

ликов ответственного назначения позволяет отказаться от импорта ферросплавов.

### Литература

1. Казачков, Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. – М. : Металлургия, 1988. – 288 с.
2. Соколов, И.П. Введение в металлотермию / И.П. Соколов, Н.Л. Пономарев. – М. : Металлургия, 1990. – 134 с.: ил.
3. Дубровин, А.С. Металлотермия специальных сплавов / А.С. Дубровин. – Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 254 с.
4. Исследование процесса получения литых заготовок из специального сплава / А.Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия : Респ. межвед. сб. науч. тр. – Минск : БНТУ, 2011. – Вып. 33, ч. 1. – С. 125–131.
5. Исследование особенностей выплавки безжелезистых лигатур методом внепечной металлотермии / А.Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия : Респ. межвед. сб. науч. тр. – Минск : БНТУ, 2009. – Вып. 32. – С. 55–62.

УДК 621.746

**И.В. РАФАЛЬСКИЙ**, канд. техн. наук,  
**Б.М. НЕМЕНЕНОК**, д-р техн. наук,  
**А.В. АРАБЕЙ**,  
**П.Е. ЛУЩИК**,  
**А.С. ПАНАСЮГИН**, канд. хим. наук (БНТУ)

### **МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ АЛОМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $Al-SiO_2$ И $Al-SiC$ , ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**Введение.** В последние десятилетия значительный научный и практический интерес исследователей связан с разработками методов получения материалов, которые основаны на упрочнении металлов и сплавов с низкой плотностью керамическими наполнителями, прежде всего, волокнами или дисперсными частицами карбида кремния, оксидов алюминия,

углерода. В результате упрочнения достигается значительное снижение плотности, коэффициента термического расширения и повышение физико-механических свойств: прочности, твердости, износостойкости, ударной вязкости [1, 2].

Использование алюминиевых сплавов в качестве металлической основы является предпочтительным ввиду их очевидных сравнительных преимуществ перед другими сплавами, включая низкую стоимость, высокие технологические и эксплуатационные свойства. Зачастую при производстве алюмоматричных композиций используются достаточно доступные материалы, имеющие относительно невысокую стоимость, а в ряде случаев являющиеся побочными продуктами различных технологических процессов. Большое внимание привлекают к себе композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные оксидами и карбидами кремния.

Тем не менее, несмотря на преимущества алюмоматричных композиционных сплавов, упрочненных оксидами и карбидами кремния, перед традиционными алюминиевыми сплавами, их производство и применение в машиностроении еще весьма ограничено. В большинстве случаев стоимость изготовления алюмоматричных композиционных материалов (АКМ) является высокой, имеются определенные ограничения, связанные с необходимостью использования специального оборудования, дефектами структуры и др. До настоящего времени отсутствуют научно обоснованные рекомендации по разработке технологических процессов производства сплавов на основе систем  $Al-SiO_2$  и  $Al-SiC$ .

В соответствии с агрегатным состоянием металлической основы можно выделить следующие группы технологий получения композиционных материалов на основе алюминия [3]:

- твердофазные (включая методы порошковой металлургии);
- жидкофазные (включая методы жидкого прессования, вортекс-процесс, методы механического и электромагнитного замешивания, замешивания с подачей газовой среды, вакуумной и компрессионной пропитки, плазменной инъекции, центробежного литья, литье под низким и высоким давлением, лигатурный метод, в том числе метод легирования таблетками и порошковыми брикеттами);
- гетерофазные (жидко-твердофазные) технологии, в которых ввод упрочняющих частиц осуществляется в интервале кристалли-

зации сплавов, включая композиционное литье жидко-твердых суспензий (semi-solid процесс).

Наиболее технологичными и низкочувствительными методами получения АКМ являются жидкофазные технологии. Получение алюмо-матричных композиций жидкофазными методами возможно лишь при условии смачивания частиц упрочняющей фазы расплавом или применения дополнительных внешних воздействий (например, принудительного давления), обеспечивающего непрерывный физический контакт между фазами. Однако именно в этом и заключается основная проблема получения АКМ: большинство материалов, используемых в качестве наполнителя (в том числе оксиды и карбиды кремния), при обычных условиях не смачиваются расплавом алюминия.

В некоторых способах при получении АКМ для улучшения смачивания алюминиевым расплавом частиц при их вводе в расплав на частицы наносят специальные покрытия, применяют вакуумно-компрессионную пропитку, высокоскоростное замешивание частиц в расплав, однако эти способы технологически сложны и высокозатратны.

