

И.В. Рафальский

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СИНТЕЗ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДИСПЕРСНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
И ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

**Минск
БНТУ
2016**

УДК 669.715

Рафальский, И.В. Ресурсосберегающий синтез сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов и интеллектуальные методы контроля металлургических процессов их получения / И.В. Рафальский. – Минск: БНТУ, 2016. – 308 с. – ISBN 978-985-550-950-0.

В монографии представлены результаты исследований и разработки ресурсосберегающих жидкофазных и жидкотвердофазных способов получения литейных и дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия с использованием оксидных и карбидных керамических материалов, а также интеллектуальных методов контроля металлургических процессов их получения.

Табл. 35. Ил. 150. Библиогр. 188 назв.

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом
Белорусского национального технического университета
(протокол № 8 от 04.11.2016 г.)

Р е ц е н з е н т ы:

доктор технических наук, профессор Н.А. Свидунович;
доктор технических наук, профессор М.М. Татур

ISBN 978-985-550-950-0

© Рафальский И.В., 2016
© Белорусский национальный
технический университет, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, УПРОЧНЕННЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ	11
1.1. Современное состояние производства алюминиевых сплавов, упрочненных неметаллическими наполнителями	11
1.2. Технологические процессы получения алюминиевых сплавов, упрочненных высокомодульными неметаллическими наполнителями.....	18
1.3. Физико-химические процессы на межфазной границе раздела в системе «алюминий–керамическая фаза»	36
1.4. Смачивание алюмооксидной и карбидной керамики жидкими алюминиевыми сплавами	46
1.5. Металлургические процессы подготовки матричного сплава для получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов жидкофазными методами.....	60
1.6. Металлургические жидко-твердофазные процессы обработки дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов и методы контроля режимов их получения	67
1.7. Контроль содержания твердой фракции в металлургических жидко-твердофазных процессах получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов.....	80
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ДИСПЕРСНО- УПРОЧНЕННЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $Al/SiO_2-A_2O_3$	91
2.1. Выбор технологических маршрутов получения сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных кварцевых материалов	91
2.2. Термоциклическая обработка композиций системы Al/SiO_2	99
2.3. Моделирование напряженно-деформированного состояния на границе раздела фаз Al/SiO_2	111

2.4. Физико-химические процессы в композициях на основе системы Al/SiO_2 при различных температурных режимах обработки	122
2.5. Анализ диффузионных процессов на границе раздела структурных составляющих алюмоматричных композиций системы $Al/SiO_2-Al_2O_3$	137
2.6. Взаимодействие оксидных керамических фаз композиционных суспензий системы $Al/SiO_2-Al_2O_3$ с легирующими элементами и примесями	147
2.7. О механизме физико-химического взаимодействия компонентов системы Al/SiO_2 и влиянии рафинирующей обработки композиционной суспензии на процессы получения алюминиевых сплавов с использованием кремнезема	154
3. АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДА И КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ	169
3.1. Термодинамический анализ реакций карбида кремния и углерода с алюминием, основными легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов	169
3.2. Влияние температурно-временной обработки композиционной суспензии $Al-Ti/SiC$ на процессы получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия, армированных карбидной керамикой	175
3.3. Оценка параметров реакционного поверхностного слоя карбидной керамики после температурно-временной обработки композиционной суспензии $Al-Ti/SiC$	182
3.4. Влияние железа и магния на структуру дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия, армированных карбидной керамикой, полученных после температурно-временной обработки композиционной суспензии $Al-Ti/SiC$	187
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МАРШРУТЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	196
4.1. Получение литейных $Al-Si$ сплавов с использованием дисперсных кварцевых материалов	196

4.2. Технологические маршруты получения дисперсно-упрочненных силуминов с использованием керамических материалов	207
4.3. Свойства дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов, полученных из композиционных суспензий с керамическими материалами.....	214
4.4. Получение опытных изделий из дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия.....	223
5. КОНТРОЛЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СУСПЕНЗИЙ С ДИСПЕРСНЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	230
5.1. Определение температур фазовых превращений и текущий температурный контроль процессов получения композиционных суспензий с дисперсными керамическими материалами	230
5.2. Определение содержания объемной доли твердой фракции в металлической жидко-твердофазной суспензии при получении сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных керамических материалов	235
5.3. Контроль степени восстановления кремния в металлургических процессах получения литейных и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с использованием дисперсных кварцевых материалов.....	244
5.4. Методы классификации в задачах контроля металлургических процессов получения алюминиевых сплавов.....	255
5.5. Методы принятия решений в задачах контроля металлургических процессов получения алюминиевых сплавов.....	265
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	286
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	291

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АКС – алюминиевые композиционные сплавы;

ДУАКС – дисперсно-упрочненный алюминиевый композиционный сплав;

ДУС – дисперсно-упрочненный силумин;

ЖТ – жидко-твердофазный (процесс, технология, метод, состав, сплав, состояние);

ММК – металломатричные композиты (композиционные материалы на металлической основе);

НКК – неразрушающий контроль качества;

ПМ – порошковая металлургия (методы, технологии);

СЛС – синтетический литейный силумин (полученный из композиционной смеси алюминия или его сплавов с кварцевыми материалами);

ТВО – температурно-временная обработка (расплава, композиционной смеси);

ТЦО – термоциклическая обработка (циклическая ТВО) композиционной смеси;

ЧСК – частота собственных колебаний.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование и разработка ресурсосберегающих способов синтеза сплавов на основе алюминия является актуальной задачей металлургии цветных металлов, успешное решение которой обеспечивает необходимый технико-экономический уровень и технологические преимущества при производстве конкурентоспособной продукции в металлургической и литейной отраслях. Наибольший интерес для изучения представляют материалы на основе алюминия и его сплавов, компонентами которых являются неметаллические соединения, прежде всего, оксиды, как наиболее устойчивые и распространенные химические вещества.

С одной стороны, это связано с тем, что большинство шихтовых материалов для получения сплавов на основе алюминия покрыты оксидной пленкой, которая существенно влияет на их физико-химические свойства и в значительной степени определяет процессы металлургической переработки шихты при получении сплавов. Неметаллические оксидные соединения являются практически неизбежными, в рамках применяемых технологий металлургических и литейных производств, примесями алюминиевых сплавов. С другой стороны, научный интерес к алюмооксидным системам обусловлен также и все более широким их практическим применением в качестве изделий из дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с особыми свойствами – алюмоматричных композитов, содержащих упрочняющие дисперсные, в том числе наноразмерные фазы.

Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности невозможно без использования новых материалов, отвечающим требованиям современной техники, – металлов и сплавов, упрочненных неметаллическими тугоплавкими, высокопрочными высокомолекулярными наполнителями. Острая потребность в последние десятилетия в новых материалах с особыми свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками, прежде всего в таких областях как транспортное машиностроение, электротехническая, авиационная, космическая и атомная промышленность, вызвала большой интерес исследователей к активной разработке компози-

ционных сплавов, или металломатричных композитов, с керамическими наполнителями.

Алюминиевые сплавы, армированные различными керамическими фазами, характеризуются сочетанием высокой удельной прочности, жесткости и жаропрочности, повышенных антифрикционных свойств и износостойкости в широком диапазоне температур, при высоких динамических нагрузках, которыми традиционные сплавы в большинстве случаев инженерной практики обеспечить потребителя уже не могут. В то же время такие композиционные сплавы по многим параметрам превосходят и традиционные полимерные композиционные материалы (стойкость к воздействию влаги, различных агрессивных сред, открытого пламени; высокие тепло- и электропроводность, нетоксичность, отсутствие газовыделения при эксплуатации изделий и др.). Помимо существенного повышения разнообразных эксплуатационных свойств, упрочнение алюминиевых сплавов керамическими фазами позволяет существенно уменьшить затраты на их легирование.

Однако, несмотря на огромный научный и практический интерес, а также выполненные обширные исследования в области разработки сплавов с особыми свойствами, упрочненных высокомолекулярными неметаллическими наполнителями, существующие разнообразные технологические процессы получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия и его сплавов, до настоящего времени не позволяют реализовать их низкочувствительное производство в необходимых промышленности объемах. Чтобы устранить существующие ограничения производственных процессов получения таких сплавов, необходимо обеспечить, прежде всего, простоту реализации металлургических процессов синтеза алюминиевых сплавов с использованием неметаллических материалов и доступность армирующих наполнителей.

Одним из наиболее перспективных направлений в создании композиционных материалов на металлической основе является разработка жидкофазных и жидкотвердофазных металлургических способов получения композитов на основе алюминия и его сплавов с использованием дисперсных неметаллических материалов, прежде всего, оксида алюминия и карбида кремния. Однако нерешенные до настоящего времени фундаментальные проблемы физико-химических процессов на границе раздела фаз в системах «алюми-

ний/керамическая фаза» при температурах выше температуры плавления металлической основы, связанные с вопросами смачивания жидким металлом поверхности дисперсных неметаллических частиц, сдерживают разработку эффективных технологических процессов синтеза дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов. Требуют также дальнейшего изучения процессы физико-химического взаимодействия дисперсных неметаллических частиц с элементами сплава, находящегося в жидкотвердофазном состоянии, при одновременном существовании жидкой и твердой фаз в расплаве.

Совершенствование металлургических процессов производства изделий из алюминиевых сплавов с использованием неметаллических материалов сопровождается значительным увеличением объемов и сложности потоков данных о технологических параметрах, подлежащих непрерывному контролю. Как правило, информационные потоки технологических процессов получения таких сплавов характеризуются большим разнообразием, изменчивостью, динамичностью, трудностью формального описания и систематизации. Обработка больших объемов данных и своевременная подготовка принятия оптимального решения требует применения методов и средств обработки информации, позволяющих максимально снизить риски появления ошибок, связанных с управлением технологическими процессами.

Основой качественного изменения процессов автоматизации контроля технологическими процессами в металлургическом производстве является применение интеллектуальных методов обработки данных. Благодаря успехам, достигнутым в последние годы в области разработки программно-аппаратных, в том числе микропроцессорных средств измерений и контроля, точность и возможности автоматизированных комплексов, связанных со сбором информации, ее обработкой и хранением, значительно возросли. Следующим логическим шагом в направлении качественного повышения функциональных возможностей автоматизированных систем контроля и управления металлургическими процессами является использование методов и средств интеллектуальной обработки информации, программная реализация интеллектуальных систем контроля и их адаптация к условиям конкретного производства.

В представленной работе приведены результаты исследования закономерностей межфазного взаимодействия и особенностей физико-химических процессов на границе раздела фаз в системах «алюминий/керамическая фаза» на основе систем $Al/SiO_2-Al_2O_3$ и Al/SiC после температурно-временной обработки композиционной смеси, находящейся в жидко-твердофазном и жидком состояниях, с целью разработки ресурсосберегающих способов и технологических маршрутов синтеза сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов, а также эффективных методов контроля процессов их получения.

Автор выражает глубокую признательность рецензентам рукописи: Заслуженному деятелю науки Республики Беларусь, доктору технических наук, профессору Н.А.Свидуневичу и доктору технических наук, профессору М.М.Татуру. Автор искренне признателен и благодарен заведующему кафедрой «Металлургия литейных сплавов» Белорусского национального технического университета, доктору технических наук, профессору Б.М.Немененку и кандидату технических наук, доценту Г.В. Довнару за участие в обсуждении полученных научных результатов, глубокий анализ, ценные советы и предложения по улучшению рукописи.

1. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, УПРОЧНЕННЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

1.1. Современное состояние производства алюминиевых сплавов, упрочненных неметаллическими наполнителями

Современные тенденции развития промышленного производства определяются требованиями уменьшения веса, экологичности, низкой стоимости и качества продукции. Острая потребность в новых материалах с особыми свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками, прежде всего в таких областях как транспортное машиностроение, электротехническая, авиационная, космическая, атомная, оборонная промышленность, вызвала большой интерес исследователей к активной разработке технологий получения сплавов, упрочненных неметаллическими тугоплавкими, преимущественно керамическими, высокопрочными высокомодульными наполнителями.

Композиционные материалы на металлической основе, или металломатричные композиты (ММК), армированные различными неметаллическими фазами, характеризуются сочетанием высокой удельной прочности, жесткости и жаропрочности, повышенными антифрикционными свойствами и износостойкостью в широком диапазоне температур, при высоких динамических нагрузках, которыми традиционные сплавы в большинстве случаев инженерной практики обеспечить потребителя уже не могут [1]. В то же время ММК превосходят и традиционные полимерные композиционные материалы по ряду параметров: стойкость к воздействию влаги, агрессивных сред (органических растворителей, масел, топливных материалов, антифризов и т.п.), открытого пламени; высокие тепло- и электропроводность; способность выдерживать высокие температуры, нетоксичность, отсутствие газовой выделений при эксплуатации изделий. Помимо существенного повышения разнообразных эксплуатационных свойств, упрочнение сплавов керамическими фазами позволяет существенно уменьшить затраты на легирование, сократив потребление таких металлов как титан, никель, хром, вольфрам, кобальт и др. Основными недостатками ММК являются

относительно высокая стоимость армирующих материалов и стоимость изготовления композитов. Производство изделий из ММК до настоящего времени остается относительно высокочрезвычайно процессом, а технологические способы получения таких сплавов, несмотря на все их большое разнообразие и видимый прогресс в разработке новых методов синтеза композиционных металломатричных сплавов, пока не привели к снятию имеющихся ограничений на массовое производство изделий из этих материалов [2–6].

Одним из перспективных направлений в создании композиционных материалов на металлической основе в течение последних десятилетий является синтез сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов [7–10]. Первыми и наиболее широко применяемыми неметаллическими материалами, используемыми при получении металломатричных композитов на основе алюминия и его сплавов, являются графит, алюмооксидные (Al_2O_3) и карбидные (SiC) керамические наполнители [1, 11, 12]. Также часто применяются карбиды титана, бора, вольфрама, оксиды и бориды циркония, титана и другие неметаллические материалы в виде дисперсных частиц, нитевидных кристаллов или волокон [13–16]. Изменяя состав, форму, размер и содержание армирующих наполнителей, можно получать алюминиевые композиционные сплавы (АКС), по некоторым свойствам превосходящие сплавы системы Fe-C [1, 17].

Стоимость дисперсных армирующих материалов зависит от конъюнктуры рынка и значительно отличается для различных видов керамических порошков в зависимости от химического состава, дисперсности и степени чистоты (рис. 1.1). С целью снижения затрат на производство ММК также предпринимаются попытки применения дешевых и недефицитных материалов, в том числе кремнезема, сажи, алюмосиликатов, порошкообразных отходов техногенных производств [18, 19].

То, что среди различных используемых материалов для формирования металлической основы (матрицы) при производстве ММК наиболее широко применяется алюминий и его сплавы, объясняется не только известным благоприятным сочетанием физико-механических свойств (низкий удельный вес, высокая удельная прочность, хорошая коррозионная стойкость и др.) и технологичностью обработки алюминиевых сплавов, но также и положительной

динамикой снижения стоимости алюминия (рис. 1.2) в сочетании с достаточно устойчивым ростом его мирового производства в последние годы (рис. 1.3).

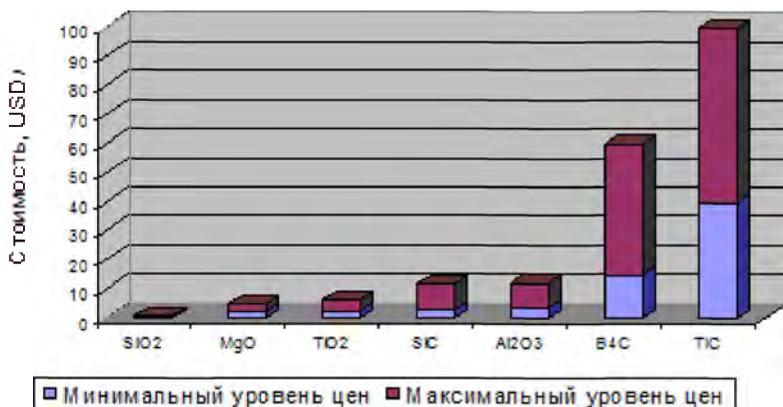


Рис. 1.1. Стоимость различных дисперсных керамических материалов (по данным открытых источников и интернет-ресурсов по состоянию на 31.08.2016 г.)



Рис. 1.2. Динамика цен на алюминий на Лондонской бирже металлов за 2010–2016 гг. (по данным сайта <http://metal4u.ru/lme>)

Увеличение объема производства и спроса на алюминий в машиностроении, автомобилестроении, судостроении и многих других областях, с одной стороны, и невысокие ежегодные показатели

роста производства стали, с другой, свидетельствует о том, что конструкционные сплавы на основе алюминия продолжают заменять сталь при производстве не только различных транспортных средств (легковых и грузовых автомобилей, автобусов, поездов, велосипедов, речных и морских судов, авиационной техники), но и в электротехнической промышленности (в высоковольтных линиях электропередачи, шинах электрических подстанций, телевизионных и спутниковых антеннах), в строительстве (алюминиевые профили, системы структурного остекления, кровельные материалы), в упаковочной промышленности. Особая роль в замене стальных и чугунных изделий при производстве новых видов высокотехнологичной техники отводится композиционным сплавам на основе алюминия, упрочненным неметаллическими наполнителями [1, 17].

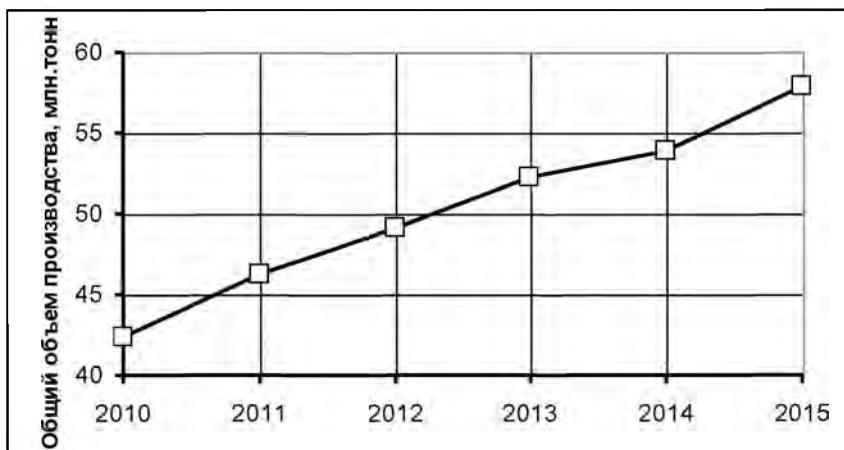


Рис.1.3. Общий объем мирового производства алюминия за 2010–2015 гг.
(по данным International Aluminium Institute (IAI),
с сайта <http://www.world-aluminium.org>)

Тем не менее следует обратить внимание, что по имеющимся в открытом доступе данным Интернет-ресурсов (BCC Research, Grand View Research, Business Wire), общее потребление всех произведенных металломатричных композиционных сплавов, упрочненных неметаллическими наполнителями, несмотря на ежегодные темпы роста в среднем 5,7–5,9 %, в настоящее время составляет только

немногим более 0,01 % от общего объема мирового производства алюминия, что абсолютно не соответствуют возможному потенциалу физико-механических и эксплуатационных свойств металлокомпозиатов с учетом предъявляемых требований к современной технике (рис. 1.4).

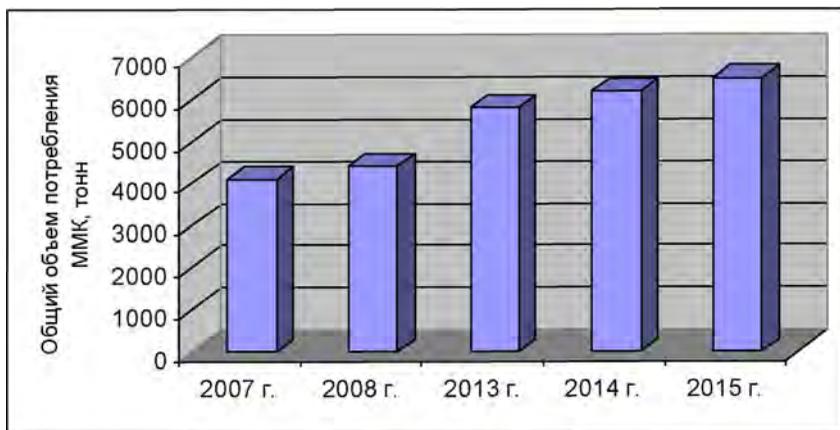


Рис. 1.4. Общий объем мирового потребления ММК
(по данным Интернет-ресурсов BCC Research, Grand View Research, Business Wire)

Данные аналитических исследований по вопросам производства и потребления ММК, свидетельствуют о том, что низкий уровень объемов производства в сочетании с высокими производственными затратами этих материалов, как ожидается, будет препятствовать расширению рынка и в течение последующего пятилетнего периода до 2020 года. Прогнозируется, что мировой рынок металлматричных композитов с учетом наблюдаемого ежегодного роста до 5,9 % достигнет к 2020 году только 8,7 тысяч тонн и немногим более 10 тысяч тонн к 2022 году. При этом, по расчетам аналитиков Grand View Research, общая стоимость ММК в 2022 г. составит 433, 3 млн. долларов, или около 43 долларов за 1 кг, что на порядок выше стоимости литья деталей из алюминия и его сплавов.

Металломатричные композиты на основе алюминия и его сплавов занимают самый большой сегмент рынка ММК – более 30 % от общего объема. По оценкам зарубежных экспертов, с 2014 г. пред-

почтение потребителей ММК композиционным сплавам на основе алюминия объясняется повышенным спросом на эти материалы, прежде всего, в авиационной и аэрокосмической промышленности, а также в автомобилестроении. ММК на основе тугоплавких металлов являются востребованными при производстве инструмента, элементов систем контроля ядерных реакций, панелей солнечных батарей, элементов космических аппаратов.

В настоящее время проводятся активные исследования в области создания дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов и экономически эффективных, ресурсосберегающих жидкофазных технологий их получения научными коллективами практически всех промышленно развитых стран, прежде всего, США, Китая, Индии, Японии, Германии.

Значительный вклад в разработку жидкофазных процессов получения литых дисперсно-упрочненных алюмоматричных композиционных сплавов (АКС) вносят научные школы России и Украины, в том числе Физико-технологического института металлов и сплавов (ФТИМС) НАН Украины под руководством А.А. Щерцко и С.С. Затуловского [20, 21], Института металлургии и материаловедения (ИМЕТ) им. А.А. Байкова РАН под руководством Т.А. Чернышовой [22–24], Владимирского государственного университета под руководством И.В. Гаврилина [25, 26], Самарского государственного технического университета, Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и др. [27–29]. В Беларуси активно проводятся разработки научно-технологических основ металлургических процессов ресурсосберегающего синтеза алюминиевых сплавов с использованием керамических материалов и рафинирующей обработки расплавов в Белорусском национальном техническом университете под руководством Б.М.Немененка [30–32], в Физико-техническом институте НАН Беларуси совершенствуются технологии получения АКС с использованием композиционных лигатур под руководством А.Т.Волочко [33].

