

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ Al-Si СПЛАВОВ

И. В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук, **Л. П. ДОЛГИЙ**, канд. техн. наук,
П. Е. ЛУЩИК, канд. техн. наук, **С. В. ГРИГОРЬЕВ**, канд. техн. наук,
А. Д. РУЛЕНКОВ
РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

В работе представлены результаты исследований литейных металломатричных композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов, полученных путем температурно-временной обработки алюмоматричных кварцосодержащих композиций в жидко-твердофазном и жидком состояниях сплава с целью синтеза алюмооксидных фаз в процессе химического взаимодействия между частицами оксида кремния и алюминия. Механизм синтеза композиционных материалов обеспечивается последовательной реализацией диффузионных и химических процессов, протекающих в кварцосодержащих композициях на основе алюминия. На первом этапе температурно-временной обработки композиций, используя высоковязкие свойства металлической основы в жидко-твердофазном состоянии, обеспечиваются условия для формирования контактной поверхности между жидким алюминием и частицами кварцосодержащих материалов, на втором этапе нагрев и выдержка композиции до 800 °С приводит к интенсификации процессов диффузионного обмена и химического взаимодействия между оксидом кремния и алюминием.

Ключевые слова: литейные металломатричные композиты, система Al-SiO₂, заэвтектические Al-Si сплавы, структура.

SYNTHESIS OF HYPEREUTECTIC Al-Si ALLOY METAL MATRIX COMPOSITES

I. V. RAFALSKI, Ph. D. in Technical Sciences, **L. P. DOLGI**, Ph. D.
in Technical Sciences, **P. E. LUSHCHIK**, Ph. D. in Technical Sciences,
S. V. GRIGORYEV, Ph. D. in Technical Sciences, **A. D. RULENKOV**
Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic"

The paper presents the results of studies of cast hypereutectic Al-Si alloy metal matrix composites obtained by temperature-time processing of aluminum-matrix quartz-containing composition in the liquid-solid-phase and liquid states

of the alloy in order to synthesize alumina phases in the process of chemical interaction between particles of silicon oxide and aluminum. The mechanism for the synthesis of composite materials is provided by the sequential implementation of diffusion and chemical processes occurring in aluminum-based quartz-containing compositions: at the first stage of the temperature-time processing of the compositions, using the high-viscosity properties of the metal base in the liquid-solid state, the required conditions are provided for the formation of a contact surface between liquid aluminum and particles of quartz-containing materials, and at the second stage, heating and exposure of the composition to 800 °C leads to the intensification of the processes of diffusion exchange and chemical interaction between silicon oxide and aluminum.

Keywords: *cast metal matrix composites, Al-SiO₂ system, hypereutectic Al-Si alloys, structure.*

Значительный интерес исследователей, традиционно проявляемый к литейным композиционным сплавам на основе алюминия, объясняется их более низкой стоимостью и технологической простотой получения по сравнению с другими типами металломатричных композитов [1–3]. С практической точки зрения к наиболее эффективным способам получения алюмоматричных композитов принято относить жидкофазные и жидко-твердофазные способы их получения: получение композитов замешиванием упрочняющих наполнителей в расплав при температуре выше линии ликвидуса (stir casting-процесс) или в интервале кристаллизации сплава (semi-solid metal casting или SSM-процессы) [4, 5].

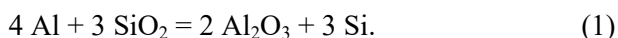
Большое внимание в последние десятилетия уделяется вопросам, связанным с разработкой композитов с градиентной структурой с применением разнородных материалов на металлической основе [6, 7]. В наибольшей степени требованиям получения таких композитов с возможностью обеспечения массового производства, в том числе крупногабаритных композитов сложной конфигурации, отвечают металлургические процессы, в которых исходными компонентами при смешивании являются жидкофазные металлические материалы (расплавы), например, методы седиментационного литья [8].

В настоящей работе представлены результаты исследований металломатричных композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов, полученных путем температурно-временной обработки

алюмоматричных кварцосодержащих композиций в жидко-твердофазном и жидком состояниях сплава.