Как правило, используемые для получения АКМ доступные материалы с невысокой стоимостью, являющиеся побочными продуктами различных технологических процессов, содержат значительно количество примесей.

Группа неметаллических наполнителей является наиболее разнообразной по свойствам, при этом каждый компонент из этой группы может содержать различные примеси. Примеси могут играть роль ингибиторов, замедляющих или предотвращающих течение химической реакции, или катализаторов, ускоряющих взаимодействие компонентов. На поверхности вводимых в расплав наполнителей часто остаются пленки адсорбированных веществ, которые возникают, в основном, из-за взаимодействия с кислородом воздуха или с водяным паром. Дополнительными источниками образования пленок адсорбированных веществ могут явиться примеси, присутствующие в различных количествах при подготовительных операциях, например, масло или смазка, хлориды и сульфиды, пыль и другие постоянные вещества и продукты их взаимных реакций.

В настоящей работе были исследованы физико-химические процессы взаимодействия фаз компонентов алюмоматричных компози-

ционных сплавов на основе систем Al–SiO<sub>2</sub> и Al–SiC, полученных методом совмещения компонентов в гетерофазном (жидко-твердофазном) состоянии алюминиевой матрицы.

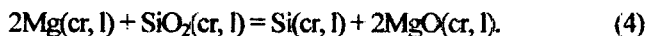
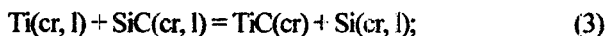
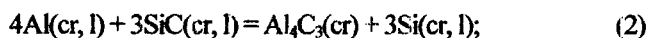
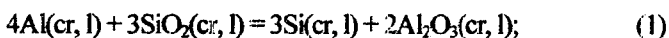
**Методика исследования.** Исходными материалами для получения АКМ являлись алюминий технической чистоты, оксид кремния (кварцевый песок), карбид кремния. Алюминиевую матрицу дополнительно легировали Ti (до 2 % масс.) и Mg (до 1 % масс.).

Химический состав композиционных сплавов определяли с использованием метода микрозондового анализа (рентгенофлуоресцентной спектроскопии) на сканирующем электронном микроскопе.

Металлографический анализ микроструктуры сплавов проводили на оптическом микроскопе при увеличении от 200 до 500 крат. Приготовление шлифов осуществлялось путем механической полировки с последующей обработкой образцов в 0,5 % водном растворе HF.

**Результаты и обсуждение.** Основное внимание акцентировано на исследовании физико-химических процессов межфазного взаимодействия компонентов алюмоматричных композиционных сплавов систем Al–SiO<sub>2</sub> и Al–SiC, полученных с использованием относительно недорогих материалов – формовочного кварцевого песка, а также отходов производства SiC, содержащих значительное количество сопутствующих примесей.

Термодинамический анализ реакций взаимодействия компонентов композиционных сплавов на основе Al, Mg, Ti с оксидом кремния SiO<sub>2</sub> и карбидом кремния SiC показывает возможность восстановления кремния в соответствии с уравнениями (рисунок 1):



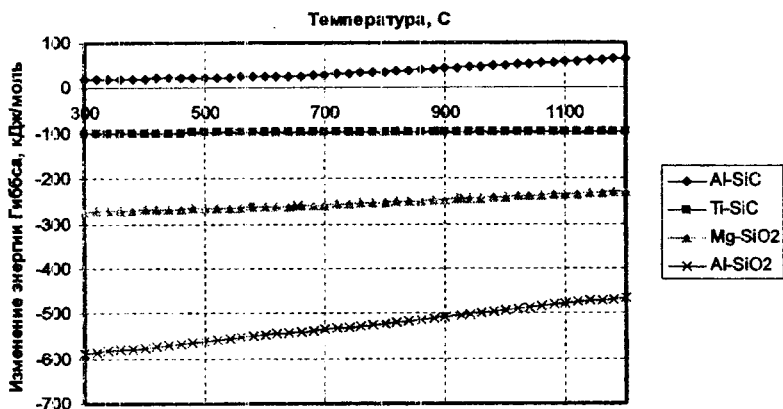


Рисунок 1 – Зависимости свободной энергии Гиббса восстановления кремния от температуры в системах Al-SiC, Ti-SiC, Mg-SiO<sub>2</sub> и Al-SiO<sub>2</sub>

В процессе получения АКМ в алюминиевом сплаве, находящемся в гетерофазном состоянии, частицы наполнителя распределены между первичными кристаллами твердой фазы металлической основы и отделены друг от друга жидкой фазой. После окончания замешивания наполнителя в расплав оставшаяся жидкая фаза затвердевает, что сопровождается изменениями объема. Поскольку в процессе фазового превращения частицы наполнителя оказываются стесненными металлической фазой, соответствующие равновесные значения объемного изменения компонентов композита не могут быть реализованы. Значительный вклад в остаточные напряжения также вносят термические напряжения, возникающие из-за различия в коэффициентах расширения фаз при охлаждении композита.

