

И.В. Рафальский
А.В. Арабей
Б.М. Немененок

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА
СИЛУМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КВАРЦОСодержАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Минск
БНТУ
2015

Рафальский, И.В. Физико-химические основы синтеза силуминов с использованием кварцсодержащих материалов / И.В. Рафальский, А.В. Арабей, Б.М. Немененок. – Минск : БНТУ, 2015. – 140 с. – ISBN 978-985-550-698-1.

В монографии представлены результаты исследований и разработок новых ресурсосберегающих способов получения алюминий-кремниевых сплавов с использованием алюмоматричных кварцсодержащих композиций на основе системы Al-SiO₂, позволяющие получать сплавы системы Al-Si доэвтектического, эвтектического и заэвтектического составов в плавильных печах при температурах до 800–850 °С, с частичным использованием или без применения кристаллического кремния в составе шихты на основе лома и отходов алюминиевых сплавов с содержанием магния до 5 %.

Табл. 28. Ил. 75. Библиогр. 127 назв.

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом
Белорусского национального технического университета
(протокол № 12 от 19.12.2014 г.)

Рецензенты:

академик Национальной академии наук Беларуси,
доктор технических наук, профессор *Е.И. Марукович*;
доктор технических наук *А.С. Калиниченко*

ВВЕДЕНИЕ

Развитие металлургического производства литейных сплавов зависит от рентабельности выпускаемой продукции и возможностей эффективного использования материально-сырьевых и энергетических ресурсов. В связи с высокой стоимостью первичного сырья, применяемого для производства алюминий-кремниевых сплавов, актуальной представляется разработка ресурсосберегающих технологий синтеза силуминов из лома и отходов сплавов на основе алюминия и кварцсодержащих материалов. Проблема разработки новых ресурсосберегающих способов получения литейных сплавов включает в себя как фундаментальные исследования, связанные с пониманием физико-химических процессов и механизмов формирования структуры сплавов, так и прикладные разработки, направленные на создание эффективных металлургических технологий [1–4].

Существенная часть перерабатываемого вторичного металлосырья состоит из лома и отходов сплавов на основе алюминия с повышенным содержанием магния, использование которых для выплавки заданных марок сплавов ограничено требованиями действующих стандартов по химическому составу. Для снижения материальных затрат на производство силуминов и расширения ресурсной базы шихтовых материалов требуется разработка эффективных методов получения алюминий-кремниевых сплавов из вторичного металлосырья на основе алюминия, в том числе с повышенным содержанием магния, и использования недорогих и доступных кремнийсодержащих материалов, таких как кварцевый песок, порошковые отходы кристаллического кремния.

На сегодняшний день остаются проблемными вопросы разработки технологических режимов, обеспечивающих возможность эффективного восстановления кремния из его оксидов алюминием непосредственно в расплаве при относительно небольших перегревах – до 850–900 °С. Это объясняется высокой химической устойчивостью оксидов кремния в расплавах алюминия вследствие их несмачиваемости жидким алюминием. Несмотря на простоту системы «жидкий алюминий» – «кварц», процессы межфазного взаимодействия указанных компонентов исследованы недостаточно полно и

представляют научный и практический интерес для установления закономерностей синтеза силуминов, изучения структуры и свойств получаемых сплавов.

Проблема несмачивания оксидов кремния расплавом алюминия при решении ряда прикладных задач, например, при производстве композиционных материалов на основе системы Al-SiO₂, частично решается путем использования специальных технологий, в том числе принудительной пропитки под высоким давлением, высокоскоростного замешивания, нанесением специальных покрытий на частицы наполнителей. Однако эти методы высокочрезвычайно затратны и не обеспечивают возможность масштабного производства силуминов.

В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей межфазного взаимодействия компонентов алюмоматричных кварцсодержащих композиций (АМК). Под этим термином авторами понимается неоднородная смесь алюминия или сплава на его основе (матрица) с материалами на основе диоксида кремния (наполнители), полученная в результате совмещения компонентов в жидкофазном или в жидко-твердофазном состоянии металлической матрицы.

Авторы выражают благодарность рецензентам – академику, Заслуженному деятелю науки Республики Беларусь, Лауреату Государственных премий БССР и Республики Беларусь, доктору технических наук, профессору Е.И.Маруковичу, доктору технических наук, профессору Н.А.Свидунувичу за глубокий анализ рукописи и ряд полезных советов и замечаний. Авторы также выражают признательность доктору технических наук, профессору Словацкого технического университета А.С. Чаусу, кандидату технических наук, доценту кафедры «Металлургия литейных сплавов» Г.В. Довнару за участие в обсуждении полученных научных результатов и выработке рекомендаций для практического использования результатов работы.

ГЛАВА 1

ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-КРЕМНИЙ

1.1 Общая характеристика литейных сплавов на основе системы алюминий-кремний

Алюминиевые сплавы по способу производства изделий из них подразделяют на две основные группы: деформируемые, которые обрабатываются путем механической деформации, и литейные, которые применяются для изготовления фасонных отливок. Сплавы на основе наиболее широко распространенных элементов земной коры – алюминия и кремния – являются одними из самых перспективных материалов для производства изделий и конструкций. При этом у алюминиевых сплавов отмечается более высокий потенциал в применении за счет возможности снижения веса и стоимости конструкции по сравнению с материалами на основе железа. Алюминиевые сплавы широко используются в авиационной, автомобильной, приборостроительной, машиностроительной, судостроительной и электротехнической промышленности благодаря высокому уровню физико-химических свойств, хорошей технологичности и высокой коррозионной стойкости [3, 5–8].

Взаимодействие кремния с алюминием определяется диаграммой состояния, представленной на рис. 1.1. Диаграмма состояния системы Al–Si относится к диаграммам эвтектического типа без образования химических соединений между компонентами – в равновесии находятся твердый раствор кремния в алюминии и твердый раствор алюминия в кремнии [9, 10].

Анализ литературных данных показывает, что изучению диаграммы состояния системы Al–Si (за период с 1908 по 2011 год) уделено значительное внимание исследователей. Несмотря на большое количество работ, посвященных уточнению диаграммы состояния системы Al–Si, данные о влиянии содержания кремния в расплаве на температуру ликвидус (в особенности, для области заэвтектических составов сплавов) характеризуются разбросом значений (рис. 1.1). Состав эвтектической точки также колеблется: от

11,7 до 14,5 % Si, быстрое охлаждение из жидкого состояния повышает растворимость кремния до 16 % и смещает эвтектическую точку до 17 %. Наиболее часто приводят следующие данные об эвтектической точке: эвтектическая концентрация $12,2 \pm 0,1$ ат.% Si ($12,6 \pm 0,1$ мас. % Si), температура эвтектического превращения 577 ± 1 °C [9,11].

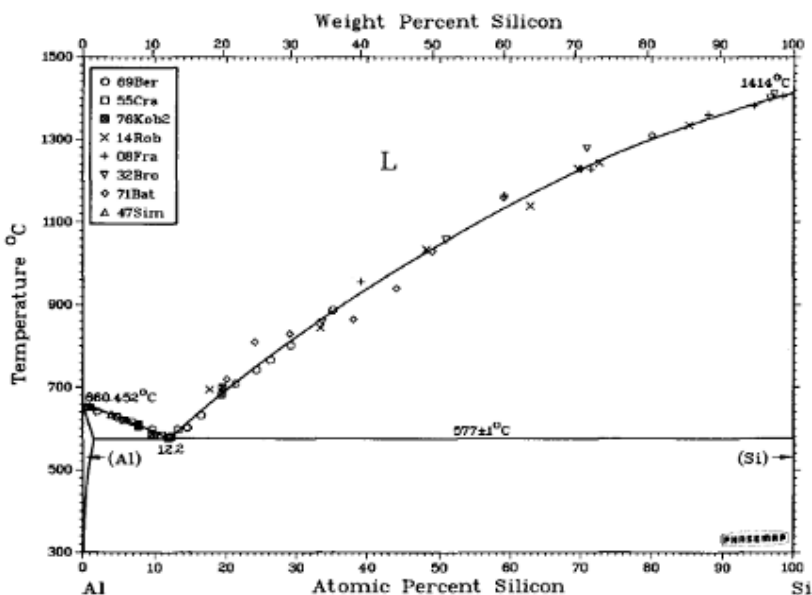


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы алюминий-кремний [11]

В соответствии с диаграммой состояния, по содержанию кремния сплавы системы алюминий-кремний (силумины) подразделяются на следующие группы: доэвтектические, эвтектические и заэвтектические. В зависимости от состава сплава относительно эвтектической точки меняется размер и характер распределения первичных дендритов α -твердого раствора, эвтектики и кристаллов кремния. Содержание кремния, легирующих элементов, условия выплавки (включая модифицирующую и рафинирующую обработку) и затвердевания сплава определяют его микроструктуру.

В металлургическом производстве литейных сплавов на основе алюминия значительную долю в объеме шихтовых материалов занимают лигатуры. В зависимости от химического состава доля лигатур на основе алюминия в общем объеме металлозавалки может составлять до 50 %. В большинстве алюминиевых лигатур легирующий компонент находится в виде кристаллов избыточных (первичных, интерметаллических) фаз. Учитывая содержание компонента в лигатурных материалах, скорость растворения и его способность к образованию неметаллических соединений (прежде всего оксидов) в расплавах алюминия, можно получить заданное содержание легирующего компонента в сплаве добавлением в твердую шихту или непосредственно в расплав определенного количества лигатуры. Лигатуры имеют более низкую температуру плавления, чем вводимые чистые компоненты, что обеспечивает снижение угара и повышение производительности печей [12, 13].

Анализ литературных данных показал, что в зависимости от назначения сплавов, состава, необходимой степени чистоты, экономических соображений, вида исходных шихтовых материалов и их физико-химических свойств, объема и условий производства, наличия сырья, видов энергии и оборудования лигатуры на основе системы Al-Si получают следующими способами [12–15]:

1. методом сплавления;
2. восстановлением легирующего компонента из его соединений.

Способ производства алюминий-кремниевой лигатуры определяется его рентабельностью и качеством получаемого материала. Организация централизованного производства лигатур позволяет исключить затраты различных материальных средств на металлообрабатывающих заводах, а также осуществить мероприятия по улучшению структуры лигатур и наладить их выпуск для легирования и модифицирования расплавов. Тем не менее, производством лигатур, как правило, занимаются те предприятия, которым они необходимы для приготовления сплавов.

1.2 Получение сплавов на основе системы алюминий-кремний

1.2.1 Получение сплавов на основе системы алюминий-кремний методом сплавления шихтовых материалов

Методом сплавления шихтовых материалов изготавливают большинство алюминиевых сплавов, поскольку этот способ является сравнительно простым и обеспечивает высокую чистоту получаемого сплава. Сущность его состоит в растворении легирующего элемента в предварительно перегретом расплаве алюминия [13–15].

В зависимости от состава шихтовых материалов сплавы и лига-туры системы Al–Si могут приготавливаться на первичном алюми-нии, а также с использованием лома и отходов алюминиевых спла-вов.

Первичный алюминий в промышленных масштабах получают электролизом расплавленных солей, при котором алюминий выделяется на катоде под действием постоянного электрического тока. Способ заключается в электролитическом разложении окиси алюми-ния, растворенной в расплавленном криолите (Na_3AlF_6). Техни-ческое получение алюминия осуществляется в три стадии:

- 1) получение окиси алюминия из боксита (приготовление и обо-гащение);
- 2) получение алюминия из окиси алюминия (восстановление пу-тем электролиза расплава);
- 3) рафинирование первичного алюминия [16].

В качестве сырья для получения алюминия применяется чаще всего боксит. Алюминий содержится в бокситах в виде тригидро-окиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ или в виде моногидроокиси $\text{AlO}(\text{OH})$. Хи-мический состав бокситов сложен: Al_2O_3 55-65 %; Fe_2O_3 < 28 %; SiO_2 < 7 %; TiO_2 < 4 %; продукты сгорания 12–30 %. В глинозем добавляют криолит, снижающий температуру плавления и увеличи-вающий электропроводность. Смесь помещают в электролизную ванну и нагревают до 900–1000 °С. В процессе электролиза поло-жительно заряженные частицы алюминия осаждаются на катодах. Полученный металл содержит незначительное количество различ-ных примесей, основными из которых являются железо и кремний [16, 17].

Общая динамика мирового производства первичного алюминия представлена на рис. 1.2 [18].

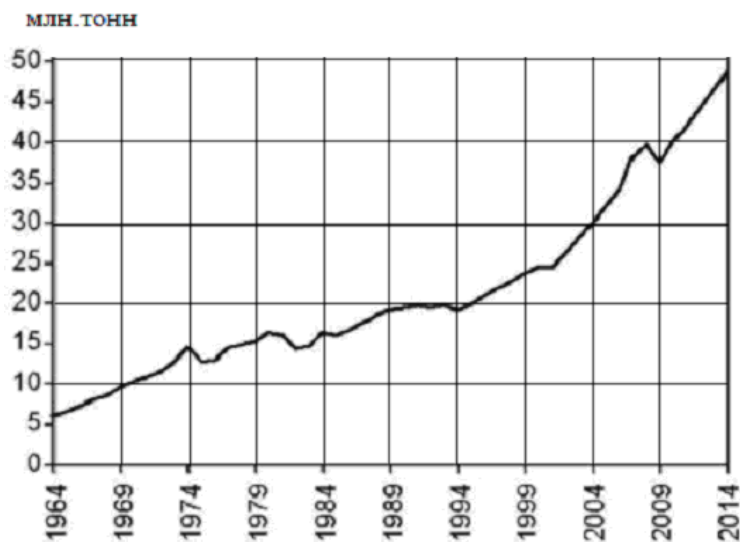


Рис. 1.2. Динамика мирового производства первичного алюминия [18]

Свободный кремний может быть получен прокаливанием с магнием мелкого белого кварцевого песка, который по химическому составу является почти чистым оксидом кремния. Образующийся при этом аморфный кремний имеет вид бурого порошка, плотность которого равна $2,0 \text{ г/см}^3$. В промышленности кремний технической чистоты получают восстановлением расплава SiO_2 коксом при температуре порядка $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ в руднотермических печах шахтного типа с последующей очисткой от основных примесей (углерод, металлы) [19].

Производство качественных сплавов и лигатур системы Al–Si методом сплавления шихтовых материалов возможно только при достаточно совершенной организации этого процесса. В каждом конкретном случае для уменьшения потерь кремния и алюминия необходимо стремиться к максимальному сокращению технологического цикла производства. С этой точки зрения, наиболее рента-

большим является производство сплавов и лигатур на заводах первичного алюминия. Анализ различных вариантов технологий получения сплавов системы Al–Si путем непосредственного сплавления алюминия и кремния показал, что наиболее распространенными являются высокотемпературные технологические схемы плавки с использованием в шихте кускового кремния [13, 14].

Все шихтовые материалы перед загрузкой в печь нагревают до температуры 100–150 °С для удаления влаги. После расплавления алюминия ванну подогревают до температуры 900–1100 °С и в несколько приемов вводят кристаллический кремний в виде размельченных кусков размером не более 20–40 мм в поперечнике [13, 14]. Кремний хорошо растворяется в алюминии только в том случае, если он не покрывается оксидной пленкой. Чтобы предотвратить окисление кремния, рекомендуется предварительно заворачивать его в алюминиевую фольгу или смачивать раствором хлористого цинка с последующей просушкой. После растворения кремния сплав рафинируют и разливают по изложницам. При необходимости перед разливкой алюминий-кремниевые сплавы подвергают соответствующей обработке, например, модифицированию с целью изменения структуры получаемых слитков [20–24].

Известные технологии получения Al–Si лигатур основаны на использовании высокотемпературных режимов выплавки [15, 25]. Однако при высоких температурах, как упоминалось выше, алюминий и кремний легко и быстро покрываются прочной пленкой оксидов, которые препятствуют смачиванию твердого кремния жидким алюминием, в результате чего процесс растворения кремния в алюминии замедляется, и образуется грубая, крупнозернистая микроструктура сплава. Получаемый сплав из-за очень грубой структуры становится хрупким и не может применяться как конструкционный материал. Такой сплав представляет собой лигатуру с плохой металлургической наследственностью, пригодную для использования только в качестве шихтового материала. Еще один серьезный недостаток высокотемпературных процессов получения сплавов системы Al–Si – протекание реакций взаимодействия алюминия с атмосферой и футеровкой плавильной печи. В результате этих процессов получаемые лигатуры насыщаются нежелательными неметаллическими примесями и газами, также имеет место значи-

тельный угар и безвозвратные потери алюминия и кремния [15, 25–27].

Следует отметить, при использовании традиционной технологии сплавления чистого алюминия с кристаллическим кремнием необходимо проводить операцию по разделению кристаллического кремния на фракции, так как фракция менее 6 мм плохо усваивается расплавом алюминия, а фракция менее 0,3 мм вообще не усваивается [28]. Порошки кристаллического кремния, получаемые в процессе дробления и отсева, до настоящего времени не нашли рационального широкого применения в промышленности и лишь частично возвращаются в производство [29]. Вопрос использования пылевидных отходов кремния в качестве шихтовых материалов для получения сплавов системы Al–Si в литературе описан достаточно узко [30–32].

В работе [15] описан способ ввода пылевидного кремния в твердо-жидкий расплав алюминия. Метод ввода заключается в том, что пылевидный кремний предварительно смешивают с влажной алюминиевой стружкой, содержащей 5–7 % смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ). После этого полученную смесь порциями вводят в алюминиевый расплав и перемешивают до получения твердожидкого состояния расплава, выдерживают расплав в печи в режиме нагрева до полного растворения частиц пылевидного кремния. Однако использование алюминиевой стружки, содержащей СОЖ, может приводить к значительным ухудшениям свойств выплавленных сплавов.

В патенте Российской Федерации № 2034927 [33] предложено использование пылевидного кремния в качестве модификатора в сложной высокотемпературной технологической схеме, предусматривающей операции продувки расплава инертными газами. Получение заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов включает операции легирования расплава кремнием с перемешиванием, охлаждение и разливку. Легирование ведут в две стадии: в расплав алюминия или его сплава вводят кремний с температурой 1350–1650 °С с одновременным барботированием и охлаждением расплава инертным газом до температуры на 40–100 °С выше температуры ликвидуса получаемого сплава, затем вводят пылевидный кристаллический кремний струей инертного газа в количестве 5–16% от общей массы вводимого в расплав кремния. Следует отметить, что в

предлагаемом способе температурный режим ввода кремния установлен в интервале, близком к пределу возможностей основных типов печей.

В работах [34, 35] описано замешивание порошков кремния в жидкий алюминий вихревым способом, а в работе [36] – электромагнитным способом. Эти способы имеют существенный недостаток – возможности замешивания до 7 % порошка кремния в расплаве, что существенно ограничивает возможность их использования с целью получения сплавов системы Al–Si.

Важно отметить, что использование вторичного металлосырья в металлургическом производстве с экономической точки зрения является топливо- и энерговыгодным способом получения сплавов на основе системы Al–Si. Среди широкого спектра различных видов лома и отходов цветных металлов в решении задач их рационального использования и металлургической переработки алюминий занимает особое место. В настоящее время в мире доля вторичного сырья в производстве цветных металлов составляет не менее 25 %, в том числе для алюминия и меди она превышает 30 %. Тенденция увеличения этих показателей сохраняется. Так, по прогнозу компании Hydro Aluminium, в 2030 г. общее потребление алюминия может достичь 50 млн. т, из которых 22–24 млн. т (44–48 %) будет обеспечиваться за счет вторичного алюминия [37–40].

В работе [37] отмечено, что при плавке вторичного алюминия расходуется лишь 5 % энергии относительно ее затрат на производство первичного алюминия. Так, производство 1 т алюминия из лома и отходов заменяет более 5 т первичного рудного сырья и вспомогательных материалов, которые необходимы для выпуска 1 т первичного алюминия. Для производства 1 т первичного алюминия требуется около 15000 кВт·ч электроэнергии, в то время как для производства вторичного только 550 кВт·ч. Таким образом, экономится более чем 95 % энергии, необходимой для производства алюминия из первичного сырья [40].

Количество вторичных сплавов, которые можно добавлять в шихту, определяется химическим составом приготавливаемых сплавов и лигатур, требованиями к качеству литых изделий. Применение вторичных сплавов ограничивается, как правило, высоким содержанием в них вредных примесей (железа, магния, цинка, неметаллических включений и др.).

В процессе металлургической переработки лома и отходов алюминиевых сплавов осуществляется получение марочных сплавов с содержанием магния до 1,35 %. Одним из источников вторичного металло сырья являются лом и отходы деформируемых и литейных алюминиевых сплавов, содержание магния в которых доходит до 13 %. Следовательно, значительная часть вторичного металло сырья не может быть использована для производства марочных сплавов из-за превышения установленных стандартами требований по химическому составу, в частности, по содержанию магния. Поэтому при переработке магнийсодержащих отходов алюминиевых сплавов требуется проводить многократную металлургическую обработку расплава специальными флюсами и реагентами для удаления магния из расплава в шлак до заданного уровня. В качестве компонентов, обеспечивающих удаление магния из расплава, применяются хлор-, фтор-, серо- и кислородсодержащие реагенты. Однако использование хлоридов, фторидов и серосодержащих реагентов приводит к существенным экологическим проблемам на производстве [41].

Таким образом, основными достоинствами способа получения сплавов и лигатур на основе системы Al–Si непосредственным сплавлением шихтовых материалов являются высокая производительность и возможность получения сплавов с низкой загрязненностью металлическими примесями и неметаллическими включениями со строго заданным химическим составом и необходимыми физико-химическими и механическими свойствами. Однако данный способ обладает рядом недостатков: большие безвозвратные потери металла (алюминия до 10 % и легирующих компонентов до 25 %), низкое усвоение кремния мелких фракций (менее 5–6 мм), высокие энергетические затраты. Следует отметить, что получение сплавов системы Al–Si на основе технологического процесса сплавления компонентов предполагает наличие двух металлургических производств – первичного алюминия и кристаллического кремния [12].

1.2.2 Металлургические процессы получения сплавов на основе системы алюминий-кремний восстановлением легирующего компонента из его соединений

Анализ литературных источников показал, что получение сплавов и лигатур восстановлением легирующего компонента из его соединений по технологическим и конструктивным решениям может осуществляться различными способами:

- 1) электролизом жидких сред;
- 2) восстановлением (замещением) одного элемента другим в каком-либо соединении (получение силуминов в руднотермических печах, металлотермия, прямое восстановление кремния из кремнезема) [7, 12–15].

Электролиз жидких сред

Способом электролиза возможно получение не только первичного алюминия, но и сплавов алюминия с кремнием. Электролиз жидких сред основан на выделении металлов на катоде под действием постоянного электрического тока. Электролизом предварительно обезвоженного каолинита в расплавленном криолите можно получать сплавы алюминия с кремнием [12].

Способ получения лигатур в электролизерах имеет следующие преимущества перед способом непосредственного сплавления чистых элементов:

- 1) в качестве исходного сырья возможно использование относительно дешевых соединений легирующих компонентов;
- 2) исключение безвозвратных потерь алюминия и легирующих компонентов;
- 3) получение качественных лигатур в отношении неметаллических включений и содержания водорода.

Основным недостатком электролиза являются высокие энергетические затраты [12].

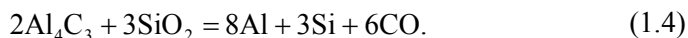
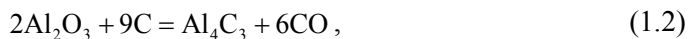
Восстановление кремния из его оксидов

В условиях широкого применения алюминиево-кремниевых сплавов и сокращения запасов высококачественного сырья для производства алюминия методом электролиза криолито-глиноземных расплавов более эффективным является получение этих сплавов

электротермическим способом совместного восстановления элементов в руднотермических электропечах [13, 42].

При совместном восстановлении элементов руду вместе с восстановителем (углеродом) и флюсом нагревают до температуры, превышающей температуру плавления основного элемента. Между рудой и восстановителем проходят реакции с выделением алюминия и кремния. При получении сплавов алюминия с кремнием исходным сырьем служит каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и концентраты глиноземистых руд (кианит, силлиманит и др.). Основным требованием к исходным рудам является ограничение содержания примесей железа, титана, кальция и щелочных металлов.

После соответствующей подготовки руду смешивают с углеродистым восстановителем, брикетируют, сушат, загружают в дуговую электропечь и нагревают до 1800–2000 °С. При этой температуре и слабом доступе воздуха углерод шихты восстанавливает алюминий и кремний по реакциям:



Кремний и алюминий, выделяющиеся в процессе этих реакций, растворяются один в другом; расплав стекает на дно ванны [12].

Метод прямого восстановления в руднотермических электропечах позволяет осуществлять получение алюминиево-кремниевых сплавов в замкнутом металлургическом цикле, что является его главным преимуществом. В данном способе исключается производство электролитического алюминия, используется более простое аппаратное оформление процесса, снижены капитальные затраты, используются новые виды сырья, уменьшается расход электролитического алюминия на 20–25 % и полностью исключается применение чистого кремния. Метод позволяет заменить большое количество

во относительно небольших малоэффективных (использование тепла в них 30–35 %) электролизных ванн на теплотехнически более выгодные высокопроизводительные агрегаты. Кроме того, к сырью для прямого восстановления предъявляются менее жесткие требования, чем к сырью для электролиза, что исключает целый ряд дорогостоящих переделов, не выделяются высокотоксичные фтористые соединения и облегчается улавливание и очистка выделяющихся газов; расширяется сырьевая база производства алюминия [42].

Недостатками рассматриваемого способа являются трудность получения сплава заданного состава, загрязнение сплава металлическими примесями и неметаллическими включениями. Содержание легирующих компонентов в связи с особенностями технологии колеблется, как правило, в широких пределах. Кроме того, такие сплавы имеют в своем составе большое содержание элемента-восстановителя, который обязательно закладывается в исходную смесь (шихту) с избытком. Поэтому сплавы, получаемые этим способом, очень редко используют непосредственно для литья слитков или фасонных отливок. Такие сплавы, как правило, либо подвергаются последующей переработке, либо используют в качестве легирующих добавок (лигатур) для введения некоторых элементов в рабочие сплавы в процессе их приготовления [15]. Следует отметить, что для реализации метода прямого восстановления элементов сплава из руд необходимо обеспечить наличие руднотермических электропечей большой мощности, обеспечивающих протекание высокотемпературных процессов восстановления кремния углеродом [26]. В настоящее время производство алюминиево-кремниевых сплавов электротермическим способом в Беларуси не осуществляется.

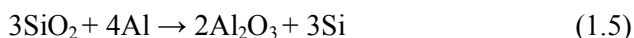
Алюминотермический способ получения алюминиевых сплавов основан на различии в сродстве металлов к таким элементам как кислород, фтор и хлор. Главным преимуществом алюминотермического способа получения лигатур является получение сплавов с минимальным содержанием примесей. Алюминотермическим способом, как правило, готовят лигатуры с высоким содержанием легирующего компонента с последующим разбавлением алюминием до нужного химического состава. Алюминотермическое восстановление металлов из их оксидов осуществляется путем введения в со-

став шихты избыточного количества алюминиевого порошка и обусловливается рядом преимуществ перед другими процессами [12]:

1. Высокая восстановительная способность алюминия.
2. Возможность получения более чистых сплавов, чем при использовании в качестве восстановителя кремния или углерода.
3. Простота производства и использования алюминиевого порошка по сравнению с порошками таких металлов, как магний или кальций.
4. Высокая величина теплового эффекта, обеспечивающая в ряде случаев протекание процесса без подвода тепла извне.
5. Относительно невысокие затраты на осуществление промышленного производства.
6. Высокая температура кипения алюминия, что позволяет получать большинство алюминотермических сплавов без заметных потерь восстановителя на испарение.

Недостатками данного способа являются необходимость использования алюминия в порошкообразном состоянии, трудность получения сплава заданного состава, низкая производительность и загрязнение сплава неметаллическими включениями.

Получение сплавов системы алюминий-кремний методом восстановления кремния из его оксидов алюминием основано на возможности протекания реакции:



С учетом стоимости шихтовых материалов синтез алюминиевых сплавов методом прямого восстановлением кремния из кремнезема может позволить сократить материальные затраты. Ориентировочный расчет затрат на материалы, применяемые для получения сплавов системы Al-Si из лома и отходов алюминиевых сплавов с использованием формовочного кварцевого песка марки 2K₂O₂O₃ взамен кристаллического кремния, показывает, что при получении синтетического сплава системы Al-Si с содержанием кремния в сплаве около 30 % экономия материалов может составить свыше 300–350 дол. США на тонну сплава (при использовании лома алюминиевых сплавов с повышенным содержанием магния). При этом показатели ресурсосбережения существенно повышаются при получении высококремнистых сплавов системы Al-Si (рис. 1.3) [43].

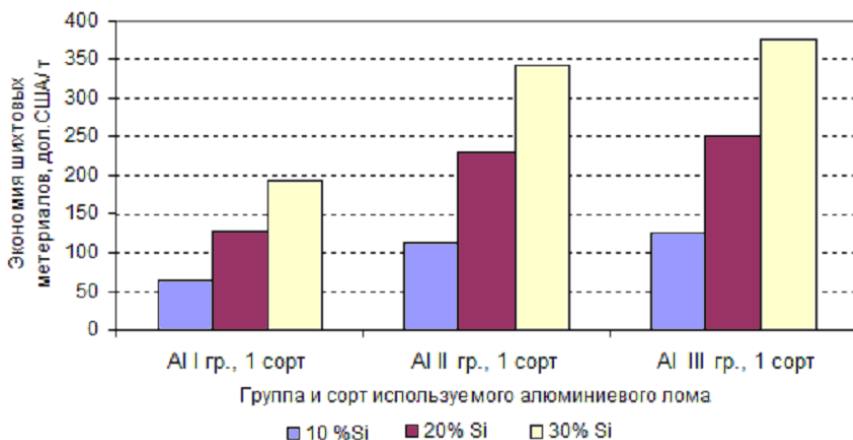


Рис. 1.3. Экономия шихтовых материалов при получении сплавов системы Al–Si из лома и отходов алюминиевых сплавов I и II групп с использованием формовочного кварцевого песка марки 2K₂O₂03 взамен кристаллического кремния (в ценах на 01.09.2012) [43]

Большой научный и практический интерес исследователей связан с разработками металлургических способов получения сплавов системы Al–Si с использованием в составе шихты кремнезема на основе жидкофазных металлургических технологий [44–48].

Предложен способ получения сплава на основе системы алюминий-кремний, включающий введение кремнезема в расплавленный алюминий и обработку расплава углеродсодержащим реагентом (в качестве реагента используют асбест, смоченный в водно-графитовой суспензии) [44]. Основными недостатками способа являются его ограниченная применимость из-за использования в качестве реагента асбеста, являющегося канцерогенным и относящегося к опасным веществам материалом, относительно низкий выход сплава, а также пониженная плотность получаемого сплава после обработки расплава алюминия водно-содержащей суспензией.

Авторы работ [45–48] описывают способ получения синтетического силумина, включающий расплавление алюминия при температурах 750–1000 °С, обработку расплава водяным паром в течение 3–5 мин. Затем в расплав вносят кварцевый песок в количестве 5–10 % от массы расплава и выдерживают расплав при температуре опыта в течение 5–20 мин, после чего цикл обработки повторяют.

Под термином «синтетические силумины» понимают сплавы системы алюминий-кремний, полученные без применения шихтового кремния, то есть в качестве кремнийсодержащего вещества используется кремнезем, а восстановителем является расплав алюминия [45].

Однако описанные способы получения лигатур и сплавов системы Al–Si прямым восстановлением кремния из его оксидов все еще не нашли широкого применения в промышленности из-за низких показателей производительности и металлургического выхода.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что разработка эффективных ресурсосберегающих технологий получения сплавов системы Al–Si методами прямого восстановления кремния из кремнезема остается актуальной задачей и представляет большой как научный, так и практический интерес. Использование таких технологий при производстве сплавов и лигатур на основе системы Al–Si позволит не только сократить затраты предприятий на закупку кристаллического кремния, но также получать сплавы системы Al–Si в замкнутом цикле в пределах одного предприятия.

1.3 Структурные компоненты алюмоматричных композиционных сплавов, методы их обработки и совмещения

В последние десятилетия значительное число научных работ посвящены вопросам получения алюмоматричных композиционных сплавов, под которыми понимают сплавы на основе алюминия, упрочненные различными дисперсными наполнителями: оксидами, карбидами, нитридами и другими неметаллическими материалами, с целью повышения физико-механических свойств. 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 различных элементов.

Алюмоматричные композиционные сплавы обычно изготавливают для удовлетворения нужд аэрокосмической 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. Структура дисперсно-упрочненных композиционных сплавов представляет собой металлическую матрицу, в которой равномерно распределены дисперсные частицы упрочняющей фазы [49–51]. Зачастую при производстве алюмоматричных композиций используются достаточно доступные материалы, имеющие относительно невысокую стоимость, а в ряде случаев являющиеся побочными продуктами различных технологических процессов (например, SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , алюмосиликаты, графит, зола и др.) [52].

Основной упрочняющей фазой в металлических композиционных материалах (МКМ) на основе алюминия и его сплавов являются оксиды Al_2O_3 . Концентрация оксидов в наиболее известном композиционном материале 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 [49]. 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 [53].