Однако, как отмечается в работе [3], несмотря на то, что в настоящее время накоплен значительный объем теоретических и экспериментальных данных по разработке технологий получения и исследованиям свойств и характеристик АКС, тем не менее, отечественный рынок композиционных сплавов пока находится в начальной стадии становления и развития, а их производство от-

дельными предприятиями на уровне лабораторных образцов или опытных партий изделий является недостаточным для решения проблем импортозамещения такой продукции.

Крупнейшими компаниями, активно занимающихся освоением рынка ММК, по данным Интернет-ресурсов Grand View Research, являются зарубежные предприятия: Sandvik AB, Materion Corporation, GKN PLC, Plansee SE, 3M, Sumitomo Electric Industries, Ltd., CPS Technologies Corporation, Hitachi Metals, Ltd., Deutsche Edelstahlwerke GmbH, and 3A Composites International AG. Небольшой сегмент рынка ММК занимают также компании Ceradyne, Inc., ADMA Products, Inc., Ametek Specialty Metal Products, Daewha Alloytic Co. Ltd., DWA Aluminum Composites, Metal Matrix Cast Composites LLC, MI-Tech Metals, Inc., Thermal Transfer Composites LLC, and TISICS Ltd. Отечественные, также как и российские предприятия, в списке компаний, формирующих спрос на ММК, не представлены. При этом доминирующие позиции в производстве и потреблении ММК принадлежат компаниям Северной Америки (более 34,8% в 2013 году от общего объема спроса). В целом, высокий рост спроса на ММК демонстрируют компании таких стран, как Китай, Бразилия, Индия, США, Израиль и Германия, преимущественно, в связи с инновационными запросами автомобильной, электронной, обрабатывающей и оборонной промышленности.

Таким образом, можно сделать вывод, что, несмотря на огромный научный и практический интерес, а также выполненные обширные исследования и инвестиции в разработку сплавов с особыми свойствами, упрочненных высокомодульными неметаллическими наполнителями, существующие разнообразные технологические процессы получения ММК, прежде всего на основе алюминия и его сплавов, до настоящего времени не позволяют реализовать их низкочувствительное производство в необходимых промышленности объемах. Чтобы устранить существующие ограничения производственных процессов получения таких сплавов, очевидно, что необходимо обеспечить, прежде всего, доступность армирующих наполнителей и простоту реализации металлургических процессов синтеза АКС. В целом, как отмечается в работе [3], получение качественных АКС и литых заготовок из них требует комплексного подхода к решению металлургических и технологических задач, обоснованного выбора матричного сплава и основных армирующих компонентов, их дис-

перности и объемного содержания, способов их предварительной обработки, а также технологических приемов и режимов жидкофазного совмещения.

1.2. Технологические процессы получения алюминиевых сплавов, упрочненных высокомодульными неметаллическими наполнителями

Разнообразие видов армирующих наполнителей, применяемых при производстве композитов на основе алюминия и его сплавов, определяет и многообразие типов АКС (дисперсно-упрочненных, волокнистых, гибридных, слоистых), а также существующих твердофазных, жидкофазных и газофазных способов их получения [5]. В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных исследованию структуры и свойств, разработки новых и усовершенствования существующих технологий получения АКС [7–28]. При этом наиболее широко в научной литературе представлены дисперсно-упрочненные АКС с карбидными и оксидными керамическими наполнителями в виде частиц микронных и наноразмерных фракций [7–10, 14–20, 22–24]. В этих работах отмечается, что большой интерес к дисперсно-упрочненным сплавам на основе алюминия и его сплавов объясняется их более низкой стоимостью относительно других типов ММК, изотропностью свойств композита, технологической простотой получения по сравнению с непрерывно-армированными волокнистыми АКС.

Обзор работ, посвященных вопросам сравнительного анализа технологических и экономических преимуществ различных способов получения АКС, показывает, что к наиболее перспективным принято относить жидкофазные и жидко-твердофазные технологии получения литых композитов: литье замешиванием (*stir casting*-процесс) и литье в жидко-твердофазном состоянии сплава (*semi-solid metal casting* или *SSM*-процессы) [2–6, 34–37]. Технологии получения литых АКС с использованием жидко-твердофазного (ЖТ) состояния сплава в зарубежных источниках информации обозначают терминами «комполитье» (*compocasting*) или «реолитье» (*rheocasting*) [37–39]. Подчеркивается преимущество литейных способов получения композитов по сравнению с другими методами, в том числе порошковой металлургии, из-за относительной простоты,

технологичности, большей оперативности и меньших общих затрат на производство композитов [40].

В целом, по критерию экономической эффективности применяющиеся при производстве АКС технологии можно отнести к нескольким группам, в зависимости от стоимости получаемых изделий и затрат на производство [41]:

- процессы с наименьшими производственными затратами (литьем замешиванием, литье в ЖТ-состоянии сплава);
- процессы с умеренными производственными затратами (литье выжиманием, методы порошковой металлургии, литье распылением и методы газофазного осаждения/напыления);
- процессы с повышенными производственными затратами (методы жидкофазной инфильтрации и трения с перемешиванием, *in-situ*-процесс, литье с применением ультразвука, диффузионная сварка).

Жидкофазные и жидко-твердофазные способы получения литых изделий из дисперсно-упрочненных АКС, для которых характерны минимальные производственные издержки (литье замешиванием и комполитье), включают несколько основных технологических и металлургических циклов:

1) технологический цикл обработки армирующих наполнителей (классификация, очистка от загрязнений, предварительный нагрев, нанесение покрытий);

2) металлургический цикл подготовки матричного расплава (рафинирование расплава от растворенных газов и примесей; введение добавок, повышающих смачиваемость частиц армирующих наполнителей расплавом; легирование сплава);

3) металлургический цикл получения жидкой композиционной суспензии (введение в расплав дисперсных наполнителей и распределение армирующих фаз в алюминиевом сплаве до однородного состояния);

4) технологический цикл получения литых изделий традиционными методами литейного производства.

Разработка процессов металлургического цикла является ключевым этапом создания эффективной жидкофазной технологии получения дисперсно-упрочненных АКС и заключается, прежде всего, в определении химического состава матричного сплава, выборе химического, фракционного состава и объемного (массового) содер-

жания армирующих наполнителей, определении способа введения армирующих наполнителей в расплав, режимов термической и/или физико-химической обработки расплава.

Выбор алюминиевого сплава в качестве металлической матрицы (литейный, деформируемый, дисперсионно-упрочняемый) в значительной степени определяет комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств изделий из АКС (матрица выступает основным элементом, несущим нагрузку), а также во многом влияет на выбор технологических маршрутов синтеза композиций. Леггирующие элементы и примеси могут вступать в металлургические реакции с армирующими наполнителями в процессе получения АКС, изменяя фазовый состав и свойства композиций на различных этапах их получения. Термическая обработка изделий из АКС может обеспечить существенное повышение механических свойств в дисперсионно-твердеющих сплавах после термообработки.

Упрочняющие фазы, как принято считать, создают в зависимости от их размеров и взаимного расположения определенную дислокационную структуру (за счет торможения дислокаций) и обеспечивают эффективное упрочнение сплава [27, 28]. Выбирая состав армирующих наполнителей, исходят, прежде всего, из их химической активности, физических свойств (модуль упругости, твердость, плотность), диффузионной подвижности, особенностей эксплуатации изделия из АКС (износостойкость, антифрикционные свойства, жаропрочность и т.д.), а также их стоимости. Количество вводимых в расплав армирующих дисперсных наполнителей зависит от размера и свойств поверхностей частиц, но также в значительной степени определяется технологическими возможностями введения и усвоения, а также равномерного распределения частиц в матричном сплаве. Армирующие фазы, используемые для увеличения модуля упругости алюминиевого сплава, уменьшают его пластичность и повышают твердость. Традиционные керамические упрочнители микронных фракций (как правило, оксиды алюминия, карбиды кремния или бориды титана) присутствуют в количестве менее 30% (объем.) при получении конструкционных и износостойких дисперсно-упрочненных АКС. Однако в композитах, полученных другими способами и используемых в электронной промышленности, объем упрочняющей фракции может достигать до 70 % [5].

Обзор работ, посвященных вопросам получения дисперсно-упрочненных АКС, показывает, что метод литья с перемешиванием (*stir*-процесс), также известный как вортекс-процесс, является одним из наиболее широко используемых при синтезе алюмоматричных композитов [42, 43]. Процесс литья с перемешиванием включает в себя введение армирующих дисперсных частиц в воронку расплавленного сплава, создаваемого вращающимся механическим устройством (импеллером), и полученный сплав затем используется для получения изделий методами литья под давлением, литьем в постоянные металлические или разовые песчаные формы. В некоторых случаях литые изделия подвергают дальнейшей пластической деформации, чтобы уменьшить пористость, измельчить микроструктуру и улучшить распределение армирующих фаз.

Недостатками технологии литья с перемешиванием являются [5]:

1. Неполное усвоение керамических наполнителей из-за их несмачиваемости расплавом алюминия, в особенности, если используются тонкодисперсные фракции упрочнителей.

2. Неоднородное (неравномерное) распределение армирующих фаз в объеме матричного сплава, в особенности, при использовании тонкодисперсных наполнителей, а также, если содержание упрочняющей фазы превышает 30 % от веса композита.

3. Агрегация (кластеризация) армирующих фаз, в особенности, при использовании тонкодисперсных наполнителей.

Равномерность распределения частиц в матричном расплаве сложно обеспечить на всех стадиях процесса плавки и литья с перемешиванием: во время введения и перемешивания частиц происходит их интенсивное оседание или флотация в силу их плохой смачиваемости и из-за разности плотностей между матричным сплавом и армирующим упрочнителем, особенно при остановке вращения импеллера, а в момент затвердевания расплава в литейной форме перемешивание обеспечить технически, как правило, невозможно. Неоднородность распределения армирующих частиц в литых АКС также может быть результатом взаимодействия между внедренными керамическими частицами и перемещающимся фронтом кристаллизации во время затвердевания [44].

Совершенствование процесса литья перемешиванием осуществляется, главным образом, с целью обеспечения более полного ус-

воения и равномерности распределения частиц в матрице на этапах смешивания компонентов.

Для повышения равномерности распределения армирующих фаз применяют следующие способы [5]:

- оптимизация конструкционных и технологических параметров процесса (геометрия лопастей перемешивающего устройства, температурный режим плавки, размер частиц армирующих наполнителей, химический состав матричного сплава, конструкция пресс-формы и ее температура перед заливкой);

- инъекция дисперсных частиц в матричный расплав с инертным газом-носителем;

- уменьшение времени выдержки расплава после окончания перемешивания;

- введение армирующей фазы в ЖТ- состоянии расплава.

Предпочтительным способом смешивания матрицы расплава и неметаллических частиц является использование крыльчатки для диспергирования, погруженной в расплав и работающей таким образом, чтобы создать высокую скорость перемешивания внутри расплава, а на его поверхности лишь небольшой вихрь [45]. Разработанное устройство дает возможность замешать частиц в расплав при сведении к минимуму вероятности появления на поверхности расплава вихря и тем самым минимизировать зарождение газовых пузырьков в расплаве.