Для получения композиционных материалов на основе системы Al-Si использовали многоступенчатый процесс металлургической обработки металлических (сплавы на основе алюминия) и неметаллических (оксид кремния SiO₂) материалов, обеспечивающих поэтапную реализацию процессов смешивания разнородных компонентов в жидко-твердофазном состоянии металлической основы (матрицы) и химических процессов взаимодействия оксида кремния с алюминием, обеспечивающих восстановление алюминием кремния и получение алюмооксидных фаз (Al₂O₃) и, как сопутствующий результат, – повышение содержания кремния в сплаве.

Оксид кремния (SiO₂), введенный в виде порошкового наполнителя в расплав, вступает в химическую реакцию с алюминием с образованием оксида алюминия (Al₂O₃) и кремния (Si):



Выделяющийся свободный кремний, растворяясь в расплаве алюминия, легирует его до концентрации, которая определяется начальным содержанием кремния в сплаве и дополнительно восстановленным в результате химической реакции (1).

Принципиальная схема процесса получения литейных композиционных материалов на основе алюминия с высоким содержанием алюмооксидных фаз путем металлургической обработки композиций системы Al/SiO₂ представлена на рисунке 1. Полный цикл обработки включал два основных этапа: 1) получение композиции Al/SiO₂ (t₀–t₅ на рисунке 1); 2) температурно-временная обработка композиции Al/SiO₂ (t₅–t₉ на рисунке 1) для синтеза и последующего отделения порошковых алюмооксидных фаз от компонентов рафинирующего флюса. Полнота протекания реакции взаимодействия кремнезема с алюминием (1) контролировалась путем определения содержания выделившегося кремния в расплаве алюминия.

Чтобы получить дисперсно-упрочненный композит на основе алюминия с использованием литейно-металлургической технологии, необходимо на этапе ввода частиц керамической фазы (кварцевого песка) в расплав алюминия обеспечить их полное усвоение и равномерное распределение в объеме расплава. Выполнить это пу-

тем обычного замешивания частиц керамического порошка в жидкий алюминий представляет определенную проблему из-за их низкой смачиваемости расплавом алюминия, так как дисперсные неметаллические частицы после остановки или снижения интенсивности перемешивания процесса перемешивания вновь всплывают на поверхность металлической ванны, образуя шлак.

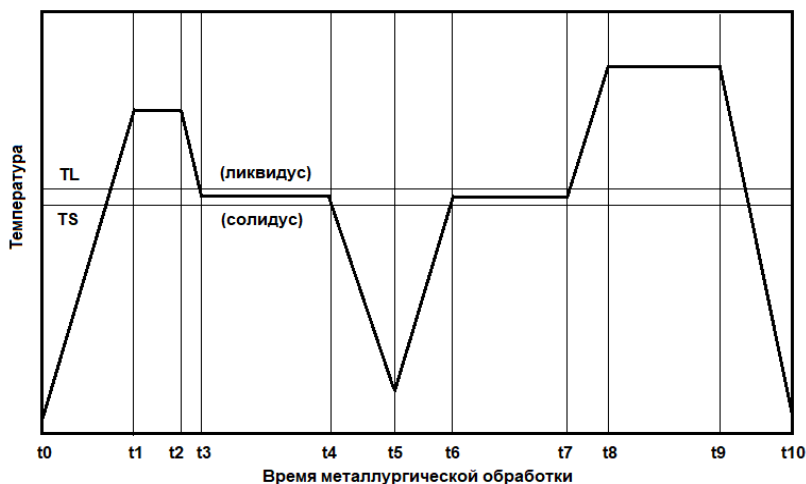


Рисунок 1 – Принципиальная схема процесса получения литейных композиционных материалов на основе алюминия с высоким содержанием алюмооксидных фаз путем металлургической обработки композиций системы Al/SiO₂:

(t₀–t₁) – нагрев металлической шихты; (t₁–t₂) – предварительная обработка сплава в жидком состоянии; (t₂–t₃) – охлаждение расплава; (t₃–t₄) – ввод кварцевого песка и получение композиции Al/SiO₂; (t₄–t₅) – охлаждение композиции Al/SiO₂ до затвердевания металлической основы; (t₅–t₆) – нагрев композиции Al/SiO₂ до жидко-твердофазного состояния металлической основы; (t₆–t₇) – гомогенизация композиции; (t₇–t₉) – нагрев композиции и выдержка композиции

Проблема ввода частиц SiO₂ в расплав алюминия решается использованием оптимальных температурных условий приготовления расплава в виде жидко-твердофазной суспензии, достаточно вязкой для ввода частиц оксида кремния без его отшлаковывания и достаточно жидкоподвижной для их замешивания в расплав. Такое (жидко-твердофазное) состояние расплава устанавливается в процессе

его охлаждения при достижении металлическим расплавом температуры ниже ликвидус и началом выделения твердой фазы сплава на ранней стадии затвердевания. На этой стадии осуществляется принудительное интенсивное перемешивание металлической жидко-твердофазной суспензии с находящимися в ней частицами SiO_2 . При этом реализуется эффект тиксотропии расплава – уменьшение его вязкости при неизменной или увеличивающейся объемной доле твердой фазы.

Механизм синтеза литейных композиционных материалов на основе алюминия с высоким содержанием алюмооксидных фаз с использованием методов металлургической (термоциклической) обработки алюмоматричных композиций на основе системы Al/SiO_2 , состоит в том, что на первом этапе процесса, используя высоковязкие свойства металлической основы в жидко-твердофазном состоянии, обеспечиваются условия для формирования и увеличения контактной поверхности между жидким алюминием и частицами кремнезема (в обычных условиях несмачиваемыми расплавом алюминия), а на втором этапе нагрев и выдержка полученной композиции в жидком состоянии металлической матрицы приводит к интенсификации процессов диффузионного обмена и обеспечивается химическое взаимодействие между частицами оксида кремния и алюминием. Фазовый состав синтезированных алюмооксидных фаз после металлургической обработки композиций Al/SiO_2 определяется различными формами оксида алюминия, преимущественно, кубической $\text{Al}_{2,667}\text{O}_4$ и ромбоэдрической Al_2O_3 модификациями [1].

Для проведения экспериментальной части работ с целью изготовления литейных композитов на основе заэвтектического Al-Si сплава с дисперсными керамическими наполнителями в качестве металлической шихты использовали сплавы АК5М2, АМц, А7. В качестве кварцсодержащих наполнителей применяли формовочные пески марок 2К2О1016, 2К2О102 (ГОСТ 2138-91) с высокой массовой долей SiO_2 (не менее 98,0 %).

Фракционный состав песка существенно влияет на его максимально возможное количество, которое может быть введено в металлический расплав. Уменьшение размера частиц и повышение содержания мелкодисперсных фракций снижают общую массу кварцевого наполнителя, которую возможно ввести для обеспечения процесса перемешивания. В работе использовали специально

подготовленные, просеянные кварцевые пески с размером фракции от 0,063 до 0,30 мм (средний размер зерна 0,14–0,23 мм).

Операции металлургического цикла получения матричных сплавов проводили в вакуумной индукционной печи для обеспечения дегазации и рафинирования расплава, а также его защиты от проникновения неконтролируемых компонентов из атмосферы (рисунок 2, *а*). Получение композитов на базе подготовленных составов сплавов на основе алюминия проводили в печах сопротивления (САТ) (рисунок 2, *б*). Выбор этого типа плавильного оборудования определяется возможностью регулируемого управления температурой, режимами перемешивания композиционной суспензии на всех этапах ее обработки, а также низкими показателями угара.