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) [49]. 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 [54].

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 мат-

рица, как правило, представляет собой алюминий либо сплавы систем Al-Si, Al-Cu [55, 56].

При получении металлических композиционных материалов, как правило, структурные компоненты – матрицу и наполнитель – чаще всего изготавливают отдельно, а окончательную структуру и эксплуатационные свойства композиции формируют в процессе изготовления деталей или заготовок [54].

Группа наполнителей является наиболее разнообразной по свойствам. Каждый элемент из этой группы предварительно тщательно очищают от загрязнений, поскольку некоторые, содержащиеся в наполнителях алюмоматричных композиций, примеси могут играть роль ингибиторов, замедляющих или предотвращающих течение химической реакции. На поверхности вводимых в расплав наполнителей часто имеются пленки адсорбированных веществ, которые возникают, в основном, из-за взаимодействия с кислородом воздуха, но на оксидах и некоторых неметаллах пленки могут появиться в результате взаимодействия с водяным паром. Дополнительными источниками образования пленок могут явиться загрязняющие вещества, присутствующие в различных количествах при подготовительных операциях, например масло или смазка, хлориды и сульфиды, пыль и другие постоянные вещества и продукты их взаимных реакций, например, гидроксиды. Как правило, для образования связи между металлом и упрочнителем пленки должны быть каким-либо способом уничтожены [55].

Одними из наиболее доступных и дешевых материалов для получения композиций являются кварцсодержащие материалы. Под термином «кварцсодержащий материал» в работе понимаются вещества, преимущественно содержащие в своем составе диоксид кремния, к которым относятся, прежде всего, кварцевые пески. Минералогический состав кварцевых песков включает, помимо кварца (оксида кремния), различные минералы: слюду, полевые шпаты, кальцит, рутил, оксиды и гидраты оксидов железа и др. В том случае, когда песок содержит большое количество примесей или имеет неоднородный зерновой состав, производится его обогащение в специальных гидравлических классификаторах или ситах [57].

В соответствии с ГОСТ 2138–91 кварцевые пески могут содержать до 2 % глинистой составляющей, не менее 93 % диоксида кремния, коэффициент однородности варьируется от 50 до 80 %, средний размер зерна – не менее 0,14 мм. Практически все входящие в

состав кварцевых песков минералы, за исключением кварца, ухудшают их качество как наполнителей. Например, гидраты оксидов железа способствуют образованию легкоплавких силикатных соединений.

Оксид кремния обладает сложным полиморфизмом, то есть способностью менять кристаллическую структуру при изменении термодинамических условий. В настоящее время известно более десяти форм кристаллического кремнезема и несколько видов кремнеземистого стекла. Часть форм кристаллического кремнезема, называемых основными, встречается в природе и образуется в технических продуктах при нормальном давлении. К ним относятся α - и β -кварц, α -, β - и γ -тридимит, α - и β -кристобалит. Превращения между модификациями кварц, тридимит и кристобалит протекают медленно, а превращения между α -, β - и γ -модификациями протекают с большими скоростями, обусловленными малыми изменениями в кристаллической решетке, и сопровождаются изменениями объема. Кремнеземистый расплав легко переохлаждается в кремнеземистое (кварцевое) стекло, при нагревании которого выше 1000 °С происходит распад с выделением метастабильного кристобалита [58].

Полиморфные превращения кремнезема, а также температуры превращения одной модификации в другую и объемные изменения при структурно-фазовых превращениях приведены на рис. 1.4.

Поверхность кварцевых зерен неоднородна, имеет дефекты кристаллической решетки, а также содержит различные примесные оксиды алюминия, железа и другие соединения, входящие в аутигенные пленки. Установлено, что Al, Fe, Ca, K, Mg относятся к числу постоянно присутствующих в кварце примесей, независимо от генезиса месторождения. Химические свойства поверхности зерен кварцевого песка зависят от его генезиса, возраста месторождения, фациальных факторов и структуры поверхности. Зерна кварца представляют собой мозаичную структуру, состоящую из отдельных блоков, несколько смещенных относительно друг друга, нередко разграниченных внутренними трещинами. На поверхности зерен кварцевых песков также находятся микротрещины, в которых могут конденсироваться молекулы азота, воды и других газов, которые сорбируются в ультрапорах кремнеземной решетки. При механической очистке песков, например, отмывке, происходит удаление аутигенных пленок, вследствие чего уменьшается содержание постоянных примесей (Al, Fe, Ca, K, Mg), и увеличивается число

активных поверхностных центров на кристаллических поверхностях, которые обладают адсорбционными и химическими свойствами [59].

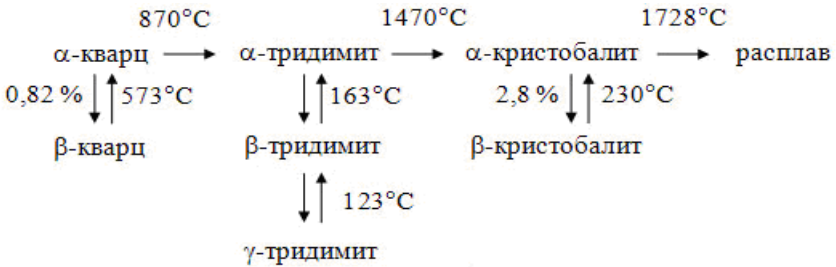


Рис. 1.4. Схема структурно-фазовых превращений и объемных изменений оксида кремния при нагреве [58]

Наполнители при изготовлении композиционных материалов могут подвергаться различным видам физико-химической обработки (аппретирование, травление, активирование), электромагнитной очистке (при содержании в них ферромагнитных или магнитных веществ), на них наносят разделительные покрытия (металлические, пироуглеродные, оксидные, карбидные и т. п.).

Анализ литературных данных показывает, что основные виды обработки наполнителей можно разделить на следующие группы:

- химическая обработка;
- физическая обработка, включая термическую, электромагнитную обработку, обработку и очистку различными растворителями, физико-механическую обработку, использование импульсной плазмы, лазерной наплавки и т.д.;
- комбинированные методы, включая физико-химические и термохимические методы обработки, а также изменение фазового состава наполнителя и поверхности его частиц, в том числе путем введения дополнительных порошкообразных материалов, нанесение разделительного покрытия и модификация поверхности (химическое модифицирование, метод молекулярного и ионного наслаивания, метод золь-гель технологии).

В ряде случаев частицы наполнителя также могут подвергаться механической активации – дополнительному измельчению в размалывающих

устройствах с целью механической активации порошковых смесей, вводить порошки дополнительных материалов, а также подвергать различным методам термической обработки [60–62].

В последние годы реализация многих современных микро- и нанотехнологий связана с использованием композиционных порошковых материалов, представляющих собой частицы с модифицированной поверхностью. Среди перспективных методов модификации поверхности порошков можно выделить химическое модифицирование, метод молекулярного и ионного наслаивания, а также метод золь-гель технологии [63, 64]. За счет коллоидной обработки дисперсных наполнителей в золе достигается равномерное распределение одного или нескольких веществ по их поверхности в виде тонкого слоя и, как результат, обеспечивается возможность формирования материалов с регулируемой однородной микроструктурой (керамические конденсаторы, термисторы, электроды), что невозможно получить традиционным методом керамической технологии – механическим смешиванием компонентов. При этом в качестве исходных порошков могут использоваться материалы различной природы: металлы и их оксиды, углеродные материалы (наноалмазы, углеродные нанотрубки) [65–69].

Известны также способы термохимической парогазовой обработки дисперсных материалов (кремнеземов, карбида кремния, нитрида бора и других) в стационарном, кипящем или виброкипящем слое путем продувки через дисперсный материал газа-носителя и пара (газа) реагента с последующим удалением в токе газа-носителя непрореагировавшего реагента и образовавшихся газообразных продуктов [70–72].

Основными видами обработки металлической матрицы (сплава) являются:

- химические методы (легирование, модифицирование, рафинирование);
- физические методы, включая термо-временную, ультразвуковую, виброобработку, продувку расплава инертными газами и др.;
- комбинированные методы.

В зависимости от агрегатного состояния металлической основы технологии получения композиционных материалов на основе алюминия классифицируются следующим образом (рис.1.5) [52]:

- твердофазные процессы (включая методы порошковой металлургии);
- жидкофазные процессы (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) процессы, в которых ввод упрочняющих частиц осуществляется в интервале кристаллизации сплавов, включая композиционное литье жидко-твердых суспензий (semi-solid процесс).

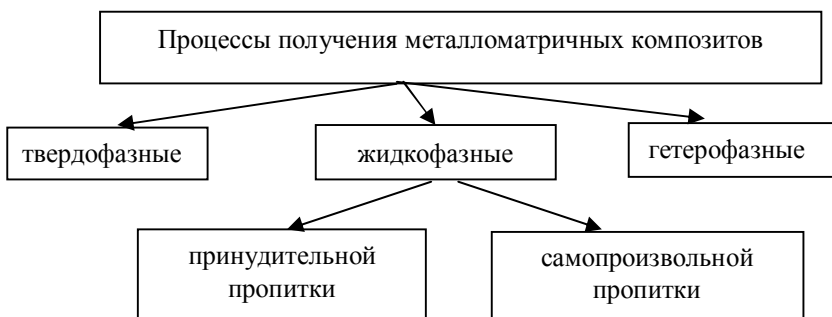


Рис. 1.5. Технологические процессы получения металломатричных композиционных материалов [52]

Металлургические жидкофазные технологии получения алюмоматричных композиционных сплавов отличаются простотой технологического процесса, минимальными припусками на механическую обработку, малым временем подготовки производства. Однако жидкофазные технологии имеют ряд недостатков, связанных с проблемой несмачивания частиц упрочняющей фазы расплавом, что затрудняет широкое освоение этих методов в промышленности [52]. Из-за низкой смачиваемости затруднен ввод частиц кремнезема в матричный алюминиевый расплав и с использованием технологий суспензионной разливки [34].

Смачивание вводимых в расплав частиц обеспечивает непрерывный физический контакт между фазами, необходимый для достижения прочных адгезионных связей [55]. Однако проведенные многочисленные исследования показали, что большинство вводимых в расплав алюминия частиц (оксиды, карбиды) обладают краевым

углом смачивания, превышающим 90° , а, следовательно, не смачиваются расплавом (рис. 1.6). Данный факт является основной причиной, затрудняющей использование простого и экономичного способа механического замешивания вводимых частиц в расплав [73].

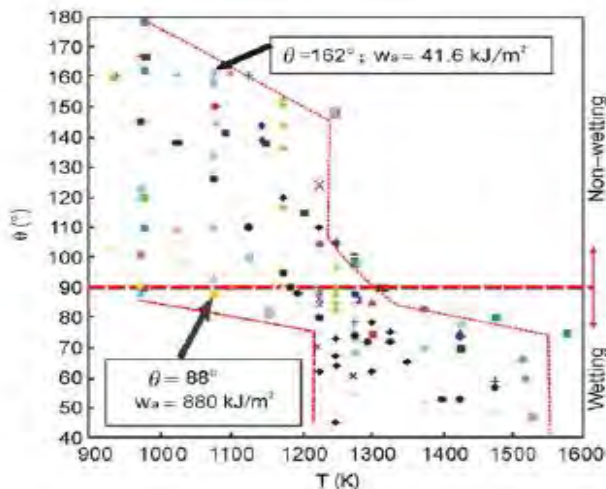


Рис. 1.6. Данные о температурной зависимости краевого угла смачивания в системе $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, [73]

Анализ литературных данных показал, что дисперсные материалы, не смачиваемые расплавом алюминия (карбиды, нитриды, оксиды и др.), могут быть введены в него, в основном, методом принудительного воздействия: интенсивным механическим замешиванием (вортекс-процесс), вдуванием в расплав с помощью плазменной струи аргона или другого инертного газа (инжекционный метод), методами реакционного литья (*in-situ*), центробежного литья, вакуумной и комплексной пропитки, суспензионной разливки, введением в расплав в виде спеченных или спрессованных брикетов [54, 74–77]. В некоторых технологических процессах для улучшения смачивания дисперсных частиц при их вводе в расплав на частицы наносят специальные покрытия методами химического или газофазного осаждения, модифицируют расплав поверхностно-активными добавками (Li , Na , Mg , Ca .) [54, 74].

Поскольку большинство процессов в металлургии протекают на границах раздела фаз, а скорость протекания реакции определяется суммарной поверхностью контакта, интенсификация перемешивания металла, шлака и газа значительно ускоряет прохождение физико-химических реакций. Согласно инжекционной технологии одновременное ускорение потоков расплава и увеличение удельной поверхности реагирующих фаз приводит к наибольшему эффекту интенсификации физико-химических реакций между расплавом и вдуваемыми частицами [75].

Вдувание в струе газа-носителя частиц в расплав металла с использованием инжекционного метода показало эффективный результат при промышленной апробации с целью раскисления, дефосфорации, десульфурации, легирования и модифицирования сплава. Однако для использования данного способа необходимо, чтобы вводимые в расплав дисперсные частицы обладали хорошей смачиваемостью с матричным расплавом.

Для введения в расплав алюминия частиц, имеющих нанометрические размеры, используют метод СИНТАЛКО – инжекцию плазмы в матричный расплав, в которую предварительно введены металлические дисперсные частицы-носители [76]. Попадая в матричный расплав, металлические частицы-носители растворяются в нем, освобождая наночастицы упрочняющей фазы. При плазменном легировании алюминиевых сплавов в результате ионного травления адсорбированный кислород удаляется с поверхности дисперсных частиц и создаются условия для прямого контакта между матричным расплавом и наполнителем [78].

Способы ввода дисперсных частиц в матричный расплав с использованием инжекционного метода и метода СИНТАЛКО характеризуются высокими технологическими и экономическими затратами.

Более простым и технологичным способом ввода несмачиваемых частиц в расплав алюминия является жидкофазная технология вихревого процесса, при которой используется интенсивное механическое перемешивание расплава и частиц наполнителя [79–81]. В работе [79] описан способ получения алюмоматричного композиционного сплава на основе кремнезема с использованием вихревого процесса. Подача предварительно подготовленных (методами термической и механической активации) частиц кремнезема на по-

верхность расплава алюминия осуществляется с последующим интенсивным перемешиванием (500–800 об/мин). Термическая активация кремнезема заключалась в нагреве частиц в печи сопротивления до температуры 800–1000 °С. Механическая активация частиц кремнезема проводилась в цилиндрическом стальном сосуде методом перемешивания титановым импеллером. В результате был получен синтетический сплав с содержанием кремния 9,3 % [79]. Следует отметить, что, несмотря на хорошие показатели выхода кремния в результате его восстановления расплавом алюминия из кремнезема, вортекс-процесс обладает рядом существенных недостатков: ограничение по размерам дисперсной фракции, трудность реализации интенсивного перемешивания большого объема расплава в условиях реального производства, окисление и газонасыщение расплава, высокая скорость износа (коррозии) импеллера [52].

Для теоретического описания условий проникновения дисперсных частиц в расплавленный алюминий использованы закономерности, полученные для описания проникновения сферической частицы вглубь капли [82].

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

$$W_n = \frac{8}{3} \pi r^2 \sigma_{жз} \cos \beta \quad (1.6)$$

где r – радиус частицы;

β – угол между направлениями поверхностного натяжения твердого тела $\sigma_{тг}$ и жидкости $\sigma_{жз}$.

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

$$W_k > W_n \quad (1.7)$$

При наблюдении условия (1.7) происходит проникновение частицы вглубь жидкости. Если условно (1.7) не соблюдается, то частица не может проникать вглубь жидкости.

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

$$v_k = 2 \sqrt{\frac{\sigma_{жсг} \cos(180 - \theta)}{r\rho}} \quad (1.8)$$

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 (табл.1.1).

Таблица 1.1. Критическая скорость проникновения частиц кремнезема в расплав алюминия [52]

Радиус частицы, м	Критическая скорость проникновения частицы, м/с		
	$\theta = 95^0$	$\theta = 115^0$	$\theta = 125^0$
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

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

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) (рис. 1.7).

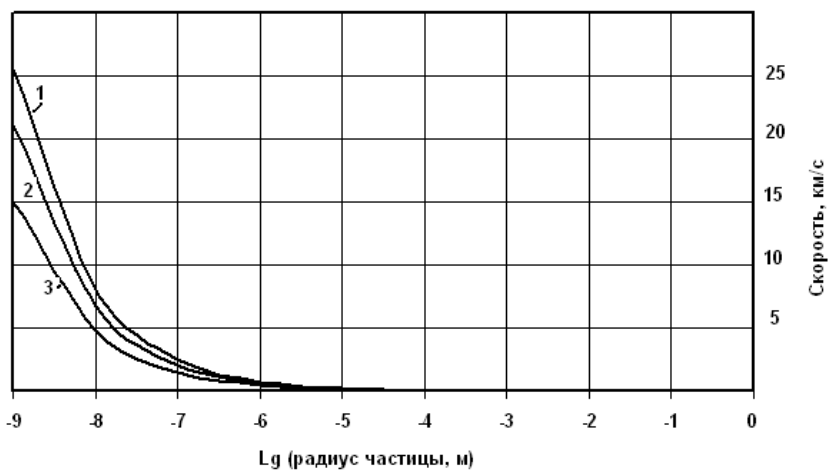


Рис. 1.7. Зависимость критической скорости проникновения сферических частиц кварцевого песка в расплав алюминия от их радиуса: 1 - $\theta = 100^\circ$; 2 - $\theta = 110^\circ$; 3 - $\theta = 120^\circ$ [52]

Полученные теоретические закономерности экспериментально подтверждаются при исследовании характера смачивания частиц кварцевого песка различной дисперсности расплавом алюминия [83]. При достижении определенных значений размеров частиц кварцевого песка введение их в расплав при установленной скорости вращения импеллера становилось затруднительным или невозможным.

Следует отметить, что синтез упрочняющих фаз может быть осуществлен непосредственно в расплаве. Этот способ получил название «метод реакционного литья», или *in-situ* процесс, при котором армирующие фазы образуются в результате реакций взаимодействия между исходными компонентами. Метод реакционного литья обеспечивает возможность получения композиционного сплава с высокой термодинамической устойчивостью, отсутствием коагуляции наполнителя, плотным контактом и хорошей адгезией между матрицей и вводимыми частицами, следствием чего является повышенный уровень механических и эксплуатационных характеристик изделий. Чаще всего технология получения сплавов с использованием *in-situ* процесса включает в себя предварительную подготовку исходных порошков, их механоактивацию и последующее брикетирование, подогрев брикетов и их ввод в матричный расплав [84–87].

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

Анализ методов обработки и совмещения структурных компонентов алюмоматричных композиционных материалов показывает, что перспективным представляется использование жидко-твердофазных (гетерофазных) технологий для синтеза алюмоматричных композиционных сплавов с дисперсными наполнителями. Гетерофазное состояние сплава реализуется в интервале температур между ликвидусом и солидусом и характеризуется тем, что выделившиеся первичные кристаллы отделены друг от друга жидкой фазой.

Получение алюмоматричных композиционных сплавов в жидкотвердом состоянии с дисперсными наполнителями имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с жидкофазной технологией [52]:

- обеспечивается возможность замешивания и равномерного распределения высокодисперсных частиц материалов, не смачивае-

мых 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 или даже вручную) и, как следствие, существенно снижается стоимость оборудования для приготовления металломатричных композиционных материалов;

- отсутствуют жесткие требования по защите расплава от окисления и характеристикам (износостойкости) смесителя;

- снижаются энергозатраты, связанные с перегревом расплава выше температуры ликвидус.

К недостаткам процесса следует отнести низкую жидкотекучесть алюмоматричной композиции и, как следствие, ограничения по традиционным способам литья из нее отливок. Технология получения изделий из расплава, находящегося в жидко-твердофазном состоянии, (semi-solid процесс, реолитье и тиксолитье) используется при получении отливок литьем под давлением [3, 88, 89].

Следует отметить, что краевой угол смачивания оксида кремния расплавами алюминия и его сплавов может снижаться при длительной выдержке. Данные о температурной зависимости краевого угла смачивания в системах Al/SiO_2 и $\text{Al-11\%Si}/\text{SiO}_2$ от времени выдержки представлены на рис. 1.8.

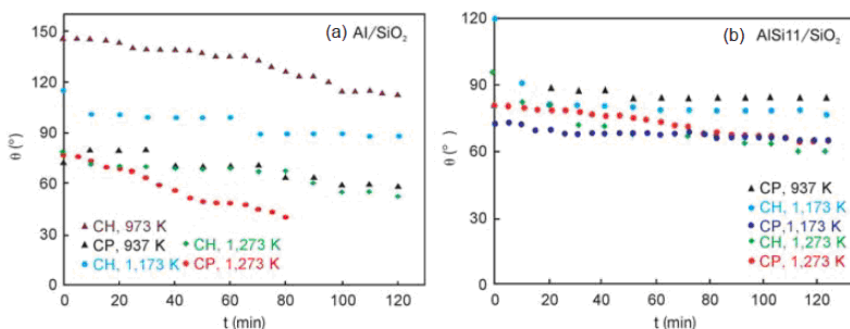


Рис. 1.8. Данные о температурной зависимости краевого угла смачивания в системах Al/SiO_2 (a) и $\text{Al-11\%Si}/\text{SiO}_2$ (b) [73]

Заключительным этапом процесса получения сплава является его очистка от неметаллических примесей. Описан способ рафини-

рования алюминиевых сплавов комбинированными флюсами, содержащими хлориды, фториды и огнеупорные наполнители в виде дисперсных частиц тугоплавких оксидов алюминия и кремния. Комбинированный флюс в количестве 2,5 % от массы сплава замешивали в расплав в интервале температур ликвидус-солидус, что обеспечивало равномерное распределение реагентов. При последующем повышении температуры происходило активное экзотермическое взаимодействие флюса с расплавом, в результате чего частицы рафинирующего реагента всплывали на поверхность, адсорбируя при этом находящиеся в расплаве газы и оксиды [90].

Алюмоматричные композиции с наполнителями, полученные из сплавов на основе алюминия в жидко-твердофазном состоянии, в дальнейшем также могут применяться в качестве исходного материала для синтеза лигатур и модифицирующих материалов с дисперсными добавками, предназначенными для получения марочных алюминиевых сплавов.

ГЛАВА 2

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНОЙ КВАРЦОСодержащей КОМПОЗИЦИИ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ

2.1 Термодинамический анализ реакции восстановления кремния из его оксида алюминием

Результаты термодинамической оценки вероятности протекания химической реакции между оксидом кремния и алюминием представлены в литературных источниках, в основном, фрагментарно, без указания полиморфных состояний оксида кремния или только для определенных значений температур, например, в работе [91] – для температур 700 и 850 °С.

В настоящей работе анализ термодинамической вероятности протекания химической реакции между оксидом кремния и алюминием проводили на основе термодинамических расчетов изобарно-изотермических потенциалов (энергии Гиббса) в широком интервале температур 293–1600 К (20–1327 °С), с учетом систематизации данных работ [93–99] для различных полиморфных состояний оксида кремния.

Энергия Гиббса характеризует термодинамический потенциал протекания химической реакции с учетом изменения энтальпии, энтропии и теплоемкости конечных и начальных продуктов реакции [92, 93]:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T \cdot \Delta S_T^o, \quad (2.1)$$

Зависимость ΔH_T^o и ΔS_T^o от температуры выражается уравнениями:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T_{\text{пр}}} \Delta C_{p1} dT + \Delta H_{\text{пр}}^o + \int_{T_{\text{пр}}}^{T_{\text{пл}}} \Delta C_{p2} dT + \Delta H_{\text{пл}}^o + \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta C_{p3} dT \quad (2.2)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T_{\text{пр}}} \frac{\Delta C_{p1}}{T} dT + \Delta S_{\text{пр}}^o + \int_{T_{\text{пр}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{\Delta C_{p2}}{T} dT + \Delta S_{\text{пл}}^o + \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta C_{p3}}{T} dT. \quad (2.3)$$

где $T_{\text{пр}}$ – температура полиморфного превращения, К;

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления, К;

ΔC_{p1} , ΔC_{p2} , ΔC_{p3} , – средние теплоемкости в соответствующих температурных интервалах, Дж/(моль·К);

$\Delta H_{\text{пр}}^o$ – изменение энтальпии при полиморфном превращении, Дж/моль;

$\Delta S_{\text{пр}}^o$ – изменение энтропии при полиморфном превращении, Дж/(моль·К);

$\Delta H_{\text{пл}}^o$ – изменение энтальпии при плавлении, Дж/моль;

$\Delta S_{\text{пл}}^o$ – изменение энтропии при плавлении, Дж/(моль·К);

ΔH_{298}^o – изменение энтальпии при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях, Дж/моль;

ΔS_{298}^o – стандартное значение энтропии, Дж/(моль·К).

Зависимости энергии Гиббса от температуры реакций взаимодействия материалов на основе оксида кремния с алюминием с учетом полиморфных превращений представлены на рис. 2.1, 2.2. Зависимости были рассчитаны с использованием термодинамических величин веществ в кристаллическом и жидком состоянии по данным работ [92, 94–98].

Значения энергии Гиббса реакции восстановления кремния из его оксида алюминием от температуры характеризуются относительно широким разбросом в зависимости от принятых к расчету исходных данных (термодинамических величин веществ в кристаллическом и жидком состоянии).

Термодинамический анализ реакции, происходящей при взаимодействии алюминия и оксида кремния с учетом различных полиморфных состояний, показал, что с повышением температуры значения энергии Гиббса рассматриваемой реакции увеличиваются (рис. 2.1), следовательно, вероятность протекания восстановительного процесса, описываемого этой реакцией, при более высоких температурах ниже. Скачкообразные изменения термодинамиче-

ских величин исследуемых веществ связаны с фазовыми и полиморфными превращениями компонентов реакции. Зависимость энергии Гиббса от температуры реакции взаимодействия кварцевого стекла с алюминием характеризуется более низкими значениями (рис. 2.2), чем реакции взаимодействия кварцевого песка с алюминием (рис. 2.1).

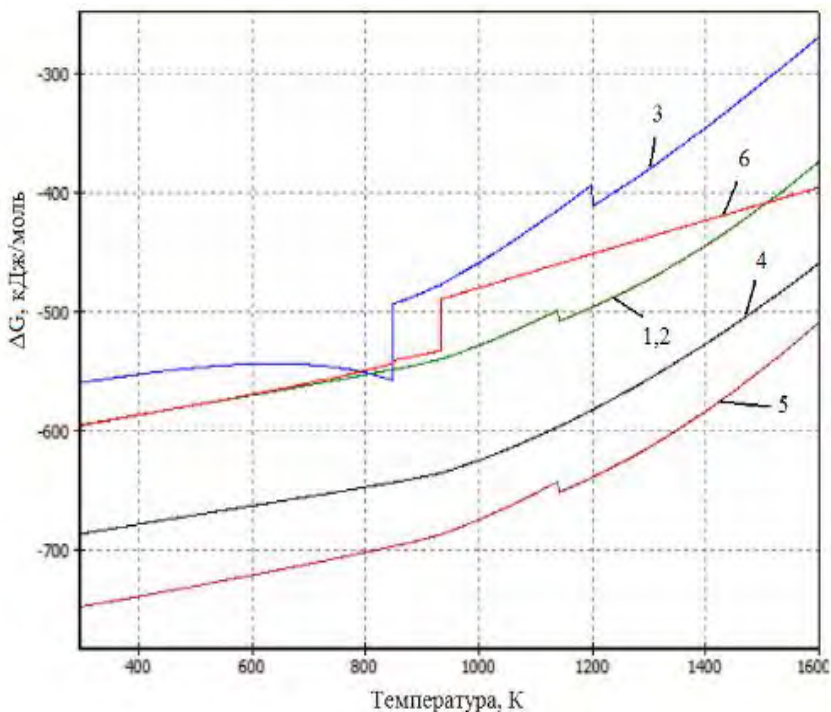


Рис. 2.1. Зависимости энергии Гиббса реакции взаимодействия кремнезема с алюминием от температуры (в интервале 293–1600 К) с учетом полиморфных превращений [100, 101], рассчитанные по данным работ: 1 – [92], 2 – [94], 3 – [95, 96], 4 – [97], 5 – [98], 6 – [99]

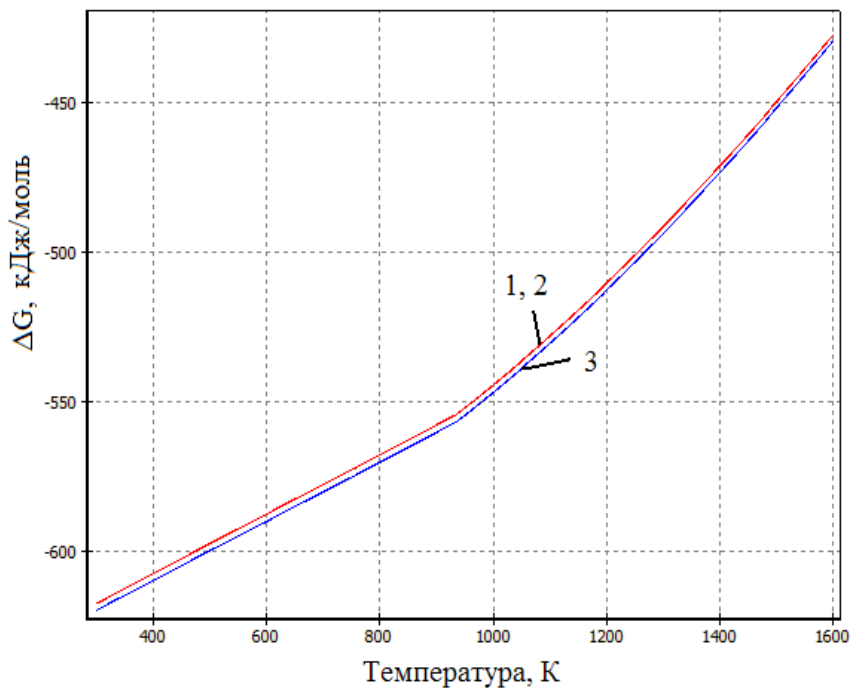


Рис. 2.2. Зависимости энергии Гиббса реакции взаимодействия кварцевого стекла с алюминием от температуры (в интервале 293–1600 К) [100, 101], рассчитанные по данным работ: 1 – [92], 2 – [94], 3 – [95, 96]

Таким образом, термодинамический анализ реакции между алюминием и оксидом кремния подтверждает возможность протекания реакции восстановления кремния из его оксида алюминием в интервале температур 293–1600 К для различных полиморфных состояний оксида кремния.

2.2 Влияние способов ввода материалов на основе оксида кремния в расплав алюминия и повторного переплава алюмоматричной кварцсодержащей композиции на процесс восстановления кремния

Для изучения процесса межфазного взаимодействия материалов на основе оксида кремния с расплавом алюминия и оценки степени восстановления кремния из кварцевых материалов алюминием были проведены компьютерный термический и металлографический анализы образцов алюминия технической чистоты марки А7, полученных после ввода в него формовочного кварцевого песка марки $2K_2O_2O_3$ и кварцевого стекла, а также образцов алюмоматричной композиции после повторного расплавления.

Процесс межфазного взаимодействия материалов на основе оксида кремния с расплавом алюминия исследовали без механического воздействия и с применением механического воздействия на компоненты системы. В качестве материала использовали бой кварцевого стекла и формовочный кварцевый песок в состоянии поставки. Алюминий массой 0,15 кг расплавляли в алундовом тигле, а материалы на основе оксида кремния в количестве 25 % от массы алюминия (20 % от общей массы композиции) засыпали на поверхность расплава, на дно тигля или вводили в фольге под зеркало расплава, предварительно удалив оксидную пленку. В таком состоянии исследуемые пробы оставляли в печи при температуре 850 °С на 6 ч. По истечению времени выдержки снимали кривые охлаждения образцов, которые показали практически полное отсутствие межфазного взаимодействия между компонентами системы Al-SiO₂.

На следующем этапе алюминий массой 0,5 кг расплавляли в графитовых тиглях и вводили кварцевый песок в количестве 25 % от массы алюминия (20 % от общей массы композиции) различными способами (табл. 2.1). Температуру расплава после ввода кварцевого песка поднимали до 850 °С с последующей выдержкой при этой температуре 120 мин и периодическим механическим воздействием (перемешиванием) на компоненты системы с интервалом 15 мин. После окончания эксперимента проводили термический анализ путем отбора пробы расплава массой 35 ± 5 г и определяли содержание кремния. Результаты влияния способов ввода кварцевого песка в

расплав алюминия на степень восстановления кремния представлены на рис. 2.3.

