

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и инновационной
работе федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Владимирский государственный
университет имени Александра
Григорьевича и Николая Григорьевича
Столетовых», д.т.н., профессор



Александр Викторович
Федин

« 8 » Июня 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» на диссертационную работу Нгуен Куанг Хань «Влияние микроструктурных фосфорсодержащих лигатур на структуру и свойства заэвтектических силуминов и разработка технологии их плавки и литья для изготовления поршней», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.04 – «Литейное производство»

В настоящее время в Российской Федерации перед машиностроением стоит вопрос о повышении конкурентоспособности российской выпускаемой продукции, в т.ч. поршней для двигателей внутреннего сгорания. Поршни для автомобилей изготавливают чаще всего из эвтектических и заэвтектических силуминов с содержанием кремния 12-25 % масс. Как известно, модифицирование и микролегирование оказывают большое влияние на улучшение механических свойств и повышение эксплуатационных характеристик этих сплавов.

Актуальность темы диссертационной работы связана с тем, что для производства поршней широко применяются заэвтектические силумины, потому что они имеют повышенные жаропрочность и твердость, и пониженный коэффициент линейного расширения. Но в отличие от эвтектических силуминов заэвтектические имеют меньшую прочность, пластичность, теплопроводность и технологичность. Это связано, прежде всего, с образованием в процессе кристаллизации таких сплавов первичных кристаллов кремния, форма и размер которых значительно влияет на эксплуатационные свойства поршней. В общем случае, чем мельче первичные кристаллы кремния и чем равномернее они распределены в структуре отливки, тем выше эксплуатационные свойства поршней из заэвтектических силуминов. Традиционно для измельчения первичного кремния служат фосфорсодержащие модификаторы. Однако влияние состава и структуры самих фосфорсодержащих лигатур на эффективность их применения недостаточно глубоко изучено и представляет особый научный и практический интерес. Исходя из этого, работы, имеющие целью повысить качество поршней из заэвтектических силуминов за счет повышения эффективности модификаторов первичного кремния, являются весьма актуальными.

Цель диссертационной работы заключалась в определении наиболее предпочтительной структуры и фазового состава наноструктурированных фосфорсодержащих лигатур (Cu-P), влияние на структуру и свойства заэвтектических силуминов которых будет наиболее эффективным, а также разработка технологии плавки и литья для изготовления поршней из этих сплавов с высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследованы структуры и фазовый состав наноструктурированных фосфорсодержащих лигатур (Cu-P) в зависимости от способа их получения. Установлена скорость охлаждения в процессе кристаллизации медно-фосфористого сплава, позволяющая получать высокое содержание растворённого фосфора в их структуре.
2. Исследован процесс модифицирования заэвтектических силуминов, основываясь на теории кристаллизации первичного кремния на образующихся в расплаве центрах кристаллизации в виде микрочастиц

фосфида алюминия (AlP). Установлено оптимальное количество фосфора, вводимого лигатурами Cu-P, необходимое для максимального измельчения кристаллов первичного кремния.

3. Разработаны технологические основы получения мелкокристаллических лигатур медь-фосфор. Установлен желаемый вид лигатуры для эффективного модифицирования кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах.

4. Исследовано влияние на структуру и механические свойства заэвтектических силуминов комплексной обработки расплава: модифицирования наноструктурированной фосфорсодержащей лигатурой (Cu-P) с микролегирования церием. Установлены технологические параметры этого процесса.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 51 рисунка, 16 таблиц, 2 приложения. Библиографический список состоит из 112 наименований.

Во введении дано обоснование актуальности диссертации, отражена цель, раскрыта научная новизна, практическая значимость и приведена структура диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы, посвященный проблемам модифицирования алюминиевых сплавов. Проведен анализ современных технологий плавки и обработки алюминиевых расплавов. Рассмотрены основные элементы, влияющие на размер и форму первичных кристаллов кремния в заэвтектических силуминах. Фосфор определен как наиболее эффективный и широко используемый модификатор. Рассмотрены причины модифицирующего действия фосфора, заключающиеся в образовании фосфида алюминия (AlP) при добавлении фосфора в расплав. Фосфид алюминия имеет сходную по типу кристаллическую решетку и близкие её параметры по отношению к кремнию и служит подложкой для его кристаллизации. Обсуждены спорные вопросы теории модифицирования первичного кремния в заэвтектических силуминах.

