изучение диффузионных процессов при высоких давлениях в твердой фазе, которое применимо для построения фазовых бародиаграмм.

В части литературных источников приведены результаты исследований фазовых переходов сплавов в двойной системе Al-Si, которые изучали при сверхвысоких давлениях до 5,5 ГПа при незначительных размерах образцов. Полученные результаты, несомненно, обладают высокой научной ценностью, но область приложения таких данных на практике для решения задач материаловедения представляется весьма ограниченной. Это связано, прежде всего, с незначительными геометрическим размерами образцов, и сверхвысокими давлениями, что является ограничивающими факторами для применения таких результатов в развитой индустрии горячего изостатического прессования. Более приближенным к решению практических задач является исследование фазовых превращений при высоких давлениях в двойных сплавах Al-Ni, и некоторых промышленных алюминиевых и никелевых сплавах. В последнем случае эксперименты проводили при давлениях сжатого аргона 100-170 МПа, величина которого является обычной для процесса горячего изостатического прессования, в котором объемы обрабатываемых высокими давлениями и температурами объектов достигают нескольких кубических метров. Ввиду этих обстоятельств физико-химическое исследование фазовых превращений в сплавах системы Al-Si в диапазоне давлений сжатого аргона ~ 100 МПа, а также их микроструктуры и некоторых свойств актуально, имеет как научную ценность, так и практические перспективы.

Во **второй главе** изложено перечисление методик физико-химического анализа, использованных при проведении исследований. Для получения экспериментальных результатов использовали дифференциальный баротермический анализ (установка на базе изостатического прессы 20-70/200/2000 фирмы «ABRA», Швейцария), металлографический анализ и его разновидность – количественный металлографический анализ с использованием световой (световые микроскопы МБС-10 (ЛОМО, Россия) и MeF3, Австрия) и сканирующей электронной (электронный микроскоп TESCAN VEGA II SBU, Чехия) микроскопии, рентгенофазовый анализ (дифрактометры Shimadzu XRD-6000 и Rigaku Ultima IV, Япония), температурные зависимости коэффициентов термического расширения исследовали на дилатометре (LINSEIS L75Vertical), механические свойства изучали, применяя испытательную машину INSTRON 3382. Микротвердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере (ПМТ-3М, Россия). Для обработки изображений и массивов данных использовали современное программное обеспечение. Все использованные методики позволяли получать достоверные данные о физико-химических процессах при высоких давлениях, структуре и свойствах исследуемых объектов.

Третья глава диссертации содержит результаты исследований фазовых превращений при давлении 100 МПа с использованием в качестве основной методики дифференциального баротермического анализа. Подробно изучена микроструктура исход-

ных сплавов системы Al-Si, полученных сплавлением из порошков алюминия и кремния, с последующей быстрой кристаллизацией в кварцевых капиллярах. Морфология структурных составляющих (рис.1) исходных сплавов для доэвтектического и эвтектического составов пред-

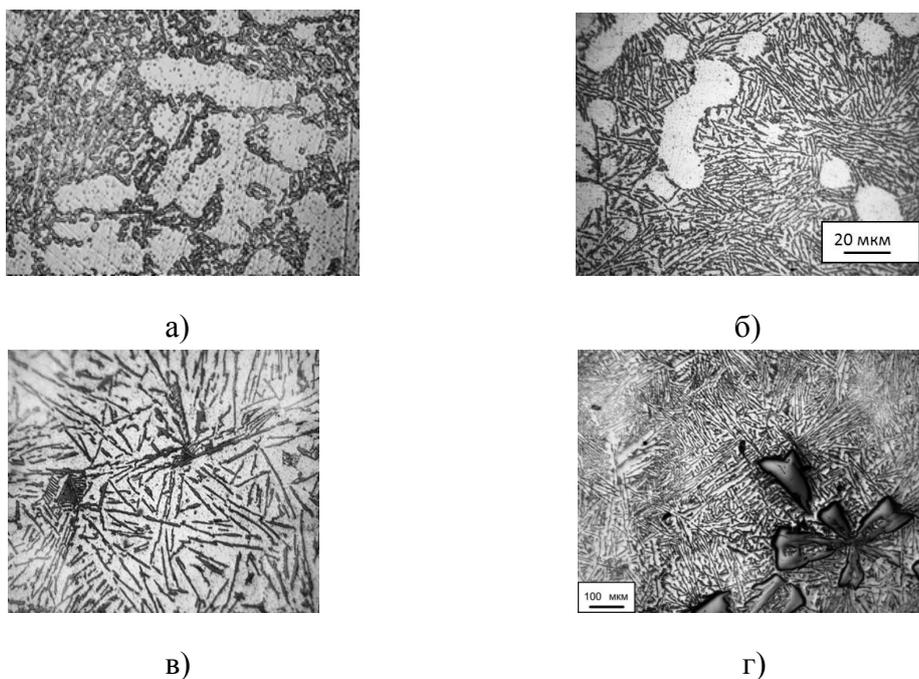


Рис. 1. Микроструктуры исходных сплавов: а – 10Si-Al; б – 12Si-Al; в – 16Si-Al; г – 20Si-Al.

ставляла дендриты первичного алюминия с осями первого порядка 50-200 мкм. В доэвтектическом сплаве микрокристаллы кремния состояли из полиэдрических сростков. В сплаве эвтектического состава микроструктуру сплава представляют также дендриты первичного алюминия, и игольчатые мелкодисперсные кристаллы эвтектического кремния. В заэвтектическом составе 16Si-Al микроструктура состояла из α -матрицы, а кремниевая фазовая составляющая представлена в виде объемных первичных, и игольчатых эвтектических микрокристаллов кремния. В высококремнистом исходном сплаве 20Si-Al первичные кристаллы кремния приобретали значительные, до сотен микрометров, размеры, а иглы эвтектического кремния достигали длины 20-40 мкм при диаметре 3-6 мкм. Во всех исходных сплавах наблюдали высокую пористость с экспоненциальным распределением по размерам (табл.1), определяющуюся условиями синтеза сплавов.

Таблица 1.