Таблица 2.1. Способы ввода кварцевого песка в расплав алюминия

Условное обозначение	Способ ввода кварцевого песка в расплав алюминия
ДТ	на дно тигля ($\tau = 2$ ч, периодическое ручное перемешивание)
ПР	на поверхность расплава ($\tau = 2$ ч, периодическое ручное перемешивание)
ПЗР	под зеркало расплава ($\tau = 2$ ч, периодическое ручное перемешивание)
ЭМ-5	на поверхность расплава с замешиванием электромиксером (5 мин, 100 об/мин)
ЭМ-12	на поверхность расплава с замешиванием электромиксером (12 мин, 100 об/мин)
ЭМ-20	на поверхность расплава с замешиванием электромиксером (20 мин, 100 об/мин)

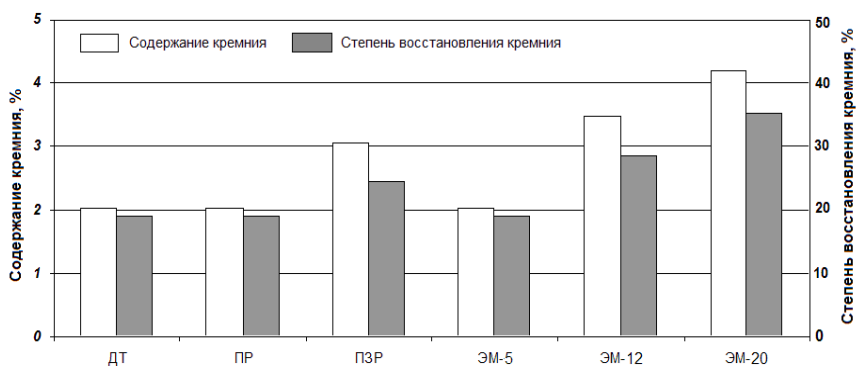


Рис.2.3. Влияние способов ввода кварцевого песка в расплав алюминия (20% от общей массы композиции) на степень восстановления кремния из его оксида алюминием

При использовании жидкофазных способов смешивания компонентов алюмоматричной композиции сложно реализовать условия смачивания и равномерного распределения дисперсных частиц

кварцевых материалов в расплаве алюминия для полного протекания реакции восстановления кремния из его оксида алюминием. Установлено, что реакция восстановления кремния из его оксида при всех описанных способах ввода в расплав алюминия протекает не полностью (рис. 2.3). При перемешивании расплава электромиксером содержание кремния в расплаве увеличивается с 2,0 % (5 мин перемешивания) до 4,2 % (20 мин перемешивания). Однако следует отметить, что даже длительное перемешивание в течение 20 мин не обеспечивает полного контакта между частицами оксида кремния с металлической матрицей (расплавом алюминия), о чем свидетельствует низкий выход кремния в расплаве, восстановленного из оксида, по сравнению с теоретически ожидаемыми значениями [102].

На следующем этапе исследовали закономерности взаимодействия алюминиевого сплава с кварцевыми материалами при повторном переплаве алюмоматричной композиции. В качестве кварцевых материалов использовали: бой кварцевого стекла; песок формовочный кварцевый марки $2K_2O_2O_3$. Алюмоматричные композиции получали замешиванием кварцосодержащих наполнителей в количестве до 20 % от массы алюминия, которые вводили в алюминиевой фольге под зеркало расплава (масса алюминия до 100 г), с последующим затвердеванием и охлаждением полученной композиции до комнатной температуры.

В алюминий марки А7 при температуре 760–770 °С вводили частицы кварцевого стекла двух фракций (до 1 мм и более 1 мм) в соотношении 10 %, 15 %, 20 % к массе алюминия, а также кварцевый песок с размером фракции менее 1 мм в количестве 20 % от массы алюминия. Повторный переплав проводили путем нагрева композиции до 800 °С с последующей выдержкой в печи до 1 ч.

Металлографические исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU, оптического микроскопа МИ-1, оборудования для изготовления образцов фирмы Buehler, оптического микроскопа «Neophot-32» и сканирующего электронного микроскопа JSM 7600F фирмы JEOL.

Содержание кремния и результаты металлографического анализа образцов исследованных композиций, полученных после повторных переплавов, представлены на рис. 2.4–2.6 [103–105].

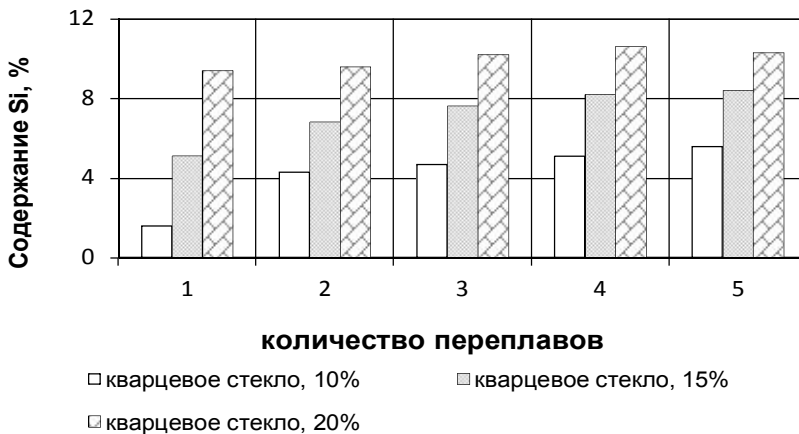


Рис. 2.4. Влияние циклической температурной обработки (повторного переплава) алюмоматричной композиции, содержащей 10–20 % от массы алюминия кварцевого стекла (фракция более 1 мм), на содержание кремния в сплавах

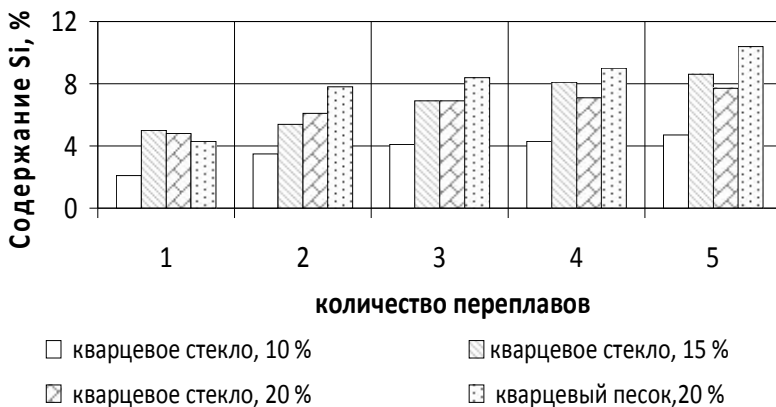


Рис. 2.5. Влияние циклической температурной обработки (повторного переплава) алюмоматричной композиции, содержащей 10–20 % (от массы алюминия) кварцевого стекла и 20 % (от массы алюминия) кварцевого песка (фракция менее 1 мм), на содержание кремния в сплавах

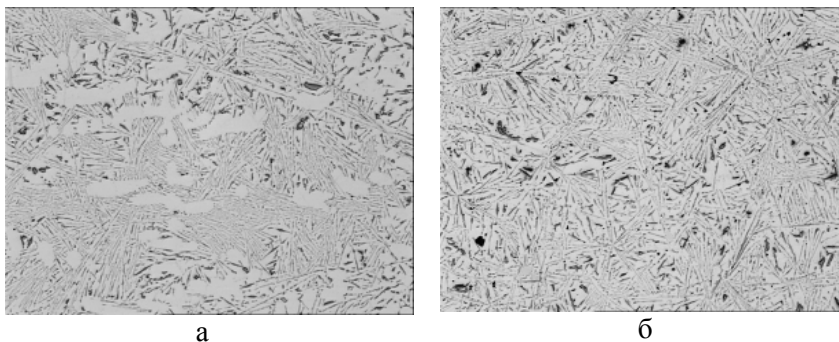
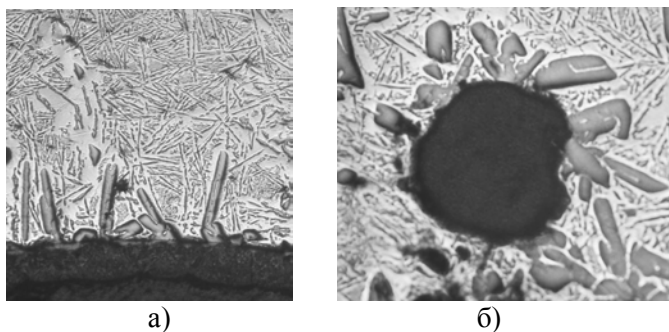


Рис. 2.6. Микроструктуры сплавов, полученных из алюмоматричных композиций, содержащих 20 % от массы алюминия кварцсодержащих материалов после многократного переплава: а – кварцевое стекло, б – кварцевый песок, $\times 110$ [104, 105]

Микроструктура полученных сплавов представлена колониями эвтектических фаз (Al+Si) и дендритами α -Al твердого раствора (рис. 2.7).



алюмоматричная композиция: а – алюминий/кварцевое стекло, б – алюминий/кварцевый песок

Рис. 2.7. Микроструктуры алюмоматричных композиций с содержанием кварцевого наполнителя 30 % (от массы алюминия) после повторной кристаллизации, $\times 100$

Морфология кристаллов эвтектического кремния характеризуется большим разнообразием структур, в зависимости от содержания микропримесей, содержащихся в алюмоматричной композиции (рис. 2.8).

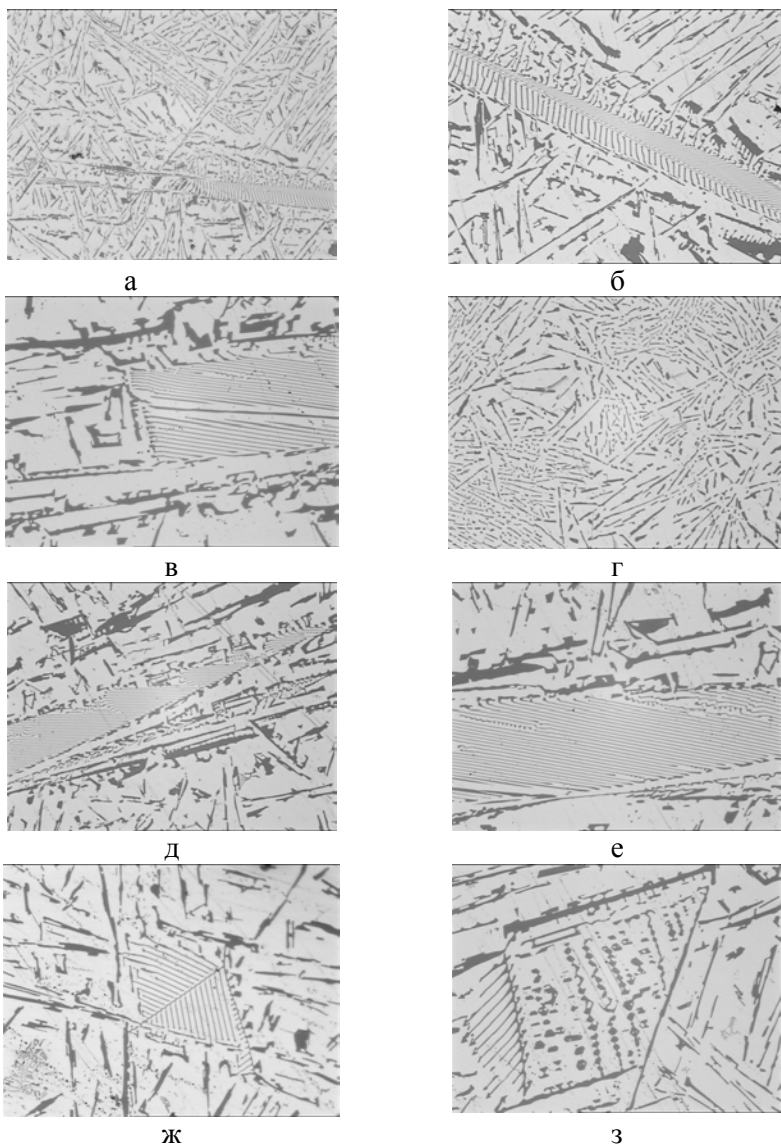


Рис. 2.8. Микроструктуры сплавов, полученных из алюмоматричных композиций на основе системы Al-SiO₂ : а – $\times 100$, б – $\times 200$, в, г – 250, е, ж, з – $\times 450$

Анализ состава композиций, полученных после многократного переплава с использованием частиц кварцевого стекла свыше 1 мм, показал, что содержание кремния в расплаве алюминия соответствует значениям, близким к теоретически возможным для композиции «алюминий–20 % кварцевого стекла» (теоретически возможное содержание кремния 9,6 %) после первого переплава, а для композиций «алюминий–15 % кварцевого стекла» (теоретически возможное содержание кремния 7,2 %) и «алюминий–10 % кварцевого стекла» (теоретически возможное содержание кремния 4,7 %) после второго переплава. Различные результаты процесса восстановления объясняются размерной неоднородностью кварцсодержащих наполнителей и неравномерным распределением частиц в алюминиевой матрице.

Внешний вид АМК на основе алюминия и кварцевого песка представлен на рис. 2.9.



Рис. 2.9. АМК на основе алюминия и кварцевого песка

Исследование композиций, полученных с использованием материалов на основе оксида кремния с размером частиц менее 1 мм (содержание наполнителей до 20 %), показало, что при их повторном переплаве протекает процесс восстановления кремния, но содержание кремния в расплаве алюминия близкое к теоретически возможному достигается только после 3–4 переплавов композиции.

Таким образом, процесс взаимодействия алюминия с материалом на основе оксида кремния с размером фракции до 1 мм протекает менее интенсивно по сравнению с крупноразмерным (свыше 1 мм) кварцосодержащим наполнителем. Это свидетельствует о том, что, несмотря на увеличение площади поверхности частиц кварцевых материалов, общая площадь контакта частиц с расплавом снижается. Это объясняется плохой смачиваемостью частиц материалов на основе оксида кремния расплавом алюминия и неравномерным распределением частиц в алюминиевой матрице.

Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что циклическая температурная обработка (повторный переплав) алюмоматричной композиции обеспечивает физический контакт между частицами кварцосодержащих наполнителей и алюминиевой матрицей, что способствует полному протеканию реакции восстановления кремния. На основании полученных результатов был предложен новый способ получения алюминиево-кремниевых сплавов, на который получен патент на изобретение Республики Беларусь № 14528 [106].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о следующем:

- при повторном переплаве интенсифицируется процесс химического взаимодействия частиц кварцевых материалов с алюминием,
- содержание восстановленного кремния в расплаве существенно зависит от размеров частиц кварцосодержащего наполнителя, смачиваемости их алюминиевым расплавом и равномерности распределения в расплаве.

Задачу ввода дисперсных частиц кварцевых материалов, не смачиваемых расплавом алюминия, в дальнейшем решали замешиванием наполнителя в матричный сплав, находящийся в гетерофазном (жидко-твердофазном) состоянии. Технологическая схема получения алюмоматричной композиции и синтетического сплава на ее основе представлена на рис. 2.10 [107].

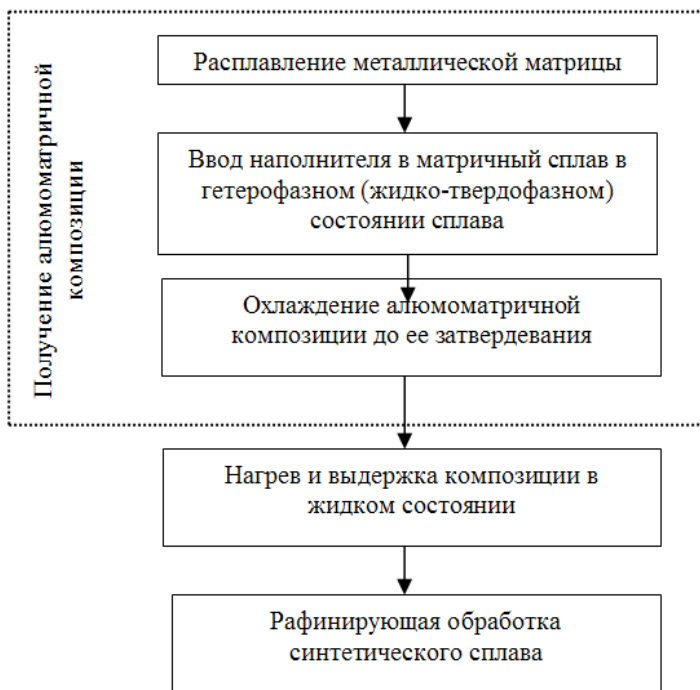


Рис. 2.10. Технологическая схема получения металломатричной композиции и синтетического сплава на ее основе [107]

2.3 Влияние температуры на процесс восстановления кремния в алюмоматричной кварцосодержащей композиции

Влияние температуры на процесс восстановления кремния в АМК исследовали с использованием композиций, полученных на основе алюминия технической чистоты марки А7 (ГОСТ 11069-2001) и 20 % от массы алюминия формовочного кварцевого песка марки $2K_2O_2O3$ (ГОСТ 2138-91) в состоянии поставки. АМК перегревали до различных температур в интервале 700–1100 °С с последующей выдержкой в течение 45 мин. Изменение содержания кремния в расплаве в процессе проведения эксперимента оценивали по температуре ликвидус. Термический и химический анализы исследуемых

образцов проводили после рафинирующей обработки расплава флюсом (% мас. доля: NaCl – 30, KCl – 47, Na₃AlF₆ – 23).

На рис. 2.11 представлены экспериментальные данные влияния температурной обработки АМК на содержание кремния в синтетическом сплаве.

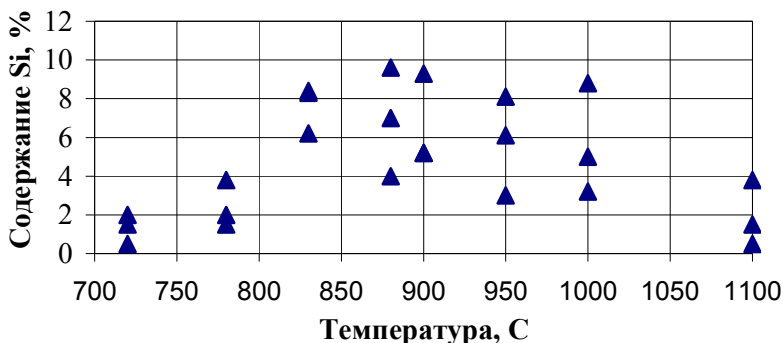


Рис. 2.11. Влияние температурной обработки АМК (алюминий и 20 % кварцевого песка) на содержание кремния в синтетическом сплаве

Анализ полученных результатов показал, что, несмотря на имеющийся разброс значений выходного параметра (содержание кремния), процесс взаимодействия частиц кварцевого песка с расплавом алюминия при переплаве АМК характеризуется наличием температурной области 830–1000 °С с более интенсивным химическим взаимодействием компонентов композиции.

Оценка влияния исследованного фактора (температуры) на содержание кремния в сплаве проводилась методом дисперсионного анализа [108]. Статистические оценки параметров дисперсионного анализа определялись по сгруппированным данным для температурных интервалов: $T < 800$, $800 \leq T < 900$, $900 \leq T < 1000$, $T \geq 1000$ °С (число температурных интервалов $u=4$), число опытов в каждой серии $m_j=6$, общее число всех опытов по всем температурным интервалам $N=24$ (табл. 2.2). Проверка нормальности распределения экспериментальных данных проводилась с использованием критерия Шапиро-Уилка для выборок малых объемов [109,

110]. Так как расчетные значения критерия Шапиро-Уилка для всей выборки и группированных данных больше табличных значений, то нулевая гипотеза о нормальности распределения данных не отклоняется (при уровне значимости 0,05).

Таблица 2.2. Влияние температуры перегрева АМК с выдержкой в течение 45 мин на расчетное содержание кремния в синтетическом сплаве

x ($T, ^\circ\text{C}$)	y (Si,%)	x ($T, ^\circ\text{C}$)	y (Si,%)	x ($T, ^\circ\text{C}$)	y (Si,%)	x ($T, ^\circ\text{C}$)	y (Si,%)
до 800	2,0	800– 890	8,4	900– 990	5,2	1000 и более	5,0
	0,5		6,2		9,3		8,8
	1,5		8,3		5,2		3,2
	3,8		9,6		8,1		3,8
	2,0		7,0		3,0		0,5
	1,5		4,0		6,1		1,5

Параметры дисперсионного анализа [108] (суммы квадратов отклонений отклика (S_i , %) от общего среднего (Q_0), от средних значений по группам (Q_ε) и между группами (Q_x); несмещенные оценки дисперсий воспроизводимости отклика (s_x^2 , s_ε^2), определяемые уровнями фактора и помехи) для оценки влияния температуры перегрева АМК на расчетное содержание кремния в синтетическом сплаве представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Результаты дисперсионного анализа для оценки влияния температуры перегрева АМК после выдержки в течение 45 мин на расчетное содержание кремния в синтетическом сплаве

Q_x	Q_0	Q_ε	$\eta^2 = (Q_x / Q_0) \cdot 100, \%$	s_x^2	s_ε^2	F	$F_{кр}$
103,97	197,99	94,02	52,5	34,66	4,70	7,37	2,77

Результаты дисперсионного анализа показали, что температура перегрева АМК существенно влияет на результирующий признак (показатель силы влияния $\eta^2 = 52,5$ % и расчетное значение F -критерия больше критического ($F_{кр}$) $7,37 > 2,77$, принятого для уровня значимости $\alpha = 0,05$). Таким образом, при получении синтетического сплава из АМК на основе системы «алюминий–кварцевый песок» требуется учет влияния температуры перегрева АМК.

Для каждой серии повторных опытов были рассчитаны следующие статистические характеристики: среднее арифметическое значение расчетного содержания кремния Si_{cp} , дисперсия S_{Si}^2 , среднеквадратическое отклонение S_{Si} . Проверка экспериментальных данных на наличие грубых ошибок проводилась с использованием критерия Н.В. Смирнова $u_{ан}$ [108], доверительный интервал ΔSi для средних значений Si_{cp} рассчитывался для уровня значимости $\alpha = 0,05$ (табл. 2.4). Однородность ряда дисперсий серий опытов проверяли по G -критерию Кохрена [108]. Расчетное значение G -критерия для экспериментальных данных составило 0,2356, что меньше критического значения 0,5157, принятого для уровня значимости $\alpha = 0,05$, следовательно, дисперсии опытов однородны.

В связи с тем, что доверительный интервал для средних значений расчетного содержания кремния в сплаве характеризуется значительным разбросом (до $\pm 7,1$ %), оптимизация факторов температурной обработки и состава композиции проводилась после изучения неконтролируемых факторов, влияющих на разброс расчетного содержания кремния в сплаве.

Таблица 2.4. Статистические характеристики для оценки погрешности определения расчетного содержания кремния в синтетических сплавах, полученных из АМК на основе системы «алюминий–кварцевый песок» при различных температурах перегрева

Номер серии повторных опытов	$T, ^\circ\text{C}$	Si, %	$\text{Si}_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$	S_{Si}^2	S_{Si}	$u_{\text{ан}}$	$\pm\Delta\text{Si}, \%$
1	720	2,0	1,33	0,583	0,764	0,88	1,90
		0,5				1,09	
		1,5				0,22	
2	780	3,8	2,43	1,463	1,210	1,13	3,01
		2,0				0,36	
		1,5				0,77	
3	830	8,4	7,63	1,543	1,242	0,62	3,09
		6,2				1,15	
		8,3				0,54	
4	880	9,6	6,87	7,853	2,802	0,98	6,96
		7,0				0,05	
		4,0				1,02	
5	900	5,2	6,57	5,603	2,367	0,58	5,88
		9,3				1,15	
		5,2				0,58	
6	950	8,1	5,73	6,603	2,570	0,92	6,38
		3,0				1,06	
		6,1				0,14	
7	1000	5,0	5,67	8,173	2,859	0,23	7,10
		8,8				1,10	
		3,2				0,86	
8	1100	3,8	1,93	2,863	1,692	1,10	4,20
		0,5				0,85	
		1,5				0,26	

2.4 Исследование технологических режимов синтеза сплавов системы Al–Si из алюмоматричных кварцосодержащих композиций

На содержание кремния в синтетическом сплаве системы Al–Si, полученном из алюмоматричных кварцосодержащих композиций на основе системы «алюминий–кварцевый песок», существенное влияние могут оказывать как температурно-временная обработка композиции, так и фракционный состав песка и полиморфные превращения кремнезема, протекающие при изменении температуры.

В качестве основных модификаций оксида кремния для исследования были выбраны $\alpha(\beta)$ -кварц (кварцевый песок) и кварцевое стекло (аморфная модификация) с размером фракции 0,2–1 мм. Кварцевый песок и бой кварцевого стекла для проведения эксперимента подвергали механической и гидравлической классификациям. Для изучения влияния температурной обработки оксида кремния на содержание кремния в синтетическом сплаве кварцевый песок нагревали до 900 °С с выдержкой при этой температуре в течение 6 ч.

Полиморфные превращения α -кварца в β -кварц и обратно протекают очень быстро при температуре 575 °С. Таким образом, во время ввода кварцевого песка, когда наполнитель нагревается от расплава алюминия до указанной температуры, протекает полиморфное превращение α -кварца в β -кварц. Полиморфное превращение β -кварца в α -кварц протекает при затвердевании АМК. Согласно имеющимся литературным данным, при температурно-временной обработке кварцевого песка до 900 °С возможно полиморфное превращение α -кварца в α -тридимит [58].

При получении АМК образцы алюминия марки А7 до 100 г расплавляли, в жидко-твердофазном состоянии расплава вводили оксид кремния (обогащенный кварцевый песок, бой кварцевого стекла) в количестве 20 % от массы алюминия. Полученную после затвердевания АМК расплавляли и выдерживали в печи при температуре 800 °С в течение 45 мин. Для исключения влияния на процесс восстановления кремния алюминием примесей, присутствующих в кварцевом песке, использовали обогащенный кварцевый песок марки 2K₂O₃ после его гидравлической обработки (промывки и сушки).

Влияние температурной обработки оксида кремния на содержание кремния в синтетическом сплаве и металлургический выход сплава представлены на рис. 2.12.

Анализ полученных результатов показал, что температурная обработка оксида кремния до 900 °С не оказывает существенного влияния на процесс восстановления кремния из его оксида алюминием. В связи с этим дальнейшие исследования проводили с использованием в качестве наполнителя обогащенного кварцевого песка, полученного после механической и гидравлической классификации, без проведения его температурной обработки.

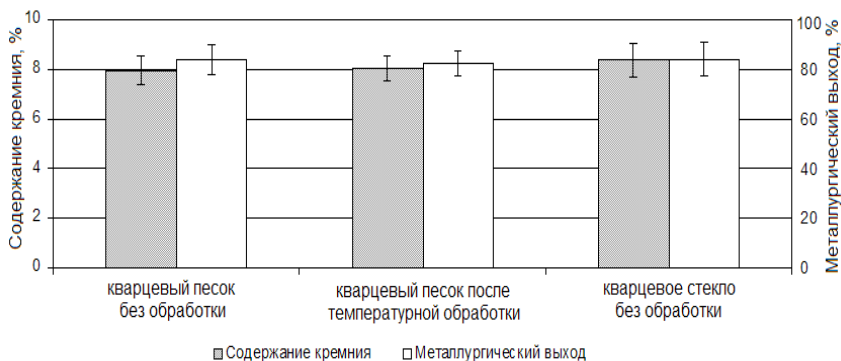


Рис. 2.12. Влияние температурной обработки оксида кремния на содержание кремния и металлургический выход сплава, полученного из АМК Al-20%SiO₂

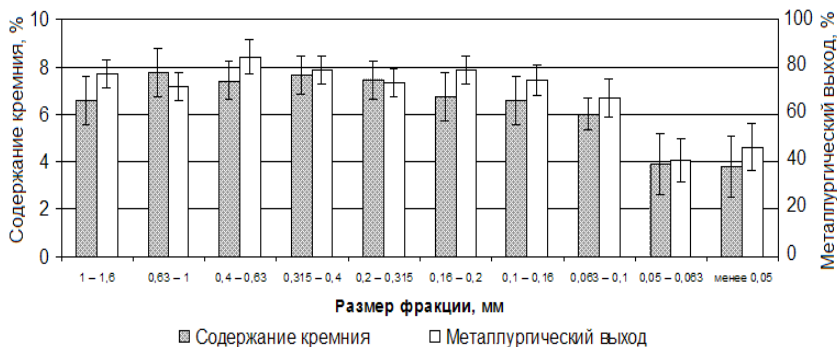
На следующем этапе было проведено исследование влияния размера фракции кварцсодержащего наполнителя на процесс восстановления кремния алюминием из АМК [111, 112]. Механическую классификацию формовочного кварцевого песка марки 2K₂O₂O₃ проводили на двенадцати ситах. При получении АМК образцы алюминия марки А7 массой 50 г расплавляли, при температуре 660–670 °С вводили кварцевый песок различных фракций в количестве 20 % от массы алюминия. Полученную после затвердевания АМК расплавляли и выдерживали в печи при температуре 800 °С в течение 45 мин.

Фракционный состав кварцевого песка и результаты его влияния на процесс восстановления кремния алюминием из АМК представлен на рис. 2.13, 2.14.

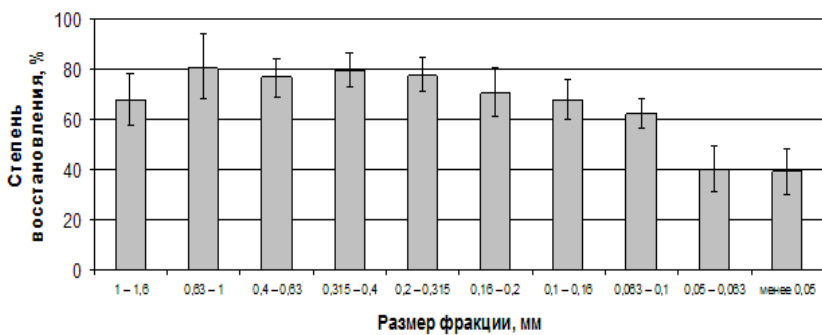


размер фракции: а – $>2,5$ мм; б – $1,6-2,5$ мм; в – $1-1,6$ мм; г – $0,63-1$ мм; д – $0,4-0,63$ мм;
 е – $0,315-0,4$ мм; ж – $0,2-0,315$ мм; з – $0,16-0,2$ мм; и – $0,1-0,16$ мм;
 к – $0,063-0,1$ мм; л – $0,05-0,063$ мм; м – $< 0,05$ мм

Рис. 2.13. Кварцевый песок с различным размером фракции, $\times 10$ [111]



а



б

Рис. 2.14. Влияние размера фракции кварцевого песка: а) на содержание кремния в сплаве и металлургический выход [111]; б) степень восстановления кремния из его оксида расплавом алюминия

Из результатов, представленных на рисунке 2.14, видно, что для частиц кварцевого песка с размером фракции от 0,1 до 1–1,6 мм наблюдаются наиболее высокие значения содержания кремния в синтезируемом сплаве (степень восстановления до 90–95%) и металлургического выхода (до 87–90 %).

Влияние состава и температурно-временных режимов синтеза сплавов системы Al–Si на процесс восстановления кремния из алюмоматричных композиций (Y_{Si}) изучали с использованием метода регрессионного анализа. Исследовали зависимости между температурно-временными параметрами приготовления сплава из АМК,

количеством вводимого кремнезема (независимые переменные) и выходом кремния (зависимая переменная) [111–114].

Для исключения возможности появления систематической ошибки, являющейся следствием совместного влияния независимых переменных на функцию отклика (выход кремния), регрессионный анализ проводился для системы с одним входным параметром при фиксированных значениях остальных факторов. Для компенсации влияния случайных погрешностей каждый опыт повторяли четыре раза.

В качестве математических моделей были выбраны нелинейные полиномиальные функции. Адекватность модели проверяли с помощью F -критерия. Для каждой модели проводили расчет дисперсии адекватности, дисперсии воспроизводимости экспериментов, значения F -критерия. Выбор наилучшего уравнения регрессии осуществлялся шаговым методом с использованием F -критерия [115] путем включения в уравнение регрессии аддитивных членов до тех пор, пока уравнение не станет удовлетворительным.

Установлено, что для адекватного описания зависимостей расчетного содержания кремния в синтетическом сплаве как функции от времени τ приготовления сплава из АМК ($Y_{Si} = f(\tau)$), расчетного содержания кремния в синтетическом сплаве как функции от температуры T приготовления сплава из АМК ($Y_{Si} = f(T)$) достаточно использовать полиномы второго порядка. Для определения расчетного содержания кремния в синтетическом сплаве как функции от количества кремнезема C_{SiO_2} в АМК ($Y_{Si} = f(C_{SiO_2})$) использовали полиномы третьего порядка. Расчетные значения F -критерия представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Значения F -критерия полиномиальных математических моделей для определения расчетного содержания кремния (Y_{Si}) в синтетических сплавах системы Al–Si, полученных из АМК

Значения F -критерия	Тип модели		
	$Y_{Si} = f(C_{SiO_2})$	$Y_{Si} = f(T)$	$Y_{Si} = f(\tau)$
Расчетное	3,02	0,99	2,18
Табличное	3,07	3,16	3,16

На основе экспериментальных данных были получены математические модели, описывающие влияние температуры, времени и содержания кремнезема в АМК на выход кремния в сплаве:

1. для определения расчетного содержания кремния в синтетическом сплаве как функции от количества кремнезема ($10\% \leq C_{\text{SiO}_2} \leq 40\%$), приведенного к массе алюминия (при $T=800$ °С, $\tau=40$ мин):

$$Y_{\text{Si}} = a_0 + a_1 C_{\text{SiO}_2} + a_2 C_{\text{SiO}_2}^2 + a_3 C_{\text{SiO}_2}^3 \quad (2.4)$$

2. для определения расчетного содержания кремния в синтетическом сплаве как функции от температуры ($750^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$) нагрева композиции (при $C_{\text{SiO}_2}=20\%$, $\tau=40$ мин):

$$Y_{\text{Si}} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (2.5)$$

3. для определения расчетного содержания кремния в синтетическом сплаве как функции от времени ($15 \text{ мин} \leq \tau \leq 90 \text{ мин}$) приготовления сплава из АМК (при $C_{\text{SiO}_2}=20\%$, $T=800$ °С):

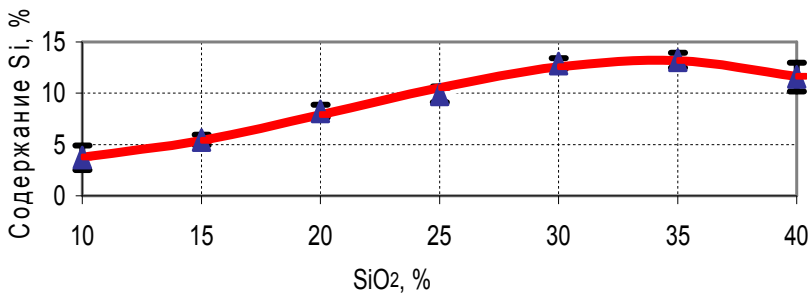
$$Y_{\text{Si}} = a_0 + a_1 \tau + a_2 \tau^2 \quad (2.6)$$

Значения коэффициентов регрессии полученных моделей для определения расчетного содержания кремния в синтетическом сплаве системы Al–Si представлены в табл. 2.6.