В работе была выполнена оценка термонапряженного состояния компонентов АКМ с использованием моделей равномерного распределения частиц наполнителя (SiO<sub>2</sub> и SiC) сферической формы в объеме алюминиевой матрицы. Моделирование термонапряженного состояния компонентов структуры АКМ на основе системы Al-SiO<sub>2</sub> и Al-SiC показало, что при равномерном распределении частиц в единичном объеме матричного расплава, после начала затвердевания на них оказывается повышенное давление, обусловленное термическим сжатием алюминиевой матрицы (рисунок 2), при этом с

уменьшением размера частиц величина контактных давлений существенно возрастает (рисунок 3). Такое термонапряженное состояние, очевидно, способствует процессам межфазного взаимодействия частиц наполнителя с алюминиевой матрицей.

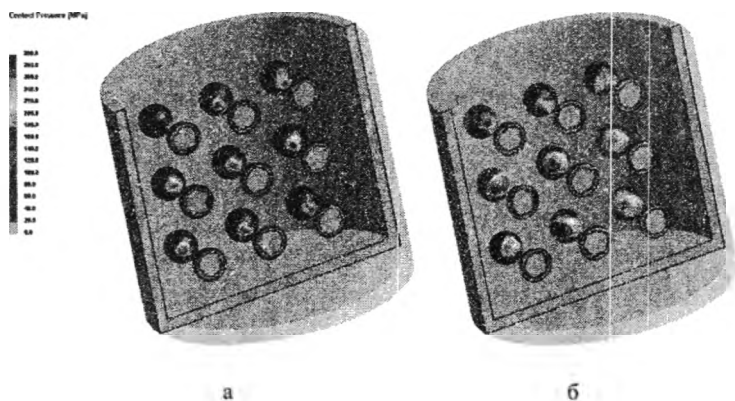


Рисунок 2 – Контактное давление на поверхности частиц SiC (а), SiO<sub>2</sub> (б), обусловленное термическим сжатием алюминиевой матрицы

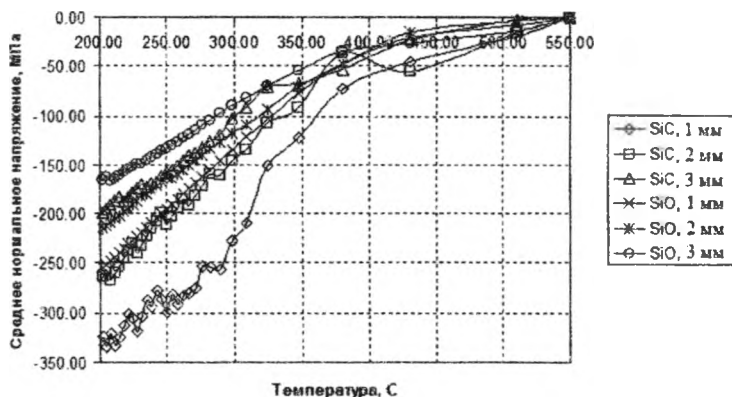


Рисунок 3 – Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий – оксид кремния» и «алюминий – карбид кремния» в зависимости от температуры и размера частиц наполнителя

В процессе замешивания неметаллических частиц упрочняющей фазы в расплав алюминия при получении АКМ с использованием гетерофазной (жидко-твердофазной) технологии в результате неизбежных температурных и концентрационных флуктуаций в объеме расплава возникают отдельные микрообласти полностью или частично затвердевшего матричного сплава, которые при дальнейшем перемешивании могут повторно расплавляться.

Особенности взаимодействия компонентов фаз наполнителя и матрицы АКМ исследованы на экспериментальных образцах, полученных после сплавления компонентов композиции (вводили наполнитель в количестве 10 % от массы алюминия), а также после последующего переплавления АКМ (до температуры 850 °С). АКМ на основе системы Al-SiO<sub>2</sub> получали из алюминия технической чистоты и кварцевого песка со средним размером фракции 0,2 мм (содержание кварца в песке не менее 98 %), а АКМ на основе системы Al-SiC – с использованием порошка карбида кремния со средним размером частиц от 10 до 150 мкм.

