

*На правах рукописи*



**КРИВОПАЛОВ Дмитрий Сергеевич**

**ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ ПРИ  
ПОДГОТОВКЕ АЛЮМИНИЕВЫХ РАСПЛАВОВ К ЛИТЬЮ С ЦЕЛЬЮ ПО-  
ВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

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

Нижний Новгород 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» на кафедре «Литейные и высокоэффективные технологии» (г. Самара)

**Научный руководитель**

доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедры «ЛитВТ» СамГТУ  
**Никитин Владимир Иванович**

**Официальные оппоненты:**

**Деев Владислав Борисович**  
доктор технических наук,  
Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»,  
профессор кафедры «Литейные технологии  
и художественная обработка материалов»  
(г. Москва)

**Прусов Евгений Сергеевич**

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

**Ведущая организация**

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный  
университет»

Защита состоится «23» декабря 2016г. В 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.07 при ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24, корп. 1, ауд. 1315.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

[http://www.nntu.ru/sites/default/files/file/dissertacii/2016/krivopalov\\_d\\_s.pdf](http://www.nntu.ru/sites/default/files/file/dissertacii/2016/krivopalov_d_s.pdf)

Автореферат разослан «22» октября 2016 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета



Пачурин Герман  
Васильевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Алюминий и сплавы на его основе в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях промышленности (автомобилестроение, авиа- и ракетостроение и др.) вследствие их малого удельного веса, повышенных технологических и эксплуатационных свойств и их способности к рециклируемости. Одним из резервов измельчения структуры, улучшения литейных и физико-механических свойств литых алюминиевых сплавов и снижения брака отливок является применение явления структурной наследственности (ЯСН). Решающим этапом в его практическом применении является передача заложенной в шихте и металле полезная информация через жидкую фазу и её проявление при кристаллизации и затвердевании. Следовательно, развитие и применение ЯСН в производстве алюминиевого литья *является актуальной задачей*, позволяющей осуществлять выбор и применение эффективных модификаторов и достигать высокого качества литых изделий.

Анализ многих публикаций, посвящённых проблеме повышения качества литых изделий из алюминиевых сплавов показывает, что доминирующей проблемой в теории и практике литейного производства являются операции по подготовке расплавов. В работах самарской школы литейщиков ранее установлено, что положительная структурная информация от шихтовых металлов при определённых технологических условиях наследуется через расплав к литым изделиям и обеспечивает достижение повышенного качества. С позиции ЯСН дальнейший интерес представляют исследования по получению более эффективных модификаторов и влиянию структуры на свойства алюминиевых сплавов и изделий из них. Конечной целью такого рода исследования является сокращение расхода модификаторов, достижение мелкозернистой структуры и повышение механических, технологических и эксплуатационных свойств отливок, слитков, а также получаемых из них конечных изделий.

Важность и *актуальность выбранной темы* подтверждается также и тем, что настоящая работа выполнена с учётом важного положения принятого в Технологической платформе «Материалы и технологии металлургии – «Проведение комплекса работ по разработке стратегии устойчивого и ресурсно-возобновляемого развития металлургической отрасли, включающего технологии *повышения качества металлов и сплавов за счёт легирования, модифицирования, создания новых экономических и эффективных лигатур и способов их использования для повышения качества металлопродукции.*»

Работа выполнена в рамках реализации Государственных программ Самарской области «Инновационное развитие предприятий машиностроительного комплекса Самарской области до 2020 г.» Раздел «Металлургическое производство»; программы сотрудничества ОАО «АВТОВАЗ» с базовыми ВУЗами России «Разработка комплексной внепечной обработки расплавов и модернизация технологии получения автомобильных отливок из алюминиевых сплавов на 2012-2016 гг.»; Межотраслевой программы по освоению новых видов и улучшению качества металлопродукции для автомобилестроения на период 2010-2015 гг.; контракта № 14.513.11.0042 на 2013 г. ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 гг.

**Целью работы** является исследование и разработка комплекса инновационных технологических решений, направленных на получение и применение микрокристаллических модификаторов для подготовки алюминиевых расплавов к литью.

**Для достижения поставленной цели в работе решали следующие основные задачи:**

1. Теоретически обосновать эффективность модифицирования алюминия и его сплавов малыми добавками микрокристаллических лигатур разных типов.
2. Разработать технологии получения высокоэффективных модифицирующих лигатур на основе алюминия специальными способами и исследовать их качество.
3. Обосновать составы и состояния наиболее эффективных модификаторов для алюминия, силуминов и магналиев и установить оптимальные параметры подготовки расплавов к литью.
4. Провести опытно-промышленные испытания подготовки алюминиево-кремниевых расплавов к литью в производственных условиях МтП ОАО «АВТОВАЗ» и разработать технологические рекомендации с целью повышения качества литых изделий.

**Научная новизна работы:**

1. Впервые разработан новый класс модификаторов – наноструктурированные алюминиевые лигатуры, полученные методом сверхбыстрой закалки в виде фрагментов быстрозакаленных лент.

2. Теоретически обоснована высокая эффективность малых добавок микрокристаллических и наноструктурированных лигатур для модифицирования алюминиевых сплавов эвтектического типа и со структурой твёрдого раствора на основе применения закономерностей явления структурной наследственности и электронной теории модифицирования.

3. Впервые выполнена классификация структур модифицирующих лигатур на основе алюминия в зависимости от среднего размера интерметаллидов в лигатурах.

4. Теоретически установлено и экспериментально доказано, что применение модифицирующих лигатур, полученных с высокими скоростями охлаждения, позволяет существенно снизить их расход и повысить физико-механических свойств сплавов.

**Практическая значимость:**

1. Разработаны новые технологии получения мелко- и микрокристаллических модифицирующих лигатур специальными способами: жидкофазные, кристаллизационные, деформационные и комбинированные способы. Дополнена классификация специальных способов получения лигатур.

2. Определены эффективные типы лигатур и параметры модифицирования алюминия и сплавов систем Al-Si и Al-Mg.

3. Разработан технологический регламент для получения микрокристаллических лигатур типа AlTi<sub>5</sub>, AlZr<sub>4</sub> и AlSc<sub>2,12</sub> в условиях Центра литейных технологий (ЦЛТ) СамГТУ (ТИ-ЛВТ-05-2015).

4. Проведены опытно-промышленные испытания эффективных технологий обработки расплавов в ПАЛ МтП ОАО «АВТОВАЗ».

5. Получены и испытаны опытные партии промышленных отливок «Поршень» (АК10М2Н) и «Головка блока цилиндров» (АК6М2) с применением мелкокристаллических модификаторов AlTi5B1 и AlSr10.

6. Разработаны технологические рекомендации по применению комплексной подготовки жидких силуминов к литью в условиях производства алюминиевого литья МтП ОАО «АВТОВАЗ».

**Личный вклад автора** состоит в теоретическом обосновании поставленных целей и задач, проведении экспериментальных и промышленных исследований и испытаний, анализе полученных результатов и их обобщении, подготовке и публикации статей, участии в международных выставках и конференциях.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научно-технических мероприятиях: IV-VI Всероссийских научно-технических конференциях «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» (2012...2014 г.г., Самара); Международной научно-практической конференции «Наука и образование в жизни современного общества.» (г. Тамбов, 2012г.); 11-й, 12-й и 13-й международных специализированных выставках «Промышленный салон» (г. Самара, 2012-2014гг); Одиннадцатом съезде литейщиков России (г. Екатеринбург, 2013г.); Молодёжном форуме ПФО iВолга (г. Самара, 2013г.); Международной Петербургской технической ярмарке (г. Санкт-Петербург, 2013г.); VII Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии» (г. Москва, 2013г.). За участие в международных выставках «Промышленный салон» получены 3 диплома и награда за разработку комплексных технологий обработки алюминиевых сплавов. За участие в Международной Петербургской технической ярмарке также получен диплом за разработку «Технологии получения и применения высокоэффективных модификаторов для обработки алюминиевых расплавов» в номинации «Лучший инновационный проект в области передовых технологий машиностроения и металлургии».

