



*The methods of production of foundry composition materials on the basis of aluminium alloys are described and new classification of technologies of their production is offered. The theoretical analysis of conditions of penetration of filling dispersion particles, which are moistened by aluminium melt, is carried out.*

И. В. РАФАЛЬСКИЙ, БНТУ

УДК 621.74

## ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ГЕТЕРОФАЗНОМ СОСТОЯНИИ С ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

В последние десятилетия значительный научный и практический интерес исследователей привлекают к себе литейные композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные различными дисперсными наполнителями: карбидами, нитридами, оксидами и др. Введение в алюминиевую матрицу дисперсных частиц упрочняющей фазы в виде оксидов алюминия и кремния позволяет существенно повысить ее физико-механические свойства. В этом направлении непрерывно ведется активный научный поиск, в том числе по созданию эффективных способов введения в алюминиевые сплавы дисперсных частиц упрочняющей фазы в виде оксидов и карбидов различных элементов.

В настоящее время большая часть исследований в этой области связана с удовлетворением нужд авиационной промышленности, автомобилестроения (например, изготовление жаропрочных деталей высоконагруженных двигателей, деталей тормозных дисков, барабанов, блоков цилиндров повышенной износостойкости, карданных валов и др.), строительной индустрии. 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 (например, SiC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликаты, графит, зола и др.).

В последние годы были существенно усовершенствованы, а также разработаны новые технологии изготовления металлических композиционных материалов (МКМ) на основе алюминия, включа-

ющие технологии приготовления и смешивания компонентов металлической матрицы и неметаллических фаз. Эти методы в настоящее время стали доступными для мелкосерийного промышленного производства материалов, однако в большинстве случаев стоимость изготовления МКМ высокая, также имеются определенные ограничения, связанные с необходимостью использования специального оборудования, дефектами структуры и др. Наиболее эффективными и экономичными из методов получения МКМ в настоящее время являются литейные технологии и методы порошковой металлургии (ПМ) [1–5].

Изучение публикаций, посвященных вопросам получения литейных композиционных материалов, показывает, что в настоящее время единой общепринятой классификации способов изготовления МКМ на основе алюминия в настоящее время не существует. При систематизации технологических процессов изготовления металлических композиционных материалов исследователи в основном опираются на классификацию, предложенную в работе Р. Е. Шалина, А. А. Заболотского [2]. Критерием классификации служит исходное состояние металлической основы, по которому все технологические процессы изготовления МКМ делятся на три основные группы: твердофазные, порошковые и жидкофазные технологии.

На выбор оптимальной технологии синтеза МКМ влияют назначение, свойства и условия эксплуатации получаемого изделия. Методы твердофазной технологии, включающие операции выкладки пакета из чередующихся слоев волокон и матричного сплава и горячего компактирования пакета прессованием, прокаткой и т. п., используют наполнители в виде моноволокон большого диаметра (борных, стальных и т. д.). Методы ПМ

обычно используют для изготовления МКМ с наполнителями из порошковых частиц, нитевидных кристаллов или коротких волокон. Методы жидкофазной технологии являются наиболее универсальными и позволяют использовать наполнители любого типа [2].

Анализ представленной классификации показывает, что разделение на две отдельные группы методов твердофазной технологии и ПМ не соответствует критерию различного состояния металлической матрицы. В методах порошковой металлургии исходные компоненты (металлическая матрица и упрочняющая фаза) используются в процессах получения МКМ в твердом состоянии. Поэтому методы порошковой металлургии, очевидно, следует относить к группе методов твердофазной технологии.

В соответствии с принятым критерием (агрегатное состояние металлической основы) более обоснованной представляется схема классификации технологий получения литейных композиционных материалов на основе алюминия, в которой выделяются следующие группы процессов (рис. 1): твердофазные (включая методы ПМ); жидкофазные (включая методы жидкого прессования, вортекс-процесс, методы механического и электромагнитного замешивания, замешивания с подачей газовой среды, вакуумной и компрессионной пропитки, плазменной инжекции, центробежного литья, литье под низким и высоким давлением, лигатурный метод, в том числе метод легирования таблетками и порошковыми брикетами); гетерофазные (жидкотвердофазные) процессы, в которых ввод упрочняющих частиц осуществляется в интервале кристаллизации сплавов, включая композиционное литье жидко-твердых суспензий (semi-solid-процесс).

Современный этап развития МКМ характеризуется приоритетным развитием литейных методов, разработкой новых способов жидкофазной технологии и соответствующего оборудования. Литейные технологии наиболее перспективны из-за простоты технологического процесса, минимальной величины припусков на механическую

обработку, малого времени подготовки производства новых изделий, качества и срока службы изделия [4].