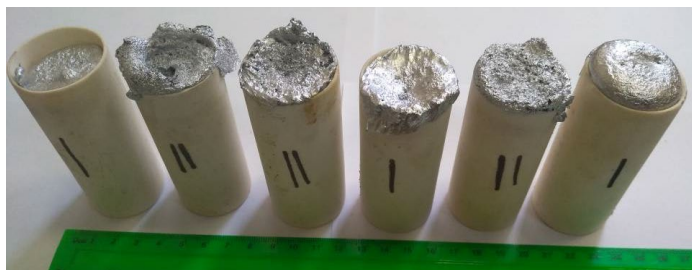
Рисунок 2 – Плавильное оборудование:

а – индукционная вакуумная печь; *б* – муфельная электрическая печь сопротивления

Для получения композитов с содержанием кремния в алюминиевой матрице свыше эвтектической концентрации предварительно выплавляли заэвтектический сплав с содержанием кремния от 12 до 16 % (масс.), с учетом последующего дополнительного легирования сплавов кремнием при протекании реакций восстановления кремния алюминием из кварцевого песка до содержания кремния в композиционном материале от 16,5 до 19 % (мас.). Плавку сплавов и композитов проводили в стандартных графито-шамотных тиглях емкостью до 10 кг (ТГ-10).

Заливку композиционных сплавов проводили в предварительно прогретые алундовые тигли, установленные в песчаную форму (рисунок 3, *а*), без применения дополнительного оборудования для прессования. Композиционные сплавы с содержанием алюмооксидной фазы до 5 % заливали в жидкофазном состоянии. Композици-

онные сплавы с содержанием алюмооксидной фазы до 15 % заполняли в алундовые тигли в жидко-твердофазном состоянии с принудительным уплотнением композиционного материала. После застывания получали образцы композиционного сплава цилиндрической формы, которые извлекались из формы и очищались от остатков алундовых тиглей (рисунок 3, б).



a



б



в

Рисунок 3 – Экспериментальные образцы композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов с дисперсными алюмооксидными фазами (до 15 % мас.):
a – после заливки в алундовые тигли; *б* – образец композита для исследования структуры; *в* – макрошлиф поверхности образца композита

Результаты оптического металлографического анализа образцов композитов с различным содержанием дисперсных алюмооксидных фаз представлены на рисунке 4.

Для анализа данных о морфологии и распределении фаз полученных образцов композитов были изучены изображения частиц (SEM-изображения) с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU (рисунки 5, 6).

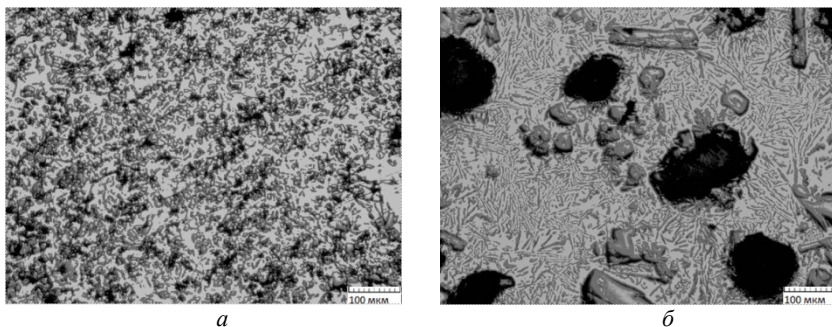


Рисунок 4 – Результаты оптического металлографического анализа композитов на основе заэвтектического Al-Si сплава (16,5–19 % мас. Si):
a – композиты с содержанием мелкодисперсной алюмооксидной фазы до 5 % (мас.);
б – композиты с грубодисперсными алюмооксидными фазами до 15 % (мас.)

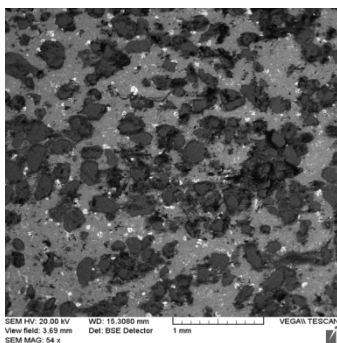


Рисунок 5 – Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности композитов с содержанием алюмооксидной фазы до 15 % (увеличение $\times 54$)