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 32 научные работы в журналах и сборниках трудов российских и международных научно-технических конференций, в том числе 16 в изданиях из перечня ведущих научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ, а также имеется патент на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, библиографического списка и приложений. Диссертация изложена на 171 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков, 37 таблиц, а также список литературы из 110 наименований.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Теоретические и экспериментальные обоснования высокоэффективного наследственного влияния микрокристаллических модификаторов на структуру и свойства алюминиевых сплавов.

2. Опытные технологии получения микрокристаллических модификаторов специальными способами обработки.

3. Классификация модифицирующих алюминиевых лигатур, полученных кристаллизационными и комбинированными способами обработки.

4. Исследование нового класса наноструктурированных модификаторов AlTi10 и AlZr10, а также детальный анализ лигатуры AlSc2.

5. Результаты и рекомендации опытно-промышленной апробации технологии комплексной обработки промышленных силуминов.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая ценность работы.

**В первой главе** проведен обзор литературы, посвященный проблемам наследственности и модифицирования алюминиевых сплавов различного назначения. Проведён анализ современных технологий плавки и обработки алюминиевых расплавов.

Наибольший вклад в изучение теории и практики наследственного влияния структуры шихтовых металлов внесли работы В.И. Данилова, А.Г. Спасского, Д.П. Ловцова, Г.Г. Крушенко, В.И. Никитина, А.В. Вахобова, П.С. Попеля, И.В. Гаврилина, И.Г. Бродовой, А.М. Парамонова, В.Б. Деева, К.В. Никитина и др.

В настоящее время известно большое число разработанных специальных способов обработки шихты, которые позволяют существенно изменить и повысить эффективность металлических модификаторов за счет измельчения их зародышеобразующих фаз (работы В.И. Напалкова, В.М. Замятина, Хосена Ри, В.Ю. Стеценко, Т.Д. Джураева, К.В. Никитина, А.Г. Панова и др.). Надежное измельчение структуры сплавов может быть достигнуто только при оптимальном добавлении модификатора и комплексном проведении мероприятий: резкое увеличение модифицирующей способности лигатуры; дифференцированный выбор и применение модификатора с учетом природы сплава и условий литья; сокращения интервала времени от ввода модификатора в расплав до кристаллизации. В связи с этим понятен теоретический и практический интерес к получению модифицирующих лигатур. Существенный вклад в развитие теоретических основ модифицирования алюминиевых сплавов внесли М.В. Мальцев, Л.К. Ламихов, Г.Б. Строганов В.И. Напалков, В.И. Никитин, К.В. Никитин и др.

На основании литературного обзора в диссертационной работе сформулированы цель и основные задачи исследования.

**Во второй главе** представлена методика проведения исследований, включающая анализ технологии получения лигатур, методы исследования структуры, механических и физических свойств сплавов, технологические параметры подготовки расплавов к литью. Объектами исследования являлись исходные чушковые и кокильные лигатуры зарубежных и отечественных производителей, а также литейные и деформируемые алюминиевые сплавы, широко применяющиеся в отечественной промышленности и Самарском регионе.

Экспериментальные плавки проводили в условиях Центра литейных технологий СамГТУ в печах сопротивления в стальных и графитовых тиглях различной емкости (от 0,5 до 30 кг по алюминию). Плотность сплавов в твердом состоянии определяли методом гидростатического взвешивания, электропроводность – вихретоковым структуроскопом ВС-30Н (точность  $\pm 0,1$  МСм/м). Химический состав сплавов определяли спектральным методом в заводских лабораториях самарских предприятий: ЗАО «АЛ-КОА-СМЗ», ОАО «Кузнецов», ОАО «АВТОВАЗ». Газосодержание сплавов определяли методом вакуум-нагрева с масс-спектрометрическим анализатором в динамическом

режиме по ГОСТ211321.1-81 (ЦЗЛ ЗАО «СМЗ-АЛКОА»). Механические свойства (предел прочности, относительное удлинение, твёрдость) сплавов определяли по ГОСТ 1497-84 в лабораториях ОАО РКЦ «Прогресс», ОАО «АВТОВАЗ» и в лаборатории Самарского Государственного Аэрокосмического Университета (СГАУ, г. Самара). Количественный анализ микроструктуры сплавов и лигатур выполняли на промышленном программно-аппаратном комплексе анализа изображений «SIAMS 700». Для более глубокого анализа микроструктуры лигатур образцы подвергались исследованию методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа в центре коллективного пользования СамГТУ.

Используемые в работе промышленные силумины АК6М2 (ГОСТ 1583-93) и АК10М2Н (ГОСТ 30620-98) получены с ОАО «АВТОВАЗ» в виде возврата собственного производства (ВСП). Сплав АК9ч (ГОСТ 1583-93) получен с предприятия ОАО ПКФ «Вершина» в виде стандартных чушек массой 16 кг. Деформируемый сплав АМг4,5 (ГОСТ 4784-74) приготовлен из первичных материалов в условия Центра литейных технологий СамГТУ. Далее из этих сплавов получали шихтовые переплавы, которые использовали для проведения экспериментальных плавов с модифицированием.

Статистическая обработка результатов экспериментальных исследований осуществлялась с использованием методов статистического анализа и программы Microsoft®Excel2007: определяли выборочную дисперсию  $S_x^2$  и стандартное отклонение  $S_x$ .

**В третьей главе** приведены технологические параметры получения микрокристаллических модификаторов в условиях Центра литейных технологий СамГТУ и результаты исследования их качества.

Применяли первичные чушковые и специальные лигатуры: AlSr10 (производство ИГМЗ, Таджикистан; LSM, Англия); AlTi10 (производство LSM); прутковая лигатура AlTi5B1 (производство KBM, Нидерланды); центробежная лигатура AlZr4 (производство ЦЛТ СамГТУ); кокильная лигатура AlSc2 (производство «Интермикс-мет, Москва). Используемые лигатуры соответствуют основным требованиям ГОСТ Р 53777-2010. Стоит отметить, что в данном ГОСТе не регламентируются структурные параметры лигатур. Исходя из этого, актуальной задачей является разработка и применение новых специальных способов получения лигатур для достижения максимально мелкой структуры сплавов.

Применяли специальные способы обработки лигатур: жидкофазные (перегревы до 850-1050°C, выдержка 15-20 минут), кристаллизационные (заливка в валковый кристаллизатор со скоростью охлаждения порядка  $10^3$  °C/с и получение лент толщиной 1-1,5 мм), твердофазные (горячая деформация  $\varepsilon = 40\%$ ). Чушковые лигатуры характеризуются наличием крупных интерметаллидов (длина до 500-600 мкм) и грубой пористостью (3-5 баллы). При использовании специальных способов обработки достигали многократного измельчения структуры лигатур: число интерметаллидов (ИМ) в лигатурах AlSr10 (ИГМЗ, LSM) увеличивается практически в 100 раз, а средние размеры уменьшаются в 125-500 раз. Применение комбинированного способа получения (жидкофазная + кристаллизационная) обеспечивает формирование кардинально иного морфологического типа структуры лигатур (рис. 1): округлость частиц SrAl<sub>4</sub> и равномерность их распределения. Подобные изменения в микростроении наблюдали и в других лигатурах.