Количественные характеристики пористости исходных двойных сплавов системы Al-Si

Двойной сплав	Концентрация, 10^{10} см^{-3}	Средний диаметр, мкм	Средний объем, 10^{-12} см^3	Объемная доля, %	Показатель экспоненты
10 ат.%Si-Al	8,3	0,68	0,16	1,3	-5,6d
12 ат.%Si-Al	8,3	0,8	0,26	2,2	-5,5d
16 ат.%Si-Al	0,47	0,75	0,22	1,5	-6,7d
20 ат.%Si-Al	3,7	1,1	1,30	4,8	-3,7d

Начальным этапом физико-химических исследований фазовых превращений в сплавах являлось проведение дифференциального баротермического анализа в диапазоне температур до 790°C , при давлении в момент фазовых превращений $\sim 100 \text{ МПа}$. Температура солидуса для исследованных сплавов (рис. 2) повышается

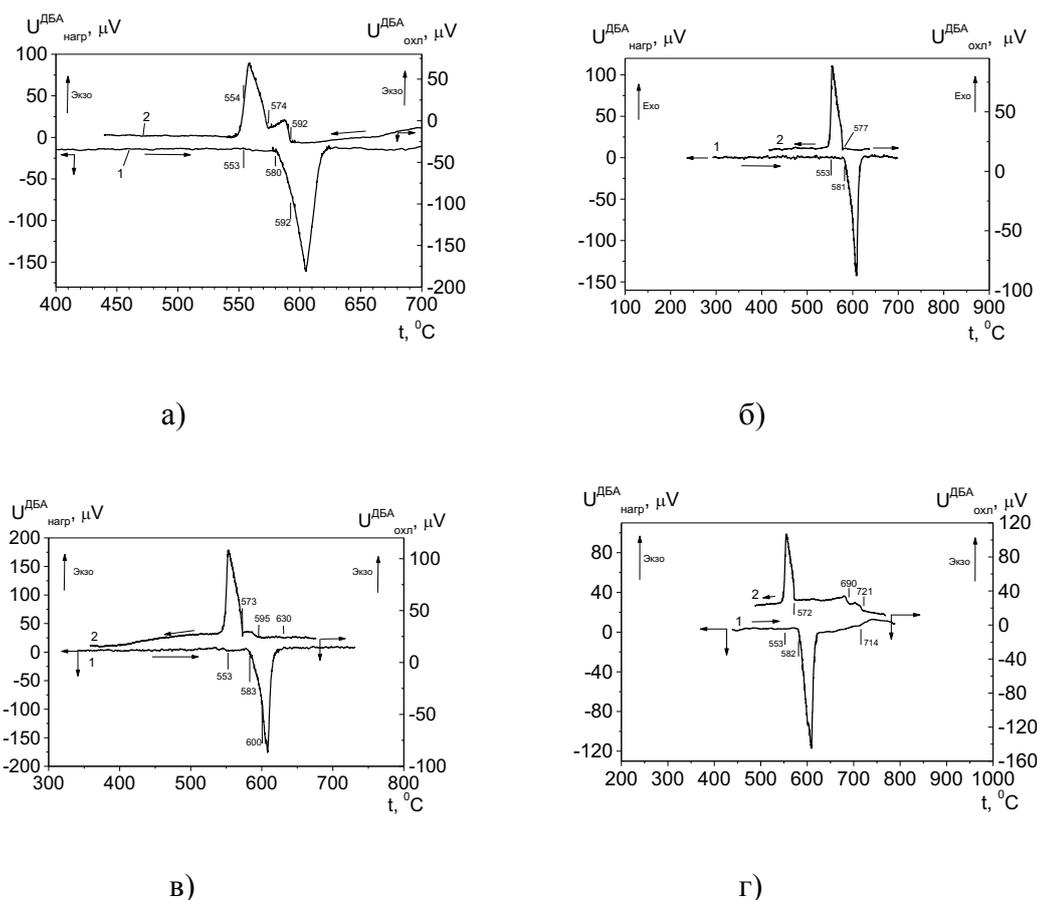


Рис. 2. Баротермограммы двойных сплавов, полученные при давлении 100 МПа: а – сплав 10Si-Al; б – сплав 12Si-Al; в – сплав 16Si-Al; г – сплав 20Si-Al.

до 3-5⁰С при нагреве, и ниже канонических значений на 3-5⁰С при охлаждении. Температура ликвидуса незначительно понижается для сплавов с 10, 12 и 16 ат.% Si, и практически совпадает с каноническими значениями для сплава с 20 ат.% Si. В последнем сплаве в жидкой фазе при давлении 100 МПа происходит диссоциация кластеров кремния при нагреве (714 ⁰С), и их коагуляция при охлаждении (721 ⁰С), что отражается на дифференциальных кривых. Обобщение полученных термографических данных приведено на рис. 3. Отличительной особенностью полученных

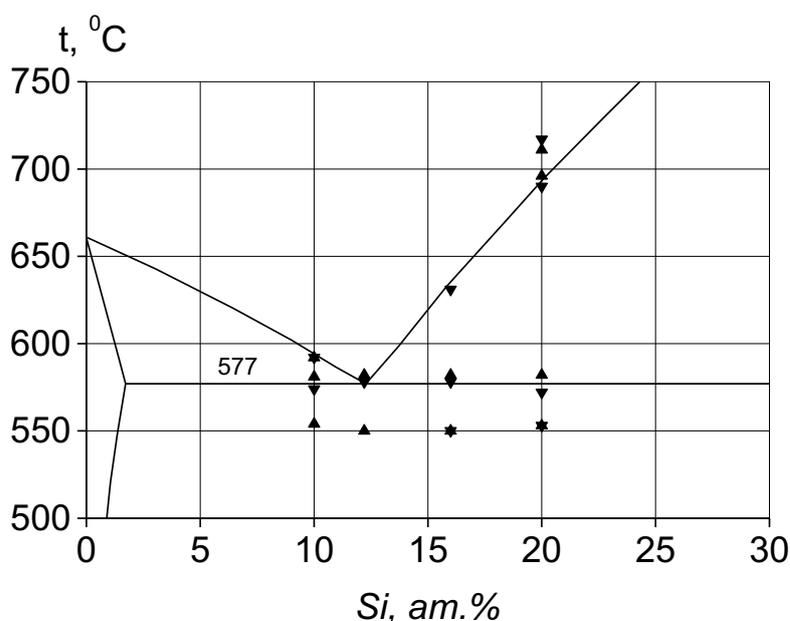


Рис. 3. Фрагмент канонической диаграммы состояния Al-Si с экспериментальными точками, полученными дифференциальным баротермическим анализом при 100 МПа. Треугольник вершиной вверх – нагрев, вершиной вниз – охлаждение.