При этом получение алюмоматричных композиций жидкофазными методами возможно при условии смачивания частиц упрочняющей фазы расплавом или применения дополнительных внешних воздействий (например, принудительного давления). Смачивание вводимых в расплав дисперсных частиц обеспечивает непрерывный физический контакт между фазами, необходимый для достижения прочных адгезионных связей между поверхностью дисперсных частиц и металлическим расплавом. Однако именно в этом и заключается основная проблема получения литейных алюмоматричных композиций: большинство дисперсных материалов, используемых в качестве наполнителя, при обычных условиях не смачиваются расплавом алюминия [1].

В некоторых технологических процессах для улучшения смачивания алюминиевым расплавом дисперсных частиц при их вводе в расплав на частицы наносят специальные покрытия методами химического или газофазного осаждения, применяют вакуумно-компрессионную пропитку, высокоскоростное замешивание частиц в расплав и др. Однако разработанные жидкофазные процессы получения МКМ технологически достаточно сложны и используют дорогостоящее оборудование. В ряде случаев осуществляется частичный или полный отказ от жидкофазных технологий и активный поиск новых твердофазных способов получения МКМ, например, методов механолегирования (совместная обработка порошковых смесей в высокоэнергетических мельницах) и последующего динамического компактирования (брикетирования) материалов.

Тем не менее, использование литейных технологий и возможность получения МКМ методом замешивания дисперсных частиц непосредственно в металлический расплав остается наиболее универсальным и доступным методом изготовления металломатричных композитов, при этом у алю-

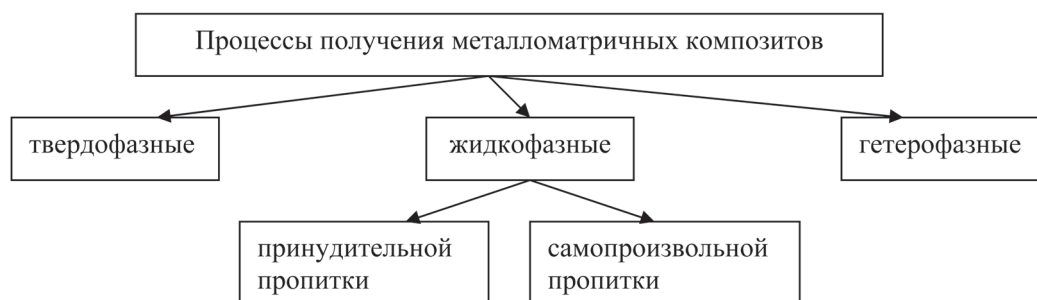


Рис. 1. Технологические процессы получения МКМ

миниевых сплавов отмечается более высокий потенциал в применении за счет возможности снижения массы и стоимости изделий [5].

Свойства МКМ на основе алюминия зависят прежде всего от их структуры и состава упрочняющих фаз. При этом особый научный и практический интерес в настоящее время представляет получение МКМ, упрочненных высокодисперсными, и в особенности наноразмерными армирующими частицами.

Основной упрочняющей фазой в МКМ на основе алюминия и его сплавов являются оксиды  $Al_2O_3$ . Концентрация оксидов в наиболее известном МКМ марки САП (спеченный алюминиевый порошок) составляет 6–9% (САП-1), 9–13% (САП-2) и 13–17% (САП-3). Зарубежными аналогами МКМ этого типа являются марки SAP-930, SAP-895 и SAP-865 [6]. В дальнейшем такие МКМ также могут подвергаться операциям прессования или горячей экструзии. Оксид алюминия может вводиться в матрицу и другими способами, например методами пропитки под давлением [7].

В МКМ на основе системы Al-C упрочняющей фазой служит карбид  $Al_4C_3$ , который образуется при термической обработке смеси алюминиевого порошка и углерода (сажи) [6]. Особенно хорошие результаты получаются при размалывании пламенной сажи, которая в ходе операции реактивного размалывания или при тепловом прессовании, вступает в реакцию с алюминием до образования частичек  $Al_4C_3$ ; они обладают таким же эффектом дисперсного упрочнения, как  $Al_2O_3$ , которые эффективно тормозят движение дислокаций и, тем самым, повышают прочность сплава. Различные сочетания матриц с фазами-упрочнителями из других материалов находятся на стадии исследования [8].