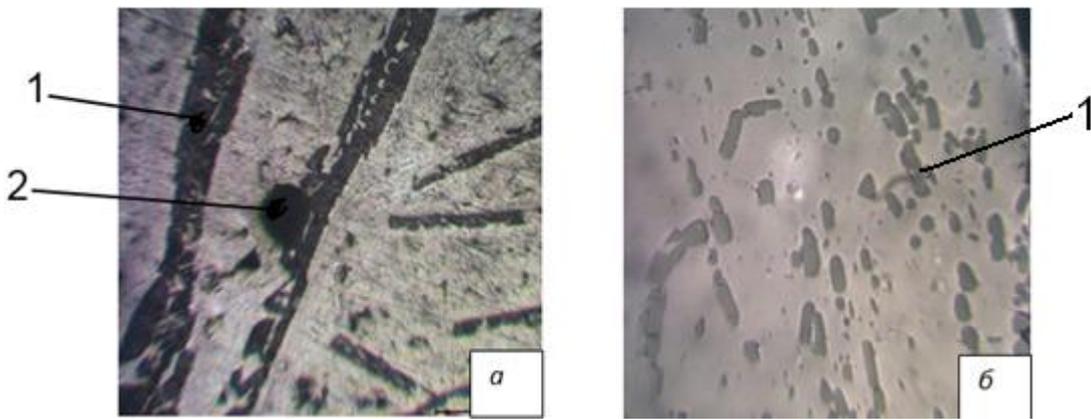


Рис. 1. Микроструктура лигатуры AlSr10: а – чушковая(х100); б – валковая, пластины после комбинированной обработки(х500); 1 – SrAl<sub>4</sub>; 2 – газовая пора

Анализ состава деформируемых алюминиевых сплавов показывает, что применение переходных металлов в качестве модифицирующих компонентов оказывает эффективное действие на механические, технологические и антикоррозионные свойства алюминиевых сплавов. Лигатуры с переходными металлами (Sc, Ti, Zr, Cr) получали заливкой в валковый водоохлаждаемый кристаллизатор с расстоянием между валками 1-1,5 мм ( $v_{\text{охл}} \sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C/сек}$ ), а также в прутковый кокиль ( $\text{Ø} = 3,5\text{мм}$ ,  $v_{\text{охл}} \sim 60^\circ\text{C/с}$ ).

Исследовали первичную лигатуру AlSc2, которая представляет собой плоскую вертикальную кокильную отливку – толщина 30 мм, масса 8,9 кг. Схема испытаний, химический состав и электропроводность лигатуры показаны на рис. 2.

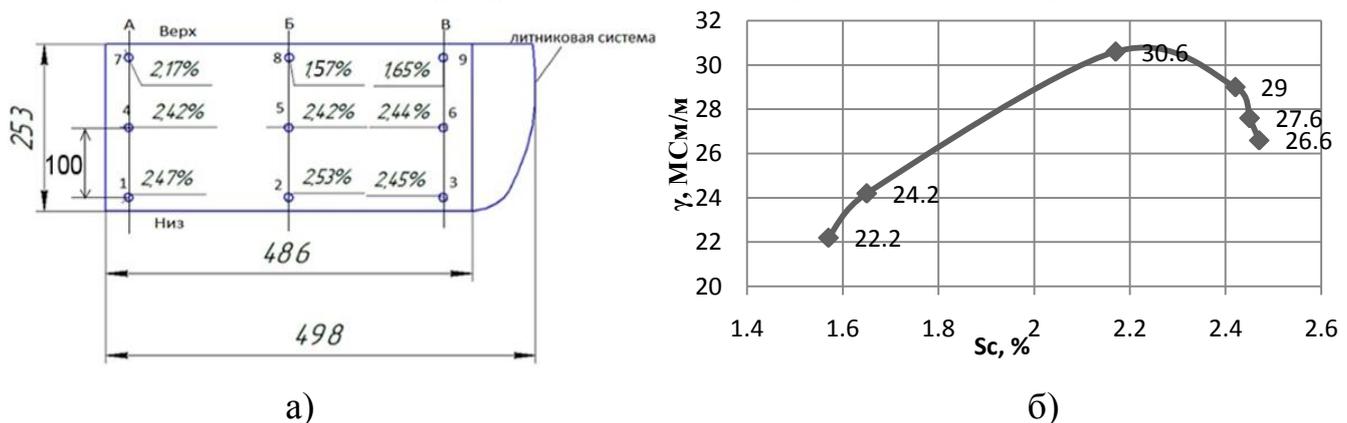


Рис. 2. Характеристики кокильной лигатуры AlSc2: а – размеры, схема испытаний и содержание Sc в точках 1-9 (% по масс.); б - изменение электропроводности лигатуры в зависимости от содержания Sc

В кокильной лигатуре AlSc2 наблюдается неравномерность распределения скандия по высоте отливки. Способ получения обеспечивает невысокую скорость охлаждения ( $v_{\text{охл}} \approx 10^\circ\text{C/с}$ ), что отрицательно сказывается на структуре лигатуры и в дальнейшем - на низком эффекте при модифицировании. Для измельчения структуры разработали специальный способ получения лигатуры с высокими скоростями охлаждения ( $10^3\text{-}10^6^\circ\text{C}$ ). Это позволило получить следующие изменения в структуре лигатуры:

1. Изменение морфологии интерметаллидов с пластинчатой и фигурной до сфероидальной.
2. Увеличение равномерности распределения интерметаллидов по всему объёму
3. Уменьшение среднего размера интерметаллидов в валковой и прутковой лигатурах до 7-10 мкм.

Впервые исследовали новый класс модификаторов, полученных в МИФИ-АМЕТО (г. Москва) методом сверхбыстрой закалки ( $v_{\text{охл}} \geq 10^6$  °C/c) в виде фрагментов быстрозакаленных лент. По степени эффективности данные лигатуры AlTi10 и AlZr10 в несколько раз превосходят чушковые, кокильные и даже валковые лигатуры.

Для выявления структурных особенностей быстрозакаленных лигатур проводили микроструктурные и микрорентгеноспектральные исследования (рис. 3).

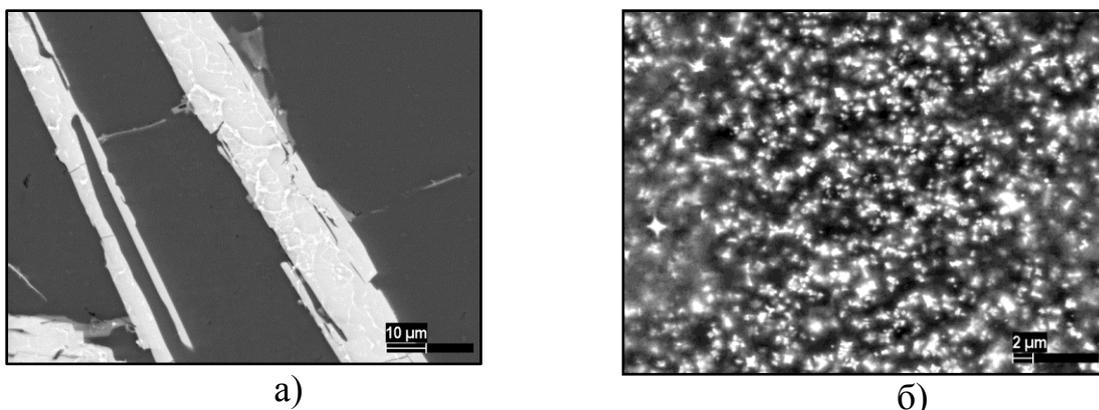


Рис. 3. - Микроструктура чушковой (а) и наноструктурированной (б) лигатуры AlZr10

Анализ микроструктуры показал, что при кристаллизации с высокими скоростями охлаждения достигается уменьшение размеров интерметаллидов в сотни раз. При этом происходит и кардинальное изменение их морфологии. Так, в чушковой лигатуре