На рисунках 4, 5 представлены результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии полученных образцов АКМ на основе системы Al-SiO<sub>2</sub>.

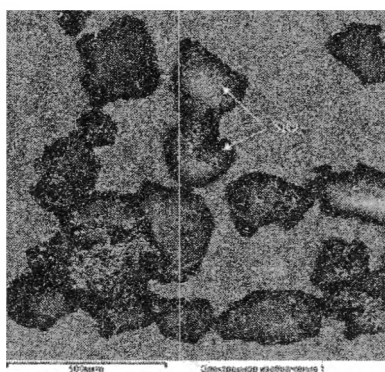


Рисунок 4 – Микрофотографии АКМ на основе системы Al-SiO<sub>2</sub>



Рисунок 5 – Микрофотографии АКМ на основе системы Al–SiO<sub>2</sub> после переплавления

Анализ полученных данных показал, что в процессе замешивания кварцосодержащего наполнителя в расплав алюминия компоненты АКМ между собой практически не взаимодействуют, однако после повторного переплавления АКМ оксид кремния активно вступает в химическую реакцию с алюминием, образуя частицы оксида алюминия и кремний. Оксид алюминия, полученный в результате реакции восстановления, является дополнительной упрочняющей фазой, содержание которой регулируется исходной концентрацией кварцосодержащих материалов и степени их восстановления алюминием.

В отличие от кварца, карбид кремния характеризуется высокой химической устойчивостью к расплаву алюминия, в том числе после переплавления АКМ. Следует отметить, что при переплавлении АКМ на основе системы Al–SiC наблюдается расслоение компонентов АКМ – частицы карбида кремния, не смачиваемые и не взаимодействующие с расплавом алюминия, постепенно осаждались или всплывали в расплаве алюминия. Для предотвращения расслоения компонентов АКМ на основе системы Al–SiC в расплав алюминия дополнительно вводили титан в количестве 1–2 % (масс.). Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии показали, что после переплавления АКМ, матрица которого дополнительно легирована титаном, компоненты не расслаиваются, а частицы карбида кремния взаимодействуют с титаном с образованием на них тонких поперх-



ностных слоев толщиной около 1–10 мкм карбида титана  $TiC_x$  ( $x = 0,49–1,00$ ). Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов АКМ на основе системы  $[Al-Ti]-SiC$  после переплавления представлены на рисунке 6 и в таблице 1.



Рисунок 6 – Микрофотографии АКМ на основе системы  $[Al-Ti]-SiC$ , полученной после переплавления

Таблица 1 – Точечный микрорентгеновский анализ структурных составляющих АКМ на основе системы  $[Al-Ti]-SiC$ , полученной после переплавления (в соответствии с рисунком 6)

Спектр	C	Al	Si	Ti	Fe
Спектр 1	14,83	6,45	3,91	74,59	0,22
Спектр 2	21,24	5,22	0,79	72,76	0,17
Спектр 3	37,85	0,25	61,9	0,00	0,00

Исследования, проведенные на образцах композиций на основе системы  $Al-SiO_2$ , полученных сплавлением алюминия с кварцевым песком (10 % от массы алюминия), дополнительно легированных магнием 1 % (масс.), показали, что после повторного переплавления в структуре АКМ, помимо частиц кремния и включений оксида алюминия, содержится значительное количество оксида магния.

Фазовый состав алюмоматричной композиции на основе системы [Al-Mg]-SiO<sub>2</sub> представлен на рисунке 7.

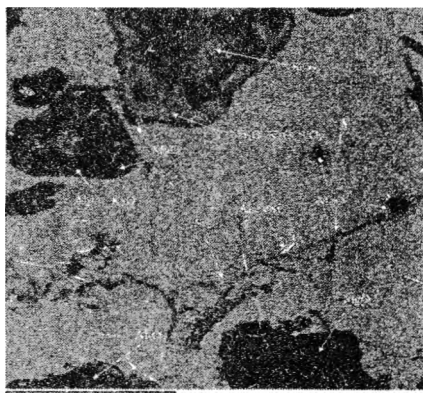


Рисунок 7 – Фазовый состав АКМ на основе системы [Al-Mg]-SiO<sub>2</sub>, полученной после переплавления

Присутствующие в кварцевом песке примеси (силикаты натрия, калия и др.) блокируют поверхность контакта оксидов кремния с металлической матрицей, препятствуя протеканию реакции восстановления кремния алюминием. Восстановление кремния алюминием в силикатах щелочных металлов не наблюдается. В то же время наличие магния в расплаве алюминия интенсифицирует процессы химического восстановления кварцосодержащих материалов даже по границам силикатных фаз.