Как видно из рисунков 4–6, структура полученных композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов существенно отличается в зависимости от размера и количества использованного кварцосодержащего наполнителя, а также технологии формообразования. Материалы с низким содержанием дисперсного наполнителя (до 5 % мас.), приготовленные при интенсивном перемешивании композиционной суспензии в жидко-твердофазном состоянии методом традиционной заливки, характеризуются мелкокристаллической структурой (рисунок 4, *a*). Для композитов, полученных с использованием высокого содержания грубодисперсных кварцосодержащего наполнителя

(до 15 % мас.) путем принудительного уплотнения высоковязкой композиционной массы в жидко-твердофазном состоянии, характерно формирование крупнокристаллических структур, прежде всего, первичного кремния (рисунок 4, б). При этом в обоих случаях обеспечивается достаточно равномерное распределение алюмооксидных фаз в металлической матрице (рисунок 5). Граница раздела разнородных фаз композиционных материалов характеризуется относительно плотным сцеплением основных компонентов – алюмооксидных фаз и металлической матрицы сплава (рисунок 6).

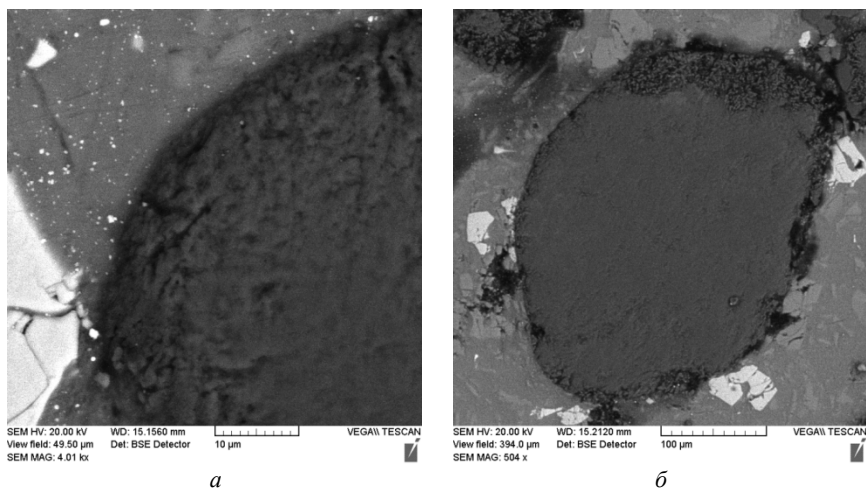


Рисунок 6 – SEM-изображение границы раздела (*a*) алюмооксидной частицы (*б*), синтезированной из кварцевого наполнителя крупноразмерной фракции, с компонентами металлической матрицы

Выводы. Начальной стадией физико-химического взаимодействия жидкого алюминия с замешанными в него дисперсными кварцевыми частицами является формирование контактной поверхности в системе «расплав алюминия – частица кварцевого наполнителя», которое начинается с момента введения дисперсных кварцевых материалов в высоковязкую металлическую жидко-твердофазную суспензию и развивается в процессе перемешивания материалов.

Последующий нагрев композиционной суспензии Al/SiO₂ до жидкофазного состояния и ее выдержка при повышенных температурах обеспечивают интенсификацию процессов синтеза алюмооксидных фаз и кремния из кварцевых материалов. Поскольку синтез алюмооксидных фаз и кремния осуществляются непосредственно в расплаве на основе алюминия, эта металлургическая стадия характеризуется как гетерофазный реакционный синтез.

Структура композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов зависит от размера и содержания использованного кварцсодержащего наполнителя, а также технологии формообразования.

Процессы формообразования композитов определяются реологическими свойствами (вязкостью и текучестью расплава) в зависимости от состава композиционного материала и температурных условий заливки. Композиционные сплавы с низким содержанием алюмооксидной фазы (до 5 % мас.) могут быть получены с использованием традиционных жидкофазных методов литья. Для получения композиционных сплавов с высоким содержанием алюмооксидной фазы (до 15 % мас.) требуется использование специальных методов литья или оборудования для пластической деформации композиционного материала в жидко-твердофазном состоянии.

Список литературы

1. Рафальский, И. В. Ресурсосберегающий синтез сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов и интеллектуальные методы контроля металлургических процессов их получения / И. В. Рафальский. – Минск: БНТУ, 2016. – 308 с.