Таблица 1 – Классификация структур модифицирующих лигатур на основе алюминия

Класс	Средний размер ИМ, мкм (нм)	Доля ИМ, %	Характеристика лигатуры	Вид и состав модификаторов	$v_{\text{охл}}$ , °C/c
1	Более 100 (более $10^5$ )	Более 50	Крупнокристаллическая (ККЛ)	AlSr10 (ч), AlTi10(ч)	$\leq 10$
2	От 50 до 100 ( $5 \cdot 10^4 - 10^5$ )	Более 60	Мелкокристаллическая (МКЛ)	AlSc2(к), AlTi5B1(п), AlZr4(ц), AlSr10(д)	$10 - 10^2$
3	От 10 до 50 ( $10^4 - 5 \cdot 10^4$ )	Более 70	Микрокристаллическая (МиКЛ)	AlSc2(в,п), AlTi5B1(в), AlSr10(в,п, в+д), AlTi5(в)	$10^2 - 10^3$
4	До 0,1 (до 100)	10-20	Наноструктурированная (НсЛ)	AlTi10(бз), AlZr10(бз)	$\geq 10^6$
	От 0,1 до 1 (100-1000)	55-65			

\*ИМ – интерметаллиды, ч – чушковая, к – кокильная, п – прутковая, ц – центробежная, в – валковая, д – деформированная, бз – быстрозакалённая

интерметаллидная фаза  $\text{Al}_3\text{Zr}$  кристаллизуется в виде игл и пластин длиной порядка до 1000 мкм и шириной до 20 мкм. В наноструктурированной лигатуре появляются дисперсные выделения интерметаллидов, размеры которых составляют 0,2...0,7 мкм (доля 55...65%) и наноразмерные интерметаллиды до 100 нм (доля 10...20%).

Результаты многочисленных исследований позволяют заключить, что эффективность модифицирующих лигатур должна определяться не только их составом, но и способом их получения. В табл. 1 впервые представлена классификация структур исследуемых в работе модифицирующих лигатур на основе алюминия в зависимости от скорости охлаждения, среднего размера и доли интерметаллидов.

Согласно известной классификации специальных способов обработки шихтовых металлов, к кристаллизационным способам (по В.И. Никитину) получения модифицирующих лигатур относятся способы, при которых скорость охлаждения составляет  $\geq 10^\circ\text{C}/\text{с}$ . Анализ микроструктуры исследуемых лигатур показал, что технологии получения кристаллизационными способами с высокими скоростями охлаждения способствуют формированию мелкодисперсных интерметаллидных фаз. Сравнительные металлографические и фазовые анализы показали, что в чушковых лигатурах ( $v_{\text{охл}} \leq 10^\circ\text{C}/\text{с}$ ) формируются крупноигольчатые интерметаллиды ( $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{SrAl}_4$ ,  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{ScAl}_3$ ) крайне неоднородные по составу и размерам. Такие интерметаллиды имеют более дефектное строение, т.к. они приобретают свою морфологию за счёт преимущественного роста одной грани и за счёт объединения соседних интерметаллидов. В микроструктуре лигатур, прошедших специальную обработку (МКЛ, МиКЛ, НсЛ), наблюдается большое разнообразие морфологии: глобулярная форма ( $\text{AlSr}_{10}$ ), многоугольники и пластины ( $\text{AlSc}_2$ ), мелкоигольчатая форма ( $\text{AlTi}_5$ ,  $\text{AlZr}_4$ ). Наиболее важной характеристикой этих лигатур является средний размер интерметаллидов. В зависимости от скорости охлаждения этот параметр может уменьшаться в десятки - сотни раз.

Согласно закономерностям ЯСН наиболее высокой модифицирующей способностью должны обладать наноструктурированные лигатуры, которые замыкают таблицу представленной классификации.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования по влиянию микрокристаллических модифицирующих лигатур (МиКЛ) на эффективность модифицирования алюминия и его сплавов.

*Модифицирование сплава АК9ч.* Проведены исследования по влиянию модификаторов типа Al-Ti, Al-Sr и Al-Ti-B на структуру и свойства сплава аэрокосмического назначения. Плавки сплава массой 0,5 кг проводили в стальном окрашенном тигле печи сопротивления GRAFICARBO GF.1100. Порядок модифицирования: нагрев расплава до  $740^\circ\text{C}$ ; ввод расчётного количества модификатора; перемешивание расплава 5 минут; выдержка расплава в течение 10 мин.; снятие шлака и заливка проб (графитовая и металлическая формы,  $T_{\text{зал}} = 720 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Содержание Sr изменяли в интервале 0,005 – 0,02%; содержание Ti – от 0,005 до 0,03%.

В ходе экспериментов получен большой объём информации относительно изменения структурных параметров (число и размеры дендритов  $\alpha\text{-Al}$ ), электропроводности и механических свойств сплава в литом состоянии. При этом достигали образования хорошо модифицированной структуры - увеличение числа дендритов в 1,5-2 раза (рис. 4) и повышение физико-механических свойств при малых добавках Sr (0.015%) и Ti (0.02%). Наибольшие эффекты модифицирования сплава АК9ч (близок к эвтектическим составам) достигаются в случаях применения лигатуры  $\text{AlSr}_{10}$  (0.015%Sr), обработанной специальными способами. Предел прочности увеличился на 25%, относи-

тельное удлинение возросло в 3,3 раза, а электропроводность сплава повысилась с 17,8 до 21,1 МСм/м. Импортная прутковая лигатура AlTi5B1 показала худшие результаты в сравнении с быстрозакристаллизованными лигатурами.

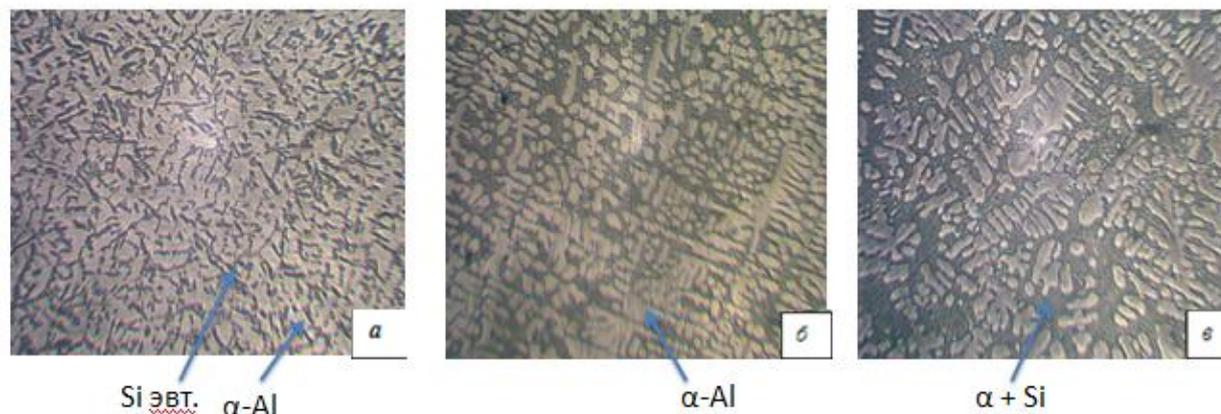


Рис. 4. Микроструктура литого сплава АК9ч: а – исходный; б – модифицированный 0,015%Sr; в – модифицированный 0,02%Sr (валковые МиКЛ AlSr10).

Обработка расплава АК6М2. Проведены исследования по влиянию модифицирующей и комплексной обработки расплава АК6М2 с применением мелкокристаллических модификаторов и рафинирующих флюсов (сплав автомобильного назначения).

Применяли модификаторы, используемые для модифицирования сплава АК9ч: AlSr10 (чушковая, валковая + деформированная, валковая, комплексная); AlTi5 (валковая); AlTi5B1 (прутковая, переплав прутковой). Параметры модифицирования аналогичны сплаву АК9ч. Содержание Sr и Ti изменяли в интервале 0,01-0,02%. В отдельных случаях расплав обрабатывали флюсами. Изучали параметры структуры (размеры и число  $\alpha$ -Al), электропроводность сплава и механические свойства сплава в литом состоянии.