В качестве упрочнителя также в настоящее время широко используют карбиды кремния SiC, нитриды алюминия AlN. В состав МКМ на основе алюминия могут также вводиться частицы других упрочнителей, таких, как  $SiO_2$ , B, BN,  $B_4C$  и др. Алюминиевая матрица, как правило, представляет собой алюминий либо сплавы систем Al-Si, Al-Cu [9].

В настоящей работе были исследованы закономерности проникновения дисперсных частиц, не смачиваемых расплавом алюминия (краевой угол свыше  $90^\circ$ ), вглубь жидкости. Для теоретического описания условий проникновения дисперсных частиц в расплавленный алюминий использованы закономерности, полученные для описания проникновения сферической частицы вглубь капли [10].

Работа проникновения частицы вглубь жидкой фазы, связанная с преодолением сил поверхностного натяжения, выражается формулой:

$$W_{\Pi} = \frac{8}{3} \pi r^2 \sigma_{жг} \cos \beta, \quad (1)$$

где  $r$  – радиус частицы;  $\beta$  – угол между направлениями поверхностного натяжения твердого тела  $\sigma_{тг}$  и жидкости  $\sigma_{жг}$ .

В сумме с краевым углом  $\theta$  угол  $\beta$  составляет  $180^\circ$ , т. е.  $\theta + \beta = 180^\circ$ . Значения угла  $\beta$  при различных условиях равны: для несмачиваемых частиц  $\beta = 0$ ; для полностью смачиваемых частиц  $\beta = 180^\circ$ ; для частично смачиваемых частиц  $0^\circ \leq \beta \leq 180^\circ$ .

Проникновение твердых частиц в кольцо жидкости может произойти тогда, когда кинетическая энергия частицы больше, чем работа, затрачиваемая на преодоление поверхностных сил:

$$W_k > W_{\Pi}. \quad (2)$$

При соблюдении условия (2) происходит проникновение частицы вглубь жидкости. Если условие (2) не соблюдается, то частица не может проникать вглубь жидкости.

Таким образом, зная радиус частицы наполнителя  $r$  и плотность  $\rho$ , можно получить уравнение для расчета критического значения скорости проникновения дисперсной частицы в жидкость:

$$v_k = 2 \sqrt{\frac{\sigma_{жг} \cos(180 - \theta)}{r \rho}}. \quad (3)$$

Проведенные расчеты, выполненные для частиц кремнезема, показали, что существуют пороговые значения критической скорости проникновения дисперсных частиц в расплав алюминия при использовании жидкофазных процессов высокоскоростного замешивания наполнителя в расплав (вортекс-процесс).

Возможность введения наполнителя в расплав алюминия методом высокоскоростного замешивания при этом ограничена размерами частиц не более  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  м при критической скорости их проникновения порядка  $10^2$ – $10^3$  м/с в зависимости от значения краевого угла смачивания (см. таблицу).

Полученные значения критической скорости проникновения дисперсных частиц с размерами  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  м соответствуют, в частности, значениям угловой скорости вращения импеллера порядка от  $3 \cdot 10^3$  до  $3 \cdot 10^4$  об/мин (для расчетных значений радиуса импеллера 0,3 м) (рис. 2).

**Критическая скорость проникновения частиц кремнезема в расплав алюминия**

Радиус частицы, м	Критическая скорость проникновения частицы, м/с		
	$\theta = 95^\circ$	$\theta = 115^\circ$	$\theta = 125^\circ$
$10^{-2}$	3,37	7,43	8,65
$10^{-3}$	10,67	23,49	27,37
$10^{-4}$	33,73	74,28	86,54
$10^{-5}$	106,68	234,90	273,66
$10^{-6}$	337,34	742,83	865,39
$10^{-7}$	1066,75	2349,03	2736,60
$10^{-8}$	3373,36	7428,30	8653,88
$10^{-9}$	10667,51	23490,34	27365,96

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что замешивание высокодисперсных частиц, включая наночастицы, для не смачиваемых расплавом алюминия материалов, очевидно, технологически не может быть реализовано в обозримой перспективе с применением жидкофазной технологии высокоскоростного перемешивания (вортекс-процесс).

Полученные теоретические закономерности были экспериментально подтверждены при исследовании характера смачивания частиц кварцевого песка различной дисперсности расплавом алюминия [3]. Было установлено, что при достижении определенных значений размеров частиц кварцевого песка введение их в расплав при установленной скорости вращения импеллера становилось затруднительным или невозможным.