результатов является наличие твердофазных превращений при ~ 550⁰С во всех исследованных сплавах, связанных с термодинамически промотированным высоким давлением процессом растворения кремния в решетке алюминия с уменьшением при высоких температурах ее постоянной. Пористость сплавов остается практически неизменной с близкими количественными характеристиками после плавления и кристаллизации при высоком давлении, что связывается с кинетикой процессов нагрева в ходе дифференциального баротермического анализа.

После плавления/кристаллизации при высоком давлении происходит значительное огрубление микроструктуры сплавов с увеличением размеров обеих структурных составляющих (рис. 4). Это обстоятельство связано с термическими

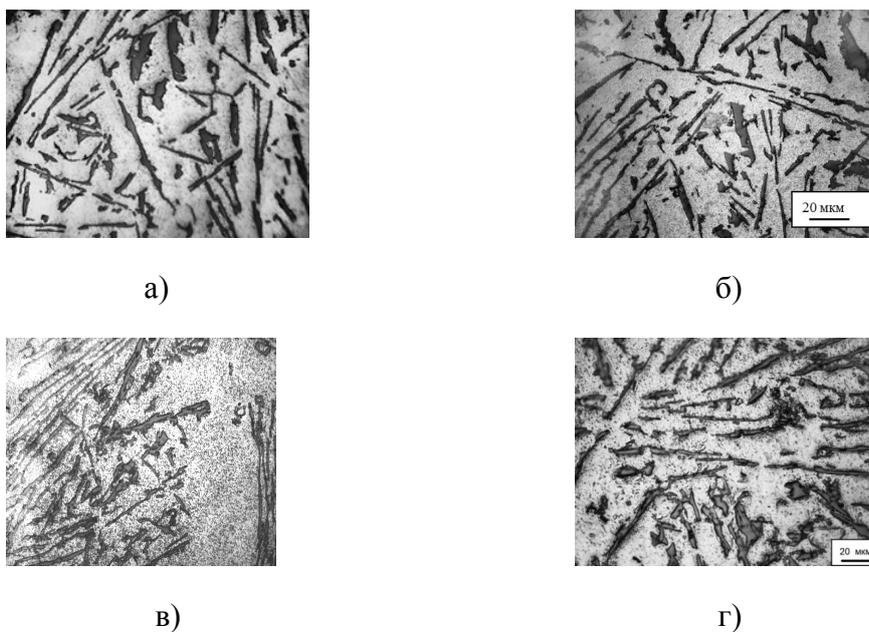


Рис. 4. Микроструктуры двойных сплавов после плавления/кристаллизации при 100 МПа ($1000\times$): а – сплав 10Si-Al; б – сплав 12Si-Al; в – сплав 16Si-Al; г – сплав 20Si-Al.

условиями при кристаллизации минислитков в условиях малых скоростей охлаждения и отсутствием градиентов на фронте кристаллизации при затвердевании образцов. Вместе с тем, в микроструктуре установлено наличие субмикронных частиц кремния (типичные СЭМ-изображения в SiK α излучении - рис. 5), образующихся

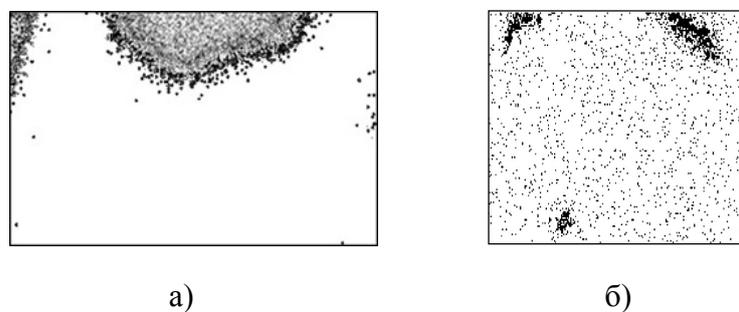


Рис. 5. Типичные СЭМ-изображения в SiK α излучении кремниевых микро- и наночастиц в сплавах после цикла дифференциального бартермического анализа: а – сплав 10Si-Al; б – сплав 16Si-Al.

в результате твердофазного распада твердого раствора на основе алюминия с термодинамически мотивированной повышенной концентрацией кремния.

Постоянная кристаллической решетки алюминия в сплаве с содержанием кремния 10 ат.%Si уменьшается до $4,047\pm 0,001$, для сплавов 12 и 20 ат.%, в пределах погрешности определения остается неизменной, а в сплаве 16Si-Al наблюдали ее некоторое увеличение до $4,052\pm 0,002\text{Å}$

В четвертой главе изложены результаты экспериментов по баротермической обработке (БТО) сплавов. На основании результатов дифференциального баротермического анализа по твердофазному растворению/выделению кремния при давлении 100 МПа в алюминиевой матрице при $\sim 550^{\circ}\text{C}$ определили параметры баротермической обработки: давление 100 МПа, температура изобарно-изотермической экспозиции 560°C , продолжительность обработки 3 часа. При этих условиях провели обработку всех исследованных сплавов: 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al. После БТО исходная высокая исходная пористость во всех сплавах удаляется с образованием полностью плотного материала по механизму пластической деформации и диффузионной сварки стенок пор в соответствии с температурной зависимостью коэффициента самодиффузии алюминия [1] (рис. 6). В ходе совмещенного эксперимента, в котором

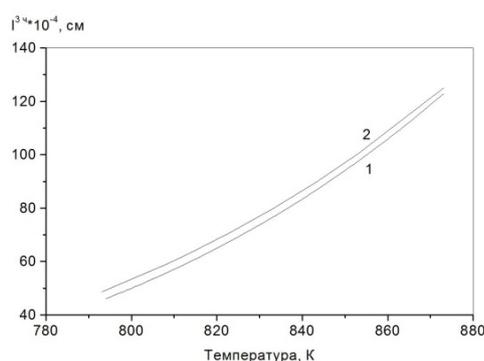


Рис.6. Температурные зависимости расстояния самодиффузии атомов Al (1) и расстояния диффузии атомов Si (2) за 3 часа, рассчитанные по данным [1].