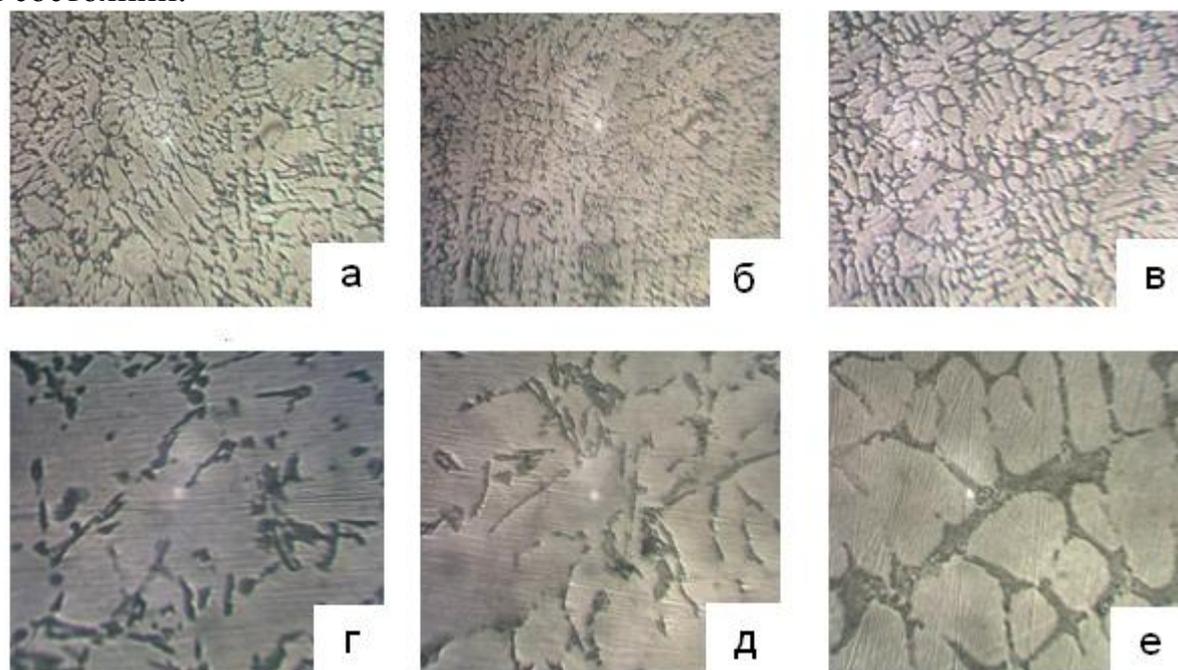


Рис. 5. Микроструктуры сплава АК6М2: а-в – дендриты  $\alpha$ -Al (x100), г-е - эвтектический Si (x500); а,г – без обработки; б,д - 0,13% Arsal 2120 + 0,02% Ti (чушковая лигатура AlTi10, «AFILLIPS»); в,е - 0,02%Sr (прутковая лигатура  $\varnothing$ 9мм AlSr10, «КВМ»)

Наибольшие эффекты модифицирования достигнуты при добавках 0,02%Sr (валковая и деформированная лигатуры AlSr10) и 0,02%Ti (валковая лигатура AlTi5). Прутковая импортная лигатура не оказала высокого эффекта модифицирования. Аналогичные результаты получали и для сплава АК9ч. При модифицировании стронцием электропроводность сплава повысилась на 2 единицы, в то время как при модифицировании титаном она осталась на том же уровне. Гораздо бóльший эффект зафиксирован на измельчении структуры сплава: число дендритов  $\alpha$ -Al возросло в 3,3 (модифицирование Sr) и в 2,4 (модифицирование Ti) раза. Эффективность действия лигатуры AlTi5, полученной комбинированным способом (перегрев + быстрая кристаллизация), оказалась выше, чем обработка силуминов импортной прутковой лигатурой AlTi5B1.

Предварительно проводили исследования восьми рафинирующих флюсов известных зарубежных производителей (Arsal, Germinal, Dursalit, Probat fluss и др.). Лучшие результаты показал флюс марки Arsal 2120, при вводе которого достигали максимальную плотность и минимальное газосодержание сплава. Далее использовали флюс Arsal 2120 для проведения комплексной обработки расплавов совместно с модификаторами AlSr10, AlTi10 и AlTi5.

На программно-аппаратном комплексе SIAMS-700 провели анализ микроструктуры и структурных параметров сплава АК6М2 (рис. 5). Лучшие результаты получены на сплаве, модифицированном промышленными лигатурами AlTi10 в совокупности с флюсом Arsal 2120 и AlSr10 (КВМ) без флюса. Обработка расплава титановыми лигатурами оказывает высокое модифицирующее влияние на дендриты  $\alpha$ -Al: количество дендритов увеличилось на 40%; средний размер дендритов уменьшился на 26%. Модифицирование стронциевыми лигатурами оказало лучшее модифицирующее воздействие на кристаллы эвтектического кремния - количество Si<sub>2</sub> возросло на 48%, а их средний размер уменьшился практически в 2 раза.

По аналогичной схеме проводили исследования по влиянию МиКЛ на структуру и свойства поршневого силумина АК10М2Н. Результаты испытаний полностью согласуются с результатами, достигнутыми по сплаву АК6М2. Для сплава АК10М2Н проведены дополнительные исследования по влиянию модификатора на коэффициент температурного линейного расширения (КТЛР). Установлено, что в сплаве, модифицированном 0,01%Sr (МиКЛ AlSr10) при нагреве более 300 °С КТЛР снижается до  $24,1 \cdot 10^{-6}$  °/с (у немодифицированного сплава при тех же условиях -  $25,2 \cdot 10^{-6}$  °/с).

Модифицирование деформируемого сплава АМг4,5. Проводили модифицирование сплава лигатурами AlSc2(валковая), AlZr4(центробежная), AlTi5(валковая) и наноструктурированными лигатурами AlZr10 и AlTi10. Сплав АМг4,5 готовили из первичных шихтовых материалов. Расплав рафинировали карналлитовым флюсом (ТС 01-042-2006, ООО «СТРОЙБИС») в количестве 0,4% от массы плавки. Заливку сплава проводили в прутковый кокиль (диаметр прутка 20 мм). Полученные шихтовые заготовки использовали для получения сплава и выполнения модифицирования. Расплавляли 350 г предварительного сплава АМг4,5 в электропечи сопротивления. Вводили расчетное количество модификатора: температура модифицирования 740°С; время выдержки расплава после модифицирования 10 мин; температура заливки 720 °С. Полученные цилиндрические образцы (Ø 20 мм) подвергались травлению: 15 мл 40%-ой HF; 16 мл HNO<sub>3</sub>; 42 мл HCl; 27 мл H<sub>2</sub>O. Влияние двух видов лигатур на макроструктуру сплава отражено на рис. 6. Видно, что модифицирование сплава наноструктурированными лигатурами (НсЛ) способствует кардинальному измельчению макрострукту-