Во второй главе изучались бинарные сплавы Al-20 масс. % Si; Al-21 масс. % Si и поршневой заэвтектический силумин АК21М2,5Н2,5 (ГОСТ

1583-93). Описывается технология их приготовления, а также технология модифицирования лигатурой МФ7 (Cu-7 масс. % Р), которую вводили в расплав силумина в разных формах:

1. Пруток диаметром 2-10 мм, полученный методом непрерывного литья при скорости охлаждения сплава 50-200 К/с.
2. Лента толщиной 0,2-0,5 мм, полученная при скорости охлаждения в интервале кристаллизации 10^3 - 10^4 К/с.
3. Фольга толщиной 10-30 мкм, полученная при скорости охлаждения 10^6 К/с.

Также для сравнения эффективности работы различных лигатур использовали лигатуры эвтектического и заэвтектического составов.

Кроме того, описана технология ввода церия.

Также описывается процесс исследования кристаллизации сплавов с использованием термоанализа и последующее исследование микроструктуры полученных образцов с применением различных современных методик, с привлечением современного исследовательского оборудования, например спектрометра фирмы «Thermo» марки ARL 4460 OES для определения химического состава образцов, сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 для исследования параметров микроструктуры, программно-аппаратного комплекса на основе оптической микроскопии Zeiss-Thixomet для металлографического анализа, фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Коэффициент линейного расширения сплавов в интервале температур 20-300 °С определяли на образцах, отлитых в кокиль, с помощью дилатометра по стандартной методике. Механические свойства образцов были определены с помощью разрывной машины РМГ 100-МГ4, твердость – на приборе твердомер универсальный марки «NEMESIS» и т.д.

В третьей главе представлены результаты исследования технологии получения лигатур Cu-P. Согласно теории, фосфор легко горит, поэтому его очень трудно вводить в лигатуры. Предложена конструкция реакционной камеры для приготовления сплава Cu-P, применение которой снижает потери фосфора на угар. Лигатура Cu-P, приготовленная по данной методике, содержала 7-11 масс. % фосфора. Этот метод не приводит к загрязнению окружающей среды. Анализ структуры лигатуры медь-фосфор показал, что она зависит от содержания введенного в неё фосфора и от скорости

охлаждения в процессе её кристаллизации. Чем больше скорость охлаждения лигатуры в процессе кристаллизации, тем меньше размер дендритной фазы αCu и больше растворённого в ней фосфора. Максимальное значение его содержания (1,70 масс. %) в растворе меди достигается при скорости кристаллизации сплава лигатуры 10^6 К/с.

В четвертой главе приведены результаты исследования по влиянию различных видов лигатур Cu-P на структуру и свойства сплавов АК20, АК21 и АК21М2,5Н2,5. Из представленных результатов видно, что лигатура МФ7 – доэвтектическая по содержанию фосфора и имеющая в своей структуре первичную фазу твёрдого раствора фосфора в меди, по модифицирующей эффективности выше, чем лигатуры Cu-P, в структуре которых эта фаза отсутствует. Максимальный эффект измельчения первичных кристаллов кремния достигается при вводе в расплав заэвтектического силумина лигатур МФ7 (лента, фольга), имеющих в своём составе растворённый в твердом растворе на основе меди фосфор в количестве до 1,70 масс. %. Установлено, что наиболее целесообразно вводить в расплав заэвтектического силумина лигатуру МФ7 при температуре 800 °С.

Представленные результаты для заэвтектических силуминов свидетельствуют о том, что механические свойства сплава АК21М2,5Н2,5 достаточно хорошо коррелируют с его структурой: чем меньше размер кристаллов кремния, тем выше прочность сплава при незначительном изменении твёрдости.

Также в главе рассмотрены особенности комплексной обработки поршневого заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5 модифицирующей лигатурой МФ7 в виде ленты с микролегированием церием, что позволило снизить коэффициент линейного расширения (КЛР) этого сплава на 10-13 %.

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что лигатура МФ7 в виде ленты является эффективным модификатором заэвтектических силуминов и может быть использована в качестве замены традиционных медь-фосфористых модификаторов в виде прутка или чушки.