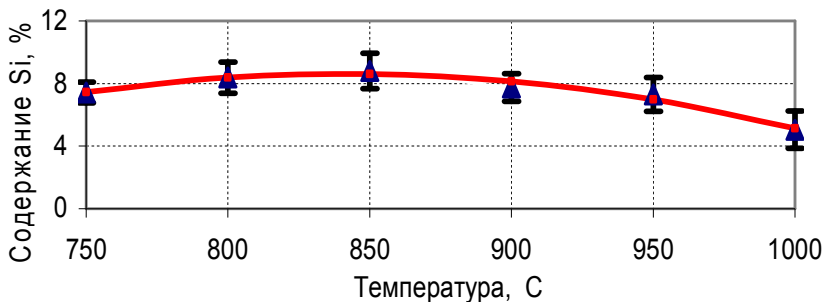
Таблица 2.6. Значения коэффициентов математических моделей для определения расчетного содержания кремния (Y_{Si}) в синтетическом сплаве системы Al–Si, полученном из АМК

Коэффициенты регрессии		Тип модели		
		$Y_{Si} = f(C_{SiO_2})$	$Y_{Si} = f(T)$	$Y_{Si} = f(\tau)$
a_0	значение	6,23	-90,10	4,43
	размерность	%	%	%
a_1	значение	-0,776	0,23452	0,133
	размерность	отн.ед.	[%] · [°C] ⁻¹	[%] · [мин] ⁻¹
a_2	значение	$6,323 \cdot 10^{-2}$	$-1,39286 \cdot 10^{-4}$	$-1,036 \cdot 10^{-3}$
	размерность	[%] ⁻¹	[%] · [°C] ⁻²	[%] · [мин] ⁻²
a_3	значение	$-1,011 \cdot 10^{-3}$	–	–
	размерность	[%] ⁻²	–	–

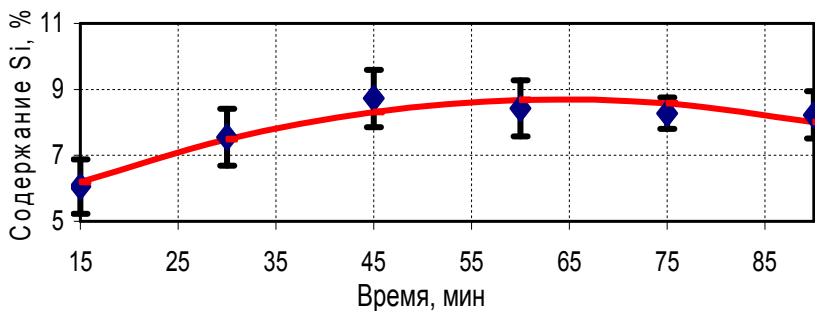
Экспериментальные данные и расчетные зависимости влияния содержания кварцевого песка, параметров температурно-временной обработки алюмоматричных композиций на процесс восстановления кремния при синтезе сплавов системы Al–Si представлены на рис. 2.15.



а



б



в

а – влияние содержания кварцевого песка в АМК на содержание кремния в сплаве (температура 800 °С, время выдержки 40 мин); б – влияние температуры нагрева АМК на содержание кремния в сплаве (содержание кварцевого песка 20 % от массы алюминия, время выдержки 40 мин); в – влияние времени выдержки АМК на содержание кремния в сплаве (содержание кварцевого песка 20 % от массы алюминия, температура 800 °С)

Рис. 2.15. Экспериментальные данные и расчетные зависимости влияния содержания кварцевого песка и параметров температурно-временной обработки алюмоматричных композиций на процесс восстановления кремния при синтезе сплавов системы Al-Si

Наличие температурной области, характеризующейся максимальным выходом кремния из АМК при взаимодействии частиц кремнезема с матричным расплавом алюминия (800–900 °С) может объясняться следующим. Первоначально, с повышением темпера-

туры до 800–900 °С происходит интенсификация диффузионных процессов и, как следствие, химического взаимодействия между компонентами АМК. При повышении температуры свыше 900 °С и увеличении времени выдержки АМК протекают процессы, сопровождающиеся появлением спеченных конгломератов частиц кварцевого песка, замедляющие протекание восстановительной реакции кремнезема с алюминием. При содержании наполнителя в АМК до 30–35 % композиция находится в связанно-структурированном состоянии, а превышение содержания песка свыше 35 % является избыточным, выход кремния при этом уменьшается [111, 113, 116, 117].

Установленные закономерности процесса восстановления кремния из АМК свидетельствуют о нелинейном влиянии исследованных параметров синтеза на содержание кремния в сплаве. Поиск оптимальных параметров получения синтетических Al–Si сплавов из АМК проводили из условия экстремума (максимума) функции для одной переменной:

$$\frac{\partial Y_{\text{Si}}}{\partial C_{\text{SiO}_2}} = 0; \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial Y_{\text{Si}}}{\partial T} = 0; \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial Y_{\text{Si}}}{\partial \tau} = 0; \quad (2.9)$$

Из уравнений (2.4)–(2.9), с учетом данных табл. 2.6, получаем:

$$\frac{\partial Y_{\text{Si}}}{\partial C_{\text{SiO}_2}} = -0,776 + 2 \cdot 6,323 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{SiO}_2} - 3 \cdot 1,011 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{SiO}_2}^2 = 0;$$

$$\frac{\partial Y_{\text{Si}}}{\partial T} = 0,23452 - 2 \cdot 1,39286 \cdot 10^{-4} \cdot T = 0;$$

$$\frac{\partial Y_{\text{Si}}}{\partial \tau} = 0,133 - 2 \cdot 1,036 \cdot 10^{-3} \cdot \tau = 0.$$

Полученные функции достигают экстремума в точках, соответствующих значениям: содержание оксида кремния в АМК составляет 34 % от массы алюминия (при температуре 800 °С, времени выдержки 40 мин); температура приготовления сплава из АМК составляет 842 °С (при содержании оксида кремния в АМК 20 %, времени выдержки 40 мин); время выдержки АМК в печи 64 мин (содержание оксида кремния в АМК составляет 20 % и температура нагрева АМК составляет 800 °С).

Анализ полученных данных, с учетом возможности экономии материальных и энергетических ресурсов, показал, что целесообразно для практической реализации синтеза сплавов системы Al–Si из АМК принять следующие параметры процесса: температура нагрева АМК 800–850 °С; время выдержки АМК в печи 45–60 мин; содержание кварцевого песка в АМК 30–35 % от массы алюминия. Следует отметить, что при выдержке АМК в печи 45 мин. расчетный выход кремния в сплаве составляет 96 % от максимального, однако затраты на электроэнергию сокращаются на 25–30 %. При нагреве АМК до 800 °С расчетный выход кремния составляет 97 % от максимального, однако температура процесса снижается на 50 °С, что также приводит к существенному сокращению затрат на электроэнергию. При этом оптимальное содержание формовочного кварцевого песка в алюмоматричной композиции (30–35 % от массы алюминия) обеспечивает получение синтетического силумина с содержанием кремния 13–13,7 % и металлургическим выходом до 87–90 %.

Для выяснения механизма межфазного взаимодействия компонентов АМК исследовали влияние различных температурно-временных режимов нагрева и переплава АМК на восстановление кремния алюминием. Исследование процесса взаимодействия кварцевого песка и алюминия проводили с использованием алюмоматричных композиций Al-10%SiO₂. Микроструктуру и элементный состав образцов сплавов, полученных в результате взаимодействия кварцевого песка с алюминием в АМК, исследовали с использова-

нием методов металлографического анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Для идентификации фаз использовали микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы. Локальный микрорентгеноспектральный анализ нетравленных образцов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7600F фирмы JEOL. Исследования проводили в отраженных и вторичных электронах при увеличениях до $\times 1500$. Режим отраженных электронов позволяет получить наибольший фазовый контраст и легко различать большинство фаз по степени их яркости. Качественные исследования осуществляли методом линейного сканирования вдоль выбранного линейного маршрута с записью распределения элементов, а также методом сканирования по площади в поглощенных электронах и характеристическом рентгеновском излучении элементов.

Анализ химического состава сплавов исследуемых образцов проводили с использованием методов спектрального анализа (ГОСТ 7727-81) на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан МАКС-GV» и рентгено-флуоресцентном спектрометре NITON XLt R898 (портативный анализатор металлов).

Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии (электронное изображение и карты распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении) исходных образцов АМК системы Al-SiO₂ с содержанием 10 % (от массы алюминия) кварцевого песка представлены на рис. 2.16. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих АМК Al-10%SiO₂ представлены в табл. 2.7.

Таблица 2.7. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участка образца (рис. 2.16 а, суммарный спектр) АМК системы Al-10%SiO₂

Состав химических элементов, %						
O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe
22,79	0,04	57,08	19,89	0,02	0,05	0,13

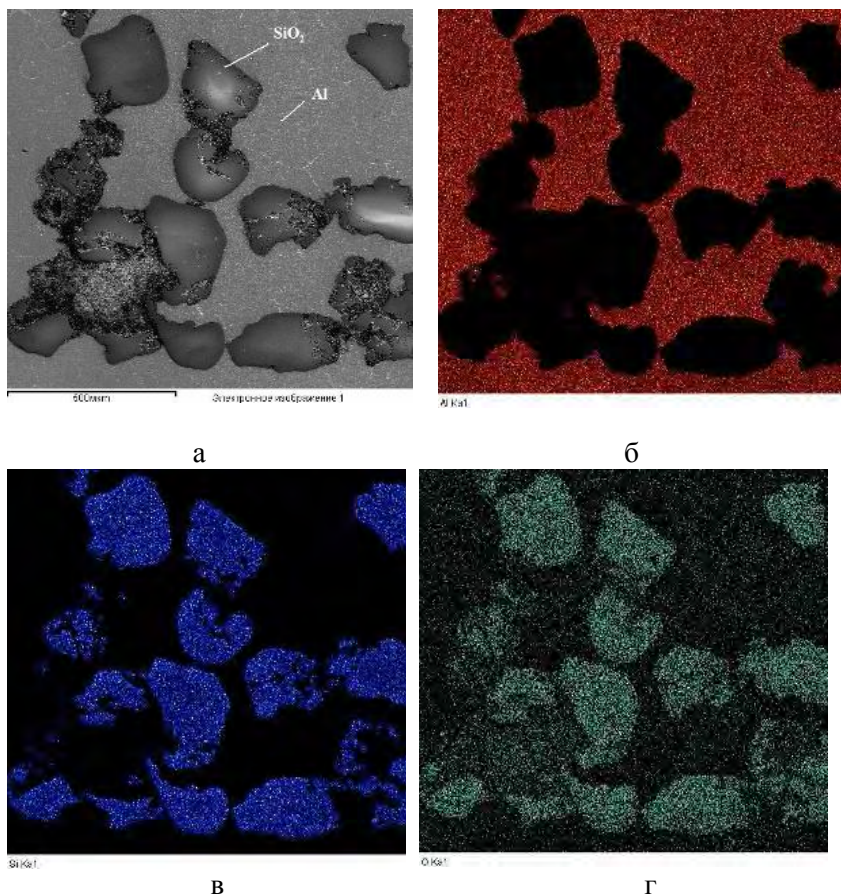


Рис. 2.16. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении АМК системы Al-10%SiO₂: б – Al; в – Si; г – O [107, 118, 119]

Из полученных результатов видно, что в процессе приготовления АМК частицы кварцевого песка преимущественно сохраняются в неизменном виде, незначительно взаимодействуя с алюминием. Повышение концентрации кремния наблюдается лишь на небольших расстояниях (до 50–100 мкм) от частиц кварца (рис. 2.17, табл. 2.8). На отдельных участках в скоплениях частиц кварцевого песка

концентрация кремния в алюминиевой матрице превышает предел растворимости (рис. 2.17, 2.18, табл. 2.8, 2.9).

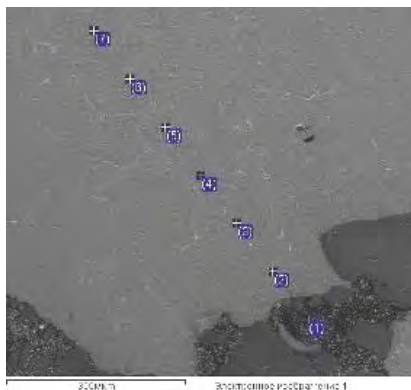


Рис. 2.17. Электронное изображение АМК Al-10%SiO₂

Таблица 2.8. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 2.17) АМК системы Al-10%SiO₂

Спектр	Состав химических элементов, %						
	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe
1	26,43	0,74	59,35	12,13	0,19	1,12	0,04
2	4,90	0,00	91,13	3,76	0,12	0,06	0,03
3	3,79	0,04	93,85	2,23	0,00	0,00	0,09
4	3,95	0,04	94,46	1,53	0,00	0,00	0,02
5	4,32	0,01	94,35	1,20	0,03	0,05	0,04
6	7,22	0,04	91,55	0,92	0,05	0,04	0,18
7	5,38	0,05	93,73	0,59	0,09	0,02	0,14



Рис. 2.18. Электронное изображение АМК Al-10%SiO₂

Таблица 2.9. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 2.18) АМК системы Al-10%SiO₂

Спектр	Состав химических элементов, %						
	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe
1	40,89	0,04	19,31	39,72	0,00	0,00	0,04
2	43,38	0,02	18,78	37,82	0,00	0,00	0,00
3	29,27	0,00	49,76	20,60	0,00	0,17	0,20
4	26,68	0,01	37,23	35,57	0,07	0,19	0,25
5	9,28	0,08	80,42	9,95	0,05	0,07	0,15
6	13,87	0,01	79,32	6,62	0,02	0,06	0,10
7	11,86	0,02	81,09	7,01	0,00	0,00	0,02
8	29,97	0,02	47,82	21,85	0,00	0,07	0,27
9	28,34	0,11	53,25	18,04	0,00	0,10	0,16
10	34,85	0,09	52,81	11,86	0,00	0,11	0,28

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что участки алюминиевой матрицы АМК вблизи частиц кварцевого песка обогащены кремнием. По мере удаления от частицы кварцевого песка снижается и концентрация кремния в алюминиевой матрице АМК. Микроструктура АМК системы Al-10%SiO₂ представлена на рис. 2.19.

Также установлено, что нагрев АМК (термическая обработка) в твердом состоянии (550 °С с выдержкой в течение 6 ч) не оказал существенного влияния на процесс восстановления кремния алюминием из его оксида.

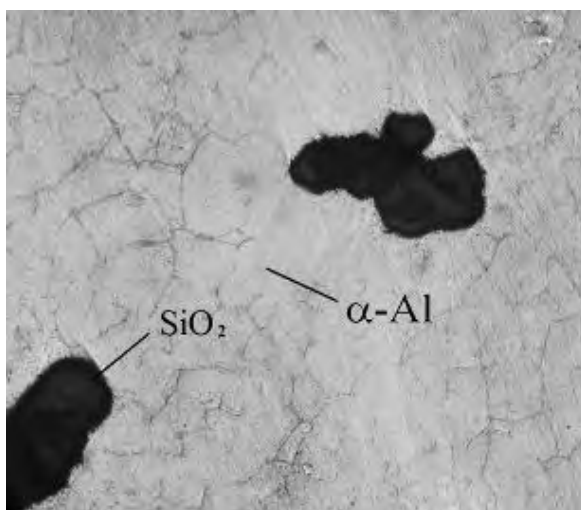


Рис. 2.19. Микроструктура участка АМК системы Al-10%SiO₂, ×100

На следующем этапе исследовали влияние различных температурно-временных режимов нагрева и переплава АМК системы Al-10%SiO₂ на степень восстановления кремния из его оксида алюминием. АМК системы Al-10%SiO₂ подвергали переплаву и выдержке при температурах 700 °С в течение 10 мин и 850 °С в течение 45 мин.

Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии АМК Al-10%SiO₂ после ее расплавления и выдержки при температуре 700 °С

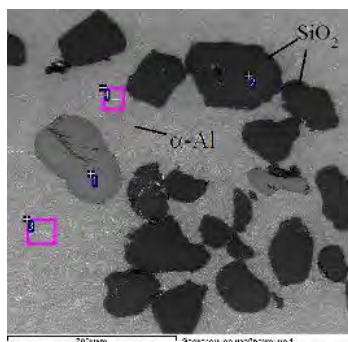
в течение 10 мин. представлены на рис. 2.20. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих полученной АМК системы Al-10%SiO₂ представлены в табл. 2.10.

Таблица 2.10. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 2.20, а) АМК системы Al-10%SiO₂ после ее расплавления и выдержки 10 мин. при температуре 700 °С

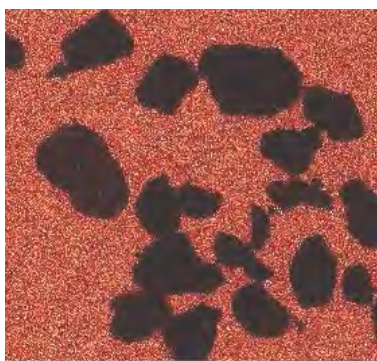
Спектр	Состав химических элементов, %						
	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe
Результирующий	23,75	0,10	56,15	19,32	0,49	0,04	0,15
1	42,64	0,63	24,22	24,95	7,50	0,02	0,04
2	49,39	0,06	15,20	35,25	0,00	0,06	0,04
3	9,75	0,00	87,61	2,43	0,14	0,06	0,01
4	12,57	0,01	81,79	5,38	0,15	0,00	0,10

Из представленных результатов видно, что после повторного переплава АМК системы Al-10%SiO₂ при небольшом перегреве и кратковременной выдержке над линией ликвидус значительного количества продуктов реакции (оксида алюминия) не наблюдается. Также необходимо отметить, что в составе изученной АМК присутствуют калий и натрий (табл. 2.10), которые входят в состав примесей (силикаты натрия, калия и др.) кварцевого песка.

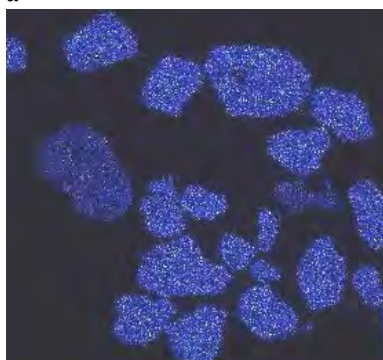
Микроструктура АМК системы Al-10%SiO₂ после ее расплавления и выдержки 10 мин при температуре 700 °С представлена на рис. 2.21.



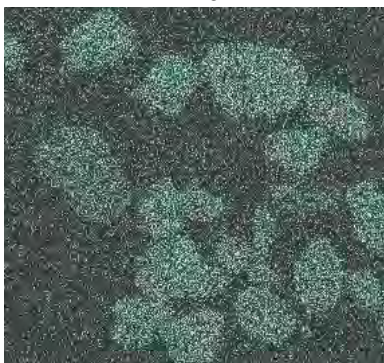
а



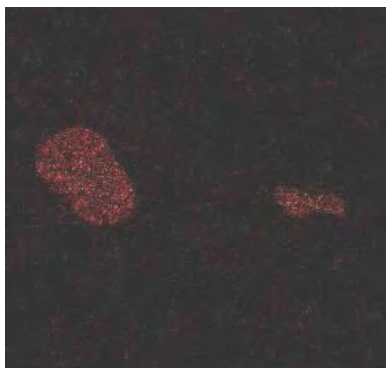
б



в



г



д

Рис. 2.20. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении АМК системы Al-10%SiO₂ после ее расплавления и выдержки 10 мин при температуре 700 °С: б) Al; в) Si; г) O; д) K [118]

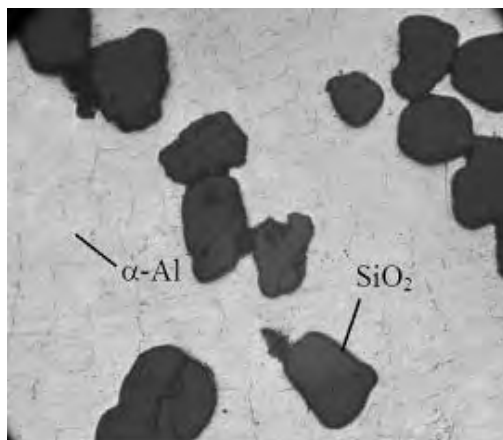


Рис. 2.21. Микроструктура АМК системы Al-10%SiO₂ после ее расплавления и выдержки 10 мин при температуре 700 °С, ×100

Таблица 2.11. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рисунок 2.22, а) АМК системы Al-10%SiO₂ после ее расплавления и выдержки в течение 45 мин при температуре 850 °С

Спектр	Состав химических элементов, %						
	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe
Результующий	12,70	0,04	82,67	4,32	0,02	0,03	0,22
1	5,60	0,04	93,62	0,63	0,02	0,05	0,04
2	5,29	0,00	93,50	1,16	0,02	0,03	0,00
3	3,83	0,00	94,92	1,20	0,00	0,05	0,00
4	43,76	1,11	51,87	1,29	1,20	0,37	0,40
5	44,72	0,00	54,32	0,69	0,04	0,23	0,00
6	38,27	0,05	60,14	1,51	0,00	0,00	0,03
7	3,46	0,04	95,32	1,03	0,02	0,00	0,13
8	5,67	0,00	92,93	1,21	0,04	0,04	0,11
9	6,26	0,00	92,48	1,21	0,00	0,00	0,05
10	5,39	0,03	83,42	10,18	0,07	0,00	0,91

Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих полученной АМК системы Al-10\%SiO_2 представлены в табл. 2.11. Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии АМК системы Al-10\%SiO_2 после ее расплавления и выдержки в течение 45 мин при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рисунке 2.22.

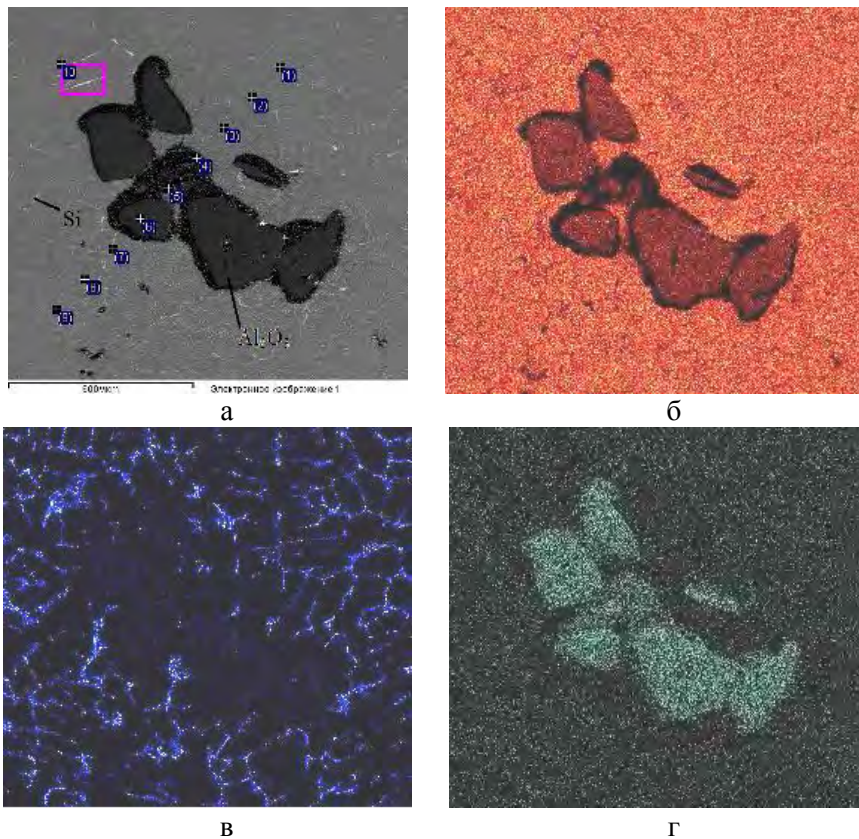


Рис. 2.22. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении АМК системы Al-10\%SiO_2 после ее расплавления и выдержки в течение 45 мин при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$: б) Al; в) Si; г) O [107, 118, 119]

Анализ полученных результатов влияния переплава АМК системы Al-10\%SiO_2 (при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке при этой тем-

пературе 45 мин) на степень восстановления кремния из его оксида алюминием показал, что после переплава АМК при изученном температурно-временном режиме вместо частиц кварцевого песка наблюдаются включения кристаллического кремния и частицы оксида алюминия – продукты реакции алюминия и оксида кремния [118]. Микроструктура АМК системы Al-10%SiO₂ после переплава при температуре 850 °С и выдержке 45 мин представлена на рис. 2.23.

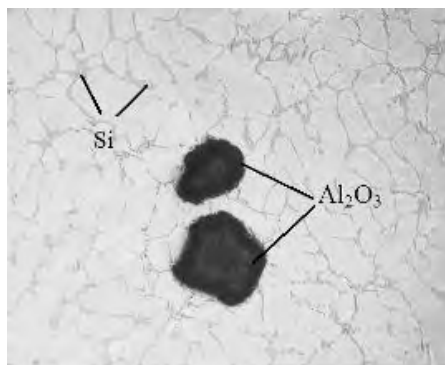


Рис. 2.23. Микроструктура АМК системы Al-10%SiO₂ после переплава при температуре 850 °С и выдержки 45 мин, ×100

Установлено восстановление кремния из его оксидов расплавом алюминия в результате последовательного проведения следующих операций:

- замешивание кремнезема в жидко-твердофазном состоянии расплава, выдержка в этом состоянии в течение 45–60 мин, с последующим нагревом и выдержкой 45–60 мин при температуре 820–840 °С;
- замешивание кремнезема в жидко-твердофазном состоянии расплава, кристаллизация полученной композиции и ее ввод в расплавленный алюминий при температуре на 30–50 °С выше линии ликвидус с последующей выдержкой до 1 ч при температуре выше 800 °С.

Микроструктура сплава, полученного путем замешивания 10 % формовочного кварцевого песка марки 2K₂O₂O₃ в расплав алюминия марки А7 в жидко-твердофазном состоянии сплава с после-

дующей двухступенчатой выдержкой при температурах 660 ± 10 °С и 830 ± 10 °С, представлена на рис. 2.24.

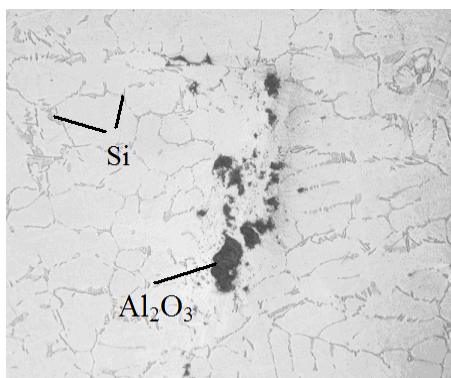


Рис. 2.24. Микроструктура сплава, полученного после замешивания 10 % формовочного кварцевого песка в расплав алюминия в жидко-твердофазном состоянии с последующей двухступенчатой выдержкой при температурах 660 ± 10 °С и 830 ± 10 °С, $\times 100$

Таким образом, процесс восстановления кремния алюминием в АМК протекает преимущественно в жидком состоянии композиции. Термическая обработка АМК на основе системы Al–SiO₂ в твердом состоянии композиции и ее повторный переплав при небольшом перегреве и кратковременной выдержке над линией ликвидус не оказывает существенного влияния на процесс восстановления кремния алюминием из его оксида.

Анализ полученных результатов позволил предложить следующий механизм взаимодействия компонентов алюмоматричной кварцсодержащей композиции, сопровождающийся восстановлением кремния из его оксида алюминием. Процесс взаимодействия оксида кремния и алюминия в АМК сопровождается образованием связей между атомами поверхностей контактирующих фаз. Образование межатомных связей для разнородных материалов в АМК – алюминия и оксида кремния – представляет собой топохимическую реакцию, протекающую в несколько стадий:

- возникновение физического контакта и развитие контактной поверхности между компонентами АМК;

– химическое взаимодействие между контактирующими поверхностями компонентов АМК.

Процесс взаимодействия на контактной поверхности компонентов АМК определяется величиной энергии межатомных связей, величиной площади физического контакта и длительностью контактирования. В гетерофазном состоянии частицы кварцевого песка в алюмоматричной композиции распределены между первичными кристаллами твердой фазы (алюминия) и отделены друг от друга жидкой фазой. Длительность контактирования компонентов АМК обеспечивается требуемой выдержкой компонентов в жидко-твердофазном или в твердом состоянии и обуславливает возникновение прочных адгезионных связей между компонентами АМК. При затвердевании алюмоматричной композиции жидкая фаза претерпевает фазовый переход, сопровождаемый объемными изменениями, в результате которых частицы песка оказываются стесненными металлической фазой матричного сплава, что обеспечивает развитие контактной поверхности между компонентами композиции. Начало интенсивного химического взаимодействия обеспечивается достижением требуемой температуры композиции (800–850 °С).

Образующиеся продукты реакции и частицы непрореагировавшего кварцевого песка легко отделяются от синтезированного сплава в процессе рафинирующей обработки расплава с образованием сухого шлака. Образующийся шлак содержит в основном, продукты реакции (оксид алюминия), остатки кварцевого песка и компоненты рафинирующего флюса. Внешний вид и электронное изображение шлаковой фазы, образовавшейся в процессе синтеза сплавов системы Al–Si из АМК, представлены на рис. 2.25. Внешний вид и электронное изображение шлаковой фазы после промывки представлены на рис. 2.26. Результаты микрорентгеновского анализа шлаковой фазы представлены в табл. 2.12.

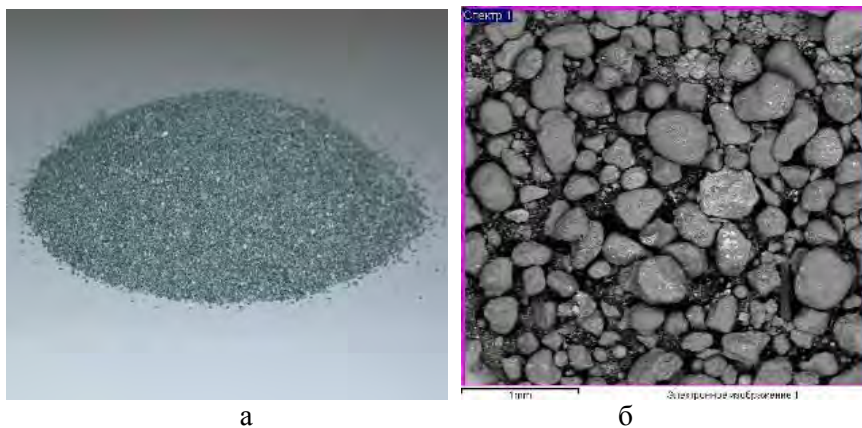


Рис. 2.25. Внешний вид (а) и электронное изображение (б) шлаковой фазы, содержащей продукты реакций и флюса, использованного для рафинирования АМК Al-20% SiO₂ при синтезе сплавов системы Al-Si

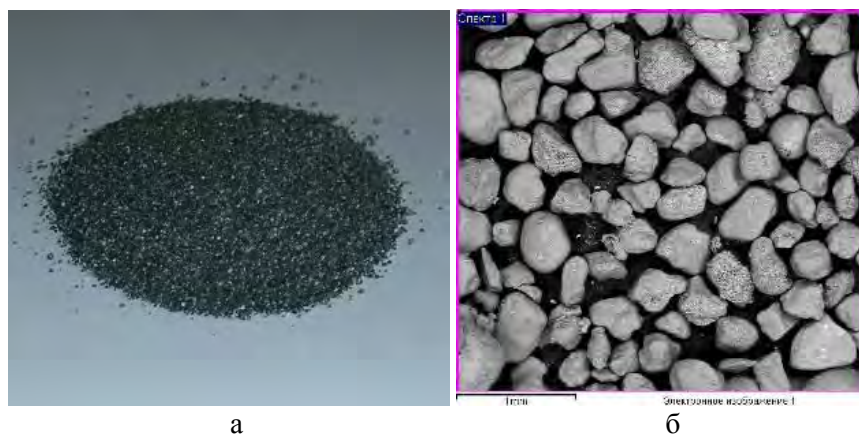


Рис. 2.26. Внешний вид (а) и электронное изображение (б) шлаковой фазы после промывки, содержащей продукты реакций и флюса, использованного для рафинирования АМК Al-20% SiO₂ при синтезе сплавов системы Al-Si

Таблица 2.12. Результаты микрорентгеновского анализа шлаковой фазы, содержащей продукты реакций и флюса, использованного для рафинирования АМК Al-20% SiO₂ при синтезе сплавов системы Al-Si

Образец	Состав химических элементов, %								
	Al	Si	O	Fe	Na	Cl	K	Ca	F
в исходном состоянии	40,11	1,14	43,27	0,28	3,32	4,63	3,14	0,26	3,85
после гидравлической обработки	40,95	2,48	48,73	0,15	1,56	0,76	1,56	0,28	3,53

Исследование образующихся спеченных конгломератов частиц кварцевого песка (рис. 2.27), формирующихся при переплаве АМК при температурах свыше 900 °С и длительной выдержке более 60 мин, проводилось методами оптического и электронного анализа. Результаты микрорентгеновского анализа спеченных конгломератов частиц кварцевого песка, формирующихся при переплаве АМК Al-20% SiO₂ представлены в табл. 2.13.