одновременно проводили баротермическую обработку и регистрировали тепловые эффекты в сплаве 16Si-Al, установили наличие экзотермического теплового эффекта, связанного с выделением кремния при 548°C (рис. 7).

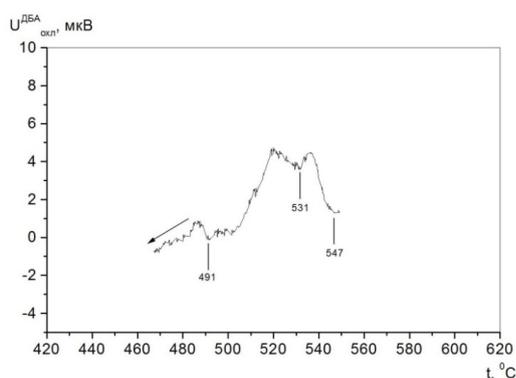
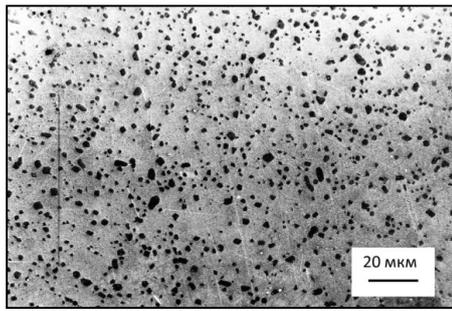
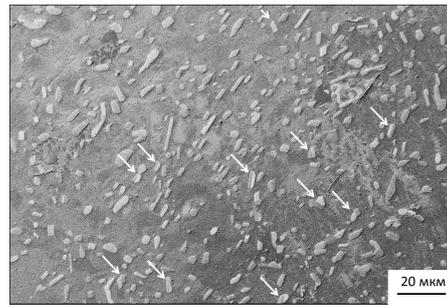


Рис.7. Тепловой эффект выделения кремния в процессе баротермической обработки при охлаждении после экспозиции при 100 МПа/ 560°C /3 ч.

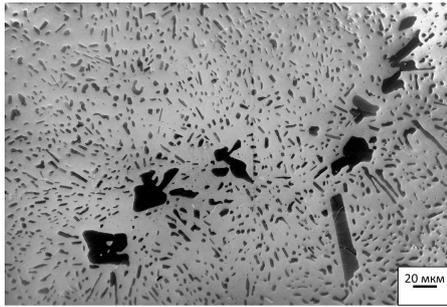
Кремниевая эвтектическая составляющая, исходно в виде сросшихся конгломератов (в сплаве 10Si-Al) и игольчатых микрокристаллов (в сплавах 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al) кремния в результате баротермической обработки полностью (10Si-Al) или частично (12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al) трансформируется (рис. 8) во всех сплавах



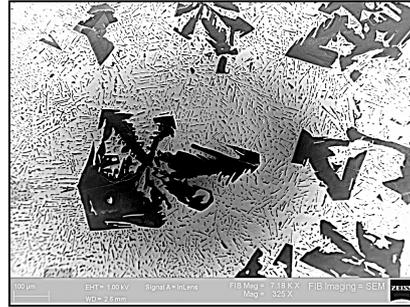
а)



б)



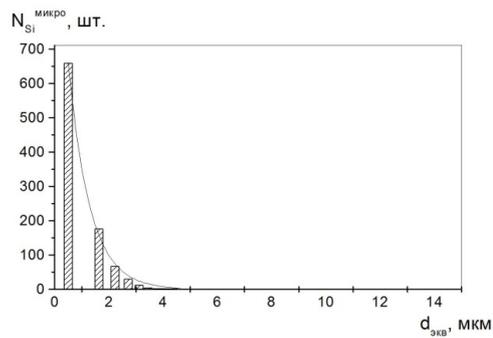
в)



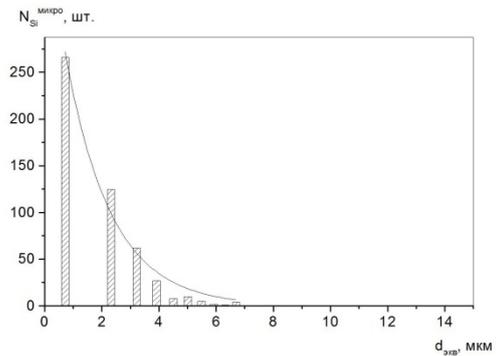
г)

Рис. 8. Микроструктуры двойных сплавов после баротермической обработки при 100 МПа/560⁰С/3 ч: а – сплав 10Si-Al; б – сплав 12Si-Al (стрелками показаны нерастворившиеся фрагменты двойниковых эвтектических микрокристаллов кремния); в – сплав 16Si-Al; г – сплав 20Si-Al.

с образованием мелкодисперсных частиц кремния, распределения по размерам которых приведены на рис. 9. Количественные характеристики



а)



б)

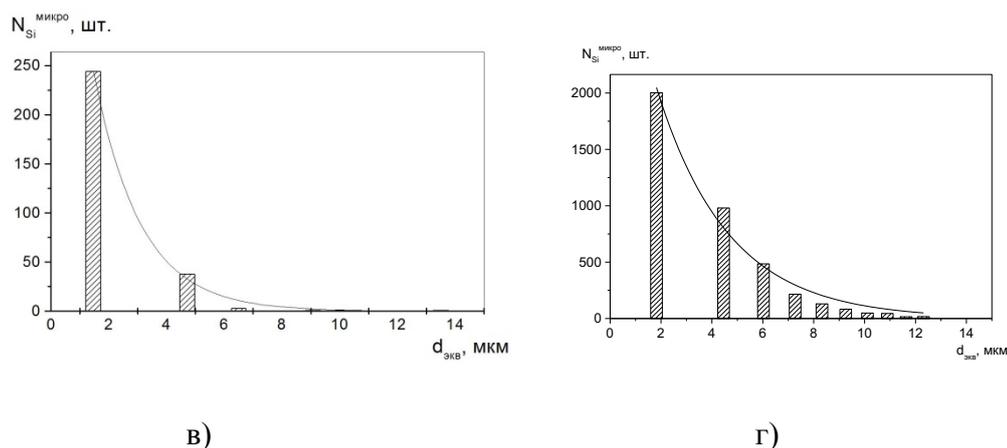


Рис. 9. Гистограммы распределения по размерам микрочастиц кремния в α -матрице после баротермической обработки при 100 МПа/560⁰С/3 ч: а – сплав 10Si-Al; б – сплав 12Si-Al; в – сплав 16Si-Al; г – сплав 20Si-Al.