Оптимизация конструкции перемешивающего устройства обеспечивает устранение областей с агломерированными структурами армирующих фаз, которые образуются в застойных зонах металлургических печей (например, вблизи стенок тигля) из-за малых значений сил сдвига при перемешивании. Для того, чтобы разрушить агломераты керамических частиц, требуется обеспечить определенный уровень касательных напряжений, превосходящих силы сцепления частиц в этих агломератах. В работе [5] рассматривается конструкция двухшнекового перемешивающего устройства, которое состоит из пары вращающихся в одном направлении, самоочищающихся винтовых смесителей (рис. 1.5). Винты имеют специальные профили, обеспечивающие высокую турбулентность потоков металлической жидкости и высокие значения сил сдвига.

Основная функция шнека состоит в том, чтобы, разрушив агломераты керамических частиц в расплаве при высоких напряжениях

сдвига, обеспечить равномерное распределение дисперсных частиц при высокой интенсивности турбулентного перемешивания.

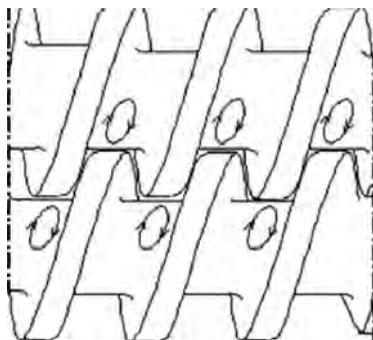


Рис. 1.5. Двухшнековое перемешивающее устройство для получения АКС методом литья перемешиванием [5]

Однако применение такой конструкции не устраняет главной причины агломерации – несмачиваемость частиц керамики расплавом алюминия. Интенсивное воздействие на расплав, которое предлагается использовать в работе, требует не только увеличения энергозатрат и обеспечения повышенной коррозионной стойкости шнекового устройства, но и обязательного использования защитной атмосферы при плавке сплава в условиях сильной турбулентности при интенсивном перемешивании, что увеличивает производственные затраты при получении АКС.

Инжекция дисперсных керамических частиц в матричный расплав является эффективной при использовании смеси армирующего наполнителя с металлическим порошком алюминия, либо армирующих частиц с металлическим покрытием, обеспечивающим их смачивание расплавом. Попадая в матричный расплав, частицы-носители либо металлические покрытия растворяются в матричном расплаве, освобождая дисперсные частицы керамики. Схема процесса, по данным работы [46], представлена на рис. 1.6.

Разработана технология синтеза композиционных материалов на алюминиевой основе методом плазменной инъекции порошковых компонентов в матричные низкотемпературные расплавы и обоснована возможность получения мелкодисперсных армирующих интерметаллидных соединений с высоким содержанием труднора-

творимых компонентов, в частности, переходных металлов, за счет реакций синтеза в микрообъемах расплава [47].

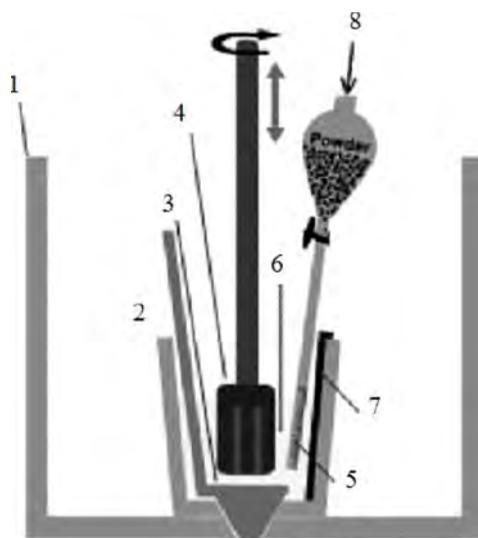


Рис. 1.6. Схема процесса инъекции дисперсных керамических частиц в матричный расплав алюминия [46]: 1 – печь сопротивления, 2 – тигель с расплавом, 3 – стопорное устройство, 4 – перемешивающее устройство, 5 – устройство подачи частиц армирующего наполнителя, 6 – термопара, 7 – защитный экран (дефлектор), 8 – подача инертного газа-носителя (аргон)

Упрощает введение дисперсных керамических наполнителей в расплав алюминия использование предварительно компактированных порошков в брикеты [22, 48] и лигатур [22, 33]. Компактированный наполнитель (в брикетах или прутках) с более высоким содержанием армирующих фаз, чем получаемый АКС, вводится в матричный расплав во время плавки. Состав и структура брикетированных материалов выбираются таким образом, чтобы обеспечить, во-первых, их гравитационное осаждение в ванне расплава, а во-вторых, эффективное диспергирование брикетов при технологически заданных температурных режимах плавки. Сообщается о применении в жидкофазных процессах получения АКС лигатур,

содержащих ультрадисперсные карбонитриды, карбиды, нитриды и бориды, получаемых методом плазмохимического синтеза [40].

В работе [49], используя метод компактирования очищенной смеси порошков алюминия и Al_2O_3 наноразмерных и микронных фракций (50 нм и 16 мкм) после помола в шаровой мельнице, получали дисперсно-упрочненные нанокompозиты с использованием жидкофазного вортекс-процесса. Сообщается, что нано-частицы Al_2O_3 достаточно гомогенно распределены в композитах, с небольшим количеством агломерированных скоплений частиц. При этом обеспечивается уменьшение размеров зерна по сравнению с исходным сплавом.

Наиболее сложной технологической задачей жидкофазных процессов получения АКС является обеспечение смачиваемости дисперсных частиц керамики расплавом алюминия. Отсутствием смачивания расплавом алюминия частиц керамических наполнителей (контактный угол больше 90°) объясняется сложность их введения и равномерного распределения в матричном сплаве, отсутствие прочной связи на контактной поверхности в системе «частица-расплав», и, как следствие, высокая пористость и низкие механические свойства. Отметим, что аналогичные задачи решают металлурги при выплавке сплавов системы Al-Si с использованием мелкодисперсных и пылевидных фракций кристаллического кремния, окисленная поверхность которого представляет собой слой керамической фазы (оксида кремния) [50].

Чтобы улучшить смачиваемость частиц армирующих наполнителей расплавом алюминия, применяют такие методы как нанесение металлических покрытий на поверхность керамических частиц перед введением их в расплав, предварительный нагрев частиц керамики для удаления абсорбируемых газов с их поверхности, уменьшение поверхностного натяжения расплава путем его нагрева до более высокой температуры, изменения химического состава сплава или использования флюсов [5, 19, 51, 52].

В работе [53] представлен анализ особенностей получения и характеристики различных покрытий для армирующих наполнителей, используемых при получении АКС. Отмечается, что металлические покрытия улучшают смачиваемость армирующих частиц, но в то же время, растворяясь в процессе получения АКС в жидком сплаве, изменяют его состав (*in-situ* легирование). Керамические покрытия

уменьшают вероятность протекания межфазных реакций, выступая в качестве диффузионного барьера между армирующими частицами и матрицей. Многофункциональными системами являются многослойные покрытия, которые могут служить для улучшения смачивания, выполнять защитные функции диффузионного и реакционного барьера, способствовать снижению уровня остаточных тепловых напряжений. Разработанные способы нанесения покрытий (методы химического и физического осаждения из газовой фазы, термическое напыление, золь-гель процессы, электролитический и др.) направлены на получение однородного и тонкого (до 0,2–0,6 мкм) слоя без ухудшения свойств армирующих соединений. Однако большинство из методов получения керамических покрытий являются дорогостоящими.

В работе [52] сообщается, что использование флюса системы $\text{KAiF}_4\text{--K}_3\text{AlF}_6$ позволило успешно ввести в жидкий алюминиевый ряд карбидов переходных металлов, боридов и нитридов. При этом указывалось, что флюс удаляет оксидную пленку с поверхности расплава алюминия и защищает частицы керамики от окисления после их ввода в расплав. Однако удаление оксидной пленки с поверхности расплава является не достаточным для самопроизвольного усвоения частиц керамики металлической жидкостью, необходимо, чтобы они вступали в химическую реакцию с алюминием.

Активные исследования проводятся в области использования внешних физических воздействий на расплавы: электромагнитных и высокоэнергетических внешних воздействий, ультразвука, низкочастотных колебаний. Методами электромагнитных и высокоэнергетических внешних воздействий, применяемых в металлургическом цикле обработки расплавов, являются облучение расплавов наносекундными электромагнитными импульсами, магнитно-импульсная и электрогидроимпульсная обработки, обработка электрическим дуговым разрядом в магнитном поле, использование импульсного лазерного излучения [54–58]. Сообщается об использовании методов плазменной инжекции нанодисперсных порошков в металлические расплавы в сочетании с одновременным двухплоскостным магнитодинамическим перемешиванием расплава [59].

Литье АКС с применением ультразвука представляет собой технологию, в которой замешивание несмачиваемых армирующих компонентов в расплав алюминия или его сплава обеспечиваются

применением устройств, создающих эффект ультразвуковой кавитации в расплаве. В процессе ультразвуковой кавитации могут кратковременно (порядка наносекунды) формироваться микрообласти повышенного давления (выше 1000 атм) с локальной температурой до 5000 °С и скоростью нагрева/охлаждения выше 10^{10} К/с, что приводит к дезинтеграции агломерированных комплексов дисперсных частиц армирующего наполнителя и более равномерному распределению в металлической жидкости. Предполагается, что эффекты кавитации, совместно с интенсивным перемешиванием расплава, могут повысить смачиваемость и обеспечить равномерное распределение в расплаве дисперсных частиц даже наноразмерных фракций [5, 60, 61].

В работе [62] установлена возможность использования низкочастотных колебаний для получения АКС в системах Al/Al_2O_3 и $Al-Si/SiC$ в процессе замешивания керамических частиц $\alpha-Al_2O_3$ и SiC в расплавы Al и $Al-Si$. Показано, что использование предварительного кратковременного воздействия низкочастотных колебаний на замешиваемые в расплав смеси порошков корунда и алюминиевой пудры приводит к механохимическому активированию Al_2O_3 и плакированию его поверхности элементом матрицы. В результате замешивания такого порошка удалось снизить температуру получения АКС с 1200°С до 1050°С. Также показана возможность использования метода воздействия низкочастотных колебаний на расплавы $Al-Ti$ для получения АКС Al/TiC синтезом упрочняющей фазы TiC в матричном расплаве (in-situ технология). При этом карбидообразующий элемент входит в состав матричного сплава, а источником углерода является графитовый поршень-излучатель. Образование карбидов титана активируется воздействием низкочастотных колебаний и начинается при перегреве расплава на 200 градусов.

Применение указанных методов повышает стоимость производства АКС. Более эффективным способом, обеспечивающим снижение производственных затрат, является снижение температуры расплава и ввод армирующих наполнителей в металлургическом цикле плавки в ЖТ-состоянии сплава [19].

Способ введения частиц армирующих наполнителей в ЖТ-состоянии матричного сплава в научных публикациях по вопросам получения АКС, как правило, выделяется в отдельное направление

– комполитье, или реолитье [16, 37–39, 51, 63, 64]. Особенностью этих процессов является то, что армирующие частицы добавляются в расплав при температуре в интервале кристаллизации сплава с последующим перемешиванием композиционной смеси с образованием достаточно однородной взвеси с низкой вязкостью. При этом из-за сильного абразивного воздействия со стороны высоковязкого расплава происходит эффективное разрушение адсорбированного на поверхности частиц керамики тонкого слоя газа, который препятствует смачиванию между частицами и матричным сплавом. Также предотвращается осаждение и агрегация армирующих частиц, механически захваченных ЖТ-суспензией, так как матричный сплав содержит большое количество выделившейся при кристаллизации твердой фазы.