На основе полученных данных был сделан вывод о нецелесообразности дальнейшего применения жидкофазного высокоскоростного процесса для замешивания высокодисперсных частиц в расплав алюминия, с одной стороны, и перспективности разработки жидко-твердофазных (гетерофазных) литейных технологий синтеза литейных алюминоматричных композиционных материалов с высокодисперсными наполнителями, с другой.

Как известно, гетерофазное состояние сплава реализуется в интервале температур между соли-

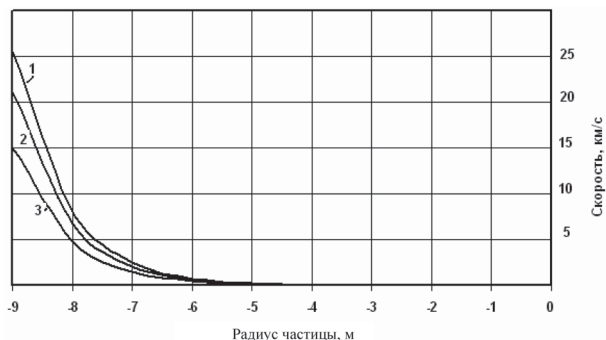


Рис. 2. Зависимость критической скорости проникновения сферических частиц кварцевого песка в расплав алюминия от их радиуса: 1 –  $\theta = 100^\circ$ ; 2 –  $110^\circ$ ; 3 –  $\theta = 120^\circ$

дусом и ликвидусом и характеризуется тем, что первичные кристаллы (как правило, при содержании объемной доли твердой фазы  $\leq 20\text{--}25\%$ ) отделены друг от друга жидкой фазой.

Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в жидко-твердом состоянии с дисперсными наполнителями имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с жидкофазной технологией:

- обеспечивается возможность замешивания и равномерного распределения высокодисперсных частиц, включая нанодобавки, материалов, не смачиваемых расплавом алюминия в обычных условиях, в металлической матрице;
- не требуется высокая скорость импеллера (перемешивание наполнителя и сплава в жидко-твердом состоянии может осуществляться низкоскоростными смесителями до 100 об/мин или даже вручную) и, как следствие, существенно снижается стоимость оборудования для приготовления МКМ;
- отсутствуют жесткие требования по защите расплава от окисления и характеристикам (износостойкости) смесителя;
- снижаются энергозатраты, связанные с перегревом расплава выше температуры ликвидус.

Для получения литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями использовали опытно-экспериментальную установку, которая состоит из следующих основных элементов: печи, электромиксера, стального импеллера, желоба для подачи дисперсных частиц в тигель с расплавом (рис. 3, 4).

К недостаткам процесса следует отнести крайне низкую жидкотекучесть металломатричной композиции и, как следствие, ограничения по традиционным (гравитационным) способам изготовления из нее литых деталей или заготовок.



Рис. 3. Внешний вид опытно-экспериментальной установки для ввода частиц наполнителя в расплав алюминия в гетерофазном состоянии



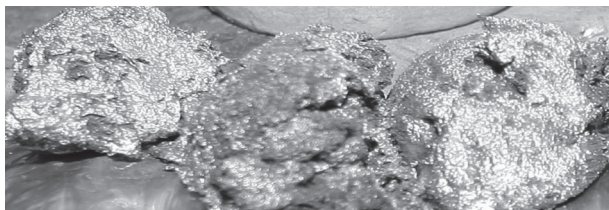


Рис. 4. Литейный композиционный материал на основе алюминия и кварцевого песка

Следует отметить, что большое значение при исследовании и применении разработанной технологии имеет учет влияния остаточных напряжений на поверхность раздела фаз в композитах.

В процессе получения литейного МКМ из алюминиевого сплава в гетерофазном состоянии частицы дисперсного наполнителя распределены между первичными кристаллами твердой фазы металлической основы и отделены друг от друга жидкой фазой. После окончания процесса получения композита оставшаяся жидкая фаза претерпевает фазовые превращения, сопровождаемые объемными изменениями. Поскольку в процессе фазового превращения дисперсные частицы при определенных содержаниях 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.

Теоретические расчеты\* показали, что уровни остаточных напряжений на поверхности раздела фаз в композитах зависят прежде всего от состава, температуры и размера фаз композита и, например, для частиц карбида кремния с размерами от 0,7 до 4 мм, введенных в алюмоматричный композит в гетерофазном состоянии, составляют от 250 до 300 МПа (рис. 5).

Как видно из рисунка, с уменьшением размеров частиц и температуры, до которой охлаждается композит, наблюдается значительный рост значений напряжений на границе раздела фаз, результатом которых являются нарушение целостности оксидных слоев на поверхности дисперсных ча-

\* Расчет выполнен аспирантом П. Е. Лушиком с использованием программного пакета моделирования литейных процессов ProCAST.