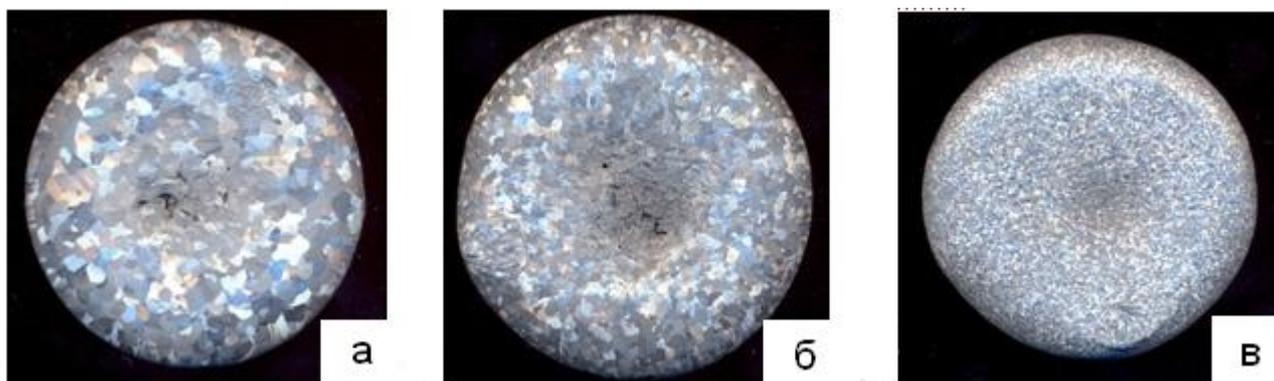


Рис. 6. Макроструктура сплава АМг4,5: а – исходный; б– модифицирование валковой лигатурой AlSc2 (0,02% Sc); в – модифицирование наноструктурированной лигатурой AlTi10 (0,02% Ti)

ры и резкому снижению объёмной усадки сплава. При определении выхода плотного металла по высоте образцов модифицированного сплава получили следующие результаты: исходный сплав – 75%; модифицированный лигатурой AlZr10 – 83%; модифицированный лигатурой AlTi10 – 85%. При добавлении лигатуры AlSc2 (валковая лента толщиной 1мм) макрозёрна сплава измельчаются в 2-2,5 раза (средний размер – 2,2 мм); при обработке наноструктурированной лигатурой AlTi10 измельчение зерен - в 5 раз.

Таким образом, быстрозакалённые наноструктурированные модификаторы в несколько раз эффективнее центробежных и валковых лигатур. Макроанализ полученных образцов после модифицирования различными лигатурами показал, что лучшим модификатором для сплава АМг4,5 является НсЛ типа AlTi10. Высокое воздействие на измельчение зерна оказала и НсЛ типа AlZr10.

Согласно электронной теории Г.В. Самсонова и Л.К. Ламихова эффективность модифицирования зависит от акцептирующей способности d-оболочки переходных металлов. При добавлении к Al ряда переходных металлов, обладающих наибольшей дефектностью электронного d-уровня их строения, достигается наибольший эффект модифицирования. В электронной структуре скандий имеет наивысшее значение критерия  $1/Nn$  (равен 0,333), у титана - 0,167, у циркония - 0,16. Однако, в настоящей работе впервые установлен научный факт: при использовании наноструктурированных лигатур (НсЛ) с титаном и цирконием достигаются большие эффекты, чем при использовании лигатур, содержащих скандий (ККЛ, МКЛ). Это объясняется действием третьей закономерности ЯСН и повышением зародышеобразующей способности интерметаллидных фаз в лигатурах типа НсЛ. Этот научный и экспериментальный факт требует дальнейших разработок и доказательств.

Для всех видов модифицирующих лигатур рекомендуется применять специальные виды обработки (жидкофазная, кристаллизационная, деформационная и т.д.) для получения микро- и нанокристаллической структуры. Это позволяет значительно снизить расход модификатора и оказывать максимальное наследственное влияние на структуру и свойства алюминиевых сплавов.

**В пятой главе** приведены результаты опытно-промышленных испытаний эффективных технологий обработки алюминиевых расплавов в условиях ПАЛ МтП ОАО «АВТОВАЗ». В цеховых условиях проведены промышленные испытания комплексных технологий подготовки расплавов к литью с применением действующей техноло-

гии, опытных лигатур и роторных установок периодического действия (РУПД) фирмы «FOSECO».

Обработка расплава с помощью РУПД способствовала комплексному улучшению структурных параметров и физических свойств сплава АК6М2: размеры дендритов алюминия уменьшились в 1,4 раза, их количество увеличилось в 1,5-2,0 раза; практически, в два раза снизилось содержание водорода. Данные изменения обусловили повышение плотности сплава и электропроводности. Обработка модифицирующим флюсом в большей степени сказалась на уменьшении размеров кристаллов эвтектического кремния. Обработка по действующей технологии, практически, не повлияла на параметры микроструктуры сплава, а снижение газосодержания составило всего 21%. Плотность и электропроводность изменились незначительно.

На первом этапе промышленных испытаний получили 37 отливок «Головка блока цилиндров», которые по результатам внутреннего контроля и после обработки в механо-сборочном производстве признаны годными на 100%. Результаты испытаний механических свойств сплава показали, что при модифицировании расплава импортной прутковой лигатурой (0,015%Sr по мас.) после рафинирующе-дегазирующей обработки с помощью РУПД получены наиболее высокие значения предела прочности и относительного удлинения в литом и термообработанном состояниях. Обработка рас-

Таблица 2 - Влияние вида обработки на физические свойства АК6М2 (модифицирование прутковой лигатурой AlSr10)

Место отбора образцов	Вариант технологии	Количество (%) и способ ввода лигатуры AlSr10	[H], см <sup>3</sup> /100 г Me	ρ, г/см <sup>3</sup>	γ, МСм/м
ТК* до обработки	-	-	0,25	2,578	18,5
ТК после обработки	ДТ*	-	0,24	2,650	18,7
РП* после перелива и выдержки 20 мин			0,28	2,644	17,2
ТК после обработки	РУПД	0,02 на дно ТК до обработки	0,25	2,668	19,2
РП после перелива и выдержки 30 мин			0,23	2,660	19,7
ТК после обработки		0,015 в ТК после обработки	0,23	2,668	19,0
РП после перелива и выдержки 30 мин			0,22	2,670	19,4
ТК после обработки		0,01 в ТК после обработки	0,19	2,670	18,8
РП после перелива и выдержки 30 мин			0,21	2,665	19,0

\*ТК – транспортный ковш, РП – раздаточная печь, ДТ – действующая технология

плава с помощью РУПД в сочетании с модифицированием прутковой лигатурой AlSr10 способствует снижению газосодержания, увеличению плотности и электропроводности сплава (табл. 2). Добавки стронция вызывают более существенный рост электропроводности сплава по сравнению, например, с добавками титана. Полученные

данные по влиянию стронция на электропроводность совпадают с результатами лабораторных исследований.

На втором этапе промышленных испытаний с применением прутковой лигатуры AlSr10 получили 38 отливок «Головка блока цилиндров». По результатам выборочного рентгенконтроля в лаборатории неразрушающих методов контроля УЛИР ОАО «АВТОВАЗ» установлено, что две отливки, полученные из расплава с модифицированием прутковой лигатурой AlSr10 (введение 0,02% Sr), не соответствует требованиям нормативной документации по 2-му баллу газовой пористости в зоне камер сгорания и газовым каналам. В остальных отливках (добавки стронция из расчета 0,01 и 0,015% по массе) газовая пористость в указанных местах была на уровне 1-го балла. По заключению специалистов лаборатории эти отливки полностью соответствуют требованиям нормативной документации.

На основании анализа лабораторных результатов и промышленных испытаний разработаны технологические рекомендации по комплексной обработке алюминиевых расплавов.