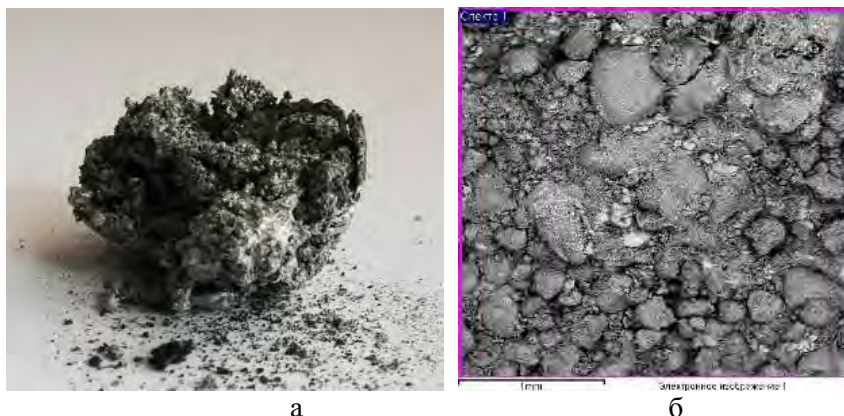


Рис. 2.27. Внешний вид (а) и электронное изображение (б) спеченных конгломератов частиц кварцевого песка, формирующихся при переплаве АМК Al-20% SiO₂

Таблица 2.13. Результаты микрорентгеновского анализа спеченных конгломератов частиц кварцевого песка и силикатных образований, формирующихся при переплаве АМК Al-20% SiO₂

Спектр	Состав химических элементов, %							
	Al	Si	O	Fe	Na	Cl	K	Ca
Результующий	48,46	6,99	35,04	0,29	2,00	4,65	2,48	0,09

Результаты анализа шлаковой фазы показали, что при высокотемпературных режимах синтеза сплавов системы Al–Si из АМК свыше 900 °С происходит процесс спекания частиц песка и появление силикатных образований с повышенным содержанием кремния в спеченных конгломератах шлаковой фазы.

На основании полученных результатов предложены новые способы получения алюминиево-кремниевых сплавов, на которые получен патенты на изобретение Республики Беларусь № 16558 [120] и № 17860 [121].

ГЛАВА 3

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕСЕЙ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КВАРЦСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СИЛУМИНОВ

3.1 Влияние примесей, содержащихся в кварцевом песке, на процесс восстановления кремния при синтезе сплавов системы Al-Si

На процесс восстановления кремния в АМК при получении синтетического сплава системы Al-Si существенное влияние могут оказывать присутствующие в кварцевом песке примеси: щелочные и щелочноземельные оксиды (Na_2O , K_2O , CaO , MgO), полевые шпаты (натриево-известняковые и калиевые), слюда, оксиды и гидраты оксидов железа, магнитный железняк, ильменит ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$), карбонаты (кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , сидерит FeCO_3), глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, гидрослюды) и др. [58]. В АМК на основе системы Al-SiO₂ алюминий может вступить во взаимодействие как с частицами оксида кремния (кварца), так и с примесями, находящимися в наполнителе [100, 101].

В работе изучали влияние физико-химической обработки формовочного кварцевого песка марки 2K₂O₂O₃ на процесс восстановления кремния алюминием марки А7 из кварца: гидравлической обработки (промывка в проточной воде 5–7 мин), механической активации в шаровой мельнице, обработки 0,5 %-ми водными растворами щелочи NaOH и плавиковой кислоты, 0,5 и 15 %-ми водными растворами хлорида натрия [101].

Кварцевый песок подвергали различным видам химической обработки (обработка 0,5 % растворами NaCl, HF, NaOH, 15% раствором NaCl), гидравлической обработке с последующей тепловой обработкой, механической активации (перетираание и измельчение в шаровой мельнице) с добавлением алюминиевого порошка. Влияние способов обработки кварцевого песка на краевой угол смачивания песка расплавом алюминия в атмосфере печи, а также выход кремния из АКЛ, полученной с использованием обработанного кварцевого песка, представлены на рис. 3.1 и в табл. 3.1.

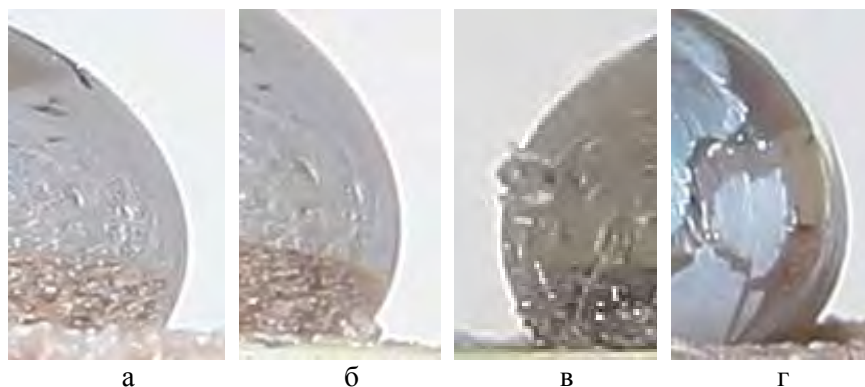


Рис. 3.1. Капля расплава алюминия на поверхности кварцевого песка после различных видов обработки (0,5 % раствор NaOH (а), гидравлическая (б), 0,5 % раствор NaCl (в), 0,5% раствор HF (г)) при температурах перегрева: а) 700 °С; б) 800 °С; в) 900 °С, г) 1000 °С

Таблица 3.1. Влияние способа обработки кварцевого песка на краевой угол смачивания частиц песка расплавом алюминия и содержание кремния (S_{Si}) в синтетическом сплаве, полученном из АМК

Способ обработки кварцевого песка	$S_{i_{cp}}, \%$	S_{Si}^2	$\pm \Delta S_{Si}, \%$	Краевой угол смачивания, °
Исходное состояние (без обработки)	5,7	0,65	2	130 ± 10
Гидравлическая обработка (промывка)	8,9	0,06	0,6	132 ± 12
Обработка 0,5%-м раствором NaCl	1,3	0,27	1,3	130 ± 5
Обработка 15%-м раствором NaCl	0	0	0	135 ± 10
Обработка 0,5%-м раствором HF	5	1,46	3	132 ± 12
Обработка 0,5%-м раствором NaOH	5,5	0,37	1,5	130 ± 15
Механическая активация после промывки	4,8	1,27	2,8	135 ± 10
Механическая активация с добавлением порошка Al после промывки	7,3	0,27	1,3	125 ± 10

И представленных в табл. 3.1 результатов видно, что изученные способы обработки кварцевого песка не обеспечивают смачивание песка расплавом алюминия в атмосфере печи (условия реального технологического процесса), т.к. краевой угол смачивания расплавом алюминия песка значительно больше 90° . Полученные результаты свидетельствуют о том, что обеспечить непрерывный физический контакт между фазами (расплавом алюминия и оксидом кремния), необходимый для протекания реакции восстановления кремния, возможно только при использовании гетерофазных состояний матричного расплава с последующей кристаллизацией композиции.

Микрофотографии кварцевого песка в исходном состоянии и после различных видов обработки представлены на рис. 3.2.

Результаты влияния способов обработки кварцевого песка, использованного для получения АМК, на процесс восстановления кремния (среднее содержание кремния по результатам трех повторных опытов, дисперсия S_{Si}^2 и доверительный интервал ΔSi) представлены в табл. 3.1.

Из представленных результатов видно, что на выход кремния в синтетическом сплаве системы Al–Si, полученном из АМК на основе алюминия и кварцевого песка, наиболее благоприятное влияние оказывает промывка (содержание кремния в расплаве алюминия увеличивается в среднем в 1,6 раза). При ее использовании среднее расчетное содержание кремния в расплаве (8,9 % мас.) приближается к теоретически возможным значениям (9,6 % мас. при содержании кварцевого песка в АМК в количестве 20 % от массы алюминия), при достаточно малых значениях характеристик рассеяния результатов измерений ($S_{Si}^2 = 0,06$) и узком доверительном интервале ($\Delta Si = \pm 0,6\%$).

Изучение элементного состава кварцевого песка, использованного для получения АМК, до и после его обработки проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Результаты микрорентгеновского анализа поверхности структурных составляющих кварцевого песка в исходном состоянии и после различных видов его обработки представлены в табл. 3.2. Микрофотография поверхности частиц кварцевого песка в исходном состоянии и после гидравлической обработки (промывки) представлена на рис. 3.3.

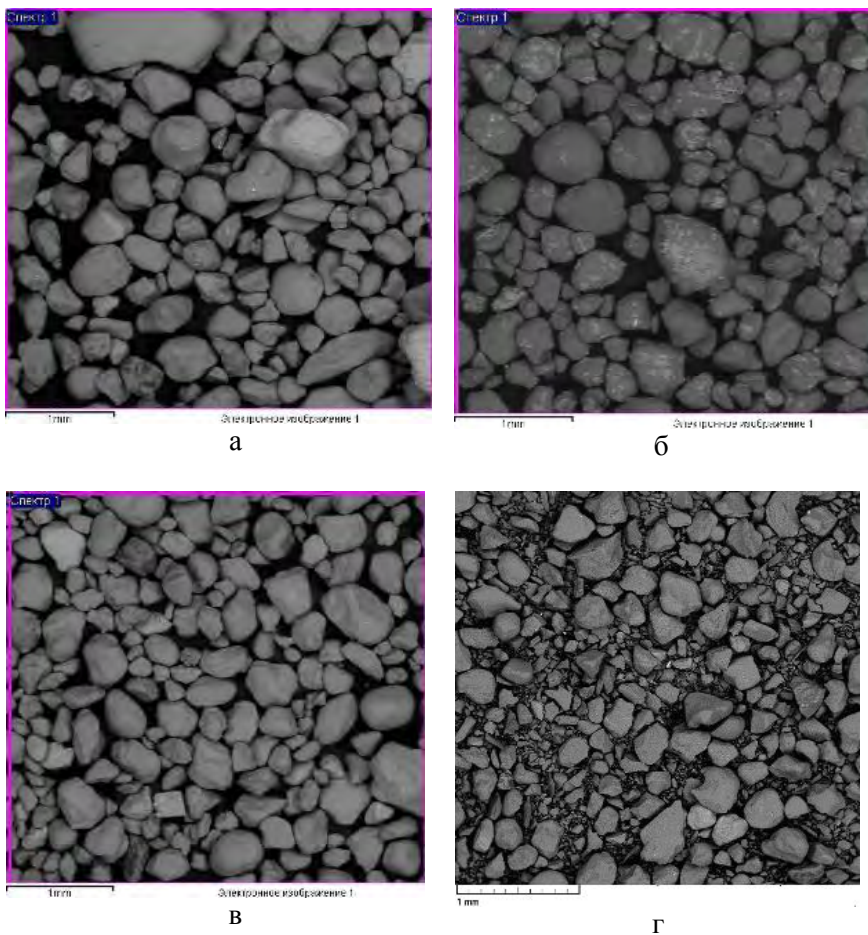


Рис. 3.2. Микрофотографии кварцевого песка в исходном состоянии (а) и после различных видов обработки: б) 15%-м раствором NaCl; в) гидрообработки; г) механической активации

Таблица 3.2. Результаты микрорентгеновского анализа поверхности частиц кварцевого песка в исходном состоянии и после его обработки

Способ обработки	Состав химических элементов, %									
	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	F	K	Ca	Fe
Исходное состояние (без обработки)	54,92	1,26	0,17	3,22	37,78	0,06	–	1,44	0,21	0,94
Гидравлическая обработка (промывка)	55,45	0,20	0,17	3,08	39,44	0,01	–	0,78	0,16	0,71
Обработка 0,5%-м раствором NaCl	54,36	1,46	0,19	2,37	39,03	0,31	–	1,19	0,21	0,88
Обработка 15%-м раствором NaCl	47,92	7,58	0,24	2,42	31,15	8,23	–	1,18	0,18	1,10
Обработка 0,5%-м раствором HF	53,35	0,18	0,25	2,43	38,88	0,04	2,95	0,80	0,16	0,96
Обработка 0,5%-м раствором NaOH	54,84	1,09	0,15	2,73	38,89	0,04	–	1,13	0,23	0,90
Механическая активация после промывки	54,50	1,17	0,21	3,14	38,14	0,05	–	1,23	0,26	1,3
Механическая активация с добавлением порошка Al после промывки	53,86	1,11	0,24	5,33	36,71	0,04	–	1,19	0,28	1,24
Примечание – Содержание кварцевого песка в АМК 20 % от массы алюминия.										

Результаты микрорентгеновского анализа поверхности частиц кварцевого песка показали, что после гидравлической обработки кварцевого песка по сравнению с исходным состоянием наблюдается существенное снижение содержания щелочных металлов (натрия в 6,3 раза, калия в 1,8 раза), железа – в 1,3 раза. Практически на всей поверхности частиц кварцевого песка в исходном состоянии (в состоянии поставки) наблюдаются аутигенные пленки, в то время как поверхности частиц песка, подвергнутого гидравлической обработке, в основном не содержат аутигенные пленки (рис. 3.3).

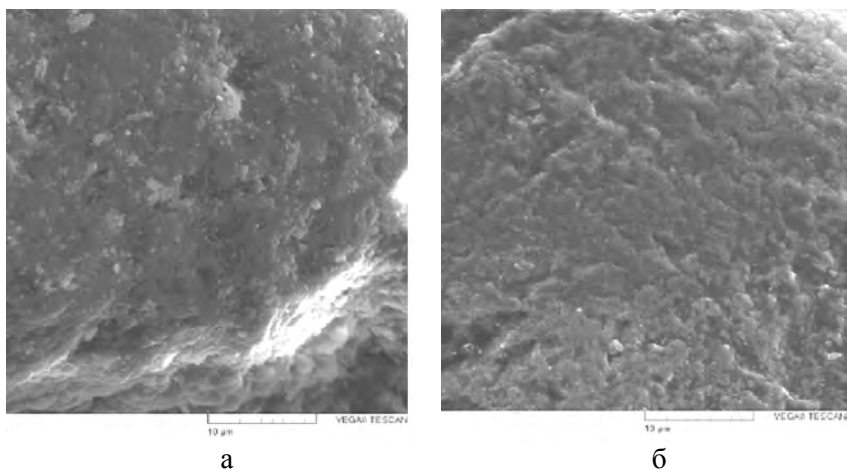


Рис. 3.3. Микрофотография в исходном состоянии (а) и после гидравлической обработки (б) поверхности частиц кварцевого песка

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что увеличение реакционной способности кварцевого песка после гидрообработки, использованного для приготовления АМК, и существенное снижение параметров рассеяния содержания кремния в синтетическом сплаве связаны с уменьшением количества аутигенных пленок на поверхности кварцевых частиц и удалением соединений щелочных металлов, прежде всего оксидов натрия и калия.

Установленные закономерности влияния примесей, содержащихся в кварцевом песке, и способов его обработки на процесс восстановления кремния алюминием из кварца с использованием АМК позволили определить гидравлическую обработку как рациональный технологический способ обработки кварцосодержащего наполнителя алюмоматричной композиции. Дальнейшие исследования процессов получения синтетических сплавов системы Al-Si в работе проводились с использованием гидравлической обработки наполнителей.

3.2 Влияние легирующих элементов (Mg, Cu, Ti, Mn, Fe) на процесс восстановления кремния при синтезе сплавов системы Al–Si из алюмоматричных кварцосодержащих композиций

В алюмоматричных кварцосодержащих композициях легирующие элементы и примеси, находящиеся в сплаве на основе алюминия, могут вступать во взаимодействие с оксидами кремния и алюминия.

Исследовали влияние легирующих элементов (Mg, Cu, Ti, Mn, Fe) на процесс восстановления кремния из алюмоматричных кварцосодержащих композиций на основе системы Al–SiO₂.

Алюмоматричные кварцосодержащие композиции системы Al–SiO₂ получали на основе алюминия технической чистоты А7 и фракционного кварцевого песка со средним размером частиц 0,2–0,3 мм, полученного после механической и гидравлической классификации (промывки) формовочного кварцевого песка марки 2К₂О₂03. АМК систем Al–X[Mg, Cu, Ti, Mn, Fe]–SiO₂ получали на основе бинарных сплавов алюминия, дополнительно легированных % Cu, 1 % Mn, 1 % Mg, 0,3 % Ti, 2 % Fe. Кварцевый песок вводили в расплав алюминия в количестве от 10 до 20 % (от массы алюминия), который замешивали в жидко-твердофазном состоянии сплава и охлаждали до затвердевания. Полученные композиции после переплава выдерживали в электрической печи сопротивления при температуре 850 °С в течение 45 мин для обеспечения полного протекания реакции восстановления кремния.

Результаты исследований по влиянию легирующих элементов матричного сплава АМК Al–X[Mg,Cu,Ti,Mn,Fe]–20%SiO₂ на содержание кремния и металлургический выход синтезированного сплава представлены на рис. 3.4 и в табл. 3.3.

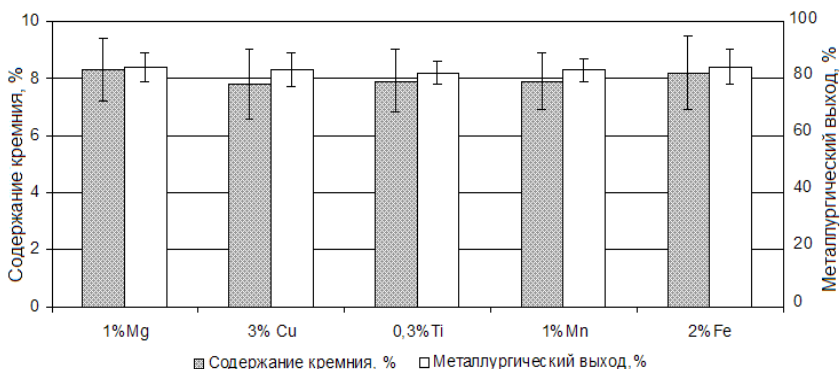
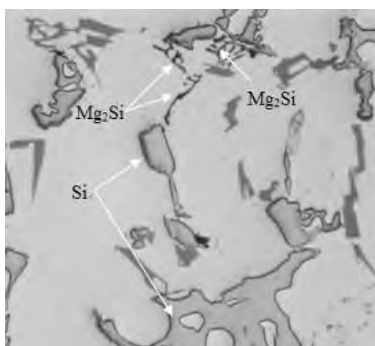


Рис. 3.4. Влияние легирующих элементов матричного сплава АМК систем Al-X[Mg, Cu, Ti, Mn, Fe]-20%SiO₂ на содержание кремния в сплаве и металлургический выход

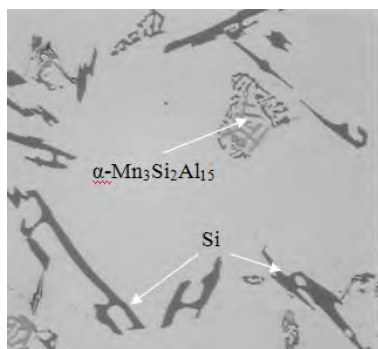
Табл. 3.3. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих синтетического сплава, полученного из АМК на основе [Al-X: Mg, Cu, Ti, Mn, Fe]-20%SiO₂ после ее расплавления и выдержки в течение 45 мин при температуре 850 °С

Состав исходной АМК	Состав химических элементов, %						
	Na	Al и др.	Si	K	Ca	Fe	Ti
Al-1%Mg-20%SiO ₂	0,07	90,62	8,8	0,21	0,07	0,23	0,00
Al-1% Mn-20%SiO ₂	0,06	91,73	7,9	0,11	0,05	0,15	0,00
Al-3%Cu-20%SiO ₂	0,08	91,11	8,4	0,09	0,05	0,27	0,00
Al-0,3% Ti-20%SiO ₂	0,07	91,15	8,2	0,07	0,06	0,19	0,26
Al-2%Fe-20%SiO ₂	0,06	89,22	8,7	0,05	0,05	1,92	0,00

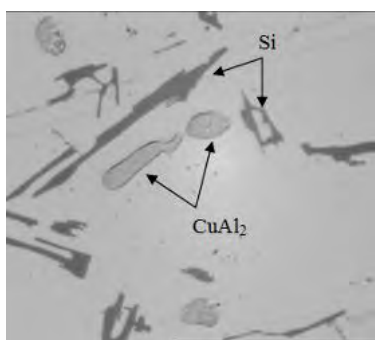
Микроструктуры синтетических сплавов, полученных из АМК на основе систем Al-X[Mg,Cu,Ti,Mn,Fe]-20%SiO₂ представлены на рисунке 3.4.



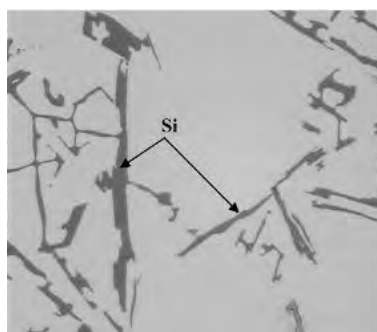
а



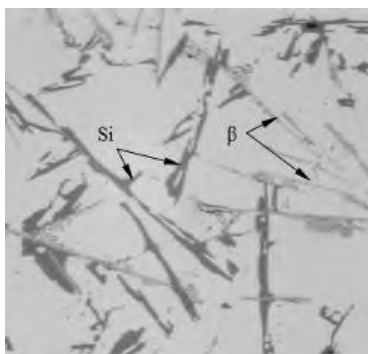
б



в



г



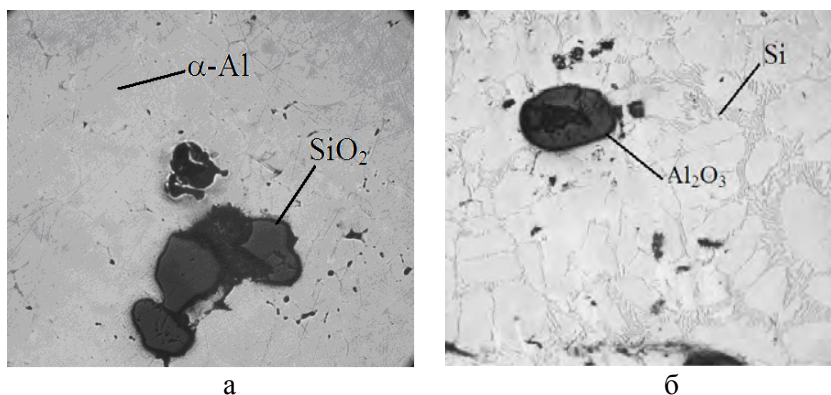
д

Рис. 3.4. Микроструктуры синтетических сплавов, полученных из АМК на основе различных систем: а – Al-1% Mg-20%SiO₂; б – Al-1% Mn-20%SiO₂, в – Al-3% Cu-20%SiO₂, г – Al-0,3% Ti-20%SiO₂, д – Al-2%Fe-20%SiO₂ после рафинирующей обработки, × 450

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что основные легирующие элементы и примеси сплавов на основе алюминия (Mg, Cu, Ti, Mn, Fe) отрицательного влияния на степень восстановления кремния и металлургический выход не оказывают. При этом в процессе жидко-твердофазного совмещения компонентов АМК магний и титан оказывают положительное влияние на процесс замешивания кварцевого песка, обеспечивая возможность повышения содержания кварцосодержащего наполнителя в композиции.

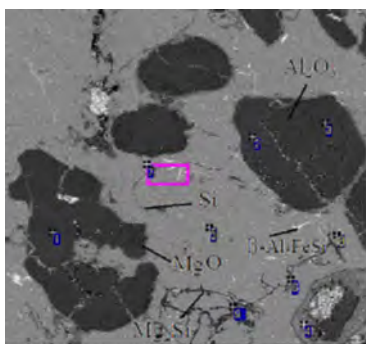
На следующем этапе проводили сравнительный анализ образцов сплавов, полученных после переплава АМК систем Al-X[Mg, Cu, Ti, Mn, Fe]-10%SiO₂ [107, 118, 119].

Микроструктуры АМК системы Al-1%Mg-10%SiO₂ в исходном состоянии и после переплава при температуре 850 °С и выдержке 45 мин представлены на рис. 3.5. Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектры рентгенофлуоресцентного излучения и результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих АМК системы Al-1%Mg-10%SiO₂ после переплава, представлены на рис. 3.6–3.8 и табл. 3.4.

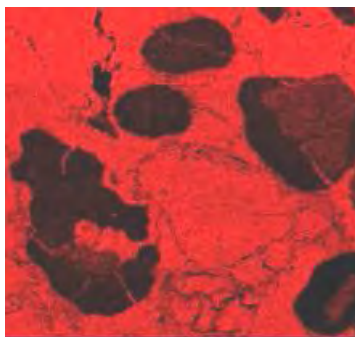


а – в исходном состоянии; б – после переплава при температуре 850 °С с выдержкой 45 мин

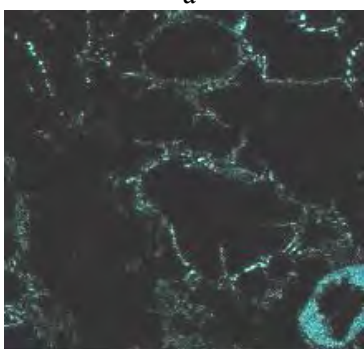
Рис. 3.5. – Микроструктуры АМК системы Al-1%Mg-10%SiO₂, × 100



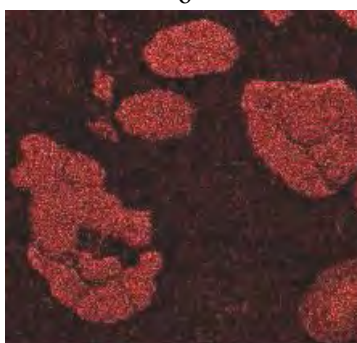
а



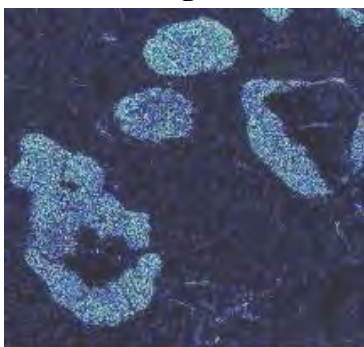
б



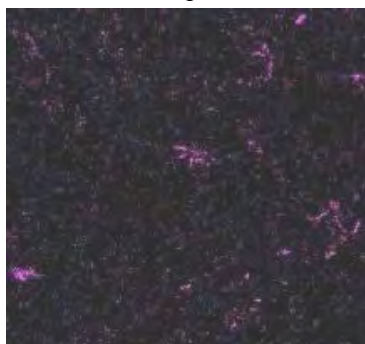
в



г



д



е

Рис. 3.6. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении АМК системы Al-1%Mg-10%SiO₂ (образец 1) после переплава: б – Al; в – Si; г – O; д – Mg; е – Fe

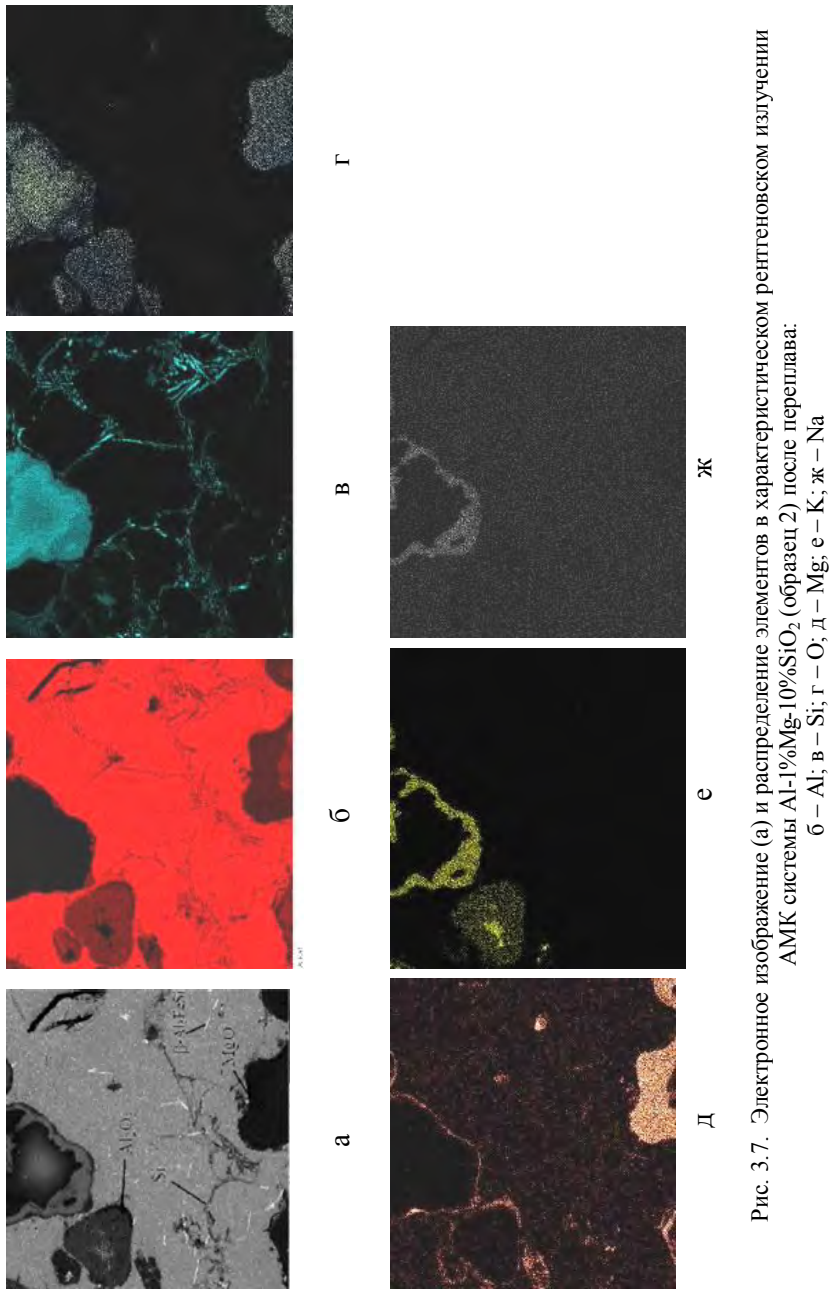


Рис. 3.7. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении АМК системы Al-1%Mg-10%SiO₂ (образец 2) после переплава:
 б – Al; в – Si; г – O; д – Mg; е – K; ж – Na

Таблица 3.4. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 3.6, а) АМК системы Al-1%Mg-10%SiO₂ после переплава

Спектр	Состав химических элементов, %							
	O	Na	Al	Si	Mg	K	Ca	Fe
Результирующий	18,78	0,07	71,92	5,89	2,68	0,37	0,06	0,23
1	38,10	0,21	48,62	0,71	12,23	0,00	0,00	0,13
2	37,59	0,10	45,20	3,37	13,54	0,09	0,03	0,08
3	37,36	0,13	59,92	0,76	1,19	0,03	0,00	0,61
4	40,44	5,31	0,21	31,39	1,68	20,82	0,15	0,00
5	14,42	0,10	84,80	0,60	0,03	0,04	0,00	0,01
6	11,04	0,06	86,74	2,01	0,00	0,15	0,00	0,00
7	7,04	0,00	75,43	16,17	0,08	0,00	0,03	1,25
8	9,86	0,16	86,58	2,24	0,00	0,00	0,08	1,08
9	20,96	0,08	68,70	6,60	3,38	0,13	0,09	0,06

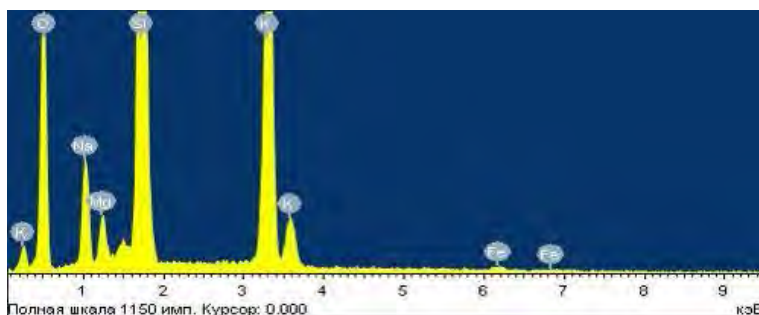


Рис. 3.8. Спектры рентгенофлуоресцентного излучения сплава, полученного из АМК системы Al-1%Mg-10%SiO₂ после переплава

Анализ распределения элементов в образцах АМК на основе системы Al-1%Mg-10%SiO₂ (рис. 3.6, 3.7) после повторного переплава показал, что присутствующие в кварцевом песке примеси соединений натрия и калия не взаимодействуют с расплавом алюминия и блокируют поверхность контакта оксидов кремния с металлической матрицей, препятствуя полному протеканию реакции

восстановления кремния алюминием. Магний способствует процессу химического восстановления кварцсодержащих материалов, в том числе по границам силикатных фаз [107, 118, 119].

