

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ

*В.К. АФАНАСЬЕВ, доктор техн. наук, профессор
М.В. ПОПОВА, доктор техн. наук, доцент
(СибГИУ, г. Новокузнецк)*

Статья поступила 25 сентября 2012 года

Попова М.В. – 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42,
Сибирский государственный индустриальный университет, e-mail: m.popova@rdtc.ru

Приведены результаты дилатометрических исследований кремниевых сплавов, содержащих 30..49 % алюминия, в диапазоне температур испытания 50...450 °С. Изучены особенности влияния термической и термоциклической обработки на величину и характер изменения температурного коэффициента линейного расширения сплавов. Показано, что применение эффективных способов обработки расплава в сочетании с последующей термоциклической обработкой позволяет получить легкие сплавы инварного типа с температурным коэффициентом линейного расширения, не превышающим $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в указанном диапазоне температур испытания.

Ключевые слова: алюминий, кремний, тепловое расширение, термическая обработка.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал в области разработки сплавов Al–Si с контролируемым значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α) [1–8]. Поэтому можно сделать вывод, что несмотря на применение широкого диапазона воздействий на эти сплавы ТКЛР, их остается гораздо выше, чем у сплавов системы Fe–Ni (инваров). Инвары до последнего времени являются непревзойденным по ТКЛР материалом с $\alpha_{0-100} = 0...(1...2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, однако они имеют весьма существенный недостаток – высокую стоимость в сочетании с большим удельным весом [9].

Поскольку кремний – единственный элемент, который в наибольшей мере снижает ТКЛР и плотность алюминия, то естественно, что для поиска композиций более легких и с более низким ТКЛР необходимо перейти на вторую половину системы Al–Si, т. е. обратиться к сплавам Si–Al (кремниевым сплавам).

В табл. 1 приведены значения ТКЛР кремния и алюминия при различных температурах. Обращает на себя внимание явление сжатия кремния при минусовых температурах, сменяющееся малым расширением при плюсовых ($\alpha = 2,3...3,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $t_{\text{исп}} = 27...500 \text{ °C}$). Для

алюминия характерно значительное снижение значений ТКЛР с $23,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 100 °С до $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при (–250... –160) °С.

При обычных условиях кремний хрупок, пластичным он становится выше 800 °С. Он плавится при 1415 °С (с уменьшением объема ~ на 9 %), плотность $\rho = 2,33 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Кремний широко применяется в металлургии. Как легирующий элемент он очень сильно изменяет свойства любой основы, причем действие его часто трудно объяснимо. Особенно широко он применяется при производстве сталей, чугунов и алюминиевых сплавов.

Кремний может быть не только легирующим элементом, но и являться основой сплавов. Сплавы Si–Al, содержащие 50 и более процентов кремния, весьма хрупкие, поэтому их используют в основном в технике тонких покрытий в качестве мишеней для магнетронного распыления [10]. В связи с этим для анализа ТКЛР кремниевых сплавов нами была специально разработана серия технологических приемов по обработке расплава, измельчающих выделения кремнистой фазы, и, таким образом, позволяющих использовать кремниевые сплавы в качестве объекта для систематических исследований [6 и 7].

Таблица 1

Температурный коэффициент линейного расширения кремния и алюминия [9]

$t, ^\circ\text{C}$	α или $\bar{\alpha} \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	α или $\bar{\alpha}, 10^{-6} \text{ град}^{-1}$
кремний			
-233	-0,05	-3	2,27
-203	-0,59	27	2,33
-173	-0,31	20-500	2,40
-113	-0,65	500	3,00
-83	1,28	1000	3,30
алюминий			
-250... -160	9,10	200	24,55
-190 ... 0	18,00	300	25,54
-100 ... 20	19,50	400	26,53
0	22,58	500	27,52
100	23,57	600	28,50