микрористаллической кремниевой структурной составляющей приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Количественные характеристики микрористаллической кремниевой структурной составляющей в сплавах после баротермической обработки при 100МПа/560⁰С/3ч

Сплав	Средний эквивалентный диаметр частицы, мкм	Поверхностная концентрация частиц, см ⁻²	Показатель экспоненты аппроксимирующего выражения
10Si-Al	1,6	$3,9 \cdot 10^6$	-0,14d _{экв}
12Si-Al	2,7	$1,9 \cdot 10^6$	-0,6d _{экв}
16Si-Al	3,6	$1,05 \cdot 10^6$	-0,6d _{экв}
20Si-Al	5,4	$9,0 \cdot 10^5$	-0,3d _{экв}

Процесс растворения кремния в алюминии термодинамически промотируется уменьшением удельного объема алюминия при растворении в нем атомов кремния, что приводит к повышенной (до 10 ат.% Si) растворимости кремния при давлении 100 МПа и температуре 560⁰С. Вывод о повышенной растворимости кремния в алюминии при повышенном давлении следует из металлографически установленного (рис. 8) соотношения двойниковых и полиэдрических микрористаллов кремния в объеме α -матрицы для сплавов 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al, при отсутствии двойниковых микрористаллов в сплаве 10Si-Al.

Получены концентрационные зависимости поверхностного содержания и эквивалентного среднего диаметра кремниевых микрочастиц (рис.10) со значи-

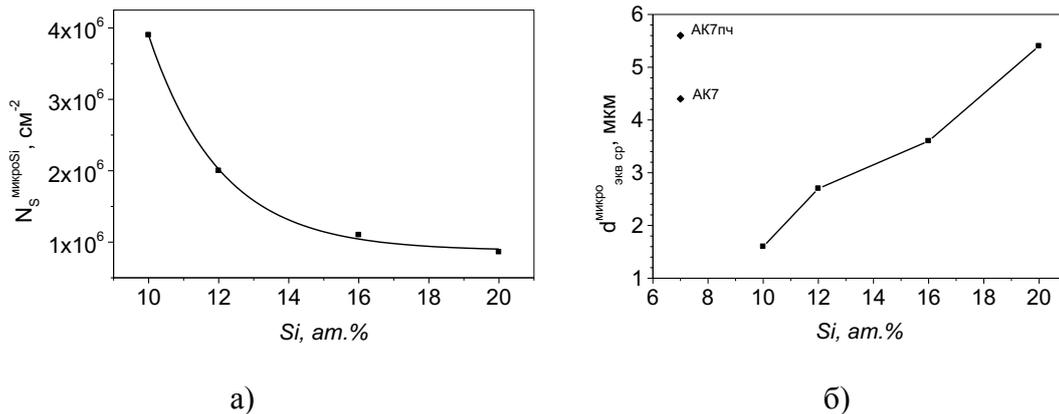


Рис. 10. Концентрационные зависимости поверхностного содержания микрочастиц кремния (а) и среднего размера кремниевых частиц в исследованных сплавах после БТО при 100 МПа/560⁰С/3 ч с приведенными средними размерами микрочастиц кремния в промышленных сплавах АК7 и АК7пч после обычной термической обработки (б).

тельным ростом их концентрации при уменьшении концентрации кремния в сплавах в первом случае, а во втором показано, что в ходе баротермической обработки удается получить размеры сформированных Si-микрочастиц существенно меньше по сравнению с процессами обычной термической обработки промышленных силуминов.

При определении дисперсности частиц кремния методами СЭМ установлено наличие в структуре всех баротермически обработанных сплавов нанометровых преципитатов, а в сплаве 16Si-Al просвечивающей электронной микроскопией определили размеры наночастиц кремния $\sim 1-2$ нм. При этом в сплаве 16Si-Al при анализе ПЭМ-контрастов установили высокую плотность краевых дислокаций (рис.11), порядка $2,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, с образованием в ядрах дислокаций кремниевых наночастиц.

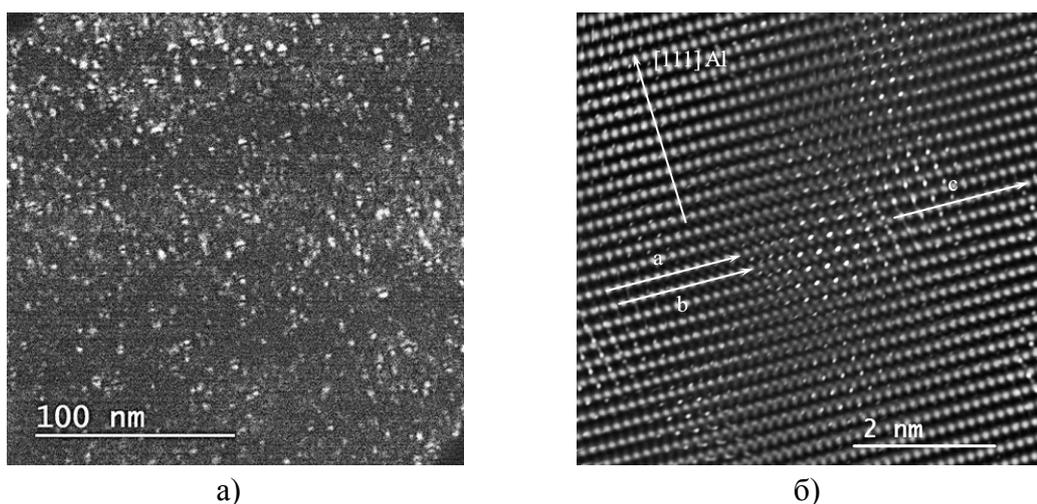


Рис. 11. Просвечивающая электронная микроскопия сплава 16Si-Al: а - дислокации в α -матрице сплава; б – краевая дислокация и наночастицы кремния (белый цвет) в алюминиевой матрице. Стрелки “а”, “b” и “с” – колонки атомов алюминия.