2. Nayak, K. C. Synthesis of an Aluminum Alloy Metal Matrix Composite Using Powder Metallurgy: Role of Sintering Parameters / Kanhu C. Nayak, Kedarnath K. Rane, Prashant P. Date [et al.] // Applied Sciences, 2022. Vol. 12 (8843). – 12 p.

3. Narasimha, Bala G. A Review on Processing of Particulate Metal Matrix Composites and its Properties / Bala G. Narasimha, Vamsi M. Krishna, Dr. Anthony M. Xavior // International Journal of Applied Engineering Research. – 2013. – Vol. 8, No. 6. – P. 647–666.

4. Satyanarayana, K. G. Recent developments and prospects in cast aluminium matrix composites / K. G. Satyanarayana, R. M. Pillai, Chan-

drasekhar Ballembettu Pai // Transactions-Indian Institute of Metals. – 2002. – Vol. 55, No. 3. – P. 115–130.

5. Surappa, M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities / M. K. Surappa // Sadhana. – 2003. – Vol. 28, Parts 1&2. – P. 319–334.

6. Bhavar, V. A. Review on Functionally Gradient Materials (FGMs) and Their Applications / V. A. Bhavar [et al.] // 4th International Conference on Mechanics and Mechatronics Research, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017 (229). – 9 p.

7. Lia, W. Research and Application of Functionally Gradient Materials / W. Lia, B. Han // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018 (394). – 6 p.

8. Лущик, П. Е. Гибридные ударопрочные функционально-градиентные материалы на металлической основе / П. Е. Лущик, И. В. Рафальский // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2021. – Вып. 42. – С. 225–233.

References

1. Rafalski, I. V. *Resursosberegayuschiy sintez splavov na osnove alyuminiya s ispolzovaniem dispersnyh nemetallicheskih materialov i intellektualnye metody kontrolya metallurgicheskikh protsessov ih poluchenia* [Resource-saving synthesis of aluminum-based alloys using dispersed non-metallic materials and intelligent control methods for metallurgical processes of their production] / I. V. Rafalski. – Minsk: BNTU Publ., 2016. – 308 p.

2. Nayak, K. C. Synthesis of an Aluminum Alloy Metal Matrix Composite Using Powder Metallurgy: Role of Sintering Parameters / Kanhu C. Nayak, Kedarnath K. Rane, Prashant P. Date [et al.] // Applied Sciences, 2022. Vol. 12 (8843). – 12 p.

3. Narasimha, Bala G. A Review on Processing of Particulate Metal Matrix Composites and its Properties / Bala G. Narasimha, Vamsi M. Krishna, Dr. Anthony M. Xavier // International Journal of Applied Engineering Research. – 2013. – Vol. 8, No. 6. – P. 647–666.

4. Satyanarayana, K. G. Recent developments and prospects in cast aluminium matrix composites / K. G. Satyanarayana, R. M. Pillai, Chandrasekhar Ballembettu Pai // Transactions-Indian Institute of Metals. – 2002. – Vol. 55, No. 3. – P. 115–130.

5. Surappa, M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities / M. K. Surappa // *Sadhana*. – 2003. – Vol. 28, Parts 1&2. – P. 319–334.

6. Bhavar, V. A. Review on Functionally Gradient Materials (FGMs) and Their Applications / V. A. Bhavar [et al.] // 4th International Conference on Mechanics and Mechatronics Research, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017 (229). – 9 p.

7. Lia, W. Research and Application of Functionally Gradient Materials / W. Lia, B. Han // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018 (394). – 6 p.

8. Lushchik, P. E. *Gibridnye udaroprochnye funkcionalno-gradientnye materialy na metallicheskoj osnove* [Hybrid impact-resistant functionally graded metal-based materials] / P. E. Lushchik, I. V. Rafalski // *Metallurgia: respublikanskiy mezhvedomstvennyy sbornik nauchnykh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers*. – Minsk: BNTU Publ., 2021. – Vyp. 42. – P. 225–233.

Поступила 19.10.2022

Received 19.10.2022