Одним из наиболее эффективных приемов, повышающих технологическую пластичность кремниевых сплавов, является обработки расплава смесью карбонатов кальция и магния (доломитом). Согласно этому способу выплавка сплава Si – 49% Al предусматривала первоначальную обработку алюминиевого расплава твердым доломитом и последующее введение кремния по частям. Температура обработки и выстаивания не превышала 950 °С. Это одно из преимуществ разработанного способа обработки расплава, тогда как для других условий требуются алундовые тигли и повышение температуры расплава до 1150 °С. В последующем расплав после полного растворения кремния и выстаивания в течение 15–20 мин разливался в различные формы для изменения скорости кристаллизации. Имитация литья в земляную форму предусматривала охлаждение жидкости на асбесте, а имитация жидкой штамповки предусматривала быструю кристаллизацию между двумя стальными плитами. Дилатометрические образцы заливали в алюминиевый кокиль. ТКЛР определяли с помощью дифференциального оптического дилатометра системы Шевенара по методике, подробно описанной в [4].

При таких условиях приготовления продукты дегазации доломита довольно сильно насыщают расплав водородом. Как показал анализ микро-

структуры, содержание водорода, определяемое методом вакуумной экстракции, находилось в соответствии со степенью частичного разложения кремнистой фазы. Наибольшее разложение кремнистой фазы наблюдалось в образцах, охлаждавшихся на асбесте, при этом содержание водорода составляло $[H] = 5,4 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ металла. При жидкой штамповке содержание водорода было меньше, а монолитность выделений кремнистой фазы больше при наименьшем их размере. При заливке в стальной кокиль объемная доля эвтектики меньше, а размер выделений кремнистой фазы больше. Количество водорода составляло для отдельно отлитых образцов, залитых в стальной кокиль и с имитацией жидкой штамповки, 1,68, 2,75 и 3,40 $\text{см}^3/100 \text{ г}$ металла соответственно.

Следовательно, чем выше содержание водорода, тем в большей степени наблюдается разложение кремнистой фазы. Это позволило установить четкую связь между микроструктурой и величиной ТКЛР. Разложение кремнистой фазы и увеличение количества водорода сдвигают аномалию линейного расширения по температуре вправо.

Большим преимуществом кремниевых сплавов, обработанных доломитом, является их повышенная чувствительность к термической обработке. Проведено изучение поведения сплава

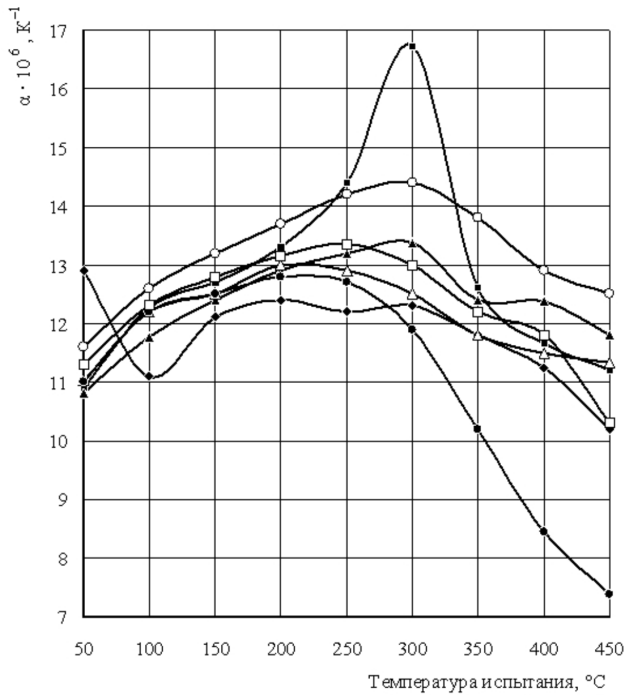


Рис. 1. Влияние предварительного нагрева ($\tau = 10$ ч, воздух) на линейное расширение сплава Si-49 %Al (обработка расплава $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$):
 - \blacklozenge - без т/о; - \blacksquare - 100 °C; - \blacktriangle - 150 °C; - \blacktriangleleft - 200 °C;
 - \bullet - 250 °C; - \circ - 300 °C; - \square - 350 °C

Si-49 %Al после нагрева в интервале 20...350 °C. Нагрев проводился в течение 10 ч, образцы охлаждались на воздухе. Результаты, представленные на рис. 1, наглядно показывают, что все изученные режимы термической обработки, кроме нагрева при 200...250 °C, создают аномалию по сравнению с литым состоянием.