В процессе перемешивания высоковязкой суспензии в ЖТ-состоянии сплава обеспечиваются условия формирования физического контакта армирующих частиц с жидкой матрицей, что приводит к повышению прочности их связи с металлической основой, и, как следствие, улучшению смачиваемости, более равномерному распределению армирующих частиц в объеме расплава, снижению пористости, а также к снижению объемной усадки. Указывается, что это один из наиболее экономичных методов изготовления дисперсно-упрочненных сплавов и композитов с короткими волокнами, однако получение однородной структуры с равномерным распределением дисперсных армирующих частиц в матричном сплаве при использовании процессов комполитье остается актуальной задачей [5, 16].

В работе [64] показано влияние параметров процесса комполитье на прочность, пористость и характер распределения частиц карбида кремния в алюминиевом сплаве А356, армированного 10 % (объем.) SiC . Совмещение армирующих компонентов с расплавом проводили при температуре 590, 600 и 610 °С при скоростях перемешивания 200, 400 и 600 об/мин в течение 10, 20 и 30 мин. Установлено, что при увеличении времени перемешивания и уменьшении температуры распределение частиц SiC в матрице становится более равномерным. Однако при увеличении скорости перемешивания гомогенность композитов вначале возрастает, а затем снижается. Повышение температуры и скорости перемешивания приводит во всех случаях к увеличению пористости. При этом фактор равномерности

распределения армирующих фаз преобладает над фактором пористости при формировании прочности композитов. Получено, что для обеспечения наилучших прочностных свойств сплава оптимальными значениями скорости, температуры и времени перемешивания являются 400 об/мин, 590 °С и 30 мин, соответственно.

Остальные разработанные к настоящему времени технологии получения АКС характеризуются более высокими производственными издержками, длительностью и энергозатратами [41].

Одним из наиболее распространенных и быстроразвивающихся процессов получения АКС является литье выжиманием, в котором расплавленный металл заливается в металлическую форму и затвердевает под давлением до конца затвердевания [5]. При этом минимизируется выделение газов, достигается снижение пористости и усадочных дефектов, достигаются отличные свойства отливок. Высокое давление во время затвердевания обеспечивает высокую размерную точность отливок, способствует измельчению зерна, что, в свою очередь повышает механические свойства отливок. Этим способом, как правило, получают композиционные изделия с использованием керамической заготовки (преформы), помещаемой в полость металлической формы. Давление прикладывают к расплавленному металлу ударным воздействием, пока не закончится затвердевание. После того, как заготовка затвердеет, пуансон отводится, и изделие извлекается из формы. Метод литья выжиманием можно также использовать для изготовления отливок из дисперсно-упрочненных композитов после металлургического цикла получения жидкофазных или жидко-твердофазных суспензий [65].

Традиционным способом получения композитов с металлической матрицей, армированных дисперсными частицами, является технология порошковой металлургии (ПМ) [1, 2, 4, 5, 17]. Процесс ПМ включает в себя смешивание тонкодисперсных порошковых материалов (матрицы и армирующих фаз) до получения гомогенного распределения компонентов, уплотнение (прессование) порошков для обеспечения требуемой геометрии, а затем нагревание (спекание) композиционного материала. При смешивании порошков также используются добавки, уменьшающие трение между частицами смеси во время последующего уплотнения и увеличивающие срок службы штампа (например, графит). При хорошем смешивании компонентов в ПМ-процессе получения композиционной смеси

обеспечивается равномерное распределение частиц армирующего наполнителя в матричном порошке, отсутствует агрегация частиц металлических и керамических порошков [5, 17]. После смешивания компонентов композиционную смесь уплотняют, применяя ударное воздействие под давлением, чтобы обеспечить взаимную механическую блокировку частиц. Далее заготовка, в случае необходимости, проходит низкотемпературный цикл нагрева для удаления смазочного материала, с последующим спеканием в муфельной печи в контролируемой атмосфере. Температура выдержки выбирается в диапазоне 0,6–0,8 от температуры плавления металла или соответствующего сплава, продолжительность спекания составляет от 20 до 60 мин. Если в течение периода обработки матричные порошки подвергаются воздействию атмосферы, содержащей кислород и влагу, то под воздействием высокой температуры происходит окисление компонентов смеси, в результате чего сила взаимодействия частиц порошков матричного сплава и армирующего наполнителя будет уменьшаться и, в дальнейшем, будут ухудшаться механические свойства композитов. В связи с этим, процесс ПМ при высоких температурах целесообразно проводить в условиях глубокого вакуума, при которых адсорбированные вещества с поверхности порошков будут удалены, и их окисление эффективно подавлено. Основными достоинствами метода ПМ являются возможность производства изделий сложной конфигурации с высокой размерной точностью и минимальными потерями отходов, равномерным распределением армирующих фаз в матричной основе сплава, при этом могут быть достигнуты такие высокие значения объемной фракции армирующих компонентов, которые не могут быть реализованы в жидкофазных технологиях получения композитов.

В методах литья распылением реализуются высокотемпературные процессы формирования мельчайших капелек расплава в пламени плазменной горелки, электрической дуги или с помощью высокоскоростного газового потока, подаваемого через сопло, с последующим их нанесением на подготовленную поверхность (подложку). Этот метод, как правило, применяют для получения непрерывно-волокнистых металломатричных композитов (режущий и шлифовальный инструмент, электрические щетки и контакты), но также может быть использован для производства дисперсно-упрочненных АКС, если дисперсные частицы упрочняющих фаз

вводятся непосредственно в поток матричного расплава. При этом осуществляется тщательное дозирование порошков, чтобы обеспечить равномерное распределение частиц в композитах [66].

Методы газофазного осаждения/напыления включают процессы физического осаждения матричного сплава из газовой фазы, в том числе электронно-лучевого, магнетронного, электроплазменного напыления, для производства композиционных материалов путем последовательного наложения матрицы на армирующие волокна. Процессы реализуются при относительно невысоких температурах нагрева армирующего волоконного материала, как правило, ниже 200 °С. Методы газофазного осаждения/напыления широко используются для производства АКС, армированных углеродным волокном [67].

Методы жидкофазной инфильтрации весьма разнообразны [68]. В этих технологиях реализуются процессы принудительной или гравитационной фильтрации матричного расплава в микрополости заготовки (преформы), изготовленной на основе волокон (в том числе тканей различного плетения) или дисперсных частиц различных армирующих материалов. Такие композиты могут быть получены гравитационным литьем с использованием армирующих материалов со специальным покрытием, фильтрацией расплава под действием центробежных сил, под действием вакуума. В некоторых источниках информации литье выжиманием (squeeze casting-процесс), с принудительным проникновением расплава в преформу под давлением, также относят к методам жидкофазной инфильтрации [69].

Процессы трения с перемешиванием используются для изготовления так называемых поверхностных композитов, в которых армирующие фазы распределены не по всему объему материала, а только в поверхностном слое композита. В этих процессах осуществляется нагрев за счет работы трения в локальной области между вращающимся инструментом и обрабатываемой деталью до температуры, при которой сплав может легко пластически деформироваться, с подачей армирующих упрочнителей в зону контакта. Локальный нагрев заготовки приводит к формированию мелких и равноосных зерен в результате динамической рекристаллизации, и применение такого вида обработки обеспечивает получение мелкозернистой микроструктуры поверхностных слоев упрочняемого ма-

териала с повышенными механическими свойствами и износостойкостью [41].

Технологии *in-situ* представляют собой процессы получения АКС, при которых упрочняющие фазы синтезируются в матричном сплаве путем протекания контролируемых металлургических реакций. Существует большое количество различных технологических процессов, которые подпадают под эту категорию, включая реакции в системах «жидкость–газ», «жидкость–твердое тело», «жидкость–жидкость» и смешанные реакции в солевых системах (DIMOX-процесс инфильтрации Al-Mg сплава в керамическую заготовку в атмосфере азотсодержащей газовой смеси, XD-процесс производства армированных фазами TiB_2 алюмоматричных композитов, SVC-процесс и др.) [17]. Как правило, в процессе изготовления АКС методами *in-situ* один из реагирующих элементов входит в состав матричного сплава. Остальные реагирующие элементы могут быть доставлены «к месту» металлургической реакции («*in-situ*») либо в составе тонкодисперсной порошковой, либо в составе газообразной фазы, подаваемых в потоке продуваемого через расплав газа. Одним из конечных продуктов реакции являются упрочняющие фазы, гомогенно диспергированные в матрице сплава (например, карбид титана TiC или борид титана TiB_2).

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС-процесс) армирующих фаз может быть реализован в брикетированной реакционной смеси порошков заданного состава, либо непосредственно в расплаве, в котором протекает химическая реакция между частицами реакционно-активных порошков [70, 71]. Синтез армирующих фаз в металлической жидкости также называют САМ-процессом [72]. Экспериментально показана возможность жидкофазного синтеза частиц TiC в алюминиевых сплавах с использованием реакционной смеси порошков титана и углерода в стехиометрическом соотношении [73].

Предпринимаются попытки выплавки металлических композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, армированных керамическими фазами, с использованием флюсовых смесей, например, фторидов M_2TiF_6 и MBF_4 (M – это Li, Na или K) в инертной атмосфере печи. Керамическую фазу предварительно смешивают с флюсом для снижения парциального давления кислорода и проводят плавление флюсовой смеси в инертной атмосфере совме-

стно со сплавом на основе алюминия для получения в нем керамической фазы, например, диборида титана [75].

Технологии *in-situ* синтеза упрочняющих фаз непосредственно в расплаве алюминия или его сплавов имеет очевидные достоинства: возможность получения тонкодисперсных упрочняющих фаз и контроля их содержания, а также их более однородное, равномерное распределение в объеме матричного сплава. При этом обеспечивается сильная межфазная связь между упрочняющими элементами и матричным сплавом, что благоприятно сказывается на механических и трибологических свойствах АКС [74].

Технологии диффузионной сварки композиционных материалов представляют собой твердофазные процессы соединения материалов самой различной природы, в том числе систем «металл/металл», «металл/керамика», «керамика/керамика». Эти процессы концептуально просты и обеспечивают соединение разнородных материалов при отсутствии жидкой фазы, а прочная межфазная связь реализуется путем регулирования температурно-временных режимов и давления, достаточных для обеспечения подвижности атомов и взаимной диффузии взаимодействующих материалов.

Детальный анализ процессов, протекающих при диффузионной сварке, представлен в работе [76]. Существует два возможных механизма твердофазного соединения керамики с металлами без участия жидкого металла. В первом случае металлическая фаза, подвергаясь пластической деформации и заполняя микронеровности и пустоты на поверхности керамической фазы, может с ней образовывать механическую связь. В другом случае, атомы металла могут диффундировать через границу раздела фаз и вступать в химическую реакцию с керамическим материалом, образуя непрерывный слой из продуктов реакции. Металлокерамические промежуточные слои играют важную роль в формировании свойств при изготовлении металлокерамических или металлических композиционных материалов. В этом случае образующиеся промежуточные слои по границам раздела фаз могут не только обеспечивать прочную связь между керамической и металлической фазой, но и уменьшать несоответствие в коэффициентах теплового расширения, служить в качестве защитных (барьерных) покрытий, либо, напротив, активировать инертные поверхности дисперсных керамических частиц. Технологическими преимуществами диффузионной сварки являются

простота реализации процесса и низкая степень деформации, требуемая для соединения крупноразмерных материалов, основными недостатками – большие капитальные затраты и ограниченные возможности для получения изделий сложной геометрии. В некоторых случаях разность значений коэффициентов теплового расширения используемых материалов (например, при использовании нитрида кремния) может приводить к высоким остаточным напряжениям на границе раздела фаз в процессе охлаждения.