1. Для снижения отрицательного наследственного влияния крупнокристаллической структуры массивных чушек (масса до 800кг) на структуру и свойства отливок «ГБЦ» из сплава АК6М2 использовать еврочушки (масса до 10 кг) или стандартные чушки (масса до 20 кг) в количестве 20-30% от общей массы плавки.
2. Модифицирование прутковой лигатурой AlTi5B1 необходимо осуществлять из расчета введения в расплав 0,02% Ti при соблюдении состава шихты в соответствии с действующей технологией (40%ЧС+60%ВСП).
3. Модифицирование прутковой лигатурой AlSr10 необходимо осуществлять из расчета введения 0,015%Sr. При этом обработку расплава модифицирующим флюсом «Coveral MTS 1576» можно не применять, а расход рафинирующего флюса «Coveral MTS 1524» увеличить до 0,08-0,10% от массы обрабатываемого расплава. Данная лигатура является перспективным модификатором, который можно рекомендовать для внедрения в производство алюминиевого литья ОАО «АВТОВАЗ».
4. Обработку расплавов на роторных установках периодического действия производить предварительно просушенными флюсами и аргоном. Флюсы просушивать в течение 1-1.5 часа при температуре 150-200 °С. Для осушения рафинирующих газов использовать оксид кальция, алюмогель или силикогель.

Результаты промышленных испытаний по влиянию модифицирующих лигатур на структуру и физико-механические свойства сплава АК6М2 полностью согласуются с результатами лабораторных исследований, выполненных в ЦЛТ СамГТУ.

## **Общие выводы:**

1. Впервые проведён глубокий анализ качества исходных чушковых и кокильных модифицирующих лигатур на основе алюминия с добавками ряда переходных металлов и стронция. Такие лигатуры характеризуются наличием высокой пористости, крайней неоднородностью распределения крупных интерметаллидов по всему объёму. Доказана необходимость применения специальных способов обработки лигатур для повышения их качества и модифицирующей способности.
2. Разработаны технологии получения мелко- и микрокристаллических модификаторов на основе алюминия специальными способами. Показана их высокая эффективность в сравнении с промышленными образцами. Разработана технологическая инструкция по получению модифицирующих микрокристаллических лигатур  $AlTi_5$ ,  $AlZr_4$  и  $AlSc_2$  (ТИ-ЛВТ-05-2015).
3. Впервые получен и исследован новый класс модификаторов – быстрозакалённые наноструктурированные лигатуры (НсЛ). По степени эффективности такие модификаторы в несколько раз превосходят чушковые, кокильные и даже валковые лигатуры.
4. На основе анализа параметров интерметаллидов и критерия  $v_{охл}$  (от 10 до  $\geq 10^6$  °C/с) впервые осуществлена классификация модифицирующих лигатур на основе алюминия (четыре класса) – крупнокристаллические (ККЛ), мелкокристаллические (МКЛ), микрокристаллические (МиКЛ), наноструктурированные (НсЛ).
5. Применение лигатур, полученных специальными способами обработки, позволяет снизить их расход при модифицировании алюминиево-кремниевых сплавов в 2-3 раза. Определены оптимальные концентрации модифицирующих элементов: для сплава АК9ч при модифицировании микрокристаллическими валковыми лигатурами – 0,015 %Sr ; для сплава АК6М2 при модифицировании мелко- и микрокристаллическими валковыми и деформированными лигатурами – 0,02%Sr или 0,02%Ti; для сплава АК10М2Н при модифицировании микрокристаллическими валковыми лигатурами – 0,01%Sr или 0,01%Ti.
6. Исследовано влияние эффективности лигатур с переходными металлами (Sc,Ti,Zr) на модифицируемость алюминия и сплавов системы Al-Mg. Лучшими модификаторами для алюминия А95 и сплава АМг4,5 являются наноструктурированные лигатуры  $AlTi_{10}$  и  $AlZr_{10}$ : средний размер макрозерна Al составил 1,0 – 1,2 мм, сплава АМг4,5 – 0,5-1мм. Высокая эффективность достигнута при использовании лигатуры  $AlSc_2$  (МиКЛ) - средние размеры макрозерна уменьшились в 2-2,5 раза.
7. Повышение зародышеобразующей способности интерметаллидных фаз в лигатурах типа МиКЛ и НсЛ, использование электронной теории модифицирования и третьей закономерности ЯСН («унаследованные элементы расплава являются генами структурной наследственности») позволили теоретически обосновать целесообразность сокращения расхода специально обработанных лигатурных модификаторов для эффективности модифицирования и повышения качества алюминиевых сплавов.
8. Разработаны и в промышленных условиях ПАЛ МтП ОАО «АВТОВАЗ» испытаны технические и технологические решения, способствующие повышению

эффективности производства автомобильных отливок из силуминов при литье в кокиль:

- разработан и испытан комплекс мероприятий, включающий подготовку расплавов АК6М2 и АК10М2Н (применение модифицирующих лигатур AlTi5B1 и AlSr10, рафинирующего флюса, роторной установки периодического действия);
  - получены и испытаны опытные партии серийных отливок «ГБЦ» и «Поршень»;
  - применение комплексной обработки расплавов позволило для сплава АК6М2 (Т6) повысить  $\sigma_b$  – с 315 до 325-330 МПа; содержание водорода снизить в 1,3 раза; уменьшить пористость в критических местах отливки до 1 балла; снизить брак по газоусадочным дефектам в 2-4 раза.
9. Результаты исследований широко используются в учебном процессе кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ в следующих дисциплинах – «Производство отливок из сплавов цветных металлов», «Цветные сплавы», «Наследственность в литых сплавах».

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ Министерства образования и науки Российской Федерации

1. Никитин В.И. О влиянии Sr, Ti и В на модифицируемость доэвтектических силуминов [Текст] / В.И. Никитин, К.В. Никитин, С.А. Акишин, **Д.С. Кривоपालов** // Литейное производство.-2012 -№1.-С.24-28.
2. Никитин В.И. Наследственное влияние структуры лигатур на эффективность модифицирования сплава АК9ч [Текст] / В.И. Никитин В.И., К.В. Никитин, **Д.С. Кривоपालов** // Литейщик России.-2012-№8.-С.31-33.
3. Амосов Е.А. Влияние литой структуры на физические свойства и термообрабатываемость силуминов [Текст] / Е.А. Амосов, К.В. Никитин, **Д.С. Кривоपालов**, Л.В. Журавель, Н.В. Саитгараева // Литейное производство.-2012-№9.-С.12-14.
4. Никитин К.В. Перспективы применения физических способов воздействия при жидкофазном получении алюминиевых сплавов, армированных или модифицированных наноразмерными неметаллическими частицами [Текст]/ К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин, **Д.С. Кривоपालов** // Литейщик России.-2013 -№7.-С.29-32.
5. Никитин К.В. Зависимость режимов термообработки силуминов от параметров обработки расплавов [Текст] / К.В. Никитин, Е.А. Амосов, **Д.С. Кривоपालов** // Metallurgy машиностроения.-2013 №5.-С.39-41.
6. Никитин В.И. Модифицирование поршневого сплава АК10М2Н мелкокристаллическими лигатурами и переплавами [Текст] / В.И. Никитин, К.В. Никитин, **Д.С. Кривоपालов** // Литейщик России.-2013 -№10.-С.28-32.
7. Никитин К.В.. Наследственное влияние структуры шихты на свойства сплава АК6М2 в жидком и твёрдом состояниях [Текст]/ К.В. Никитин, Ри Хосен, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин, **Д.С. Кривоपालов**, А.В. Гусев // Литейщик России.-2013 -№10.-С.32-36.