Видно, что любой режим нагрева сплава, обработанного доломитом, увеличивает α , и только нагрев при 250 °C приводит к снижению α при $t_{\text{исп}} = 300...450$ °C. Следует отметить, что в этом случае появляется возможность получения довольно низких значений ТКЛР ($\alpha = 7,5-8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $t_{\text{исп}} = 400...450$ °C).

При изучении микроструктуры и измерении твердости установлено, что после нагрева при 200...250 °C травимость выделений кремнистой фазы увеличивается, а общая твердость сплава уменьшается с 430 до 270 НВ. Такое изменение твердости указывает на возможность растворения выделений кремнистой фазы, что может в последующем оказаться важным для проведения пластической деформации.

В связи с этим изучалось влияние температуры закалки на микроструктуру и тепловое расширение. Нагрев под закалку проводили при

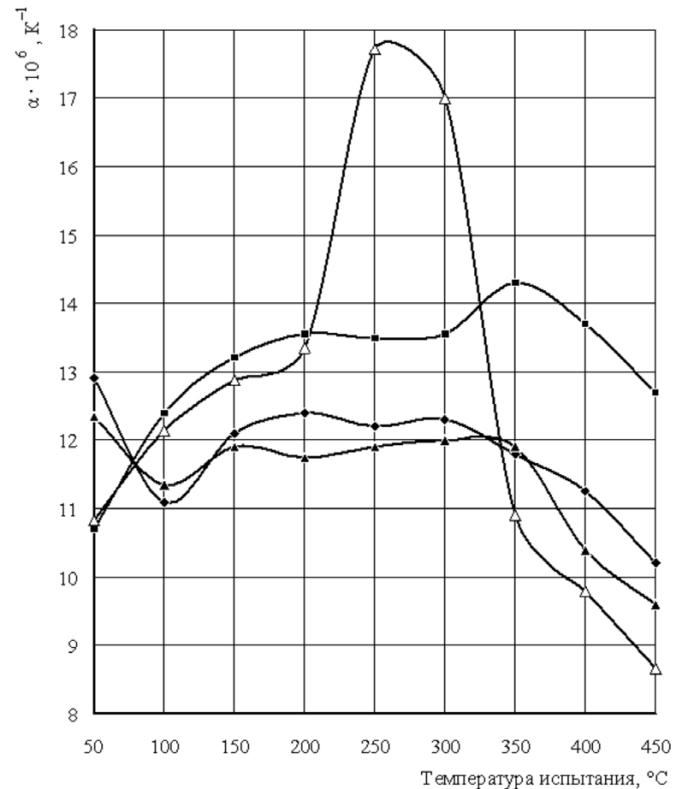


Рис. 2. Влияние температуры нагрева под закалку на линейное расширение сплава Si - 49 %Al ($\tau = 1$ ч, вода):

- \blacklozenge - без т/о; - \blacksquare - 500 °C; - \blacktriangle - 550 °C; - \blacktriangleleft - 600 °C

температурах 500, 550 и 600 °C в течение 1 ч с последующим охлаждением в воде. Результаты определения ТКЛР представлены на рис. 2. Наибольшему разложению кремнистой фазы соответствует наибольшая аномалия ТКЛР при $t_{\text{исп}} = 200-300$ °C и снижение его при $t_{\text{исп}} = 350-450$ °C. Эти результаты были дополнены нагревом образцов при температуре 600 °C в течение 1, 2 и 3 ч. Согласно диаграмме состояния Al-Si температура 600 °C означает выход в твердое состояние, однако в связи с большим количеством кремнистой фазы сплав в течение этого времени сохранял монолитность. Кремнистая фаза после трехчасовой выдержки наиболее растворена, что указывает на снижение ее коррозионной стойкости в одном и том же травителе. Разложение кремнистой фазы привело к общему увеличению содержания водорода в сплаве, которое достигало значений $5,86...6,05 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ металла. Естественно, что скорость охлаждения с одной и той же температуры нагрева определяет величину избыточного количества водорода. Наибольшую аномалию ТКЛР имеют образцы, охлажденные в воде (рис. 3). На основании ука-