Анализ полученных результатов показал, что химическая устойчивость кварцосодержащего наполнителя после его химической обработки является различной. Наибольшей химической устойчивостью к расплаву алюминия обладают частицы кварцевого песка, обработанного водным раствором хлорида натрия. Даже повторное переплавление алюмоматричной композиции, полученной с использованием обработанного водным раствором хлорида натрия кварцевого песка, не приводит к химическому взаимодействию компонентов АКМ.

С использованием методов математического планирования были проведены исследования и предложены технологические решения синтеза силуминов из алюмоматричных композиций с использова-

нием вторичного металло сырья, кварцевого песка и отходов кристаллического кремния, обеспечивающие возможность получения литейных сплавов и лигатур системы Al-Si с высоким содержанием кремния.

Для получения высококремнистых силуминов из АКМ использовали лом и отходы алюминия первой группы и наполнители, содержащие формовочный кварцевый песок марки 2K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 20–30 % (от массы алюминия) и отходы кристаллического кремния в виде порошка с размером фракции 0,3-1 мм в количестве 10–15 % (от массы алюминия). Переплавы алюмоматричных композиций осуществляли при температуре 800–850 °С.

В результате проведенных исследований было установлено, что в образцах сплавов, полученных из АКМ на основе кварцевого песка и отходов кремния, введенных совместно и отдельно в расплавы алюминия, содержание кремния в синтетических сплавах составило, соответственно, 19,6 ± 0,53 % и 26,2 ± 1,1 % (мас.). При синтезе сплавов с использованием кварцевого песка, введенного последовательно, в две стадии, были получены заэвтектические силумины с содержанием кремния до 25,9 ± 1,3 % (мас.).

Полученные уравнения регрессии для расчета содержания кремния в сплаве, полученном из АКМ, представлены ниже:

– с использованием кварцевого песка ( $x_1$ ) и отходов кремния ( $x_2^K$ ), введенных совместно:

$$y = -5,925 + 0,915 \cdot x_1 + 1,1 \cdot x_2^K - 0,044 \cdot x_1 \cdot x_2^K; \quad (5)$$

– с использованием кварцевого песка ( $x_1$ ) и отходов кремния ( $x_2^K$ ), введенных отдельно:

$$y = 3,4625 + 0,1775 \cdot x_1 + 1,115 \cdot x_2^K; \quad (6)$$

– с использованием кварцевого песка, введенного последовательно, в две стадии ( $x_1$ ,  $x_2^П$  – содержание песка, введенного на первой и второй стадиях):

$$y = -42,1995 + 2,2631 \cdot x_1 + 1,7979 \cdot x_2'' - 0,06052 \cdot x_1 \cdot x_2'' . \quad (7)$$

Полученные уравнения регрессии по зависимости содержания кремния в сплаве, синтезированном из алюмоматричных композиций, от содержания в ней  $\text{SiO}_2$  позволили получить при 800–850 °С максимальный выход кремния в синтезированном сплаве на уровне 25–26 % при использовании до 30 % кварцевого песка и до 15 % отходов кристаллического кремния.

## Выводы

Технология совмещения компонентов алюмоматричных композиционных материалов в гетерофазном (жидко-твердофазном) состоянии металлической матрицы обеспечивает возможность получения композиций на основе систем Al-SiO<sub>2</sub> и Al-SiC с заданной структурой, фазовый состав которых включает исходные упрочняющие фазы SiO<sub>2</sub> и SiC, а также упрочняющие фазы, полученные в результате взаимодействия компонентов АКМ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и TiC<sub>x</sub>. Обработка кварцсодержащих наполнителей водными растворами хлорида натрия и легирование алюминия титаном и магнием обеспечивают возможность эффективного управления процессами физико-химического взаимодействия компонентов композиционного сплава на основе систем Al-SiO<sub>2</sub> и Al-SiC.

## Литература

1. **Композиционные материалы.** Поверхности раздела в металлических композитах: в 8 т. / пер. с англ. под ред.: Л. Браутмана, Р. Крока. – М.: Мир, 1978. – Т 1. – 438 с.
2. **Sobczak, N.** The mystery of molten metal / N. Sobczak, Sobczak J., Asthana R., Purgert R. // The 69th WFC Paper. – 2010. – P. 425–437.
3. **Рафальский, И.В.** Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями / И.В. Рафальский // Литье и металлургия. – 2011. – № 3. – С. 26–31.