Для повышения прочности и пластичности дисперсно-упрочненных сплавов также широко применяются методы пластической деформации, таких как экструзия, прокатка, ковка, горячая и холодная штамповка. Термомеханическая обработка приводит к существенному изменению микроструктурных параметров сплава, уменьшению пористости и, как следствие, повышению механических и эксплуатационных свойств изделий. Влияние параметров процесса холодной прокатки с различной степенью обжатия (30, 60, 75, 85 и 95 %) на пористость, микроструктуру и механические свойства дисперсно-упрочненных сплавов А16061 / 10 % (об.) SiC, полученных методом комполитья, исследовали в работе [77]. Анализ структуры композитов показал, что после прокатки со степенью обжатия 95% обеспечивается полностью равномерное распределение частиц карбида кремния в матрице и уменьшается пористость. При этом предел прочности при растяжении и относительное удлинение составили, соответственно, 306,7 МПа и 7,9 %, что в 4,6 и 3,3 раза больше, чем у неупрочненного сплава.

В некоторых работах, посвященных вопросам разработки новых и усовершенствования существующих технологий производства алюмоматричных композитов, реализуются элементы сразу нескольких методов получения АКС. Такие процессы, по сути, носят характер гибридных технологий.

В работах [78, 79] описываются комбинированные технологии получения АКС, сочетающие элементы традиционной порошковой металлургии и ЖТ-литья (тиксолитья), для которого характерным является нагрев сплава выше температуры солидуса для получения литой заготовки. В комбинированных технологиях (SPP-процесс) [78] смешивание компонентов осуществляется в твердофазном состоянии, как и в методах ПМ. Затем композиционная смесь предварительно уплотняется (компактируется) и нагревается до перехода в

ЖТ-состояние матричной основы, после чего происходит ее окончательное уплотнение под высоким давлением для получения готового изделия. Отмечается, что данная технология характеризуется более высокой эффективностью и низкой стоимостью производства композиционных сплавов по сравнению с методами ПМ.

Примером комбинированных технологий также, вероятно, могут служить технологии получения композитов, сочетающие в себе элементы твердофазных и жидкофазных методов, в том числе ПМ, жидкофазной инфильтрации, с процессами *in-situ* (реактивный синтез, реакционное прессование). Смешивание компонентов осуществляется в твердофазном или жидкофазном состоянии матричного сплава, с последующей реализацией химических реакций между реагирующими компонентами смеси (например, алюминия с оксидами меди, титана) и образованием новых упрочняющих керамических фаз (например, Al_2O_3 , TiB_2 в $Al-Cu$ матрице) [80].

Таким образом, можно констатировать, что обширные исследования, проводимые в течение прошедших лет с целью разработки новых и усовершенствования известных методов получения АКС, полученные экспериментальные и теоретические результаты позволили предложить для использования большое многообразие различных вариантов твердофазных, жидкофазных, жидко-твердофазных, газофазных и комбинированных методов синтеза дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия. При этом важно отметить следующее:

1) Наиболее низкзатратными и экономически эффективными для массового производства остаются жидкофазные (литье перемешиванием) и жидко-твердофазные (комполитье) процессы получения АКС. При этом комполитье более перспективно по сравнению с литьем перемешиванием, обеспечивая лучшие условия введения дисперсных керамических частиц, более равномерное распределение армирующих фаз в объеме матричного сплава при меньших производственных издержках процесса. Тем не менее, обеспечение равномерного распределения и хорошей смачиваемости дисперсных частиц керамики при сохранении невысоких производственных затрат остается актуальной задачей для ЖТ-процессов. Развитие производства дисперсно-упрочненных АКС определяется решением проблем, связанных с совершенствованием научно-технологичес-

ких основ создания эффективных ресурсосберегающих металлургических процессов получения таких сплавов.

2) Технологии *in-situ* имеют такие важные достоинства как возможность синтеза тонкодисперсных упрочняющих фаз и контроля их содержания непосредственно в расплаве, равномерное распределение дисперсных частиц керамических фаз в объеме матричного сплава. При этом обеспечивается сильная межфазная связь между упрочняющими элементами и матричным сплавом, что благоприятно сказывается на механических и трибологических свойствах изделий. Однако практическая реализация технологических процессов *in-situ* характеризуется более высокой стоимостью по сравнению с литьем перемешиванием и комполитьем при получении дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов.

1.3. Физико-химические процессы на межфазной границе раздела в системе «алюминий–керамическая фаза»

Исследованию структуры границы раздела в АКС посвящено большое число научных работ, поскольку граница раздела «матрица-армирующая фаза» играет решающую роль в формировании таких свойств АКС, как сдвиговая прочность и прочность при растяжении, ударная вязкость, модуль упругости, термостойкость, теплопроводность и др. [81–89].

Упрочнение алюминиевых сплавов керамическими фазами зависит от прочности межфазной связи между матрицей и армирующими элементами и определяется процессами эволюции границы раздела на микроструктурном, кристаллографическом и атомном уровнях. Сильная межфазная связь позволяет передавать и распределять нагрузку от матрицы к армирующим фазам. Механическая связь возникает при механическом сцеплении между матричным сплавом и упрочняющей фазой, химическая связь – в случае обмена электронами между атомами армирующих соединений и сплава. Сильная межфазная связь между матричным сплавом и упрочняющей фазой обычно характерна для систем с химическим взаимодействием между матрицей и армирующим наполнителем, при этом продукты реакции и их свойства определяются природой химической связи.

Сопротивление ползучести армированного керамическими частицами сплава зависит от передачи нагрузки через границу раздела «матрица-армирующая фаза», которая определяется прочностью межфазной связи. В работе [53] сообщается, что АКС системы A_1/TiB_2 , синтезированные методом *in-situ*, характеризуются более высоким сопротивлением ползучести по сравнению с композитами A_1/TiB_2 , полученными методом порошковой металлургии благодаря сильной межфазной связи матрицы с тонкодисперсными частицами боридов.

Усталостные свойства АКС также определяются состоянием границы раздела. Относительно низкая ударная вязкость, присущая дисперсно-упрочненным сплавам, является следствием существенных различий между упругими, пластическими и теплофизическими свойствами их металлической и керамических структурных составляющих. Несоответствия свойств матрицы и керамических фаз по границам раздела приводят к преждевременному разрушению сплава. Исследования дисперсно-упрочненных АКС систем A_1/SiC , $A_1-Cu-Mg/SiC$, A_1-Cu/SiC показали, что скорость распространения усталостной трещины выше при появлении хрупких продуктов реакции на границе раздела при более низких значениях напряжений, а наличие грубых интерметаллидных включений, выделяющихся по границам раздела, снижает их механические свойства [83]. Анализ характера разрушения образцов АКС показывает, что скопление частиц в агломераты и слабые связи по поверхности раздела «частица SiC – матрица» являются причиной образования трещин [90].

Остаточные напряжения, в основном термического и механического происхождения, являются неотъемлемой характеристикой композиционного материала на металлической основе [81]. Термические напряжения возникают из-за различия в коэффициентах расширения компонентов ММК. Поскольку температуры эксплуатации композитов отличаются от температур, при которых осуществляется их получение, различное термическое расширение/сжатие упрочняющей фазы и матрицы приводит к возникновению термических напряжений при охлаждении. В частности, литые композиты с металлической матрицей изготавливают при температурах гораздо выше комнатной, поэтому вероятность возникновения высоких уровней термических напряжений увеличивается.

Еще один возможный источник остаточных напряжений в компонентах – фазовые превращения, сопровождаемые объемными изменениями. Поскольку в процессе фазового превращения компонент обычно стеснен другими компонентами композита, соответствующие равновесные значения объемного изменения не могут быть реализованы; в результате возникают существенные остаточные напряжения. Как экспериментальные, так и аналитические исследования распределения остаточных напряжений показали, что легко возникают очень высокие уровни остаточных напряжений, намного превышающие предел текучести любого сплава [81].

В дисперсно-упрочненных АКС, в которых частицы армирующих фаз равномерно распределены в матричном сплаве, формируется изотропная структура композита, эффективно сопротивляющаяся пластической деформации. В работе [22] отмечается, что распределение дисперсных частиц в твердофазном состоянии матрицы даже при значительном увеличении температуры не изменяется, поскольку частицы, разобщенные матрицей, за счет диффузионного переноса почти не агломерируют. Дислокации, встречая на пути частицы, либо огибают их, либо перерезают, на что требуется приложение работы. При относительно однородном распределении армирующих фаз и лучшей межфазной прочности дисперсно-упрочненные АКС, армированные частицами керамики, показывают высокую износостойкость и антифрикционные свойства, не обнаруживают склонности к горячеломкости.

Исследования армированных керамическими фазами композитов Al/SiC , Al/B_4C , Al/TiC и Al/TiB_2 показали, что наиболее высокими значениями модуля упругости и прочности на растяжение характеризуются сплавы системы Al/TiC . Отмечается, что повышение прочностных свойств композитов Al/TiC связано с обеспечением целостности связи на границе раздела между матричным сплавом и карбидом титана [84].

Сравнительный анализ АКС систем B_4C , SiC и Al_2O_3 (0-20 % об. армирующих частиц), полученных литьем перемешиванием с последующей горячей экструзией композитов проводили в работе [85]. Установлено, что в композитах системы Al/SiC на границе раздела фаз образуется слой, содержащий продукты химической реакции, при использовании длительной обработки расплава (более 30 мин). В композитах систем Al/B_4C и Al/Al_2O_3 по границам разде-

ла фаз продуктов реакции не обнаружено. Анализ поверхности разрушения образцов показал, что для сплава, армированного B_4C прочность межфазной связи выше по сравнению с двумя другими композитами.

Прочность и жесткость сплава системы $Al-Mg-Si$ (A356), армированного nano-частицами Al_2O_3 , возрастает нелинейно с увеличением содержания наполнителя до 1,5 % (об.) и снижается при дальнейшем повышении содержания оксида алюминия. Это объясняется агломерацией частиц, ростом числа дефектов структуры и микропористости по границам раздела фаз [49].

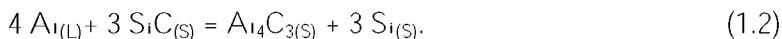
В работе [86] обсуждаются результаты исследований получения дисперсно-упрочненных АКС, армированных карбидными керамическими наполнителями SiC и B_4C с использованием жидкофазного процесса перемешивания (*stir*-процесса). Сравнительный анализ исходного сплава и полученных композитов показал, что армирующие частицы SiC имеют более равномерное распределение в объеме матричного сплава, с чистыми границами раздела без присутствия хрупких фаз, а износостойкость композитов Al/SiC выше, чем у сплавов, армированных частицами B_4C .

Изменение структуры границы раздела «матрица-армирующая фаза» в АКС системы $Al-Mg/B_4C$, полученных методом литья перемешиванием, при микролегировании цирконием в соотношении Zr/B_4C (мас.) до 0,1 исследовали в работе [87]. Цирконий вводился в составе лигатуры для улучшения смачиваемости частиц B_4C и повышения эффективности комполитя. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии установлено, что при добавлении циркония по границам раздела формируется реакционный слой, содержащий Zr , Al , B и C . Методом рентгеновской дифракции извлеченных из композита армирующих частиц установлено, что основной фазой переходного слоя является ZrB_2 . Отмечается, что формирование ZrB_2 происходит в результате экзотермической реакции, в микрообласти вокруг частиц и их агломератов может происходить локальное повышение температуры. Такое повышение температуры вокруг агломератов в комбинации с турбулентным перемешиванием расплава способствует смачиванию армирующих частиц и их более равномерному распределению в расплавленном алюминии. Помимо повышения эффективности комполитя, образование реакционного слоя после микролегирова-

ния Zr приводит к формированию прочных адгезионных связей на межфазных границах, и, как следствие, увеличению предела прочности на разрыв и относительного удлинения АКС на 8 и 30 % соответственно.