Микроструктуры АМК системы $\text{Al-1\%Mn-10\%SiO}_2$ в исходном состоянии и после переплава при температуре 850°C и выдержке 45 мин представлены на рис. 3.9. Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектры рентгенофлуоресцентного излучения и результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих изучаемой АМК после переплава, представлены на рис. 3.10, 3.11 и табл. 3.5.

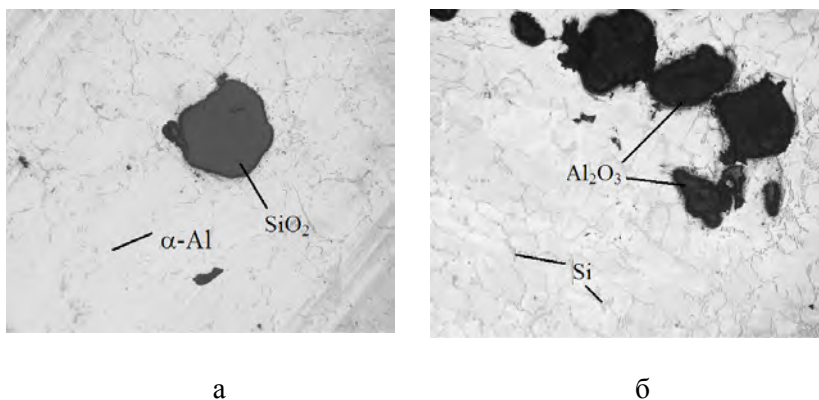


Рис. 3.9. Микроструктура АМК системы $\text{Al-1\%Mn-10\%SiO}_2$ в исходном состоянии (а) и после переплава при температуре 850°C (б), $\times 100$

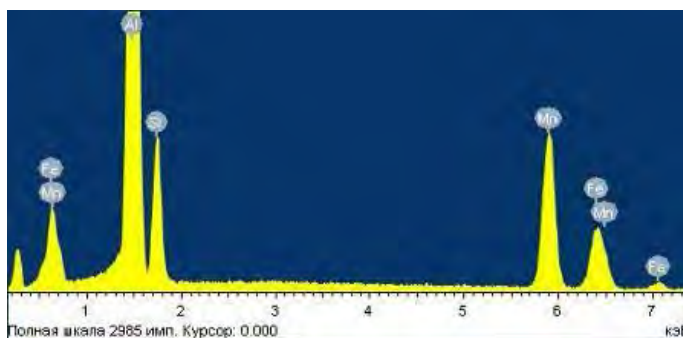
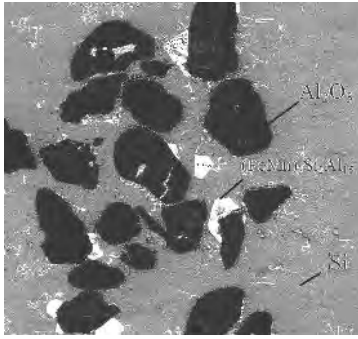
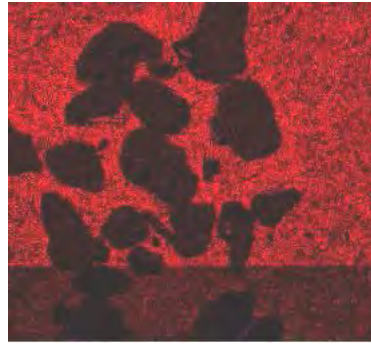


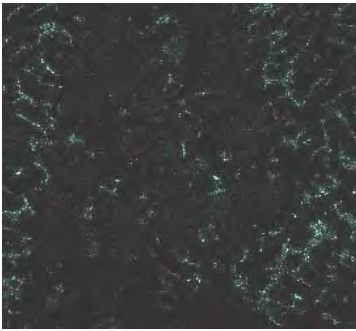
Рис. 3.10. – Спектры рентгенофлуоресцентного излучения АМК системы $\text{Al-1\%Mn-10\%SiO}_2$ после переплава



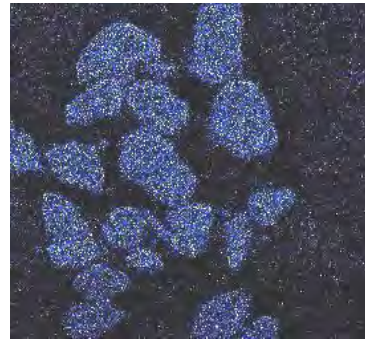
а



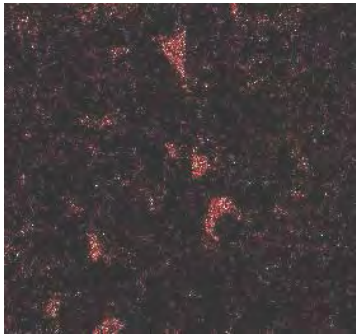
б



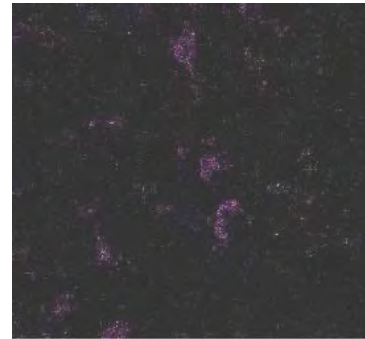
в



г



д



е

Рис. 3.11. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении АМК системы Al-1%Mn-10%SiO₂ после переплава: б – Al; в – Si; г – O; д – Mn; е – Fe

Таблица 3.5. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рисунок 3.11, а) АМК системы Al–1%Mn–10%SiO₂ после переплава

Спектр	Состав химических элементов, %							
	O	Na	Al	Si	Mn	K	Ca	Fe
Результрующий	17,41	0,04	77,37	3,62	1,07	0,06	0,01	0,42

Металлографический анализ образцов АМК на основе системы [Al-Mn]-SiO₂ после переплава позволил установить следующие особенности формирования их кристаллической структуры. Анализ распределения элементов в образцах АМК на основе системы Al-1%Mn-10%SiO₂ после переплава показал, что в ее структуре присутствует интерметаллидная фаза (FeMn)₃Si₂Al₁₅, которая наблюдается, в основном, по границам образовавшихся частиц оксида алюминия (рис. 3.11, а). Можно предположить, что в результате реакции восстановления кремния алюминием из оксида кремния в расплаве образуются включения оксида алюминия, на поверхности которых при кристаллизации расплава начинается выделение интерметаллидной фазы. Исследования структуры образовавшихся частиц оксида алюминия указывают на сложный рельеф их поверхностей, с наличием многочисленных трещин и неровностей, с включениями интерметаллидной фазы.

Микроструктура АМК системы Al-3%Cu-10%SiO₂ в исходном состоянии и после переплава при температуре 850 °С и выдержке 45 мин, результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектры рентгенофлуоресцентного излучения и результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих алюмоматричной композиции после переплава, представлены на рис. 3.12–3.14 и в табл. 3.6.

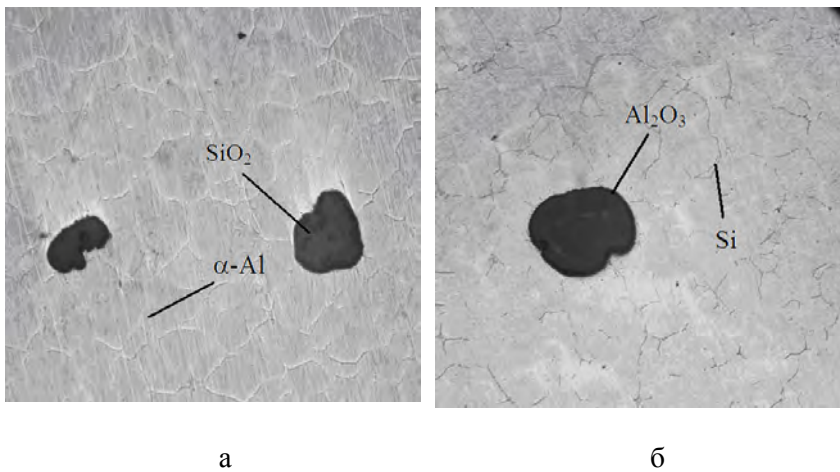


Рис. 3.12. Микроструктура АМК системы Al-3%Cu-10%SiO₂ в исходном состоянии (а) и после переплава при температуре 850 °С (б), ×100

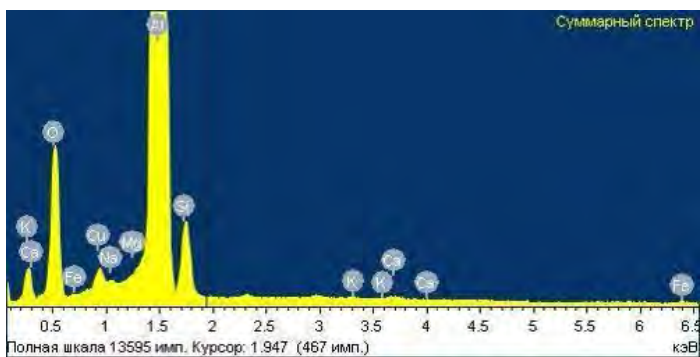
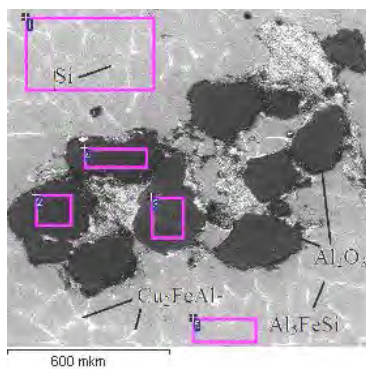


Рис. 3.13. Спектры рентгенофлуоресцентного АМК системы Al-3%Cu-10%SiO₂ после переплава



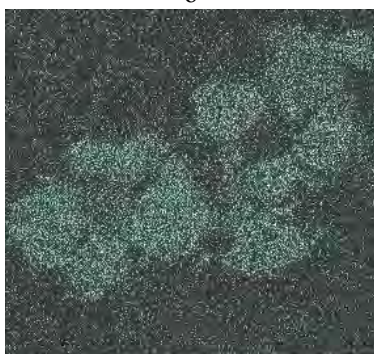
а



б



в



г



д

Рис. 3.14. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении АМК системы $\text{Al-3\%Cu-10\%SiO}_2$ после переплава: б – Al; в – Si; г – O; д – Cu

Таблица 3.6. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 3.14, а) АМК системы Al-3%Cu-10%SiO₂ после переплава

Спектр	Состав химических элементов, %							
	O	Na	Al	Si	Cu	K	Ca	Fe
Результирующий	16,88	0,16	77,36	3,92	1,34	0,03	0,12	0,19
1	7,03	0,02	86,92	4,14	1,73	0,00	0,00	0,16
2	31,17	0,10	66,24	1,52	0,90	0,01	0,00	0,06
3	38,23	4,05	28,10	25,63	0,51	1,13	2,02	0,33
4	33,10	0,06	64,51	1,54	0,69	0,03	0,04	0,03
5	8,70	0,00	87,60	2,11	1,40	0,00	0,10	0,09

Анализ распределения элементов в образцах АМК на основе Al-3%Cu-10%SiO₂ после переплава показал, что интерметаллиды Cu₂FeAl₇ равномерно располагаются по всей плоскости шлифа; присутствующие в кварцевом песке примеси, содержащие кальций, не вступают во взаимодействие с металлической матрицей.

Микроструктура АМК системы Al-0,3%Ti-10%SiO₂ в исходном состоянии и после переплава при температуре 850 °С (выдержка 45 мин), результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектры рентгенофлуоресцентного излучения и результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих алюмоматричных композиций после переплава, представлены на рис. 3.15–3.18 и в табл. 3.7.

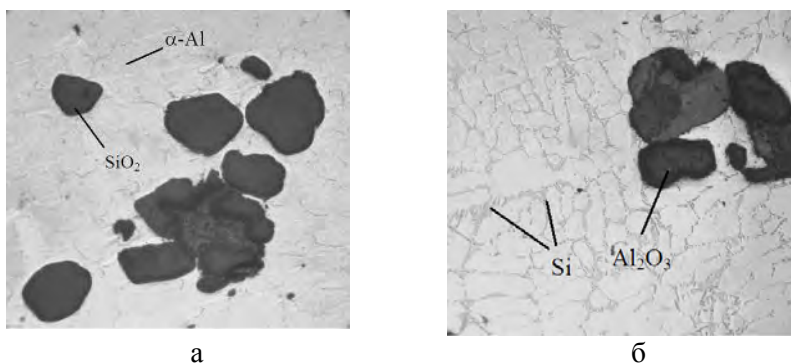
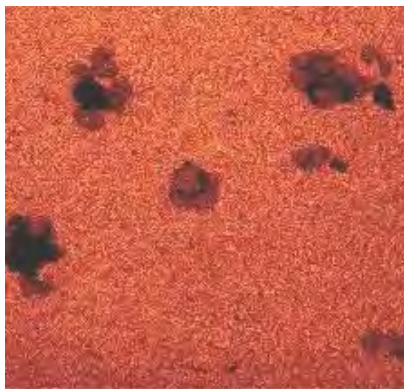


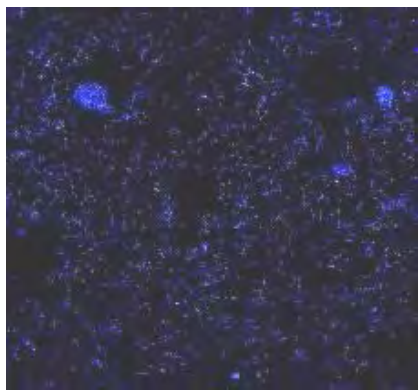
Рис. 3.15. Микроструктура АМК системы Al-0,3%Ti-10%SiO₂ в исходном состоянии (а) и после переплава (б) при температуре 850 (б), ×100



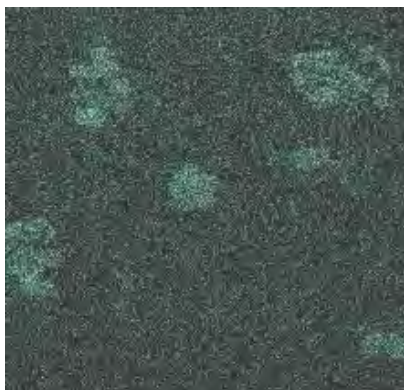
А



б



в



г

Рис. 3.16. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении АМК Al-0,3%Ti-10%SiO₂ после переплава:
 б – Al; в – Si; г – O

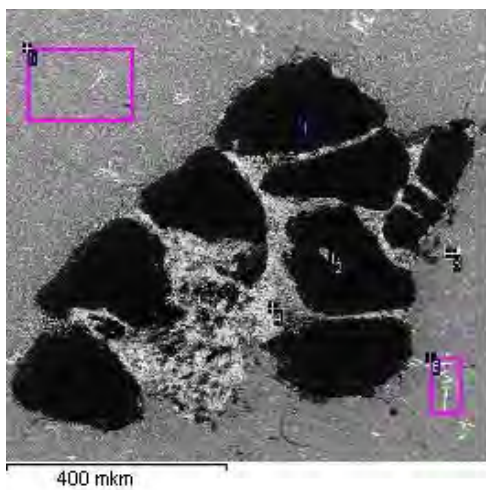


Рис. 3.17. Электронное изображение участка АМК системы Al-0,3%Ti-10%SiO₂ после переплава

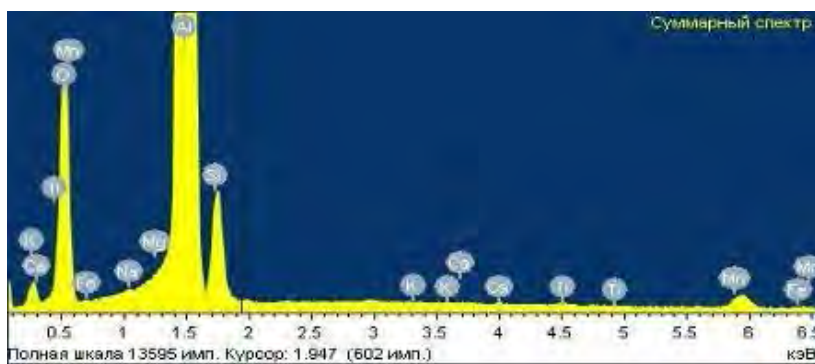


Рис. 3.18. Спектры рентгенофлуоресцентного излучения АМК системы Al-0,3%Ti-10%SiO₂ после переплава

Таблица 3.7. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 3.17) АМК системы Al-0,3%Ti-10%SiO₂ после переплава

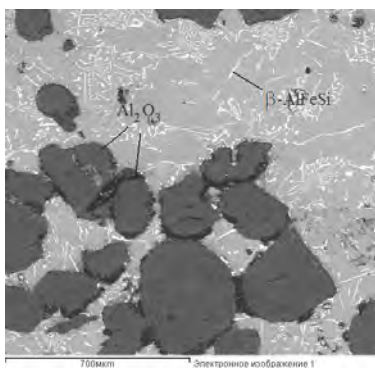
Спектр	Состав химических элементов, %							
	O	Na	Al	Si	Ti	K	Ca	Fe
Результирующий	23,19	0,08	71,89	4,45	0,07	0,07	0,07	0,18
1	33,38	0,13	63,15	3,06	0,12	0,06	0,01	0,09
2	50,36	0,15	38,59	1,42	0,09	0,00	9,28	0,11
3	43,75	0,11	53,11	2,77	0,1	0,00	0,16	0,00
4	45,06	2,02	47,66	2,34	0,00	2,29	0,17	0,46
5	11,46	0,00	81,78	6,59	0,01	0,00	0,00	0,16
6	12,21	0,00	80,06	6,3	0,01	0,04	0,00	1,38

Анализ распределения элементов в образцах АМК на основе системы Al-0,3%Ti-10%SiO₂ после переплава показал, что присутствующие в кварцевом песке примеси, содержащие кальций и калий, не взаимодействуют с металлической матрицей. Наличие титана в составе исходного матричного расплава оказывает положительное влияние на процесс замешивания кварцевого песка в алюминиевый расплав, что может быть связано с повышением смачиваемости неметаллических частиц расплавом алюминия [118].

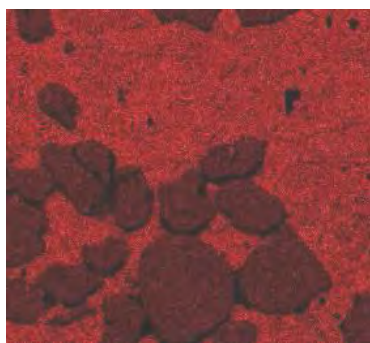
Микроструктура АМК системы Al-2%Fe-10%SiO₂ в исходном состоянии и после переплава при температуре 850 °С (выдержка 45 мин), результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектры рентгенофлуоресцентного излучения и результаты микрорентгеновского анализа компонентов АМК после переплава, представлены на рисунках 3.19–3.21 и в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 3.19, а) АМК системы Al-2%Fe-10%SiO₂ после переплава

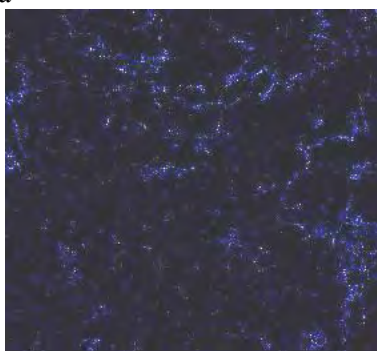
Спектр	Состав химических элементов, %							
	O	Na	Al	Si	Mn	K	Ca	Fe
Результирующий	19,56	0,01	75,89	2,79	0,18	0,03	0,05	1,49



а



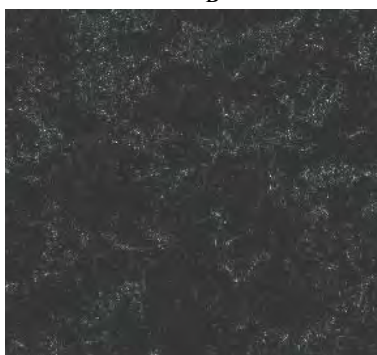
б



в



г



д

Рис. 3.19. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении АМК системы Al-2%Fe-10%SiO₂ после переплава: б – Al; в – Si; г – O; д – Fe

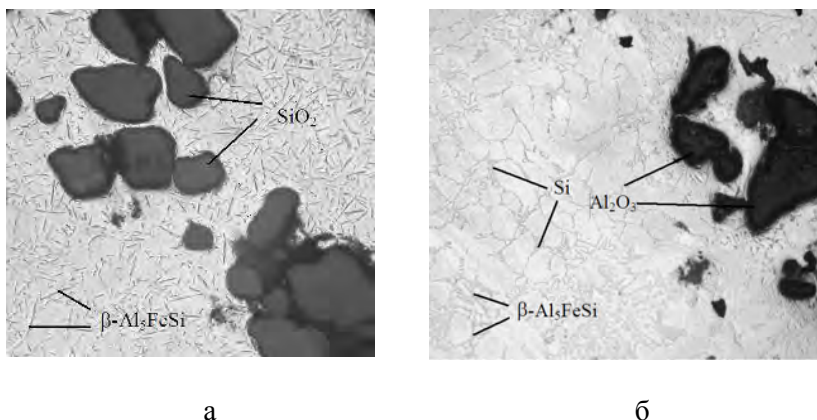


Рис. 3.20. Микроструктура АМК системы Al-2%Fe-10%SiO₂ в исходном состоянии (а) и после переплава при температуре 850 °С (б), × 100

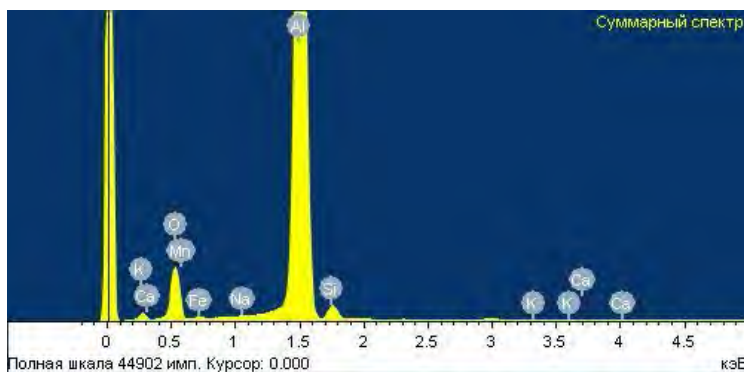


Рис. 3.21. Спектры рентгенофлуоресцентного излучения АМК Al-2%Fe-10%SiO₂ после переплава

Установлено, что добавки магния оказывают положительное влияние на процесс совмещения компонентов системы в гетерофазном состоянии: максимальное содержание кварцевого песка со средним размером частиц 0,2–0,3 мм, при котором компоненты АМК находятся в связанно-структурированном состоянии, составляет 35–40 % (мас.) для нелегированной алюминиевой матрицы, 45–50 % (мас.) – для алюминиевой матрицы, дополнительно легированной 1 % магния, и 55–60 % (мас.) – для алюминиевой матрицы, дополнительно легированной 3 % магния [43, 116].

Полученные данные позволили сделать вывод о том, что с увеличением содержания магния в алюминиевой матрице максимальное количество вводимого кварцевого песка в АМК может быть увеличено на 15–20 %. Однако максимальные значения степени восстановления кремния из всех исследованных составов АМК соответствуют содержанию кварцевого песка в АМК около 30 %.

Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии (таблицы 3.9, 3.10) образцов полученных синтетических сплавов и шлака, собранного с поверхности расплава, показали, что магний, содержащийся в алюминиевой матрице до 5 % (мас.), практически полностью взаимодействует с кварцевым песком с образованием оксида магния. Это обеспечивает возможность широко использовать низкосортные лом и отходы алюминиевых сплавов с повышенным содержанием магния для получения синтетических сплавов системы Al–Si из АМК.

Таблица 3.9. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих синтетических сплавов, полученных из АМК с различным содержанием магния

Сплав	Состав химических элементов, %							
	O	Na	Al	Si	Mg	Mn	Cu	Fe
Полученный из АМК Al-1%Mg-35%SiO ₂	3,46	0,03	79,22	16,62	0,02	0,09	0,24	0,32
Полученный из АМК Al-5%Mg-35%SiO ₂	3,49	0,07	80,51	15,21	0,40	0,01	0,09	0,22

Таблица 3.10. Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих шлака, собранного с поверхности расплава, полученного из АМК Al–5%Mg

Шлак	Состав химических элементов, %									
	O	Al	Si	Mg	Fe	Cl	Na	K	Ca	F
В исходном состоянии	41,5	39,08	1,12	4,21	0,27	4,45	2,55	3,01	0,25	3,56
После промывки	46,73	40,02	2,41	3,78	0,14	0,84	1,07	1,49	0,27	3,25

На основе полученных результатов разработана технологическая схема получения синтетического сплава на основе легированной алюмоматричной композиции, представленная на рис. 3.22.

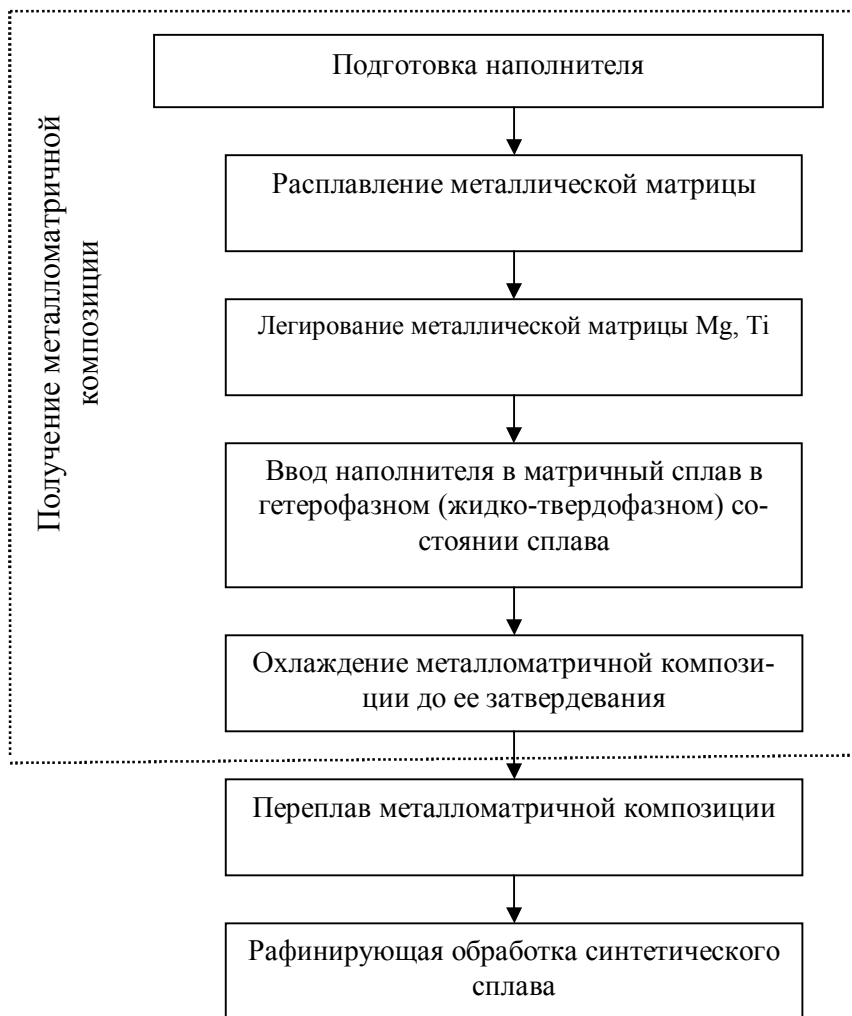


Рис. 3.22. Технологическая схема получения сплава, синтезированного на основе легированной алюмоматричной композиции, с учетом обработки наполнителя и сплава

В соответствии с представленной технологической схемой, получение сплавов системы Al-Si, синтезированных из алюмоматричных композиций, включает следующие основные технологические этапы:

- предварительная подготовка исходных компонентов, включающая механическую и гидравлическую классификацию наполнителя;

- расплавление алюминия или сплавов на его основе, легирование магнием (до 3–5 % мас.) и/или титаном (до 0,3 % мас.) для улучшения смачиваемости частиц наполнителя матричным расплавом;

- получение алюмоматричной композиции путем ввода наполнителя в гетерофазном состоянии металлической матрицы с последующим затвердеванием композиции;

- получение синтетического сплава из АМК;

- рафинирующая обработка синтетического сплава с целью очистки от продуктов реакции восстановления кремния алюминием.

ГЛАВА 4

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al–Si ИЗ ЛОМА И ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

4.1 Синтез сплавов на основе системы Al–Si из лома и отходов алюминиевых деформируемых сплавов и кварцевого песка

На основе разработанной технологической схемы синтеза сплавов системы Al–Si из АМК были получены синтетические сплавы, соответствующие по химическому составу сплавам АК9 и АК9М2 (ГОСТ 1583-93). Получение сплавов проводили в плавильных печах САТ в НИИЛ «Металлургия сплавов».

Синтез сплавов АК9 и АК9М2 из АМК на основе лома алюминия и его сплавов и кварцевого песка включал следующие основные технологические этапы:

- гидравлическая обработка (промывка) и последующая сушка кварцевого песка;

- получение алюмоматричной композиции путем ввода приготовленного кварцевого песка в алюминиевый расплав, находящийся в жидко-твердофазном состоянии, с последующим затвердеванием композиции;

- получение синтетического сплава путем расплавления и выдержки алюмоматричной композиции в жидком состоянии 45–50 мин при 800–850 °С с последующей обработкой расплава рафинирующим флюсом в количестве 1 % от массы металлозавалки;

- заливка синтетического сплава в металлические формы.

Этап предварительной подготовки кварцевого песка включал промывку проточной водой в течение 5–10 мин с последующей просушкой песка.

При приготовлении синтетического сплава, соответствующего по химическому составу марке АК9, матричный расплав получали из лома алюминия нелегированного I группы 1 сорта. При приготовлении сплава АК9М2 использовали лом сплавов алюминиевых деформируемых с высоким содержанием магния (VI группа 1 сорт). Лом и отходы сплавов на основе алюминия загружали в печь в ко-

личестве 50 кг, нагревали до температур 700–750 °С с последующим отключением плавильной печи.

Ввод кварцевого песка осуществляли в количестве 18–20 % от массы алюминия в гетерофазном (жидко-твердофазном) состоянии расплава при непрерывном перемешивании до получения однородной вязкой массы (рис. 4.1). Полученную АМК извлекали из печи для охлаждения и затвердевания (рис. 4.2). Затвердевшую композицию использовали в качестве шихтового материала для синтеза сплавов на основе системы Al–Si.



Рис. 4.1. Состояние расплава после ввода кварцевого песка

Нагрев, расплавление и выдержку АМК осуществляли до температур 800–850 °С в течение 45–60 мин (рис. 4.3) с последующей флюсовой обработкой (30 % NaCl - 47 % KCl - 23 % Na₃AlF₆) в количестве 1 % от массы металлозавалки для удаления продуктов реакции и непрореагировавших частиц кварцевого песка (рис. 4.4).



Рис. 4.2. Внешний вид АМК на основе алюминия и кварцевого песка после затвердевания

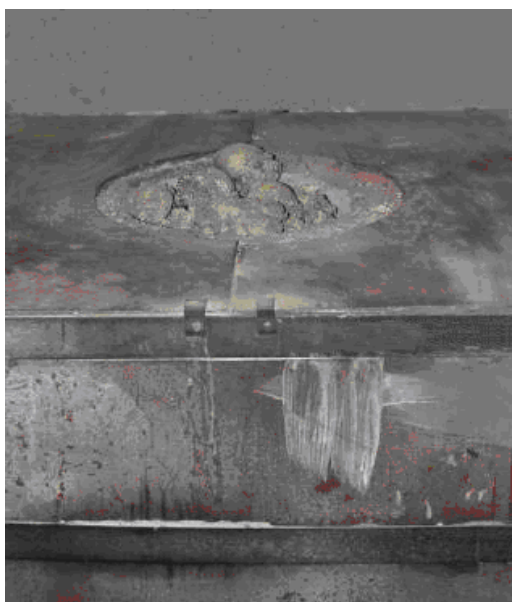


Рис. 4.3. Переплавление АМК на основе алюминия и кварцевого песка для синтеза Al-Si сплавов



Рис. 4.4. Поверхность расплава после рафинирующей обработки

После удаления шлака осуществляли дошихтовку полученных синтетических сплавов магнием в количестве 0,25–0,3 % (мас.) и охлаждение сплава до температуры заливки (700–750 °С). Из синтетических сплавов путем заливки в металлические формы (кокиль) получали образцы для проведения механических испытаний (предел прочности σ_b , МПа; относительное удлинение δ , %; твердость НВ), определения технологических свойств (жидкотекучесть, газовая пористость). Параллельно осуществляли отбор проб для проведения металлографического, компьютерного термического и спектрального анализов.