В пятой главе приведены результаты опытно-промышленного опробования технологии совмещенного рафинирования, модифицирования и микролегирования поршневых заэвтектических силуминов во Вьетнамском технологическом институте (г. Ханой). Опробование показало, что значение коэффициента линейного расширения сплава АК21М2,5Н2,5, обработанного

по предложенной технологии, на 10 – 13 % ниже, чем у сплава без модификации. Помимо этого, совмещенная обработка расплава: флюсовое рафинирование (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl), модифицирование фосфором (лигатура МФ7 в виде ленты) и микролегирование церием (лигатура Al-15% Ce), позволяет получать коэффициент линейного расширения $(17,0-17,2) \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ для сплава АК21М2,5Н2,5 в интервале температур 20-300 °С. По результатам опробования сплава данная технология принята к введению в производство во Вьетнамском технологическом институте (г. Ханой).

В результате проведенных исследований автором диссертационной работы Нгуеном Куанг Ханем получены и сформулированы **новые научные результаты:**

1. Установлено, что оптимальным количеством фосфора для модифицирования заэвтектических силуминов является 0,04-0,05 % от массы плавки при вводе его лигатурой Cu-P, полученной со скоростью охлаждения в процессе кристаллизации 10^6 K/c (фольга) и 0,08-0,10 % от массы плавки для других видов лигатур, изготовленных при меньших скоростях охлаждения.

2. Доказано, что фосфор, растворённый в фазе αCu в структуре сплава Cu-P, для измельчения кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах более эффективен, чем фосфор в соединении Cu_3P .

3. Установлено, что модифицирование заэвтектических силуминов доэвтектической лигатурой Cu-P (МФ7) эффективнее, чем лигатурами эвтектического Cu-P (МФ8.5) и заэвтектического Cu-P (МФ10) составов, или материалом Cu_3P . В лигатуре МФ7 в виде фольги или ленты содержание растворённого фосфора достигает максимального значения – 1,70 масс. %.

Практическая значимость представленной диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработана технология изготовления отливки «Поршень» для двигателей внутреннего сгорания, предусматривающая использование наноструктурированных фосфорсодержащих лигатур и позволяющая, без снижения эффекта модифицирования первичного кремния в структуре заэвтектических силуминов, снизить расход фосфора до 0,04-0,05 %, вводимого с помощью этих лигатур.

2. Определены оптимальные технологические параметры модифицирования заэвтектических силуминов при совместном вводе в расплав 0,08 масс. % фосфора лигатурой МФ7 в виде ленты или фольги и церия в виде лигатуры Al-15 % Се в количестве 0,6 масс. %: температура модифицирования расплава – 790 ± 10 °С, длительность выдержки после ввода модификатора 15-20 мин.

3. Разработана технология комплексной обработки заэвтектических силуминов: флюсовое рафинирование (62,5 % NaCl + 25 % NaF + 12,5 % KCl), модифицирование лигатурой МФ7 в виде ленты и микролегирование церием в виде лигатуры (Al-15 % Се), которая позволяет получать поршни с высоким уровнем механических и эксплуатационных свойств: предел прочности – (165-170) МПа, твердость – (140-145) НВ.

4. Результаты исследований использованы в технологическом процессе изготовления поршней из сплава АК21М2,5Н2,5 и внедрены в производство во Вьетнамском технологическом институте.

5. Результаты работы нашли практическое применение в учебном процессе и исследовательской работе в НИТУ «МИСиС» на кафедре литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ), а также в ГТУ им Ле Куй Дона (СРВ) при выполнении курсовых и дипломных работ студентов.

Использование современного научно-исследовательского и технологического оборудования при выполнении данного исследования, а также получения схожих результатов на двух независимых площадках (НИТУ «МИСиС» (Россия) и ГТУ им Ле Куй Дона (СРВ)) позволяет обоснованно судить о **достоверности полученных результатов** и сделанных на их основе выводах.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии автора в теоретическом анализе существующих литературных источников, проведении плавок, подготовке и анализе образцов, получении и обработке экспериментальных данных, творческом осмыслении результатов экспериментов и подготовке научных публикаций по результатам данной работы.

Автореферат отражает содержание диссертации. Основные результаты, положения и выводы диссертации изложены в публикациях и соответствуют содержанию диссертации.