Кристаллические решетки алюминия и кремния после баротермической обработки практически не меняются для содержания кремния в сплавах 10 и 20 ат.%, несколько возрастают для 12,2 ат.%, и имеют максимальные значения для 16 ат.% Si. Это можно связать с высокой плотностью дислокаций в α -матрице и наличием нанометровых частиц кремния, приводящих к увеличению постоянных решеток компонентов сплавов по сравнению с табличными значениями.

В пятой главе приведены результаты исследования физико-механических свойств исследуемых сплавов. В частности, установлены температурные зависимости коэффициентов термического расширения (КТР) четырех исследованных сплавов после баротермического воздействия. Во всех изученных сплавах средние значения коэффициентов термического расширения в интервале температур 20-100⁰С имеют пониженные по сравнению со сплавами после обычной термической обработки значения (рис.12), при этом отношение $\alpha^{20-100}_{\text{БТО}}/\alpha^{20-100}_{\text{ТО}} \sim 0,9$ (рис.13)

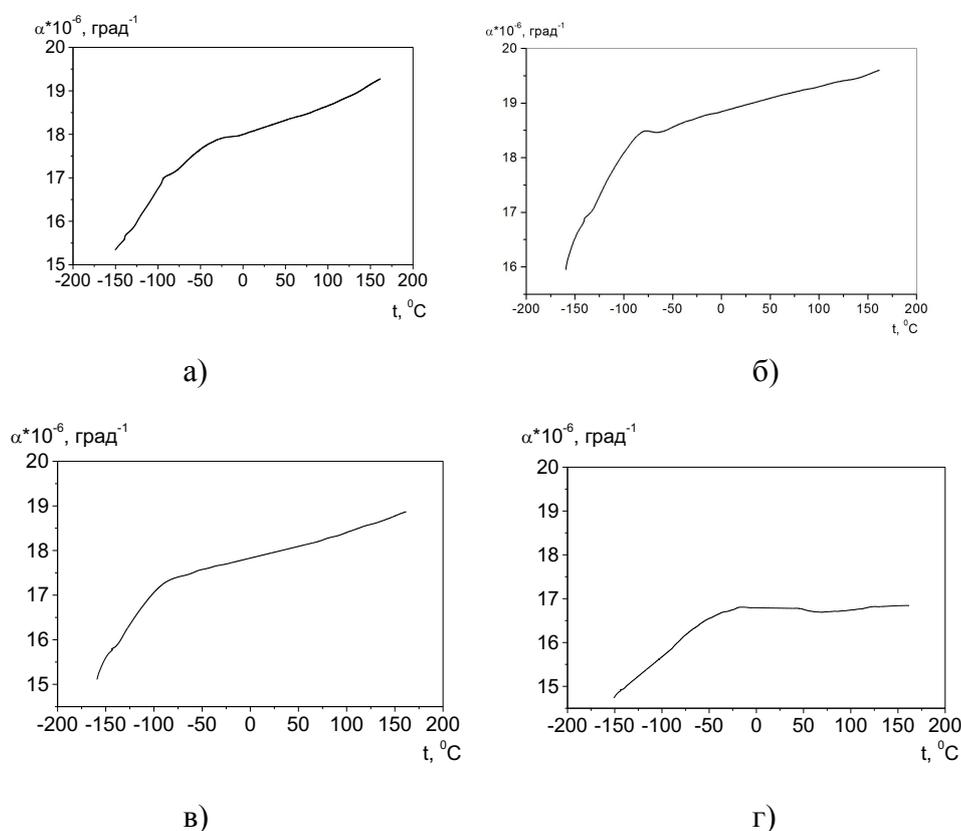


Рис.12. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения сплавов 10Si-Al (а), 12Si-Al (б), 16Al-Si (в) и 20Si-Al (г) после баротермической обработки.

что определяется, во-первых, полным удалением микропористости и устранением

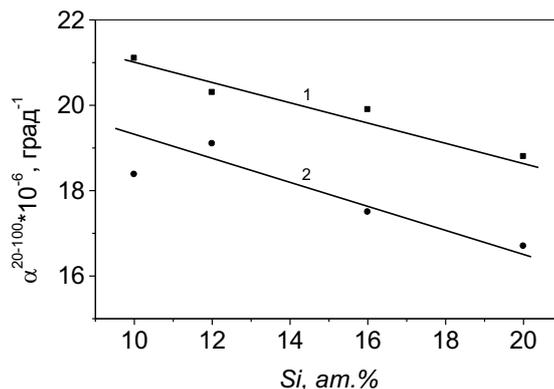


Рис. 13. Концентрационные зависимости среднего в температурном интервале $20 \leq t \leq 100^\circ\text{C}$ коэффициента термического расширения термически обработанных (кривая 1) [2] и баротермически обработанных (кривая 2) двойных сплавов Al-Si.

дополнительного фактора, увеличивающего КТР; во-вторых, частичным разупорядочением кристаллической решетки кремниевой наноструктурной фазовой составляющей сплавов.

Микротвердость по Виккерсу алюминиевой матрицы после плавления и кристаллизации при давлении 100 МПа имела значения 149 МПа, 152 МПа, 170 МПа и 156 МПа для сплавов 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al, соответственно, что находится в хорошем соответствии со значениями микротвердости высокочистого алюминия. С учетом погрешности проводимых измерений микротвердости твердого раствора в сплавах 10Si-Al, 12Si-Al и 20Si-Al, ее значение можно принять неизменной. В случае состава 16Si-Al некоторое повышение HV, по-видимому, связано с повышенным содержанием субмикронных частиц Si в α -матрице.

В сплавах после баротермической обработки при 100 МПа/560⁰С/3 ч микроструктура сплавов заметно меняется с высокой степенью диспергирования кремниевой фазы, ввиду чего измерения микротвердости возможны только для двухфазного материала. В этом случае значения микротвердости (рис 13). имели значения 276,6; 294,3; 289,0 и 328,3 МПа при значениях этой величины в исходных сплавах 530, 571, 601 и 610 МПа для составов 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al, соответственно. Снижение микротвердости после БТО можно связать с морфологией кремниевой структурной составляющей, которая в исходных сплавах обладает игольчатой морфологией, и оказывает большее сопротивление внедрению индентора, чем в случае дискретного распределения микро- и наночастиц в сплаве после баротермической обработки. Высокая концентрация дислокаций в сплаве 16Si-Al дополнительно уменьшает значение микротвердости до 289 МПа. Аналогичные причины определяют пониженное значение микротвердости сплава 20Si-Al.