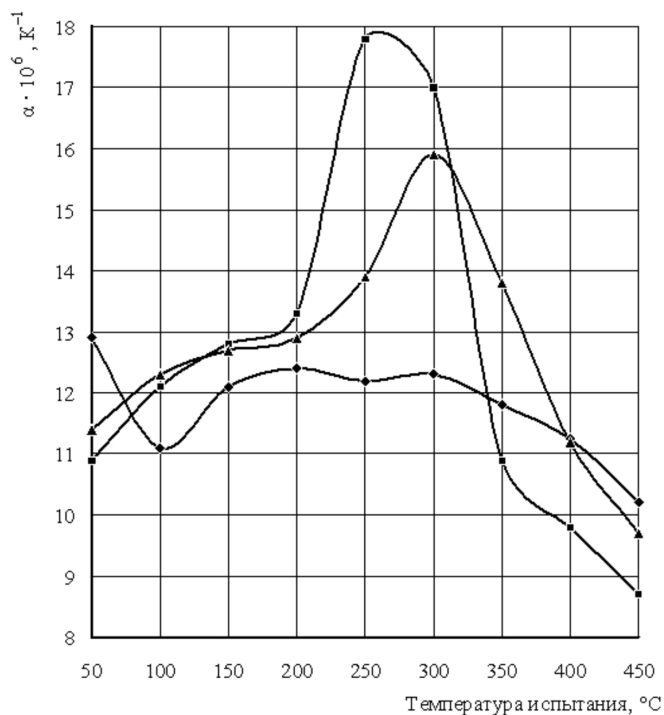


Рис. 3. Влияние среды охлаждения с 600 °С ($\tau = 1$ ч) на линейное расширение сплава Si – 4 9% Al (обработка расплава $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$):

– \blacklozenge – без т/о; – \blacksquare – вода; – \blacktriangle – воздух

званного был сделан вывод о целесообразности применения нагрева только при 550 °С.

Для более эффективного воздействия на кремнистую фазу, а следовательно, на содержание водорода в сплаве и тепловое расширение, было изучено влияние термоциклической обработки (ТЦО), один цикл которой предусматривал нагрев при 550 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением в воде. Общее количество циклов было доведено до пяти. При изучении микроструктуры в шлифах обнаруживаются области значительной протяженности со «следами» кремнистой фазы. Такое интенсивное разложение сопровождается уменьшением микротвердости кремнистой фазы с 6200 до 4700 МПа. В соответствии с этим находится изменение ТКЛР (рис. 4). Следовательно, термоциклическая обработка, разлагая кремнистую фазу и увеличивая содержание водорода в сплаве, повышает ТКЛР и создает аномалию теплового расширения при $t_{\text{исп}} = 200 \dots 300$ °С.