Процессы физико-химического взаимодействия на границе раздела между матрицей и армирующим наполнителем, результатом которой является образование промежуточного слоя на границе раздела со свойствами, отличными от свойств матрицы и армирующей фазы, в значительной степени определяют прочность межфазной связи и свойства сплавов. Эволюция армирующих фаз и тип продуктов химической реакции зависят от температуры, давления, атмосферы в печи, состава сплава и структуры поверхности армирующей фазы. Межфазная реакция может уменьшить межфазную энергию границы раздела «матрица-армирующая фаза» в АКС и благодаря образованию химической связи улучшить адгезию сплава к керамическим фазам, физические и механические свойства композитов [53, 88–91].

Основными проблемами, связанными с формированием прочных адгезионных связей и обеспечения термодинамической устойчивости границ раздела между алюминиевым сплавом и углеродными наполнителями, а также карбидом кремния, является несмачивание наполнителей жидким алюминием при низких температурах расплава (до 1000–1050 К) и протекание химической реакции между армирующими компонентами и алюминием при более высоких температурах. Реакция между жидким алюминием и армирующими наполнителями в металлургическом цикле выплавки АКС приводит к образованию карбида алюминия на границе раздела «алюминий-армирующая фаза» [53]:



Образование хрупкого реакционного слоя, включающего продукт реакции Al_4C_3 , неблагоприятно воздействует на высокотемпературную ударную вязкость и усталостную прочность АКС. Карбид алюминия восприимчив к воздействию влаги и гидролизуеться до гидроксиды алюминия, при этом газообразным продуктом реакции

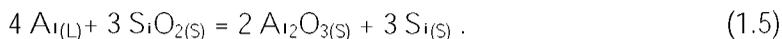
является метан. Известно, что такое воздействие влаги вызывает коррозию вокруг частиц SiC и поверхности раздела фаз [75]. Однако сообщается, что реакция алюминия с карбидом кремния может быть предотвращена при использовании в качестве матрицы Al-Si сплава с высоким содержанием кремния [91].

В работе [92] исследовали полученные жидкофазным процессом литья с перемешиванием гибридные (полиармированные) АКС на основе матричного сплава AlSi7Mg, армированные частицами из карбида кремния и стеклогуглерода. Показано, что добавки магния и стронция в жидкий сплав приводят к нарушению целостности оксидной пленки на поверхности расплава, уменьшают его поверхностное натяжение и способствуют смачиванию расплавом керамических частиц. При этом образование нежелательных хрупких фаз, таких как Al_4C_3 и Mg_2Si по границам раздела «матрица/армирующая фаза» не установлено. Утверждается, что наряду с благоприятным влиянием высокого содержания кремния в сплаве, магний и стронций снижают реакционную способность армирующих наполнителей в системах Al/SiC и Al/C и оказывают положительное влияние на прочность межфазной связи между матрицей и армирующими фазами.

АКС системы Al/Al₂O₃ обладают высокой прочностью при повышенных температурах, износостойкостью, демпфирующими свойствами, электропроводностью, теплопроводностью и низким коэффициентом теплового расширения [53]. Оксид алюминия в чистом алюминии считается идеальной упрочняющей фазой, поскольку не вступает с ним в химическую реакцию. Основными проблемами, связанными с формированием прочных адгезионных связей и обеспечения термодинамической устойчивости границ раздела между алюминиевым сплавом и алюмооксидными керамическими частицами в АКС, является несмачивание наполнителей жидким алюминием при низких температурах расплава и протекание химической реакции между легирующими элементами алюминиевых сплавов, такими как магний с образованием MgO и MgAl₂O₄. Сообщается, что MgO может образовываться при высоком содержании магния (более 1,5 % мас.) и низкой температуре обработки, в то время как образование шпинели происходит при низком содержании магния (менее 1,5 % мас.) [53]:



Оксид кремния SiO_2 , содержащийся в армирующих наполнителях или присутствующий на поверхности частиц в качестве барьерного слоя, реагирует с расплавом алюминия с образованием Al_2O_3 и Si [53]:



Как следует из уравнения (1.5), реакционная способность кремнийоксидной керамики по отношению к алюминию может быть причиной деградации армирующих фаз по границам раздела «алюминий/оксид кремния» как в процессе получения АКС, так и в процессе дальнейшей эксплуатации композитов. Тем не менее, в связи с доступностью и низкой стоимостью кварцевых материалов, не прекращаются попытки применения оксида кремния в качестве армирующих наполнителей, в том числе в полиармированных АКС, например, систем $\text{Al}/\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [93, 94].

В целом, влияние оксида кремния на свойства АКС изучено достаточно детально, начиная с ранних исследований в области получения ММК с использованием кварцевых материалов [95, 96]. Так, в работе [95] исследовались алюмоматричные композиционные материалы, полученные жидкофазными металлургическими методами с использованием до 25 % (мас.) кварцевого песка при введении в технически чистый алюминий (сплав LM-0) и в эвтектический алюминиево-кремниевый сплава (LM-6). Результаты сканирующей электронной микроскопии композитов показали наличие пустот вокруг частиц песка по границам раздела «матрицы/оксид кремния». Испытания образцов АКС на растяжение свидетельствовали о низкой адгезионной прочности оксидных частиц с матрицей. При этом предел прочности при растяжении алюминия уменьшился с 92 до 62 МПа, а эвтектического силумина LM-6 с 184 до 112 МПа после введения 20 % (мас.) частиц песка. Также установлено снижение прочности на сжатие. Твердость АКС на основе легированного магнием технически чистого алюминия увеличилась с 52 до 78 НВ, в то

время как твердость АКС на основе эвтектического силумина практически не изменилась.

При исследовании АКС, полученных жидкофазными металлургическими методами с использованием дисперсных частиц α -кварца (средний размер 53 мкм) было установлено, что магний повышает смачиваемость оксидных частиц расплавом алюминия [96]. При этом в композитах формируется реакционная зона с повышенным содержанием магния по границам раздела «матрица/оксид кремния». Твердость композитов $Al/2,5\%$ (масс.) SiO_2 в четыре раза больше, а износостойкость в три раза больше, чем у чистого алюминия.

Прочность, твердость и механизм формирования трещин в АКС на основе алюминиевого сплава LM6 ($Al-12\%$ мас. Si), армированного дисперсными частицами SiO_2 , исследовали в работе [97]. Экспериментально установлено, что прочность на разрыв и значения модуля Юнга уменьшаются, а твердость повышается с увеличением содержания диоксида кремния в сплаве с 5 до 30 % (объем.).

В работе [98] сообщается, что добавление частиц кремнезема уменьшает коэффициент трения легированного магнием $Al-Cu$ сплава (A206). Скорость абразивного износа АКС возрастает с увеличением приложенного давления от 0,35 до 1,75 МПа и с увеличением содержания песка кремнезема от 0 до 13%. Указывается, что высокая скорость износа может быть результатом низкой трещиностойкости композитов, содержащих частицы кремнезема. Термическая обработка T6 существенно не влияет на коэффициент трения или скорость износа кварцсодержащих АКС.

Необходимым условием формирования прочных адгезионных связей на межфазных границах в жидкофазных процессах получения дисперсно-упрочненных АКС является смачиваемость частиц армирующих фаз расплавленным металлом [53]. Смачивание обеспечивает появление и развитие контактной поверхности по границам раздела фаз, и, соответственно, определяет необходимые условия начала протекания диффузионных и химических процессов.

Диффузионный поток J определяется как количество диффундирующих частиц, пересекающих единицу поверхности, перпендикулярную к направлению потока, в единицу времени (первый закон Фика) [99]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (1.6)$$

где $\frac{\partial C}{\partial z}$ – градиент концентрации, а D – коэффициент диффузии.

При нестационарной диффузии величина потока изменяется с расстоянием z и временем t . Это изменение равно изменению концентрации во времени с обратным знаком:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial(D \partial C / \partial z)}{\partial z}. \quad (1.7)$$

Если коэффициент диффузии D не зависит от концентрации, то уравнение (1.7) принимает следующий вид [99]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (1.8)$$

Решение уравнений (1.7) и (1.8) зависит от геометрических и граничных условий на границах раздела фаз [99].

В тех случаях, когда диффузия реагирующих веществ и продуктов реакции осуществляется достаточно быстро и нет затруднений в образовании новой фазы, процесс лимитируется скоростью химической реакции на границе раздела фаз. Однако присутствующие оксидные пленки на поверхности расплавленного металла и адсорбированные загрязняющие вещества на поверхности армирующих фаз, являясь диффузионным барьером, как правило, приводят к увеличению контактного угла и ухудшают смачиваемость армирующего элемента расплавленным металлом. Чтобы обеспечить смачивание армирующих наполнителей расплавом алюминия, широко используют различные методы предварительной обработки поверхности и нагрева наполнителей перед их введением в расплавы, нанесения металлических покрытий на поверхность армирующих элементов, введение различных добавок в расплав химически активных элементов (магний, титан, цирконий, стронций и др.) [19, 87, 92, 100].

В работе [100] исследовали влияние предварительной обработки армирующего наполнителя, заключающейся в искусственном окислении частиц черного карбида кремния, на структуру границы раздела «матрица/ SiC » в композитах на основе сплава $\text{Al}_1\text{6061}$ (на основе системы Al-Mg-Si), полученных методом комполитья. Установлено, что искусственное окисление приводит к формированию защитного (барьерного) слоя SiO_2 толщиной 50 нм, окружающего частицы SiC . Перед изготовлением отливок методом литья выжиманием сплав выдерживали при $700\text{ }^\circ\text{C}$ от 5 до 10 мин. Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что в процессе получения композиционной смеси между элементами матричного сплава и частицами керамических фаз химическая реакция не протекает. Это является следствием низких температур и небольшого времени выдержки в жидком состоянии сплава. Длительные выдержки при $800\text{ }^\circ\text{C}$ композиционного материала приводит к образованию большого количества фазы Al_4C_3 . При этом защитный слой SiO_2 , окружающий частицы SiC , реагирует с расплавленным сплавом с образованием шпинели MgAl_2O_4 .

Предварительное нанесение покрытий на армирующие частицы является одним из эффективных методов повышения функциональности керамических материалов, таких как карбид кремния (SiC) и оксид алюминия (Al_2O_3), а также углеродных наполнителей (графит).

В качестве защитного покрытия для уменьшения деградации карбида кремния во время изготовления АКС используются оксидные SiO_2 - и TiO_2 -покрытия на армирующих компонентах [101]. SiO_2 -покрытия получают, в основном, термическим окислением частиц карбида кремния. В процессе изготовления композитов на основе сплавов Al-Si-Mg с окисленными частицами карбида кремния, слой SiO_2 вступает в реакцию с жидким алюминиевым сплавом с образованием поликристаллического слоя шпинели MgAl_2O_4 и Mg_2Si . В сплавах с высоким содержанием магния образование тонкодисперсных кристаллов MgO более вероятно, чем MgAl_2O_4 . В результате, частицы SiC оказываются покрытыми сложными комплексами оксидных слоев. Исследование этих композитов при 1073 K показало, что защитный оксидный слой стабилен при этой температуре, и деградация частиц SiC происходит в меньшей степени по сравнению с композитами, армированными частицами без

покрытий. Толщина слоя $MgAl_2O_4$ зависит от толщины слоя SiO_2 на частицах SiC. Низкая степень окисления приводит к формированию более тонких барьерных слоев $MgAl_2O_4$ в композиционном материале, что приводит к снижению эффективности защиты. Тем не менее чрезмерное увеличение толщины слоя может приводить к повышению хрупкости границы раздела, снижая тем самым прочность композита.