Анализ полученных результатов металлографического, компьютерного термического, спектрального анализов, исследований механических и технологических свойств синтетических Al–Si сплавов проводили методом сравнительной оценки с характеристиками структуры и свойствами сплава, полученного традиционным способом сплавления алюминия марки А7 с кристаллическим кремнием марки Кр1 и легирующими добавками (из расчета магния 0,3 %, марганца 0,3 % мас.), а также сплава марки АК9М2, полученном на ОАО «Белцветмет».

Механические свойства синтетического сплава АК9 определялись с использованием двух выборок образцов, полученных до ра-

финирующей обработки синтетического сплава и после нее. Анализ механических свойств синтетического сплава АК9М2 проводили с использованием образцов, полученных после рафинирующей обработки синтетического сплава. Оценка жидкотекучести сплавов АК9 и АК9М2 проводилась по результатам пяти заливок.

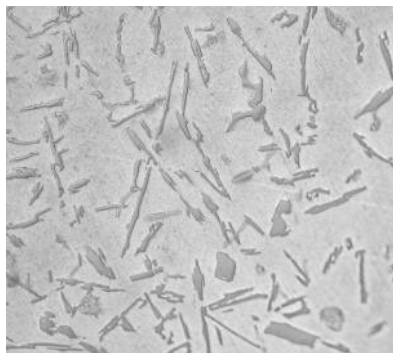
Результаты сравнительной оценки механических и технологических свойств сплавов АК9 и АК9М2 представлены в табл. 4.1, 4.2. Результаты металлографического и спектрального анализов полученных сплавов представлены на рис. 4.7, 4.8 и в табл. 4.3, 4.4.

Таблица 4.1. Механические и технологические свойства сплава АК9, полученного методами сплавления алюминия с кристаллическим кремнием и синтеза из АМК

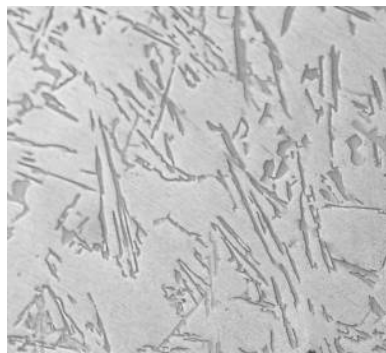
Механические и технологические свойства	Способ получения сплава			ГОСТ 1583-93, не менее
	синтез из АМК, без рафинирующей обработки	синтез из АМК, с рафинирующей обработкой	сплавление алюминия с кремнием и легирующими добавками	
Предел прочности, МПа	$178,6 \pm 13,96$	$193,52 \pm 10,65$	$161,2 \pm 9,1$	157
Относительное удлинение, %	$6,19 \pm 1,0$	$6,57 \pm 0,94$	$3,9 \pm 0,94$	1,0
Твердость НВ	68 ± 4	66 ± 3	65 ± 4	60
Жидкотекучесть, м	$0,44 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,02$	–
Пористость, балл	–	0	1	–

Таблица 4.2. Механические и технологические свойства сплава АК9М2, полученного методами сплавления лома и отходов алюминия с кристаллическим кремнием на ОАО «Белцветмет» и синтеза из АМК

Механические и технологические свойства	Тип сплава		ГОСТ 1583-78, не менее
	синтетический	ОАО «Белцветмет»	
Предел прочности, МПа	$204,7 \pm 7,2$	$192,2 \pm 6,3$	186
Относительное удлинение, %	$2,8 \pm 0,81$	$1,9 \pm 0,87$	1,5
Твердость НВ	75 ± 4	76 ± 3	70
Жидкотекучесть, м	$0,46 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,03$	–
Пористость, балл	0	2	–

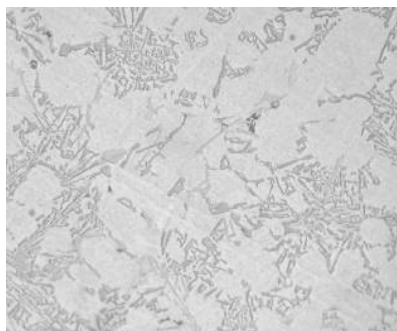


а

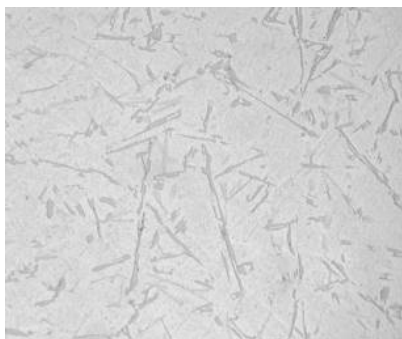


б

Рис. 4.7. Микроструктуры сплавов АК9, полученного сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием (а) и синтезированного из АМК (б), $\times 200$



а



б

Рис. 4.8. Микроструктуры сплава АК9М2, полученного сплавлением отходов алюминия и кристаллического кремния на ОАО «Белцветмет» (а) и синтезированного из АМК (б), $\times 200$

Таблица 4.3. Результаты спектрального анализа сплава АК9, полученного сплавлением алюминия и кристаллического кремния и синтезированного из АМК

Способ получения	Массовая доля основных компонентов, %							
	Al	Si	Mg	Mn	Cu	Ti	Fe	ост.
Сплавление алюминия и кристаллического кремния	89,02	9,55	0,33	0,30	0,23	0,05	0,41	0,11
Синтез из АМК	89,12	9,71	0,26	0,21	0,12	0,04	0,39	0,15

Таблица 4.4. Результаты спектрального анализа сплава АК9М2, полученного сплавлением отходов алюминия и кристаллического кремния на ОАО «Белцветмет» и синтезированного из АМК

Способ получения	Массовая доля основных компонентов, %							
	Al	Si	Mg	Mn	Cu	Ti	Fe	ост.
Сплавление алюминия и кристаллического кремния	87,79	9,19	0,62	0,18	1,02	0,06	0,44	0,7
Синтез из АМК	87,44	9,41	0,35	0,19	1,97	0,05	0,45	0,14

Анализ полученных результатов показал, что синтетические сплавы, полученные из АМК, не уступают по механическим и технологическим свойствам сплавам, полученным по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием, и соответствуют ГОСТ 1583-93. При этом предел прочности и относительное удлинение синтетических сплавов, полученных из АМК, выше на 6,5–20 % и 47–68 %, соответственно по сравнению со сплавами, полученными по традиционной технологии.

Структура изломов сплавов, полученных по традиционной технологии и синтезированных из АМК, представлены на рис. 4.9, 4.10. Фрактографический анализ проводили на электронных сканирующих микроскопах JSM 7600F и VEGA II LMU. Объектами исследования были изломы разрывных образцов. Микрорельеф изломов изучали главным образом на их изображениях, полученных во вторичных электронах при увеличениях $\times 100$ – 10000 .

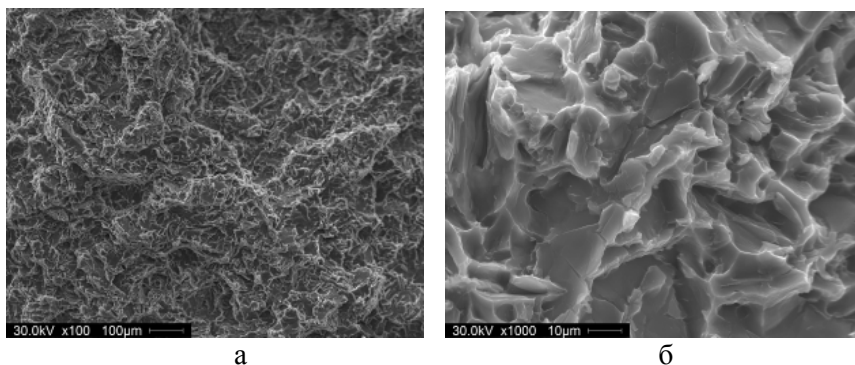


Рис. 4.9. Фрактограммы изломов сплава АК9, полученного сплавлением алюминия и кристаллического кремния, [43]: а – $\times 100$, б – $\times 1000$

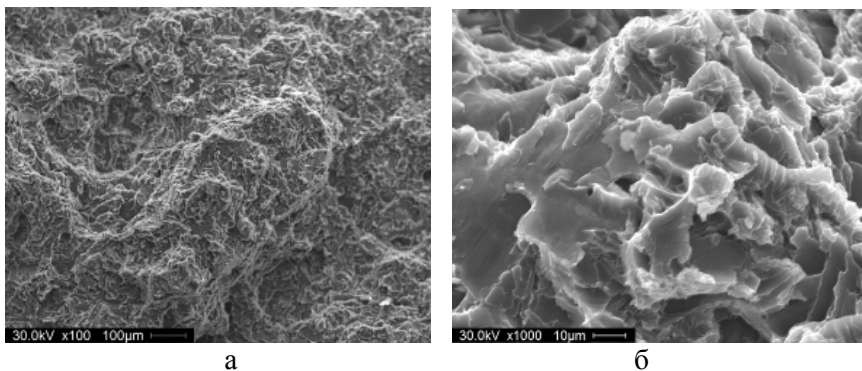


Рис. 4.10. Фрактограммы изломов сплава АК9, синтезированного из АМК, [43]: а – $\times 100$, б – $\times 1000$

Фрактограммы образцов сплавов, полученных по традиционной технологии, характеризуются хрупким изломом с элементами скола по включениям кремния. В образцах синтетического сплава проявляются отдельные следы пластической деформации, что указывает на вязко-хрупкий характер разрушения.

Микроструктуры кристаллов эвтектического кремния в образцах сплавов АК9, полученных сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием и синтезом из АМК на основе системы Al-SiO₂, после поверхностного вытравливания алюминиевой фазы 5%-водным раствором NaOH, представлены на рис. 4.11. Пластины кристаллов эвтектического кремния в синтетическом сплаве характеризуются меньшей толщиной и более компактным пространственным расположением по сравнению со сплавом, полученном по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием.

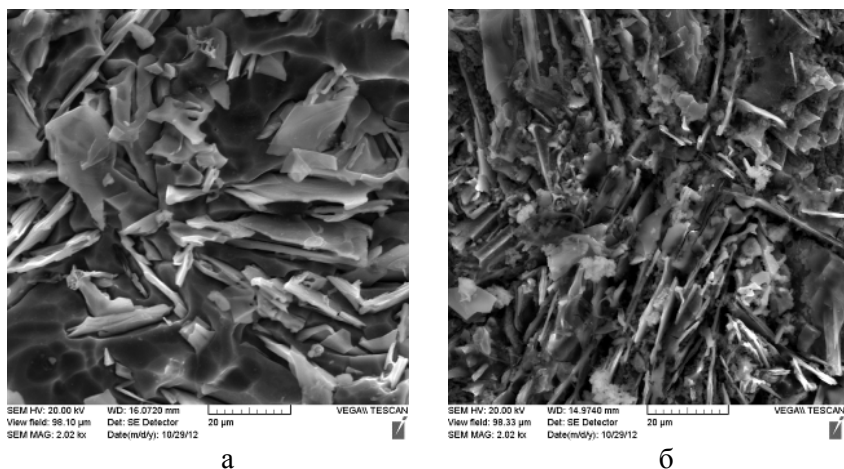


Рис. 4.11. Микроструктуры кристаллов эвтектического кремния в образцах сплавов АК9, полученных сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием (а) и синтезом из АМК на основе системы Al–SiO₂ (б) [43]

4.2 Синтез высококремнистых сплавов системы Al–Si из лома, отходов алюминиевых сплавов, дисперсных отходов кристаллического кремния и кварцевого песка

Одним из практических вопросов литейного и металлургического производств является получение высококремнистых лигатур. Поэтому были изучены различные способы синтеза высококремнистых Al–Si лигатур из АМК, полученных с использованием кварцевого песка и дисперсных отходов кремния [102, 122 – 124].

Экспериментальные исследования показали, что предельное содержание кварцевого песка со средним размером частиц 0,2–0,3 мм, которое может быть введено в алюминий в гетерофазном состоянии для получения алюмоматричной композиции, составляет порядка 30–35 % от массы алюминия. При полном протекании реакции восстановления кремния алюминием после переплава АМК теоретически возможное содержание кремния в сплаве составляет около 14,6–17,1 % (мас.). Для решения задачи синтеза сплавов с более высоким содержанием кремния в работе исследовали процессы полу-

чения высококремнистых лигатур системы Al–Si из АМК с использованием кварцевого песка и отходов кристаллического кремния.

Для получения АМК использовали лом и отходы алюминия первой группы и наполнители, содержащие формовочный кварцевый песок марки 2K₂O₂O₃ 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). Переплав алюмоматричных композиций осуществляли при температуре 800–850 °С в течение 45 мин.

На первом этапе был выбран технологический способ синтеза Al–Si лигатур, при получении которых кварцевый песок и отходы кристаллического кремния в разном соотношении совместно вводили в алюминиевый расплав.

Использование описанного способа синтеза лигатур системы Al–Si из АМК с использованием кварцевого песка и отходов кремния, введенных совместно в расплав, позволяет получить сплав с содержанием кремния до 19,6 % (мас.) [107, 124]. Микроструктура полученной синтетической лигатуры представлена на рис. 4.12.

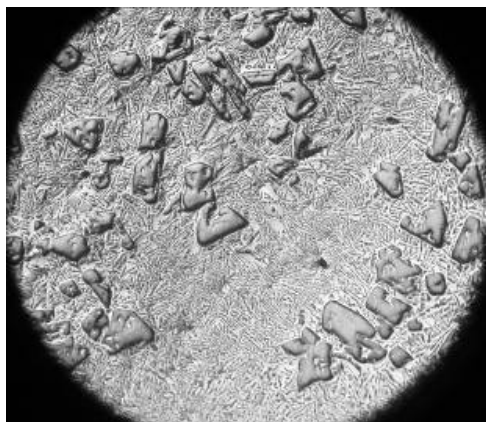


Рис. 4.12. Микроструктура синтетической лигатуры системы Al–Si, полученной из АМК с использованием 30% кварцевого песка и 10% отходов кристаллического кремния, введенных совместно в расплав, $\times 50$ [107]

Наиболее значимым фактором, положительно влияющим на выход кремния в лигатуре, синтезированной из АМК с использованием кварцевого песка и отходов кремния, введенных совместно в расплав, является количество вводимого в АМК кварцевого песка. Фактор, описывающий совместное влияние таких параметров как содержание кварцевого песка и содержание отходов кристаллического кремния в АМК, отрицательно влияет на функцию отклика, что объясняется превышением допустимой концентрации свыше 30–35 % содержания наполнителя в алюмоматричной композиции, в результате чего не обеспечивается полный физический контакт между алюминием и частицами наполнителя.

Оптимальным соотношением состава наполнителя, обеспечивающим максимальный выход кремния в лигатуре, является 30 % кварцевого песка и 10 % отходов кристаллического кремния. Для повышения содержания кремния в лигатуре было принято решение вводить кварцевый песок и дисперсные отходы кристаллического кремния раздельно в две стадии.

Применение разработанных ресурсосберегающих способов синтеза силуминов обеспечивает возможность использования в составе шихты кварцевых песков взамен кристаллического кремния, низкосортowego лома и отходов алюминиевых сплавов, в том числе с повышенным содержанием магния, дисперсных отходов кристаллического кремния. Предлагаемые технологические режимы синтеза силуминов позволяют снизить энергозатраты на восстановление кристаллического кремния из его оксида расплавом алюминия за счет снижения температурных режимов плавки с 1800–1900 °С в рудотермических печах до 800–900 °С в плавильных агрегатах небольшой мощности. Технологическая схема ресурсосберегающего синтеза высококремнистого сплава (лигатуры) представлена на рис. 4.13.

Согласно разработанной технологической схеме на первом этапе был реализован синтез сплава из АМК на основе кварцевого песка (содержание кварцевого песка в АМК варьировалось в пределах 20–30 % от массы алюминия). На втором этапе полученный синтетический сплав использовался в качестве матричного сплава для получения композиции «синтетический сплав – дисперсные отходы кремния» (содержание отходов кристаллического кремния в АМК варьировалось в пределах 10–15 % от массы алюминия). Размер фракции кристаллического кремния составил 0,05–0,3 мм.

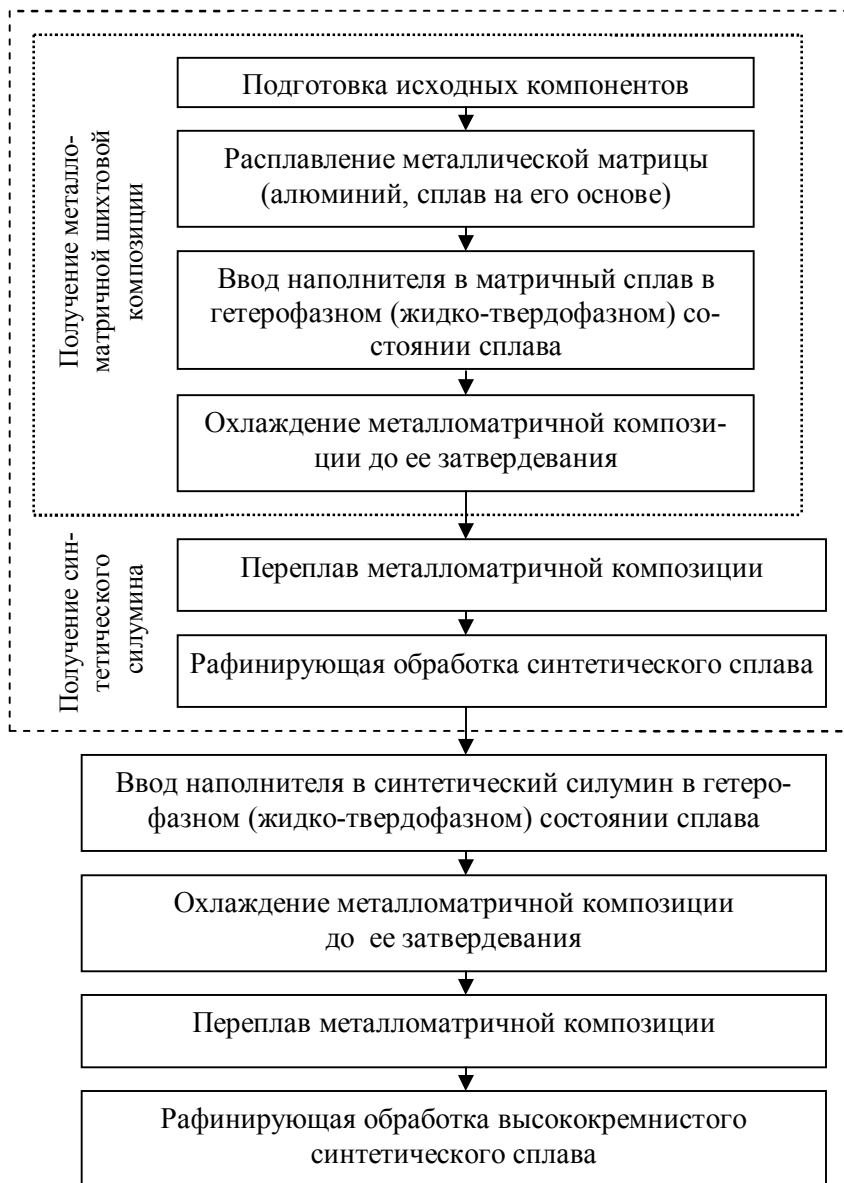


Рис. 4.13. Технологическая схема получения высококремнистого сплава (лигатуры) системы Al-Si из АМК

Реализация запланированных экспериментов согласно описанному способу синтеза лигатур системы Al-Si из АМК с использованием кварцевого песка и отходов кремния, введенных отдельно в две стадии, позволила получить лигатуру с содержанием кремния до 26,2 % (мас.) [107, 124]. Микроструктура полученной лигатуры представлена на рис. 4.14.



Рис. 4.14. Микроструктура лигатуры, полученной из АМК с использованием 30 % кварцевого песка и 15 % отходов кристаллического кремния, введенных в расплав отдельно в две стадии, $\times 50$ [107]

Наиболее значимым фактором, положительно влияющим на выход кремния в лигатуре, синтезированной из АМК с использованием кварцевого песка и отходов кристаллического кремния, введенных отдельно в две стадии, является количество вводимых в АМК отходов кристаллического кремния. Температурный фактор в исследуемом диапазоне (800–850 °С) не являлся определяющим. Оптимальным соотношением состава наполнителя, обеспечивающим максимальный выход кремния в лигатуре, является 30 % кварцевого песка, введенного на первой стадии приготовления шихтовых материалов, и 15 % отходов кристаллического кремния, введенного на второй стадии синтеза.

На основании полученных результатов был предложен новый способ получения алюминиево-кремниевого сплава и лигатуры, на

который получен патент на изобретение Республики Беларусь № 18118 [125].

В работе также была получена лигатура на основе отходов алюминия и кварцевого песка без использования отходов кристаллического кремния. Синтез лигатуры осуществлялось в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 4.13. На первом этапе проводили синтез сплава из АМК на основе кварцевого песка с содержанием 10–25 % от массы алюминия. На втором этапе полученный синтетический сплав использовали в качестве матричного сплава для получения композиции «синтетический сплав – кварцевый песок», содержание которого варьировалось в пределах 25–35 % от массы алюминия.

Реализация запланированной серии экспериментов согласно описанному способу синтеза высококремнистых сплавов из АМК позволила получить лигатуру с содержанием кремния до 25,9 % (мас.) [107, 124]. Микроструктура полученного высококремнистого синтетического сплава представлена на рис. 4.15.



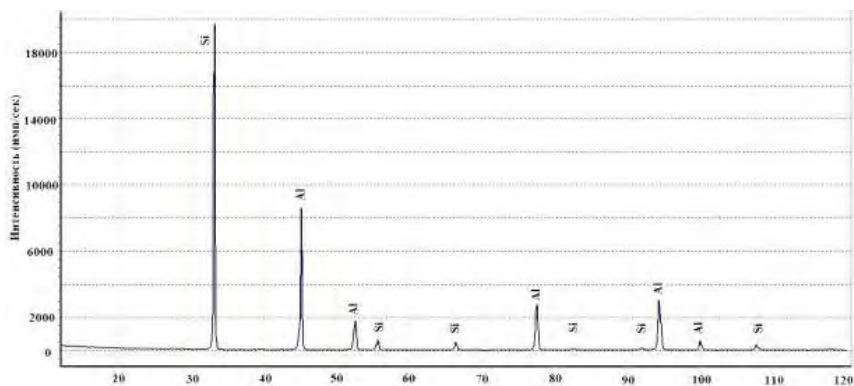
Рис. 4.15. Микроструктура Al-Si лигатуры, полученной из АМК с использованием 50 % кварцевого песка, введенного в расплав в две стадии, $\times 50$ [107]

Наиболее значимыми факторами, положительно влияющими на выход кремния в лигатуре, синтезированной из АМК с использованием кварцевого песка, являлись количество вводимого в АМК наполнителя на первой и второй стадиях. Температурный фактор, как и для предыдущих способов синтеза, не являлся определяющим в исследованном диапазоне температур. Оптимальным соотношением состава наполнителя, обеспечивающим максимальный выход кремния в лигатуре, является 25 % кварцевого песка, введенного на первой стадии приготовления шихтовых материалов, и 35 % кварцевого песка, введенного на второй стадии синтеза.

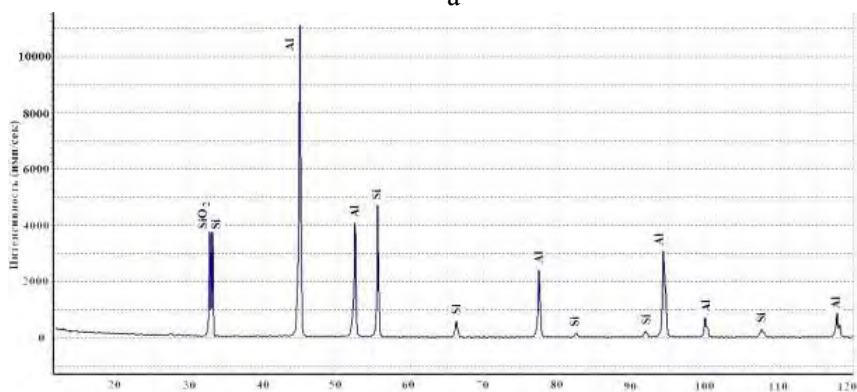
Выполнен рентгеноструктурный анализ образцов лигатур, полученных из АМК с использованием лома алюминия нелегированного первого сорта в виде проволоки из сплава А7 (с общим содержанием примесей до 0,3 %) с формовочным кварцевым песком марки $2K_2O_2O_3$, а также полученных традиционным методом сплавления кристаллического кремния с указанным алюминиевым ломом. После выплавки образцов проводился компьютерный термический и спектральный анализы полученных лигатур, которые показали, что содержание кремния в синтетической лигатуре составило 23,6 % (мас.) и в лигатуре, полученной по традиционной технологии, 24,1 % (мас.).

Данные рентгенофазового анализа образцов лигатур, полученных по традиционной технологии и методом синтеза из АМК, представлены на рис. 4.16. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в излучении кобальтового анода по методикам, приведенным в [126, 127].

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что параметры кристаллической решетки и состав основных фаз исследованных лигатур практически идентичны. На исследуемой поверхности образца лигатуры, полученной по традиционной технологии сплавления, наряду с фазами алюминия и кремния присутствует оксид кремния, образовавшийся, вероятно, в процессе окисления кристаллического кремния при плавке.



а



б

Рис. 4.16. Дифрактограммы образцов синтетической лигатуры Al-23,6%Si (а) и лигатуры Al-24,1%Si, полученной сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием (б)

В связи с тем, что лимитирующим фактором при получении высококремнистой лигатуры является предельное содержание наполнителя в АМК, с целью улучшения процесса совмещения компонентов АМК дополнительно проводили легирование матричного расплава алюминия 1 % Mg. На первом этапе проводили синтез сплава из АМК с содержанием кварцевого песка в количестве 30 % от массы алюминия. На втором этапе полученный синтетический сплав использовали в качестве матричного сплава для получения шихтового материала «синтетический сплав – кварцевый песок» с содержанием кварцевого песка 35 % от массы алю-

миния. После расплавления шихтового материала и выдержке его при температуре 850 °С в течение 45 мин проводили рафинирующую обработку флюсом в количестве 1 % от массы шихты. Кривая охлаждения и микроструктура полученной лигатуры представлены на рис. 4.17, 4.18. Расчетное содержание кремния в лигатуре составило 28,6 %. Микроструктура синтетического силумина представлена протяженными кристаллами первичного кремния и эвтектикой (Al+Si).

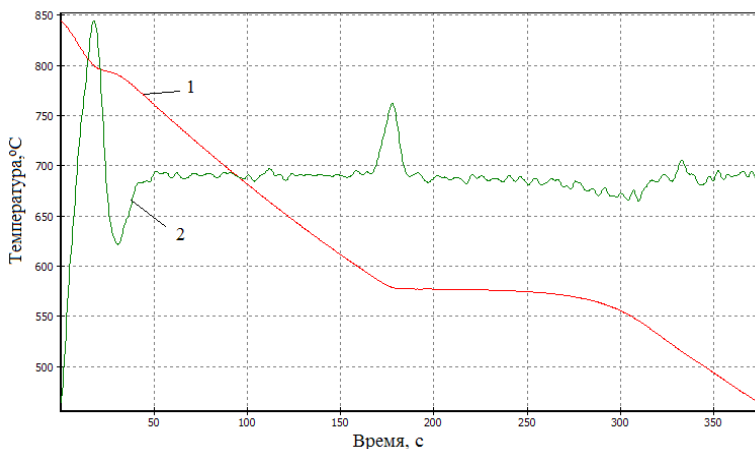


Рис. 4.17 Кривая охлаждения лигатуры Al-28,6%Si (1) и ее вторая производная (2)

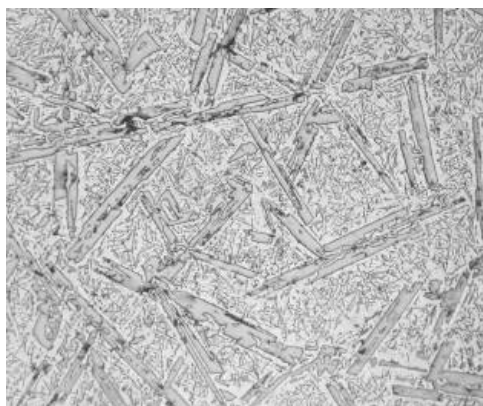


Рис. 4.18. Микроструктура лигатуры системы Al-Si с расчетным содержанием кремния 28,6 %, × 50 [43]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследований и разработок новых ресурсосберегающих способов получения алюминий-кремниевых сплавов с использованием алюмоматричных кварцосодержащих композиций на основе системы Al-SiO_2 , позволяющие получать сплавы системы Al-Si доэвтектического, эвтектического и заэвтектического составов в плавильных печах при температурах до $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$, с частичным использованием или без применения кристаллического кремния в составе шихты на основе лома и отходов алюминиевых сплавов с содержанием магния до 5 %.

Установлено, что алюминий интенсивно взаимодействует с оксидом кремния в металлооксидных композициях на основе алюминия при повторном расплавлении и затвердевании: восстановление кремния до содержания, близкого к теоретически возможному, достигается в композициях с содержанием кварцосодержащего материала до 20 % с размером фракции частиц свыше 1 мм после 1–2 переплавов и с размером фракции частиц до 1 мм после 3–4 переплавов. На основании полученных данных предложен новый способ получения алюминиево-кремниевых сплавов, включающий введение кремнезема в расплавленный алюминий, отличающийся тем, что расплав алюминия с кремнеземом подвергают циклической температурной обработке путем нагрева расплава выше температуры ликвидус и его охлаждения ниже температуры солидус.

Установлено, что расплавление и нагрев алюмоматричных композиций на основе системы Al-SiO_2 , полученных путем совмещения кварцосодержащих наполнителей (до 35 % мас.) с алюминием, находящимся в гетерофазном (жидко-твердофазном) состоянии, с последующим затвердеванием композиции, сопровождается интенсивным процессом прямого восстановления кремния из его оксида при температуре $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$, что обеспечивает возможность ресурсосберегающего синтеза силуминов доэвтектического, эвтектического и заэвтектического составов в плавильных печах без применения кристаллического кремния. На основании полученных результатов предложен новый способ получения алюминиево-кремниевого сплава, включающий введение кремнезема в алюминиевый расплав, отличающийся тем, что кремнезем вводят механи-

ческим замешиванием в матричный алюминиевый расплав в интервале кристаллизации, кристаллизуют, расплавляют, выдерживают при температуре выше линии ликвидус, рафинируют флюсом и сливают готовый расплав.

Предложен механизм взаимодействия компонентов алюмоматричной кварцсодержащей композиции, сопровождающийся восстановлением кремния из его оксида алюминием. Образование межатомных связей между компонентами алюмоматричной кварцсодержащей композиции представляет собой многостадийную топохимическую реакцию, в которой возникновение физического контакта между компонентами реализуется в гетерофазном состоянии АМК. Развитие контактной поверхности обеспечивается требуемой выдержкой компонентов АМК в жидко-твердофазном и в твердом состоянии, что обуславливает возникновение прочных адгезионных связей между компонентами АМК. При затвердевании алюмоматричной композиции жидкая фаза претерпевает фазовый переход, сопровождаемый объемными изменениями, в результате которых частицы кварца оказываются стесненными металлической фазой матричного сплава, что обеспечивает развитие контактной поверхности между компонентами композиции. Начало интенсивного химического взаимодействия между компонентами АМК обеспечивается достижением требуемой температуры композиции 800–850 °С.

Установлены зависимости по влиянию температуры, времени и количества формовочного кварцевого песка марки 2К₂О₂ОЗ на содержание кремния, восстановленного алюминием из его оксида в алюмоматричной кварцсодержащей композиции. Установлено, что оптимальное содержание формовочного кварцевого песка в алюмоматричной композиции, обеспечивающее получение синтетического силумина с содержанием кремния 13–13,7 %, составляет 30–35 % от массы алюминия; оптимальными режимами плавки алюмоматричной композиции для получения синтетического силумина являются температура 800–850 °С и время выдержки 40–60 мин; оптимальный размер фракции кварцевого песка для получения синтетического сплава с содержанием кремния, близким к теоретически возможному, и металлургическим выходом до 87–90 % составляет от 0,1 до 1–1,6 мм. Установлено, что при использовании АМК на основе алюминия и 20 % кварцевого песка, использованного после

его гидравлической обработки и последующей сушки, содержание кремния в расплаве алюминия увеличивается в среднем в 1,6 раза, что объясняется снижением количества оксидных соединений щелочных металлов (натрия, калия), уменьшением количества аутигенных пленок на поверхности частиц песка и уменьшением доли мелкоразмерной фракции.