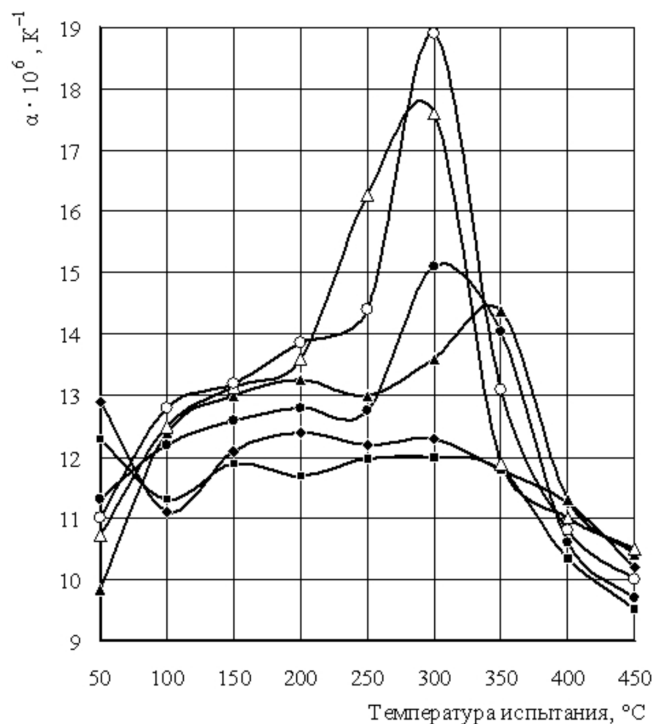


Рис. 4. Влияние термоциклической обработки на линейное расширение сплава Si – 49 % Al (1 цикл: 550 °С, $\tau = 1$ ч, вода):

– \blacklozenge – без т/о; – \blacksquare – 1 цикл; – \blacktriangle – 2 цикла; – Δ – 3 цикла; – \bullet – 4 цикла; – \circ – 5 циклов

Было установлено, что сплавы Si–49 % Al в закаленном состоянии всегда имеют ТКЛР выше, чем после охлаждения на воздухе. В связи с этим на рис. 5 приведены весьма важные результаты для поиска путей получения «легких инваров», способных быть конкурентами

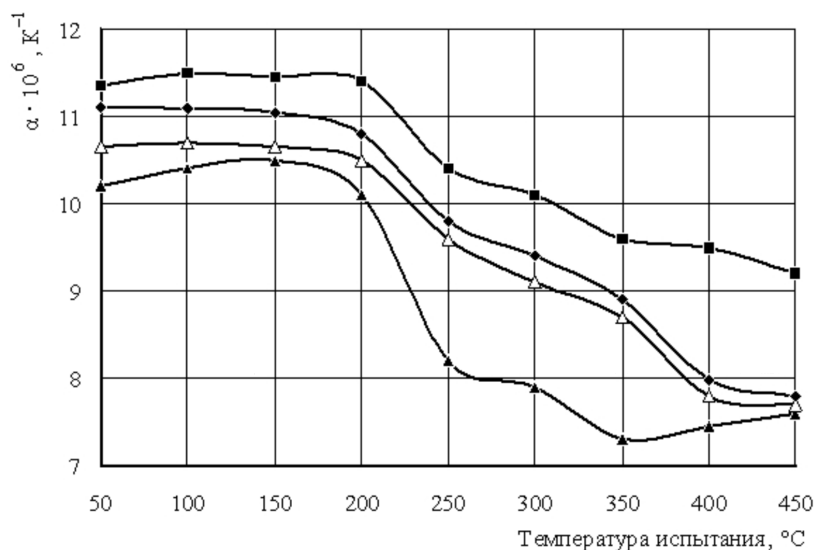


Рис. 5. Влияние температуры нагрева ($\tau = 5$ ч) на коэффициент линейного расширения сплава Si – 49 % Al:

– \blacklozenge – без т/о; – \blacksquare – 300 °С; – \blacktriangle – 450 °С; – Δ – 500 °С

Влияние термоциклической обработки на тепловое расширение кремниевых сплавов (обработка расплава $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) (1 цикл – 550 °С, 1 ч, вода)

Количество циклов	Коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ при $t, \text{ }^\circ\text{C}$								
	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Сплав Si – 35 % Al									
Исходный	8,8	8,9	9,0	10,5	10,4	7,9	7,6	7,1	6,0
3 цикла	7,8	7,7	6,9	6,8	6,6	6,2	5,8	5,2	5,2
4 цикла	9,0	9,1	9,2	8,4	8,9	10,5	7,6	3,2	1,8
Сплав Si – 30% Al									
Исходный	8,1	8,1	8,0	8,6	9,0	7,3	6,9	6,4	6,0
3 цикла	7,3	7,1	7,0	6,5	6,4	6,3	6,1	5,5	5,5
4 цикла	6,8	7,1	6,7	7,0	8,3	8,1	5,8	5,1	3,3