Исследованиями механических свойств двойных сплавов показано, что предел прочности исследуемых сплавов находится на уровне 135-142 МПа (рис.14, 15), а относительное удлинение имеет весьма высокие значения, и его среднее значение в сплаве 8Si-Al достигает 34%. С увеличением концентрации кремния в сплавах пластичность резко снижается, до $\delta_{\text{ср}} \sim 9\%$ для состава 16Si-Al,

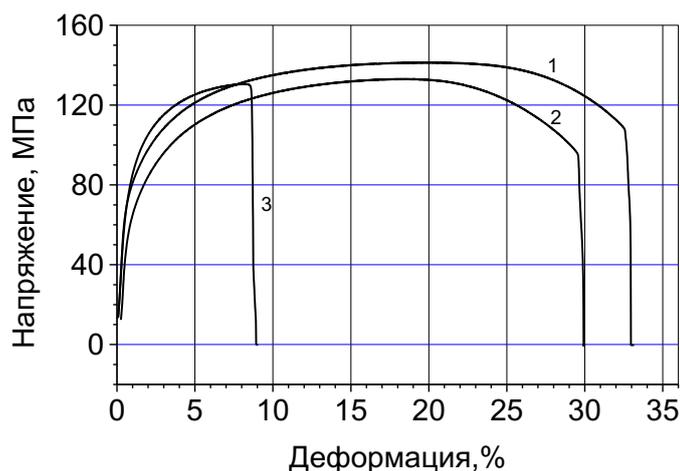


Рис.14. Типичные экспериментальные кривые в координатах «напряжение-деформация» сплавов системы Al-Si после БТО: 1 – сплав 8Si-Al; 2 – сплав 12Si-Al; 3 – сплав 16Si-Al.

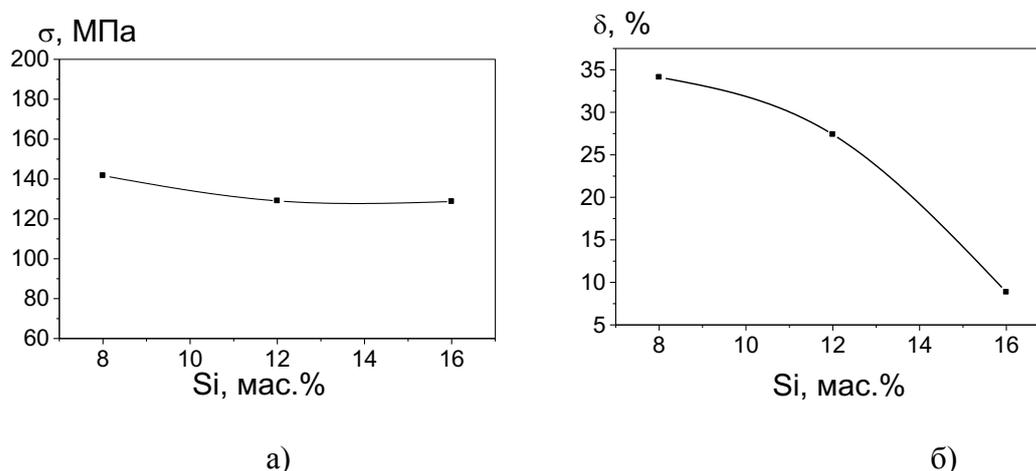


Рис. 15. Концентрационные зависимости прочности (а) и пластичности (б) баротермически обработанных двойных сплавов в системе Al-Si.

в микроструктуре которого наблюдали высокую концентрацию грубых дендритов первичного кремния. По сравнению с силумином АК12, относительное удлинение двойных баротермически обработанных сплавов 8Si-Al и 12Si-Al увеличивается более чем 8-кратно, при близких значениях прочности. Пластичность двойных сплавов 8Si-Al и 12Si-Al, которую удается получить после баротермической обработки, несколько превосходит значения пластичности достаточно чистого алюминия с содержанием основного компонента 99,5%. Достигнутая в результате баротермической обработки высокая пластичность сплавов 8Si-Al и 12Si-Al может найти практическое применение.

Выводы

1. Проведен комплекс физико-химических исследований фазовых превращений в двойных сплавах алюминий-кремний с содержанием кремния 10, 12, 16 и 20 ат.% с использованием в качестве основной методики дифференциального баротермического анализа в диапазоне температур до 790°C при давлении сжатого аргона ~ 100 МПа.
2. Установлено повышение температуры солидуса сплавов до $3-5^{\circ}\text{C}$ при нагреве, и понижение канонических значений на $3-5^{\circ}\text{C}$ при охлаждении. Температура ликвидуса незначительно понижается для сплавов с 10, 12 и 16 ат.% Si, и практически совпадает с каноническими данными для сплава с 20 ат.% Si, при этом в высококремнистом сплаве 20Si-Al в жидкой фазе при давлении 100 МПа происходит диссоциация кластеров кремния при нагреве (714°C), и их коагуляция при охлаждении (721°C).
3. Показано наличие твердофазных превращений при $\sim 550^{\circ}\text{C}$ во всех исследованных сплавах, связанных с термодинамически промотированным высоким давлением процессом растворения кремния в кристаллической решетке алюминия с уменьшением при высоких температурах ее постоянной.
4. Фазовые составляющие сплавов (α -матрица, микрокристаллы эвтектического и первичного кремния) после плавления и кристаллизации при высоком давлении существенно огрубляются, что в основном определяется теплофизическими условиями кристаллизации в ходе баротермических экспериментов. В микроструктуре сплавов после ДБА установлено наличие субмикронных частиц кремния, образующихся в результате твердофазного распада твердого раствора на основе алюминия с термодинамически мотивированной повышенной концентрацией кремния.
5. Микротвердость по Виккерсу алюминиевой матрицы в сплавах 10Si-Al, 12Si-Al и 20Si-Al после плавления и кристаллизации при давлении 100 МПа находится в хорошем соответствии со значениями микротвердости высокочистого алюминия. Для состава 16Si-Al увеличение HV связано с повышенным содержанием субмикронных частиц Si в α -матрице. Высокая пористость сплавов остается практически неизменной с близкими количественными характеристиками после плавления и кристаллизации при высоком давлении, что связывается с кинетикой процессов нагрева в ходе дифференциального баротермического анализа.
6. На основании результатов дифференциального баротермического анализа и количественного металлографического анализа твердофазного растворения/выделения кремния при давлении 100 МПа в алюминиевой матрице определены параметры баротермической обработки: давление 100 МПа, температура изобарно-изотермической экспозиции 560°C , продолжительность обработки 3 часа; проведены баротермическая обработка двойных сплавов системы Al-Si при 100 МПа/ 560°C /3 ч и комплекс физико-химических исследований по

исследованию микроструктуры и свойств баротермически обработанных сплавов.