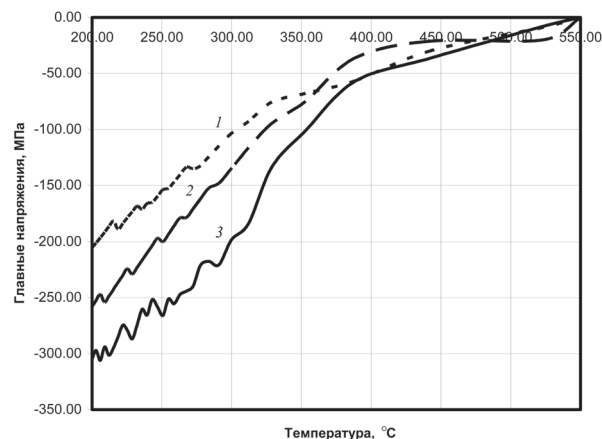


Рис. 5. Расчетные значения главных напряжений на границе раздела фаз «алюминий – карбид кремния» в зависимости от температуры и размера частиц наполнителя: 1 – 3–4 мм; 2 – 1,5–2,0; 3 – 0,7–1,0 мм

стиц наполнителя и активация поверхности раздела фаз.

Полученные теоретические закономерности были подтверждены экспериментально при исследовании влияния фазовых превращений на процессы восстановления кремния алюминием из кремнезема. Было установлено, что процессы взаимодействия кремнезема и алюминия с образованием в сплаве кремния и оксида алюминия существенно интенсифицируются после циклической температурной обработки расплава алюминия с кремнеземом выше температуры ликвидус и его охлаждения ниже температуры солидус [3, 12].

В заключение следует отметить, что при получении МКМ на алюминиевой основе, как правило, структурные компоненты (матрицу и наполнитель) чаще всего в настоящее время изготавливают отдельно, а окончательную структуру и эксплуатационные свойства композиции формируют в процессе изготовления деталей или заготовок. Алюмоматричные композиции с высокодисперсными наполнителями, полученные из сплавов на основе алюминия в гетерофазном (жидко-твердом) состоянии, могут также широко применяться в качестве исходного материала для получения лигатур тугоплавких и труднорастворимых в расплавах алюминия компонентов, модифицирующих материалов с высокодисперсными и нано-добавками, предназначенными для синтеза литейных дисперсноупрочненных сплавов с заданными структурой и свойствами.

## Литература

1. Sobczak N., Sobczak J., Asthana R., Purgert R. The mystery of molten metal // China Foundry. 2010. Vol. 7. N 4. P. 425–437.
2. Получение металлических композиционных материалов методами пропитки / Р. Е. Шалин, А. А. Заболоцкий // Литейное производство. 1993. № 4. С. 8–13.

3. Arabey A., Rafalski I., Nemianionak B., Chaus A. The reactive synthesis of casting Al-Si alloys by in-situ method // International Doctoral Seminar. Proc. Trnava: AlumniPress. 2011. P. 1–10.
4. Черепанов А. И. Получение литейного композиционного материала на основе алюминия, упрочненного дисперсными частицами: Дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2004.
5. Семенов Б. И. Приоритетные технологии материалов идеологии конструирования и производства изделий в XXI веке // Технология металлов. 2001. № 7. С. 5–8.
6. Металлические материалы: пособ. / Ф. Д. Гелин, А. С. Чаус. Мн.: Выш. шк., 2007.
7. Manufacturing of aluminium matrix composite materials reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles / A. Wlodarczyk-Flidier, L. D. Dobrzanski, M. Kremzer, M. Adamiak // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2008. Vol. 27. P. 99–102.
8. Курганова Ю. А. Разработка и применение дисперсно-упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении: Дис. ... д-р техн. наук. М., 2008.
9. Matrix Al-alloys for silicon carbide particle reinforced metal matrix composites / A. Chennakesava Reddy, Essa Zitoun // Indian Journal of Science and Technology. 2010. Vol. 3. № 12. P. 1184–1187.
10. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.
11. Композиционные материалы. Поверхности раздела в металлических композитах: Пер. с англ. / Под ред. Л. Браутмана. М.: Мир. Т. 1. 1978.
12. Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов: пат. 14528 Респ. Беларусь / И. В. Рафальский, А. В. Арабей, П. Е. Лущик; заявитель БНТУ. № а 20091027; заявл. 08.07.2009.