Fe-Ni-инваров. Установлено, что нагрев сплава Si–49 % Al при 300...500 °С существенно снижает ТКЛР при низких и высоких температурах испытания вплоть до получения значений $\alpha = 7,4\text{--}7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Это указывает на перспективность применения термической обработки для получения «легких инваров».

Для подтверждения эффективного влияния ТЦО были проанализированы сплавы Si–30...35 % Al. Показано, что ТЦО сплава Si–35 % Al может привести к снижению ТКЛР до уровня $\alpha = 7,8\text{--}5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (табл. 2). Уменьшение содержания алюминия в кремниевых сплавах до 30 % позволило установить возможность получения первого легкого сплава инварного типа с постоянным, не повышающимся ТКЛР после трех циклов обработки.

Для изученных сплавов также впервые получены значения $\alpha = 3,3\text{--}1,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $t_{\text{исп}} = 400\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ после четырех циклов термообработки.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что для создания «легких инваров» необходимо обращение к сплавам на

основе кремния с применением эффективных способов обработки расплава в сочетании с последующей термической обработкой. Применение «легких инваров» позволит получить большой экономический эффект при производстве космических аппаратов.

Список литературы

1. Афанасьев В.К. Об аномалии линейного расширения сплавов Al–Mg / В.К. Афанасьев, В.Л. Ухов, А.Н. Солопеко // Известия АН СССР «Металлы». – 1975. – № 5. – С. 89–91.
2. Афанасьев В.К. О новом способе дегазации металлов и сплавов / В.К. Афанасьев, С.В. Долгова, А.А. Копытько [и др.] // Металлургия машиностроения. – 2009. – № 4. – С. 4–10.
3. Афанасьев В.К. О влиянии кремния на тепловое расширение алюминия / В.К. Афанасьев, А.В. Горшенин, М.В. Попова и др. // Металлургия машиностроения. – 2010. – № 6. – С. 23–26.
4. Афанасьев В.К. О линейном расширении алюминия при нагреве / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, В.Ф. Фролов, А.Н. Любушкина // Металлы. – 2002. – № 2. – С. 47–53.



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

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

7. *Афанасьев В.К.* Водород и свойства сплавов алюминия с кремнием / В.К. Афанасьев, И.Н. Афанасьева, М.В. Попова, В.В. Герцен, М.К. Сарлин. – Абакан: Хакасское книжное изд-во, 1998. – 186 с.

8. *Афанасьев В.К.* Водород и свойства алюминиевых сплавов / В.К. Афанасьев. – Кемерово: Изд-во «Полиграф», 2010. – 426 с.

9. *Таблицы физических величин: справочник / под ред. акад. И.К. Кикоина.* – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

10. *Патент 2184164, МКИ⁶ С22С 1/06.* Способ изготовления изделий из сплава на основе кремния / Ю.В. Кузьмич, Б.М. Фрейдин, В.И. Сербя [и др.] (Россия). – Заявл. 10.07.2000. – Оpubл. 27.06.2002.

Features of influence of thermal processing on thermal expansion of silicon alloys

V.K. Afanasyev, M.V. Popova

Results of dilatometric researches of the silicon alloys containing 30–49 % of aluminum, are given in a range of temperatures of test 50–450 °C. Features of influence of thermal and thermocyclic processing on size and nature of change of temperature factor of linear expansion of alloys are studied. It is shown that application of effective ways of processing расплава in a combination to the subsequent thermocyclic processing allows to receive easy alloys of invarny type with Temperature factor of linear expansion which is not exceeding $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the specified range of temperatures of test.

Key words: aluminum, silicon, thermal expansion, thermal processing.