8. Никитин К.В. Технологии обработки алюминиевых расплавов покровно-рафинирующими флюсами [Текст] / К.В. Никитин, В.И. Никитин, В.А. Чернов, Д.С. Кривоपालов // Литейщик России.-2013 -№10.-С.38-42.
9. Никитин В.И. Влияние условий кристаллизации на структуру модифицирующей лигатуры Al-Sc [Текст] / В.И. Никитин, Д.С. Кривоपालов, К.В. Никитин К.В., В.И. Напалков, С.В. Махов, А.А. Дуженко // Литейное производство.-2014 -№11.- С.5-8.
10. Никитин В.И. Испытания мелкокристаллических модификаторов для обработки алюминиевых расплавов в условиях ОАО «АВТОВАЗ» [Текст] / В.И. Никитин, К.В. Никитин, В.А. Чернов, Д.С. Кривоपालов, И.Ю. Тимошкин // Литейное производство.-2014 -№7.- С. 5-8.
11. Тимошкин И.Ю. Получение мелкокристаллических шихтовых Al-заготовок с использованием кристаллизатора и магнитно-импульсной обработки расплавов [Текст] / И.Ю. Тимошкин И.Ю., А.И. Набережнев, Д.С. Кривоपालов // Металлургия машиностроения.-2014 -№6.- С. 2-3.
12. Никитин К.В. Наследственное влияние структуры шихтовых металлов на плотность алюминиевых расплавов системы Al-Si [Текст] / К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин, Д.С. Кривоपालов, Д.Г. Черников // Известия вузов. Цветная металлургия.-2014 -№6.- С. 22-27.
13. Кривоपालов Д.С. Получение и применение наноструктурированных модифицирующих лигатур для Al-сплавов [Текст] / Д.С. Кривоपालов, К.В. Никитин, В.И. Никитин, В.Т. Федотов, С.С. Петрунин // Литейное производство.-2014 -№12.- С. 5-7.
14. Никитин К.В. Влияние структуры шихтовых заготовок, перегрева и времени выдержки расплавов на свойства сплавов Al-5мас.%Cu в жидком и твёрдом состояниях/ [Текст] / К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин, Д.С. Кривоपालов, Д.Г. Черников // Известия вузов. Цветная металлургия.-2015 -№1.- С. 33-38.
15. Кривоपालов Д.С. Модифицирование алюминия и магналия мелкокристаллическими лигатурами, содержащими переходные металлы [Текст] / Д.С. Кривоपालов, В.И. Никитин, К.В. Никитин // Литейщик России.-2015-№7.- С.36-39.
16. Кривоपालов Д.С. Влияние модифицирования на свойства сплавов системы Al-Mg [Текст] / Д.С. Кривоपालов, В.И. Никитин, Д.Г. Черников, А.А. Шарко // Литейное производство.-2016-№1.-С.22-24.

#### Статьи в зарубежных научных изданиях

17. Nikitin K.V. Hereditary Influence of the Structure of Charge Materials on the Density of Aluminum Alloys of the Al-Si System [Текст] / K.V. Nikitin, V.I. Nikitin, I.Y. Timoshkin, D.S. Krivopalov, D.G. Chernikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2015, Vol. 56, No. 1, pp. 20-25. © Allerton Press, Inc., 2015.

#### Патенты

18. Пат. № 2528598 Российская Федерация, МПК В22F3/20, С22С1/03, В82У40/00. Способ получения модификатора для алюминиевых сплавов [Текст] / Амосов А. П., Титова Ю. В., Тимошкин И. Ю., Никитин В. И., Ники-

тин К. В., **Кривоपालов Д. С.**, Хусаинова Т. Н.; заявитель и патентообладатель Самарск. гос.-тех. ун-т.- 2013129156/02; заявл. 25.06.2013; опубл. 20.09.2014.

### **Научные статьи, опубликованные в материалах Международных, всероссийских и межрегиональных конференций**

19. Никитин В.И. Наследственное влияние структуры лигатур на эффективность модифицирования сплава АК9ч [Электронное издание] / В.И. Никитин, К.В. Никитин, **Д.С. Кривоपालов** // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 4-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2012. – С. 64-68.
20. Амосов Е.А. Влияние литой структуры на физические свойства и термообработываемость силуминов [Электронное издание] / Е.А. Амосов, К.В. Никитин, **Д.С. Кривоपालов**, Л.В. Журавель, Н.В. Сайтгараева // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 4-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2012. – С. 169-172.
21. Никитин В.И. Влияние специальных способов обработки на микростроение модифицирующих алюминиевых лигатур [Электронное издание] / В.И. Никитин, К.В. Никитин, **Д.С. Кривоपालов** // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 4-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2012. – С. 189-193.
22. Попов А.С. Влияние модифицирования лигатурой AlSr10 на коэффициент теплового линейного расширения сплавов АК6М2 и АК10М2Н [Текст] // А.С. Попов, **Д.С. Кривоपालов**, С.С. Жаткин, К.В. Никитин // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в жизни современного общества.» / Тамбов: «Бизнес – Наука – Общество», 2012.- Ч.12.-С.90-92.
23. Никитин В.И. Влияние комплексной обработки расплавов на физико-механические свойства алюминиевых сплавов автомобильного назначения [Текст]/ В.И. Никитин, К.В. Никитин, **Д.С. Кривоपालов**, Е.Б. Лазутова, И.Ю. Тимошкин, А.В. Гусев // Труды одиннадцатого съезда литейщиков России / Екатеринбург: «Уралвагонзавод» 2013.-С.146-151.
24. Никитин В.И. Модифицирование поршневого сплава АК10М2Н мелкокристаллическими лигатурами и переплавами [Электронное издание] / В.И. Никитин, К.В. Никитин, **Д.С. Кривоपालов** // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 5-го Всероссийского научно-технического совещания / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2013. – С. 180-187.
25. Никитин В.И.. Влияние мелкокристаллических модификаторов AlSr10, AlTi5, AlTi5B1 и МКП на структуру и свойства сплава АК6М2 [Электронное издание] / В.И. Никитин, К.В. Никитин, **Д.С. Кривоपालов** // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 5-го

- Всероссийского научно-технического совещания / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2013. – С. 188-195.
26. Никитин К.В. Наследственное влияние структуры шихты на свойства сплава АК6М2 в жидком и твёрдом состояниях [Текст] / К.В. Никитин, Ри Хосен, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин, **Д.С. Кривопапов**, А.В. Гусев // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 5-го Всероссийского научно-технического совещания [Электронное издание] / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2013. – С. 206-215.
27. Никитин К.В. Зависимость режимов термообработки силуминов от параметров обработки расплавов [Электронное издание] / К.В. Никитин, Е.А. Амосов, **Д.С. Кривопапов** // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 5-го Всероссийского научно-технического совещания / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2013. – С. 216-221.
28. Никитин К.В. Технологии обработки алюминиевых расплавов покровно-рафинирующими флюсами [Электронное издание] / К.В. Никитин, В.И. Никитин, В.А. Чернов, **Д.С. Кривопапов** // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 5-го Всероссийского научно-технического совещания / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2013. – С. 253-261.
29. Никитин В.И. Совершенствование технологии магнитно-импульсной обработки алюминиевых расплавов [Текст] / В.И. Никитин, К.В. Никитин, **Д.С. Кривопапов**, Д.Г. Черников, В.А. Глушечков // Труды VII Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии»/ Москва: МИСиС 2013.- С. 172-177.
30. Никитин К.В. Получение микрокристаллических алюминиевых лигатур с использованием специальных способов обработки [Электронное издание] / К.В. Никитин, И.Ю. Тимошкин, **Д.С. Кривопапов** // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 6-го Регионального научно-технического совещания / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ.- 2014.-С. 138-146.
31. Никитин К.В. Модифицирование алюминиевого-кремниевого сплава псевдолигатурами с содержанием карбида титана и кремния [Электронное издание] / К.В. Никитин, И.Ю. Тимошкин, Ю.В. Титова, **Д.С. Кривопапов**, А.Р. Луц, А.А. Ермошкин // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 6-го Регионального научно-технического совещания / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ.-2014.-С. 158-164.
32. Никитин В.И. Испытания мелкокристаллических модификаторов для обработки алюминиевых расплавов в условиях ОАО «АВТОВАЗ» [Электронное издание] / В.И. Никитин, К.В. Никитин, В.А. Чернов, **Д.С. Кривопапов**, И.Ю. Тимошкин // В 40 Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 6-го Регионального научно-технического совещания / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ.- 2014.- С. 210-218.