7. В результате проведения БТО высокая для всех сплавов исходная микропористость удаляется по механизму пластической деформации и диффузионного массопереноса, и формируются полностью плотные материалы.
8. В ходе баротермической обработки процесс растворения кремния в алюминии термодинамически промотируется уменьшением удельного объема алюминия при растворении в нем атомов кремния, что приводит к повышенной до 10 ат.% Si растворимости кремния при умеренно высоком давлении 100 МПа и температуре 560⁰С.
9. В баротермически обработанных двойных сплавах поверхностная концентрация микрочастиц кремния экспоненциально падает, а размеры частиц растут линейно с увеличением содержания кремния. В исследованных сплавах при давлении 100 МПа при распаде пересыщенного твердого раствора кремния в алюминии формируется микроструктура с высокой плотностью дислокаций с образованием комплексов «наночастица кремния-краевая дислокация».
10. В баротермически обработанных двойных сплавах Al-Si коэффициент термического расширения составляет ~ 0,9 от значения КТР термически обработанных двойных силуминов, предел прочности доэвтектического и эвтектического сплавов находится на уровне 135-142 МПа, а относительное удлинение достигает 29-34%, что сравнимо с пластичностью чистого алюминия.

Список цитируемой литературы

1. S.-I. Fujikava, K.-I. Hirano, Y. Fukushima. Diffusion of Silicon in Aluminum. Metal. Trans. A, v. 9A, December (1978) 1811-15
2. Hidnert P., Krider H.S. Thermal Expansion of Aluminum and Some Aluminum Alloys. J. Res. Nat. Bur. Standards. 1952. V. 48. № 3. P. 209–220.

Список работ по теме диссертации

1. А.Г. Падалко, Е.В. Дедаева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Фазовые превращения в бинарном сплаве 10 ат.%Si-90 ат.%Al при высоких давлениях и температурах. Металлы, № 3 (2014) 15-22 (перечень ВАК)
2. А.Г. Падалко, Е.В. Дедаева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Влияние давления на фазовые превращения и структуру сплава Al с 12 ат. % Si. Неорганические материалы, т. 50, № 7 (2014) 719–725 (перечень ВАК)
3. Е.В. Дедаева, А.Г. Падалко, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Баротермография фазовых превращений

- и структура заэвтектического сплава Al-16ат.% Si. Цветные металлы, №7 (2014) 76-80 (перечень ВАК)
4. Е. В. Дедаева, Т. К. Акопян, А. Г. Падалко, Г. В. Таланова, Г. И. Зубарев, А. Д. Изотов, А. Н. Сучков, В. Т. Федотов, Л. И. Шворнева. Фазовые переходы при высоком давлении и структура заэвтектического сплава Al-20 ат. % Si. Неорганические материалы, т. 52, № 10 (2016) 1148-1155 (перечень ВАК)
 5. Е. В. Дедаева, П. Н. Никифоров, А. Г. Падалко, Г. В. Таланова, Л. И. Шворнева. Влияние баротермического воздействия на микроструктуру и свойства доэвтектического двойного сплава Al-10 ат. % Si. Неорганические материалы, т. 52, № 7 (2016) 778-786 (перечень ВАК)
 6. Е. В. Дедаева, П. Н. Никифоров, А. Г. Падалко, Г. В. Таланова, Л. И. Шворнева. Формирование микроструктуры при баротермическом воздействии и свойства эвтектического сплава 12Si-Al. Металлы, № 5 (2016) 89-97 (перечень ВАК)
 7. Е. В. Дедаева, Д. В. Зайцев, Е. А. Лукина, П. Н. Никифоров, А. Г. Падалко, Г. В. Таланова, К. А. Солнцев. Влияние баротермического воздействия на твердофазное формирование структуры и свойства заэвтектического сплава 16 ат.% Si-Al. Неорганические материалы. т. 54 № 2 (2018) 138-145 (перечень ВАК)
 8. E.V.Dedyayeva, T.K.Akopian, A.G.Padalko, A.N.Suchkov, V.T.Fedotov. Barothermography and microstructure of the hypoeutectic and eutectic alloys in Al-Si system. J. Therm. Analysis and Calorim., 121(1) (2015) 485-490
 9. Е. В. Дедаева. Фазовые превращения в бинарном сплаве 10 ат.% Si- 90 ат. % Al при высоких давлениях и температурах. Сб. мат. X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М., ИМЕТ РАН (2013) 485 с.
 10. E.V.Dedyayeva, T.K.Akopian, A.G.Padalko, A.N.Suchkov, V.T.Fedotov. Barothermography, micro- and nanostructure of the hypoeutectic alloys in Al-Si system. Abstr. The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC11), August 17-21, Espoo, Finland (2014)
 11. Е. В. Дедаева. Твердофазные превращения в бинарных сплавах Al-Si при высоком давлении. Сб. мат. XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М., ИМЕТ РАН (2014) 619 с.
 12. Е. В. Дедаева. Термический анализ фазовых переходов при высоком давлении и структура высококремнистого сплава 20Si-80Al. XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) М., ИМЕТ РАН (2015)
 13. Е. В. Дедаева. Влияние баротермической обработки на структуру и свойства сплавов двойной системы Al-Si. Сб. мат. XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М., ИМЕТ РАН (2016) 426
 14. Е. В. Дедаева, А. Г. Падалко, Г. В. Таланова, Л. И. Шворнева. Дифференциальный баротермический анализ фазовых превращений и баротермическая обработка двойных сплавов в системе Al-Si. Сб. тр. XV Международной конференции по

термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). 16 – 23 сентября, С.-Петербург (2016) 205-207

15. Е.В.Деяева. Формирование микро- и наноструктурных составляющих в сплаве Al-16 ат.%Si при баротермическом воздействии. Сб. мат. XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием). 17-20 октября, М., ИМЕТ РАН (2017)