Установлены особенности влияния основных легирующих элементов и примесей, содержащихся в компонентах алюмоматричных кварцсодержащих композиций, на процесс восстановления кремния из его оксидов в сплавах на основе алюминия, обеспечивающие возможность получения синтетических силуминов с использованием лома магнийсодержащих сплавов на основе алюминия. Установлено, что основные легирующие элементы и примеси сплавов на основе алюминия (в количестве: магний до 3 %, медь – 3 %, титан – 0,3 %, марганец – 1 %, железо – 2 %) отрицательного влияния на восстановление кремния из его оксида и металлургический выход синтетического силумина не оказывают. Алюминиево-кремниевые сплавы, синтезированные с использованием магнийсодержащих алюмоматричных композиций (до 5 % магния), практически не содержат в своем составе магний, что позволяет использовать лом и отходы алюминиевых сплавов с повышенным или высоким содержанием магния для производства марочных алюминиевых сплавов. Максимальное содержание кварцевого песка со средним размером частиц 0,2–0,3 мм, при котором компоненты алюмоматричной композиции находятся в связанно-структурированном состоянии, составляет 35–40 % (мас.) для нелегированной магнием алюминиевой матрицы, 45–50 % (мас.) – для алюминиевой матрицы, дополнительно легированной 1 % магния, и 55–60 % (мас.) – для алюминиевой матрицы, дополнительно легированной 3 % магния.

Полученные данные были использованы для синтеза алюминиево-кремниевых лигатур, обеспечивающих максимальный выход кремния в синтезированном сплаве на уровне 25–26 % при использовании до 35 % кварцевого песка и до 15 % отходов кристаллического кремния при 800–850 °С.

Литература

1. Витязь, П. Ресурсосбережение-2010: сегодня и завтра / П. Витязь, А. Ильющенко, А. Свириденко // Наука и инновации : Научно-практический журнал. – 2007. – № 11. – С. 49–54.
2. Марукович, Е.И. Технологии высокого уровня / Е. И. Марукович // Наука и инновации : научно-практический журнал. – 2007. – № 11. – С. 87–89 .
3. Современные литейные технологии : монография / Н.К. Тольчко [и др.]; под ред. Н.К. Толочко и А.С. Калиниченко. – Минск: БГАТУ, 2009. – 359 с.
4. Тимошпольский, В.И. Комплексные исследования по энергии и ресурсосбережению высокотемпературных металлургических технологий / В.И. Тимошпольский, И.А. Трусова, В.В. Филиппов // Вклад вузовской науки в развитие приоритетных направлений производственно-хозяйственной деятельности, разработку экономических и экологически чистых технологий и прогрессивных методов обучения: Материалы международн. науч.-техн. конф.,– Минск, 2000. – С. 130.
5. Криштал, М.М. О некоторых тенденциях в развитии автомобильных материалов (Всемирный конгресс 2002 года Международного сообщества автомобильных инженеров) / М.М. Криштал // Технология металлов. – 2003. – № 9. – С. 46–48.
6. Семенов, Б.И. Приоритетные технологии материалов идеологии конструирования и производства изделий в 21 веке / Б.И. Семенов // Технология металлов. – 2001. – №7. – С. 5–8.
7. Волочко, А.Т. Алюминий: технологии и оборудование для получения литых изделий / А.Т. Волочко, М.А. Садоха. – Минск : Беларусь. наука, 2011. – 387 с.
8. Галевский, Г.В. Металлургия вторичного алюминия / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. Новосибирск : Наука. Новосибирское предприятие РАН, 1998. – 289 с.
9. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
10. Makhlof, M.M. The aluminum–silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography / M.M. Makhlof, H.V. Guthy // Journal of Light Metals. – 2001. – Vol. 1, N 4. – P. 199–218.

11. Murray J. L., McAlister A. J. The Al-Si (Aluminum-Silicon) System. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams – 1984. – Vol. 5, N. 1. – P. 74–84.

12. Курдюмов, А.В. Литейное производство цветных и редких металлов. / Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. – М.: Металлургия, 1982. – 351 с.

13. Плавление и литье алюминиевых сплавов. Справ. изд. / М.Б. Альтман [и др.] – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.

14. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение. Справочник / В.М. Белецкий, Г.А; Кривов. под ред. Акад. РАН И.Н. Фридляндера – Киев: Коминтех, 2005. – 365 с.

15. Гаврилин, И.В. Получение литейных силуминов с использованием пылевидного кремния и металлоотходов : моногр. / И.В. Гаврилин, В.А. Кечин, В.И. Колтышев. – Владим. гос. ун-т. – Владимир, 2003. – 149 с.

16. Алюминий первичный [Электронный ресурс] / Группа компаний Аэрометалл. – Ступино, 2012 . Режим доступа – <http://aermet.ru/catalog/1/10/28.html> . – Дата доступа : 25.08.2012.

17. Алюминия гидроксид: Обзор производства в СНГ (ч. 2) / гл. ред. В. Миреев. // Евразийский химический рынок. – 2008. – №5(41). – С. 36–46.

18. Natural Resources Canada [Электронный ресурс] / Министерство природных ресурсов Канады. – Канада, 2009. – Режим доступа: <http://www.nrcan.gc.ca/minerals-metals/business-market/canadian-minerals-yearbook/2009-review/4053>. – Дата доступа 27.10.2012.

19. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бобкова. – 16-е изд. – М. : Юрайт ; М. : Высшее образование, 2010. – 886 с.

20. Марукович, Е.И. Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. – Минск : Беларус. навука, 2009. – 192 с.

21. Галушко, А.М. Возможный механизм формоизменения кристаллов первичного кремния в силуминах / А.М. Галушко, Б.М. Немененок // Металлургия машиностроения. – 2004. – № 2 – С. 36–38.

22. Получение отливок из силуминов с наноструктурированным эвтектическим кремнием / Е.И. Марукович [и др.] // Литье и металлургия. – 2003. – № 3. – С. 82.

23. К вопросу измельчения первичного кремния в заэвтектических силуминах / Е.И. Марукович [и др.] // Литье и металлургия. – 1999. – № 2. С. 7–8.

24. О рафинировании и модифицировании алюминиевых сплавов / С.П. Задруцкий [и др.] // Литейное производство. – 2004. – № 3. – С. 17–20.

25. Состав для рафинирования алюминия и его сплавов фильтрацией: а.с. 1666842 СССР, МКИ4 С 22 В 21/06. / В.Ф. Аносов [и др.]; Оpubл. в Б.И., 1991, № 29.

26. Котлярский, Ф.М. Распределение в затвердевшей отливке газа, выделяющегося из силуминовых расплавов / Ф.М. Котлярский, В.И. Белик // Литейное производство. – 1990. – № 5. – С. 13–14.

27. Кучаев, А.А. Влияние вращающегося магнитного поля на дегазацию жидких алюминиевых сплавов / А.А. Кучаев, Н.Г. Руденко // Литейное производство. – 1990. – № 11. – С. 13–14.

28. Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов : пат. 2010881 Российской Федерации, С22С1/02 / В.Э. Лисай, А.Н. Маленьких, Ю.А. Зверев, Ф.К. Тепляков, В.А. Горбунов, В.А. Бондаренко, И.В. Косов ; заявитель Акционерное общество открытого типа «Братский алюминиевый завод». – № 5020386/02 ; заявл. 29.12.1991 ; опубл. 15.04.1994.

29. Сизяков, В.М. Получение порошков алюминия, магния и титана с использованием методов нанометаллургии: учеб. пособие / В.М. Сизяков, В.Г. Гопиенко, С.В. Александровский. Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет). – Санкт-Петербург, 2008. – 95 с.

30. Способ переплава пылевидных отходов кремния в среде твердожидкого алюминия : пат. 2180013. Росс. Федерации, С22С1/02, С22В7/00 / Гаврилин И.В.; Кечин В.А.; Колтышев В.И. ; заявитель Владимирский государственный университет. № 2000118980/02 ; заявл. 17.07.2000 ; опубл. 27.02.2002 .

31. Производство алюминиевого сплава, содержащего плохо растворимые добавки, и устройство для его получения : пат. 63-76832 Япония, МКИ4 С 22 С 1/02, В 22 Д 21/04/ Савада Сусуму, Каноно Осаму ; заявитель Ниппон коге к.к. ; опубл. 07.04.88.

32. Гаврилин, И.В. Применение кремнийсодержащих материалов для получения сплавов алюминий-кремний / И.В. Гаврилин, В.А. Кечин, В.И. Колтышев / Теория и технология литейных сплавов. – Владимир. – 1999. – С. 10–12.

33. Способ получения заэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов : пат. 2034927 Росс. Федерация, МКИ6 С 22 С 1/02. / Лисай В.Э., Маленьких А.Н., Козинец В.И. ; заявитель Братский алюминиевый завод. № 93002429/02 ; заявл. 12.01.1993 ; опубл. 10.05.1995 .

34. Затуловский, С.С. Суспензионная разливка / Затуловский С.С. – Киев : Наук. думка, 1981. – 260 с.

35. Специальные способы литья: Справ. / Под ред. акад. В.А. Ефимова. – М.: Машиностроение. 1991. – 727 с.

36. Electromagnetic stirring of aluminum silicon alloys / Currey D.A. Pickels C.A. // Mater. Sci. – 1988. – Vol. 23, N 10. – P. 3756–3763.

37. Андриц, А.А. Металлургическая переработка неразделанного лома и дисперсных отходов на основе алюминия: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / А.А. Андриц. – Минск, 2006. – 116 л.

38. Никитин, В.И. Пути решения по развитию производства алюминиевого литья в России / В.И. Никитин // VIII съезд литейщиков России [материалы]. – Т1. – Ростов-на-Дону, 2007. – С. 158–164.

39. Перспективы применения алюминиевых вторичных сплавов, полученных из ломов и отходов на ОАО «АвтоВАЗ» / А.В. Стрешнев [и др.] // III международная науч.-практ. конференция «Материалы в автомобилестроении» [материалы]. – Ч.1. – Тольятти, 2008. – С. 165–168.

40. Гришаев, С.И. Соотношение вторичного и рудного сырья в производстве цветных металлов в России / С.И. Гришаев, И.М. Петров // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2008. – № 5 – С. 15–23.

41. Комплексное удаление магния и железа из вторичных алюминиевых сплавов в процессе их производства / О.Н. Каленин [и др.] // Сб.: Неметаллические включения и газы в литейных сплавах. – Запорожье. – 2003. – С. 213–215.

42. Электротермическое производство алюминиевых сплавов [Электронный ресурс] / Компания «Укрбас». – Луганск, 2012. – Режим доступа: http://ukrbascompany.at.ua/index/ehlektrotermicheskoe_proizvodstvo_aljuminievjkh_splavov_i_kremnija/0-51 . – Дата доступа 25.08.2012.

43. Арабей, А.В. Синтез сплавов системы Al–Si из алюмоматричных композиций, полученных с использованием отходов алюминия и кварцевого песка / А.В. Арабей, И.В. Рафальский, Б.М. Немененок // *Металл и литье Украины*. – № 4 (239), 2013 – С. 3–7.

44. Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов: пат. 2063460 Росс. Фед., С22С1/06, С22В9/10 / В. М. Федотов; заявитель Федотов В.М. – № 93010509/02 ; заявл. 01.03.93 ; опубл. 10.07.96.

45. О свойствах синтетических силуминов [Электронный ресурс] / Ферробанк-Инжиниринг. Инновационные металлургические технологии и материалы. – Санкт-Петербург, 2009. – Режим доступа : http://www.ferrings.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=139:acer-aspire-5720-6661&catid=79:best-netbooks&Itemid=300 . – Дата доступа 25.08.2012.

46. Способ получения силуминов: пат. 2068015 Росс. Фед., С22С1/02 / В.М. Федотов; заявитель Сибирская государственная горно-металлургическая академия – № 93029271/02 ; заявл. 08.06.93 ; опубл. 20.10.96.

47. Федотов, В.М. Технология получения синтетического силумина / В.М. Федотов // *Технология. Сер. Ресурсосберегающие процессы, оборудование, материалы*. 1993. – № 1-2. – С. 40–43.

48. Кольчурина, И.Ю. Разработка и освоение технологии модифицирования алюминиевых сплавов комплексными лигатурами на основе техногенных отходов : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 / И.Ю. Кольчурина. – Новокузнецк, 2006. – 222 л.

49. Гелин, Ф.Д. Металлические материалы: пособие / Ф.Д. Гелин, А.С. Чаус. – Минск: Выш. шк., 2007. – 397 с.

50. Витязь, П.А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П.А. Витязь, Ф.Г. Ловшенко, Г.Ф. Ловшенко : под ред. Ф.Г. Ловшенко. – Минск : Беларус. навука, 1998. – 351 с.

51. Ловшенко, Г.Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г.Ф. Ловшенко, Ф.Г. Ловшенко, Б.Б. Хина : под ред. Ф.Г. Ловшенко. – Могилев : Бел.–Рос. ун-т, 2008. – 679 с.

52. 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.

53. A.Wlodarczyk-Flidier. Manufacturing of aluminium matrix composite materials reinforced by Al₂O₃ 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.

54. Курганова, Ю.А. Разработка и применение дисперсно упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.06 / Ю.А. Курганова. – М., 2008. – 293 л.

55. 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.

56. A.Chennakesava Reddy. 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.

57. Чернышов, Е.А. Технология литейного производства. Учебное пособие / Е.А. Чернышов, А.А. Евлампиев– М.: Абрис, 2012. – 383 с.

58. Бобкова, Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : учебник / Н.М. Бобкова. – Минск : Выш. шк., 2007. – 301 с.

59. Антошкина, Е.Г. Протовопригарные покрытия на основе отходов абразивного и металлургического производств для изготовления стальных и чугунных отливок : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / Е.Г. Антошкина; Южно-Уральский гос. университет. – Челябинск, 2008. – 205 л.

60. Ровин, Л.Е. Интенсификация тепловой обработки дисперсных материалов / Л.Е. Ровин, О.М. Валицкая, С.Л. Ровин // *Литье и металлургия*. – 2004. – № 3. – С. 97–98.

61. Сокольский, А. И. Термическая обработка дисперсных материалов в аппаратах с вихревыми двухфазными потоками : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.08 / А. И. Сокольский. – Иваново, 2005. – 320 л.

62. Устройство для очистки дисперсных систем, жидкости, газа от ферромагнитных частиц : пат. № 2196007 Росс. Федерация, МПК7 В03С1/02 / Пономарева Л.М. ; заявитель Пономарева Л.М. № 2001109377/03; заявл. 12.01.1993 ; опубл. 10.01.2003.

63. Хамова, Т.В. Разработка и исследование композиционных материалов на основе модифицированных кремнезелей и дисперсных оксидов алюминия : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.11 / Т.В. Хамова, – Санкт-Петербург, 2010. – 163 л.

64. Sakka, S. Sol-Gel Science and Technology: Topics in Fundamental Research and Applications / S. Sakka – Kluwer Academic Publishers, 2002. – 1700 p.

65. Walker Jr., W.J. Aqueous powder coating methods for preparation of grain boundary engineered ceramics / W.J. Walker Jr., M.C. Brown, V.R.W. Amarakoon // J. Europ. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 1011. – P. 2031–2036.

66. Synthesis and characterization of BaTiO₃-coated Ni particles / Hatano T. [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. – 2004. – V. 24. – P. 507–510.

67. Improvement of the rate capability of LiMn₂O₄ by surface coating with LiCoO₂ / Park S.-C. [et al.] // J. Power Sources. – 2001. – V. 103, № 1. – P. 86–92.

68. Zhao, H. Densification and mechanical properties of mullite/TiO₂-coated B₄C composites / H. Zhao, K. Hiragushi, Y. Mizota // J. Europ. Ceram. Soc. – 2003. – V. 23, № 9. – P. 1485–1490.

69. Способ получения композиционного стеклокерамического материала : пат. № 2204532 Росс. Федерация, МПК7 С03В8/02 / С.В. Хашковский [и др.] ; заявитель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. № 2001118231/03 ; заявл. 02.07.2001 ; опубл. 20.05.2003.

70. Способ получения титаноксидного покрытия на поверхности пористого дисперсного кремнеземного материала : а.с. 1528779, МКИ5 С 09 С 3/06, 1/28, 1/36 / А.А. Малков, Е.А. Соснов, А.А. Малыгин ; Ленинградский технологический институт им. Ленсовета – № 4333811/31-26 ; заявл. 27.11.87 ; опубл. 1989.

71. Способ получения смешанных оксидов алюминия и титана : а.с. 1713886 СССР, МКИ5 С 01 F 7/02 / А.А. Малков [и др.] ; Ленинградский технологический институт им. Ленсовета – № 4704196/02 ; заявл. 12.06.89 ; опубл. 1992.

72. Способ термохимической парогазовой обработки дисперсных материалов : пат. № 2080170 Росс. Федерация, МПК6 B01J8/40 / А.А. Малков [и др.] ; заявитель Санкт-Петербургский технологический институт. № 93040780/25 ; заявл. 10.08.1993 ; опубл. 27.05.1997 .

73. Sobczak, N. The mystery of molten metal / N.Sobczak [et al.] // The 69th WFC Paper : matireal of The 69th World Foundry Congressm, Hangzhou, Oct. 2010 y. – Hangzhou, 2010. – P. 425–437.

74. Чернышева, Т.А. Дискретно армированные композиционные материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства / Т.А. Чернышева, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова // Металлы. – 2001. – № 6. – С. 85–98.

75. Устройство для вдувания: пат. 2116823 Рос. Фед., МПК В 01 F 5/12 / Карл Венос; Терье Педерсен; заявитель Норск Хюдро А.С. – № 94012553/25; заявл. 13.04.1994; опубл. 10.08.1998.

76. Борисов, В.Г. Новые композиционные материалы на алюминиевой основе для машиностроения / В.Г. Борисов, А.А.Казakov // Цветные металлы. – 1997. – № 4. – С. 71–73.

77. Шалин, Р.Е. Получение металлических композиционных материалов методами пропитки / Р.Е. Шалин, А.А. Заболоцкий // Литейное производство. – 1993. – № 4. – С. 8–13.

78. Балашов, Б.А. Получение алюминиевых сплавов методом плазменного напыления / Б.А. Балашов, Г.Г. Крушенко // Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. Ч. 2.: Тез. докл. 5-го Всесоюзного совещания. – М.: Черметинформация. –1989. – С. 24.

79. Черепанов, А.И. Получение литейного композиционного материала на основе алюминия упрочненного дисперсными частицами: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04 / А.И. Черепанов. – Красноярск, 2004. – 162 л.

80. Панфилов, А.В. Литейные композиционные материалы, армированные тугоплавкими дисперсными частицами / А.В. Панфилов // Литейное производство. – 1993. – № 6. – С. 15–18.

81. Гаврилин, И.В. Разработка теории и технологии композиционного литья : автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04 / И.В. Гаврилин; Ленинградский гоударственный технический университет. – Л., 1991. – 25 с.

82. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание / А.Д. Зимон // М.: «Химия», 1974. – 416 с.

83. Arabei, A. The reactive synthesis of casting Al–Si alloys by in-situ method / A.Arabei, I. Rafalski, B. Nemianionak, Chaus, A. // International Doctoral Seminar. : Proceedings of International Doctoral Seminar, Trnava, Slovak Republik, 15–17 may 2011 / Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Materials science and technology in Trnava. – Trnava, 2011. – P. 1–10.

84. Панфилов, А.А. Разработка алюмоматричных композиционных сплавов и усовершенствование жидкофазной технологии их получения для отливок с повышенными триботехническими свойствами: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04 / А.А. Панфилов; Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых – Владимир, 2011. – 21 с.

85. Панфилов, А.В. Синтез новых алюмоматричных композиционных материалов с использованием in-situ процесса / А.В. Панфилов, А.А. Панфилов // Проблемы машиностроения на современном этапе: материалы научно-технической конференции механико-технологического факультета / Владимирский государственный университет (ВлГУ); редкол.: В. В. Морозов [и др.]. – Владимир: Владимирский государственный университет (ВлГУ), 2003. – 109 с., С. 28–31.

86. Литой композиционный материал на основе алюминиевого сплава и способ его получения: пат. 2323991 Росс. Фед., МПК С 22 С 1/10, С 22 С 21/00 / Панфилов А.В., Бранчуков Д.Н., Панфилов Ал.А. [и др.] ; заявитель ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. - № 2006133845/02 ; заявл. 22.09.2006 ; опубл. 10.05.2008, Бюл. № 13. – 5 с.

87. Developments in the processing and properties of particulate Al–Si Composite [Электронный ресурс] / The following article appears in the journal JOM, 49 (11) (1997) – U.S.A., 1997. – Режим доступа : <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9711/Ejiofor-9711.html> – Дата доступа 01.09.2012.

88. Fan Z. Semisolid metal processing. / Z. Fan. // International Materials Reviews. – 2002. – Vol. 47, N 2. – P. 1–37.

89. Czerwinski, F. The basics of modern semi-solid metal processing / F. Czerwinski // JOM. – 2006. – Vol. 58, No.6. – P. 17–20.

90. Способ рафинирования алюминиевых сплавов : пат. 2318029 Росс. Федерации, МПКЗ С 22 В 9/10, С 22 С 1/06. / Панфилов А.В., Бранчуков Д.Н., Панфилов Ал.А. [и др.] ; заявитель ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. – № 2006123011/02 ; заявл. 28.06.2006 ; опубл. 27.02.2008, Бюл. № 6. – 5 с.

91. Guo, R.Q. Differential thermal analysis to establish the stability of aluminum-fly ash composites during synthesis and reheating / R.Q. Guo, D. Venugopalan, P.K. Rohatgi // Materials Science and Engineering – 1998. – A241. – P. 184–190.

92. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ : справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.В. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

93. Свидунович, Н.А. Взаимодействие компонентов в сплавах / Н.А. Свидунович, В.П. Глыбин, Л.К. Свирко. – М.: Металлургия, 1989. – 158 с.

94. Физико-химические свойства окислов: справочник / Самсонов Г.В. [и др.]. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

95. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочное издание : в 4 т. / под ред. В.П.Глушко [и др.] – 3-е изд. – М.: Наука, 1979 – Т. 2. – 440 с.

96. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочное издание : в 4 т. / под ред. В.П. Глушко [и др.] – 3-е изд. – М.: Наука, 1981 – Т. 3. – 472 с.

97. Термодинамические свойства неорганических веществ : справочник / под ред. А.П. Зефирова [и др.]. – 3-е изд. – М.: Амот-издат, 1965 – 461 с.

98. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя.– Л.: Химия, 1974 – 200 с.

99. NIST Standard Reference Database Number 69 [Электронный ресурс]. – USA, 2011. – Режим доступа : [http:// www.ChemistryWebBook.htm](http://www.ChemistryWebBook.htm) – Дата доступа : 10.05.2012.

100. Рафальский, И.В. Термодинамический анализ реакций взаимодействия фаз компонентов литейных сплавов, полученных из алюмоматричных композиций на основе системы Al–SiO₂ / И.В. Рафальский, А.В. Арабей // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Том 9, № 3. – С. 375–378.

101. Арабей, А.В. Межфазное взаимодействие в литейных алюмоматричных композиционных сплавах на основе системы Al–SiO₂

/ А.В. Арабей, И.В. Рафальский // Литье и металлургия. 2012 – № 3. – С. 276–280.

102. Арабей, А.В. Синтез алюминиево-кремниевых сплавов методом прямого восстановления кремния с использованием алюмоматричных композиционных лигатур / А.В. Арабей, И.В. Рафальский // Литье и металлургия. – 2011. – № 3. – С.19–25.

103. Arabey, A. Computer aided thermal analysis of aluminium-based melts with additions of SiO₂-containing compositions / A. Arabey, I. Rafalski, A. Chaus // International Doctoral Seminar. : Proceedings of International Doctoral Seminar, Trnava, Slovak Republik, 16–19 may 2010 / Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Materials science and technology in Trnava. – Trnava, 2010. – P. 1–12.

104. Рафальский, И.В. Фазовые превращения в металлооксидных композициях на основе алюминия и оксида кремния / И.В. Рафальский, А.В. Арабей // Литье и металлургия. – 2010. – № 4. – С.100–104.

105. Арабей, А.В. Ресурсосберегающий синтез литейных алюминиевых сплавов методом прямого восстановления кремния из металлооксидных композиций / А.В. Арабей // Проблемы недропользования: сборник научных трудов Междунар. форума-конкурса молодых ученых: в 3 ч., Санкт-Петербург, 20–22 апр. 2011 г. / Горный институт им. Г.В. Плеханова: редкол. Л.С. Синьков [и др.]. – Санкт-Петербург, 2011. – Ч. 2. – С. 27–29.

106. Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов : пат. 14528 Респ. Беларусь, МПК С 22 С 1/02 / И.В. Рафальский, А.В. Арабей, П.Е. Лущик ; заявитель Бел. нац. техн. ун-т. – № a20091027 ; заявл. 08.07.09 ; опубл. 28.02.11. – 3 с.

107. Арабей, А.В. Технологические аспекты синтеза литейных сплавов и лигатур системы Al–Si из алюмоматричных композиций, полученных с использованием кварцевых материалов, отходов алюминия и кремния / А.В. Арабей, И.В. Рафальский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фіз.-тэхн. навук. – 2012. – № 4. – С. – 33–39.

108. Сидняев, Н.И. Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных: учебное пособие. / Н.И. Сидняев. – М.: Издательство Юрайт, 2011. – 399 с.

109. Гайдышев, И. Анализ и обработка данных: специальный справочник / И. Гайдышев – С–Пб: Питер, 2001. – 752 с.

110. Shapiro, S.S. An analysis of variance test for normality (complete samples) / S.S. Shapiro, M.B. Wilk // *Biometrika*, 52. – 1965. – P. 591–611.

111. Рафальский, И.В. Математическое моделирование процесса получения синтетических силуминов с использованием метода регрессионного анализа / И.В. Рафальский, А.В. Арабей // *Литье и металлургия*. 2012 – № 1. – С. 88–94.

112. Арабей, А.В. Синтез алюминиево-кремниевых сплавов методом прямого восстановления кремния с использованием алюмоматричных композиционных лигатур / А.В. Арабей, И.В. Рафальский // *Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. докл. IX междунар. науч.-техн. конф.*, Гродно, 20–21 окт. 2011 г. / Гродненский государственный университет; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2011. – С. 45–46.

113. Рафальский, И.В. Синтез литейных алюминиевых сплавов методом прямого восстановления кремния из алюмоматричных композиций / И.В. Рафальский, А.В. Арабей, Б.М. Немененко // *Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: материалы III Междунар. науч.-техн. конф.*, Краматорск, 12–16 сен. 2011 г. / Донбасс. гос. машиностр. акад.; под ред. А.Н. Фесенко. – Краматорск, 2011 г. – С. 14–15.

114. Арабей, А.В. Исследование процессов получения силуминов способом прямого восстановления кремния из алюмоматричных композиций / А.В. Арабей, И. В. Рафальский // *Ползуновский альманах*. – 2011. – № 4. – С. 129–131.

115. Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ : в 2 т. / Н. Дрейпер. – 2-е изд. – Т. 2. – М.: Финансы и статистика, 1987. – 352 с.

116. Арабей, А.В. Металлургическая переработка лома и отходов алюминиевых сплавов при получении силуминов с использованием кварцсодержащих материалов / А.В. Арабей, И.В. Рафальский, Б.М. Немененко // *Литье. Металлургия*. 2013 : *Материалы IX Международной научно-практической конференции* (21-24 мая, г. Запорожье) – под общ. ред. д.т.н., проф. Пономаренко О.И. – Запорожье, ЗТПП. – С. 12–14.

117. Рафальский, И.В. Влияние технологических параметров плавки на процесс восстановления кремния из металлооксидных композиций / И.В. Рафальский, А.В. Арабей // *Наука – образова-*

нию, производству, экономике: материалы Девятой Междунар. науч.-техн. конф.: в 3 т. – Минск: БНТУ, 2011. – Т. 1. – С. 267.

118. Арабей, А.В. Влияние легирующих элементов и примесей, содержащихся в алюмоматричных кварцсодержащих композициях, на процесс восстановления кремния при синтезе силуминов / А.В. Арабей, И.В. Рафальский // Литье и металлургия. 2012 – № 3. – С. 270–275.

119. Межфазное взаимодействие компонентов литейных алюмоматричных композиционных сплавов на основе систем Al–SiO₂ и Al–SiC, полученных с использованием гетерофазных технологий / Рафальский И.В. [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. трудов: в 2 Ч. – Минск: БНТУ, 2013. – вып. 34, Ч. 1. – С. 108–120.

120. Способ получения алюминиево-кремниевого сплава : патент 16558 Респ. Баларуь, МПК С 22 С 1/02 , С 22 С 21/02 / И.В. Рафальский, А.В. Арабей ; заявитель Бел. нац. техн. ун-т. – № а20101849 ; заявл. 20.12.10.

121. Способ получения алюминиево-кремниевого сплава : патент 17860 Респ. Баларуь, МПК С 22 С 1/03 , С 22 В 21/06 / И.В. Рафальский, А.В. Арабей ; заявитель Бел. нац. техн. ун-т. – № а20101851 ; заявл. 20.12.10.

122. Арабей, А.В. Получение синтетических сплавов системы Al–Si с использованием литейных алюмоматричных кремнийсодержащих композиций / А.В. Арабей, И. В. Рафальский // Республ. науч. конф. студентов и аспирантов вузов Республики Беларусь «НИРС–2011» : сборник тезисов докл., Минск, 18 окт. 2011 г. / Белорусский государственный университет ; редкол. С.В. Абламейко [и др.] – Минск, 2011 – С. 185.

123. Арабей, А.В. Синтез литейных сплавов и лигатур Al–Si из алюмоматричных композиций на основе кремнезема, отходов алюминия и кремния / А.В. Арабей, И.В. Рафальский // Наука – образованию, производству, экономике: материалы Десятой Междунар. науч.-техн. конф.: в 4 т. – Минск: БНТУ, 2012. – Т. 1. – С.310.

124. Арабей, А.В. Синтез высококремнистых силуминов из алюмоматричных композиций, полученных с использованием вторичного металлосырья, кварцевого песка и отходов кристаллического кремния / А.В. Арабей, И. В. Рафальский // Ползуновский альманах. – 2012. – № 1. – С. 45–46.

125. Способ получения алюминиево-кремниевого сплава или лигатуры : патент 18118 Респ. Беларусь, МПК С 22 С 1/03 , С 22 С 21/02 / А.В. Арабей, И.В. Рафальский; заявитель Бел. нац. техн. ун-т. – № а20111015 ; заявл. 19.07.11.

126. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-микроскопический анализ / С.С. Горелик, Ю.Н. Скаков, Л.Н. Рас-торгуев. – М.:МИСИС, 1994. – 328 с.

127. Shatendra K. Sharma. X-ray spectroscopy / Shatendra K. Shar-ма. – Croata: InTech, 2011. – 280 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1	
ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-КРЕМНИЙ.....	5
1.1 Общая характеристика литейных сплавов на основе системы алюминий-кремний.....	5
1.2 Получение сплавов на основе системы алюминий-кремний.....	8
1.2.1 Получение сплавов на основе системы алюминий-кремний методом сплавления шихтовых материалов.....	8
1.2.2 Металлургические процессы получения сплавов на основе системы алюминий-кремний восстановлением легирующего компонента из его соединений.....	14
1.3 Структурные компоненты алюмоматричных композиционных сплавов, методы их обработки и совмещения.....	19
ГЛАВА 2	
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНОЙ КВАРЦОСодержащей КОМПОЗИЦИИ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ.....	34
2.1 Термодинамический анализ реакции восстановления кремния из его оксида алюминием.....	34
2.2 Влияние способов ввода материалов на основе оксида кремния в расплав алюминия и повторного переплава алюмоматричной кварцосодержащей композиции на процесс восстановления кремния.....	38
2.3 Влияние температуры на процесс восстановления кремния в алюмоматричной кварцосодержащей композиции.....	46
ГЛАВА 3	
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕСЕЙ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КВАРЦОСодержащих КОМПОЗИЦИЙ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СИЛУМИНОВ.....	76
3.1 Влияние примесей, содержащихся в кварцевом песке, на процесс восстановления кремния при синтезе сплавов системы Al-Si.....	76

3.2 Влияние легирующих элементов (Mg, Cu, Ti, Mn, Fe) на процесс восстановления кремния при синтезе сплавов системы Al–Si из алюмоматричных кварцсодержащих композиций	82
ГЛАВА 4	
ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al–Si.....	103
ИЗ ЛОМА И ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И КВАРЦЕВОГО ПЕСКА.....	103
4.1 Синтез сплавов на основе системы Al–Si из лома и отходов алюминиевых деформируемых сплавов и кварцевого песка	103
4.2 Синтез высококремнистых сплавов системы Al–Si из лома, отходов алюминиевых сплавов, дисперсных отходов кристаллического кремния и кварцевого песка.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
Литература	124

Научное издание

РАФАЛЬСКИЙ Игорь Владимирович
АРАБЕЙ Анастасия Витальевна
НЕМЕНЕНОК Болеслав Мечеславович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА
СИЛУМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КВАРЦОСодержАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Технический редактор *О.В. Песенько*

Подписано в печать 25.03.2015. Формат 60×84^{1/16}. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 8,14. Уч.-изд. л. 6,36. Тираж 100. Заказ 197.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.