Замечания по диссертации

Диссертация выполнена на достаточно высоком научно-методическом уровне. Вместе с тем, по диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. При анализе проработанности темы исследования достаточно глубоко рассмотрены работы российских ученых, но явно недостаточное внимание уделено работам зарубежных исследователей, в том числе вьетнамских ученых.
2. В работе не уделено внимание вопросам использования в производстве поршней из заэвтектических силуминов возврата собственного производства и влияния фосфора, содержащегося в нем на процесс модифицирования сплава. Между тем, этот вопрос весьма важен для практики.
3. Вызывает сомнение результат, представленный на рисунке 28. Отсутствие на графике доверительного интервала для математического ожидания величины температуры начала первичной кристаллизации кремния в сплаве АК21, может ввести исследователя в заблуждение, поскольку, если все полученные значения математического ожидания попадают в доверительный интервал, говорить об увеличении температуры начала первичной кристаллизации кремния при модифицировании силумина некорректно.
4. Причина использования для совместной обработки заэвтектического силумина фосфором и церием недостаточно обоснована. Желательно было бы более подробное объяснение, почему среди всего множества РЗМ, для обработки был выбран именно церий. Доступность этого металла на рынке в настоящее время не может считаться достаточным основанием для его использования, т.к. другие РЗМ тоже доступны, а смеси РЗМ типа мишметаллов или дидимов ещё и дешевле чистых РЗМ. Также не совсем понятен механизм дополнительного измельчения первичных кристаллов кремния при совместном введении фосфора и церия.
5. Необходимо более подробно остановиться на изменении коэффициента линейного расширения сплава после модифицирования

фосфором, а также фосфором совместно с церием и описать причины, приводящие к этому, поскольку химический состав сплава до и после модифицирования практически не изменился, очевидно, причина кроется в изменении доли фаз в сплаве. Этому вопросу следовало бы уделить большее внимание.

6. Качество некоторых иллюстраций, приведенных в диссертации (например, рис. 13, 18а, 20, 23, 24, 25) явно далеко от полиграфического. Надписи мелким шрифтом, встречающиеся там, при столь невысоком качестве самих рисунков расплываются и плохо читаемы. Идея помещения рисунка в таблицу (Таблица 7) не совсем удачна.

7. Текст диссертации содержит некоторое количество грамматических и стилистических ошибок, что объясняется тем, что русский язык для автора не родной. Тем не менее, это отчасти усложняет восприятие текста.

Указанные замечания не снижают ценность и общую положительную оценку диссертационной работы, не влияют на основные научные и практические результаты и не затрагивают основных положений, вынесенных соискателем на защиту.

Заключение

Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу на актуальную тему, выполненную автором на достаточно высоком научном и методическом уровне. Результаты, полученные диссертантом и изложенные в работе, обладают научной новизной и имеют практическую значимость.

Изложенные авторами результаты исследования, полученные при плавке и литье азвтектических силуминов можно рекомендовать к использованию на предприятиях, занимающихся производством автомобильных поршней (например, ОАО «Заволжский моторный завод», ПАО «Автодизель», АО «АвтоВАЗ» и др.).

Диссертационная работа соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», а ее автор Нгуен Куанг Хань

заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.04 – «Литейное производство».

Доклад соискателя Нгуен Куанг Хань по теме диссертации был заслушан и обсужден на научном семинаре кафедры «Технологии функциональных и конструкционных материалов» (ТФиКМ) ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ) «8» июня 2020 года. Отзыв на диссертацию утвержден на заседании кафедры ТФиКМ (протокол № 9 от «8» июня 2020 года).

Отзыв подготовил:

Зав. кафедрой «Технологии функциональных
и конструкционных материалов» ВлГУ,
д.т.н., профессор, заслуженный деятель
науки и техники Российской Федерации



Владимир Андреевич
Кечин

Подпись В.А. Кечина удостоверяю:

Ученый секретарь
Ученого Совета ВлГУ



Татьяна Григорьевна
Коннова

Наименование организации в соответствии с уставом: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ). Адрес: 600000, г. Владимир, ул. Горького, 87. Тел.: +7 (4922) 53-25-75, 47-98-21, 47-75-82; e-mail: kechin@vlsu.ru.