Оксидные покрытия (Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2) на частицах SiC обеспечивают определенную степень их защиты при изготовлении АКС. Тем не менее, формирование Al_4C_3 не может быть полностью предотвращено в процессе обработки при более высоких температурах, то есть выше 1050 К или при длительной выдержке расплава. Это происходит либо из-за растворения керамического покрытия расплавом, либо в результате реакции покрытия с некоторыми элементами, присутствующими в матрице (магний в матрице может вступать в реакцию с частицами Al_2O_3 с образованием шпинели). Карбидные и нитридные покрытия, такие как TiC, TiN и B_4C дают лучшую степень защиты армирующих элементов, чем оксидные покрытия [53].

1.4. Смачивание алюмооксидной и карбидной керамики жидкими алюминиевыми сплавами

Важным аспектом при синтезе дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов является смачиваемость частиц армирующих фаз расплавленным металлом. Смачивание обеспечивает непрерывный физический контакт между фазами, необходимый для достижения прочных адгезионных связей. Процессы смачивания расплавом поверхности дисперсных частиц твердых фаз являются начальными стадиями большинства физико-химических явлений, связанных с взаимодействием компонентов в системе «металлическая жидкость/неметаллическая фаза», в том числе в системах с наноструктурированными керамическими материалами [3, 53, 82].

Смачиваемость твердых частиц металлической жидкостью оценивается значением контактного угла, или угла смачивания θ , который описывается известным уравнением Юнга–Дюпре [53]:

$$\sigma_{LV} \cos \theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} , \quad (1.9)$$

где σ_{LV} – поверхностное натяжение жидкого металла, σ_{SV} – поверхностная энергия твердого тела, и σ_{SL} – это межфазная энергия «твердое тело/жидкость».

Из уравнения Юнга–Дюпре следует, что угол смачивания уменьшается при увеличении поверхностной энергии твердого тела σ_{SV} , уменьшении межфазной энергии «твердое тело/жидкость» и уменьшении поверхностного натяжения жидкости σ_{LV} . Для смачивающей твердое тело жидкости $\theta < 90^\circ$, то есть $\sigma_{SV} > \sigma_{SL}$.

Адгезия и смачивание поверхностей неметаллических соединений расплавами алюминия и его сплавов имеют ряд особенностей. Известно, что расплавы алюминия имеют поверхностное натяжение σ_{LV} , значительно превышающее поверхностное натяжение обычных жидкостей [102]. Для осуществления адгезионного взаимодействия расплавов алюминия и его сплавов, обладающих высокими значениями σ_{LV} , с неметаллическими фазами необходимо затратить большую работу адгезии. Молекулярное взаимодействие контактирующих с расплавом оксидных и карбидных фаз не позволяет создать такую работу адгезии. Однако при контакте жидкого алюминия с твердыми поверхностями неметаллических соединений могут происходить физико-химические процессы растворения, диффузии и химического взаимодействия контактирующих пар. В зависимости от состава и технологии получения АКС может доминировать либо один из этих физико-химических процессов, либо проявляться сочетание нескольких из них. В работе [103] сообщается, что экспериментально установленное значение работы адгезии на границе раздела алюминия и Al_2O_3 (~ 900 мДж/м²) в 3 раза превышает теоретическую величину, соответствующую работе взаимодействия, обусловленную силами Ван-дер-Ваальса (~ 300 мДж/м²), и может объясняться образованием химической связи между алюминием и его оксидом.

Одной из особенностей физико-химического взаимодействия с неметаллическими соединениями является наблюдаемое в алюминиевых сплавах увеличение работы адгезии в определенном диапазоне температур. Для расплавов алюминия при повышении температуры наблюдается рост работы адгезии, снижение краевого угла и улучшение смачивания [104].

Температурные зависимости смачиваемости корунда расплавами Al , Al -6%Si, Al -3%Mg определены в работе [62]. Показано, что рас-

текание расплавов по $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит только при температуре выше 1200 °С. Установлено, что для обеспечения лучшей смачиваемости нужно использовать сплавы, в состав которых входят металлы, обладающие большим, чем у алюминия сродством к кислороду, при этом расплавы лучше всего растекаются по подложкам с наименьшей шероховатостью.

Регулятором смачивания в расплавах алюминия являются оксидные пленки на твердой поверхности неметаллических частиц. Алюминий и его сплавы чрезвычайно чувствительны к окислению и наличие даже ничтожно малого количества кислорода достаточно, чтобы мгновенно (порядка 10^{-23} с) образовался монослой оксида алюминия даже при комнатной температуре [104]. При температуре 700 °С образование оксидной пленки на жидком алюминии происходит при парциальном давлении кислорода порядка 10^{-44} Па [103]. В связи с этим определить реальный контактный угол между жидким алюминием и подложкой керамики является трудноразрешимой технической проблемой, и поэтому наблюдается большой разброс экспериментальных данных по определению поверхностного натяжения жидкого алюминия [105] и контактного угла в системах «алюминий/керамика» (рис. 1.7, [104]).

Исследование влияния поверхностных оксидных пленок на смачиваемость, микроструктуру и межфазную прочность границы раздела в системах $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Al/TiO_2 , Al/ZrO_2 и Al/SiO_2 изучено в работе [106]. Показано, что кислород в атмосфере печи играет важную роль в процессе взаимодействия расплавленного алюминия и оксидной керамики. Наличие непрерывной оксидной пленки толщиной даже несколько нанометров на поверхности жидкого алюминия, формирующаяся либо перед введением образца в вакуумную камеру или в результате реакции остаточного кислорода атмосферы печи с алюминием, могут существенно повлиять на смачиваемость и прочность адгезионной связи между алюминием и оксидной керамикой. Влияние оксидной пленки на смачиваемость и прочность адгезионной связи зависят от реакционной способности алюмооксидной керамики.

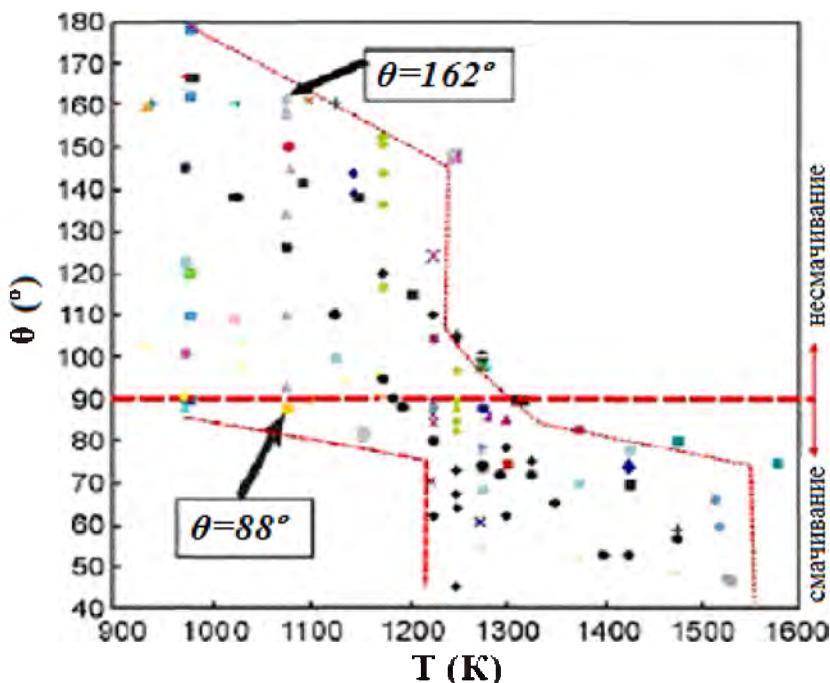


Рис. 1.7. Температурная зависимость контактного угла смачивания в системе Al/Al₂O₃ [104]

Помимо парциального давления кислорода и температуры, на величину контактного угла при экспериментальных измерениях методом лежащей капли, большое влияние оказывают состояние поверхности подложки, масса капли, время выдержки, природа исследуемых материалов (химический и минералогический состав, способ получения керамики, особенности ее обработки и т.д.), примеси.

Основным механизмом смачивания неметаллических частиц расплавом является адсорбция атомов алюминия на контактной поверхности. В зависимости от природы частиц могут быть реализованы два типа адсорбции – физической и химической. При физической адсорбции граница раздела фаз не претерпевает изменений, однако атомы металлической жидкости могут проникать в неметаллические материалы до определенного уровня насыщения. Способность к физической адсорбции сильно зависит от состояния поверхности неметаллических частиц, в том числе ее шероховатости. При-

соединение атомов жидкости к плоской поверхности контакта затруднено, в то время как шероховатые поверхности неметаллических фаз обеспечивают более легкое присоединение атомов металлической жидкости.

При хемосорбции на границе раздела фаз формируется новый тип соединений, от состава которых зависит кинетика протекаемых реакций и смачивание неметаллических фаз металлической жидкостью. Примером, как сообщается в работе [107], может служить система $Al-C$, в которой на границе раздела «алюминий/углерод» образуется карбид Al_4C_3 (рис. 1.8), что способствует улучшению смачивания углеродного наполнителя расплавом алюминия (рис. 1.9).

Механизм снижения контактного угла в системе Al /графит поясняется рис. 1.10 [107]. Резкое уменьшение контактного угла от θ_0 до θ_1 обусловлено раскислением алюмооксидного слоя в соответствии с реакцией



При этом для уменьшения контактного угла с течением времени при изотермической выдержке требуется, чтобы исходящий поток кислорода (в Al_2O) был больше, чем входящий поток атомов кислорода к контактной поверхности [107].

Также отмечается, что присутствие на контактной поверхности оксида кремния SiO_2 замедляет процесс раскисления алюмооксидного слоя, так как кремнезем служит донором атомов кислорода, обеспечивая возможность образования Al_2O_3 в соответствии с реакцией (1.5). В связи с этим, протекание химической реакции между алюминием и SiO_2 ухудшает смачивание окисленной поверхности карбида SiC жидким алюминием, поскольку слой SiO_2 на поверхности карбида кремния превращается в слой Al_2O_3 . Дальнейшее, более плавное снижение контактного угла от θ_1 до θ_2 (рис. 1.10) обусловлено кинетикой образования Al_3C_4 по границам раздела «алюминий/графит» в соответствии с реакцией (1.1).

Смачивание жидким алюминием графита, карбида углерода и оксида алюминия исследовали в работе [108]. Контактный угол измеряли в условиях высокого вакуума в интервале температур 1000–1300 °С.

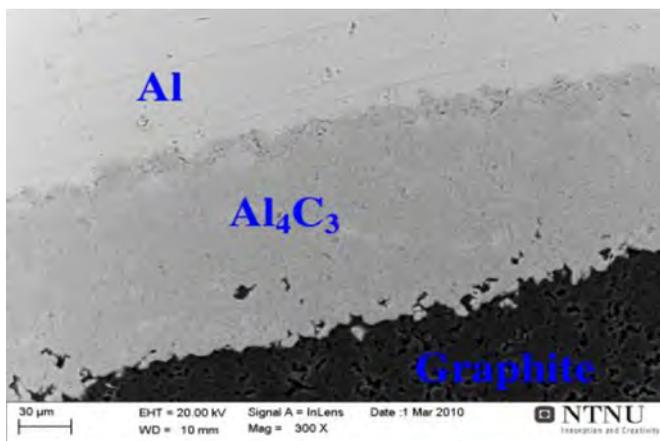


Рис. 1.8. Микрофотография поперечного среза образца сплава системы Al/графит (после выдержки 250 мин при температуре 1100 °C) [107]

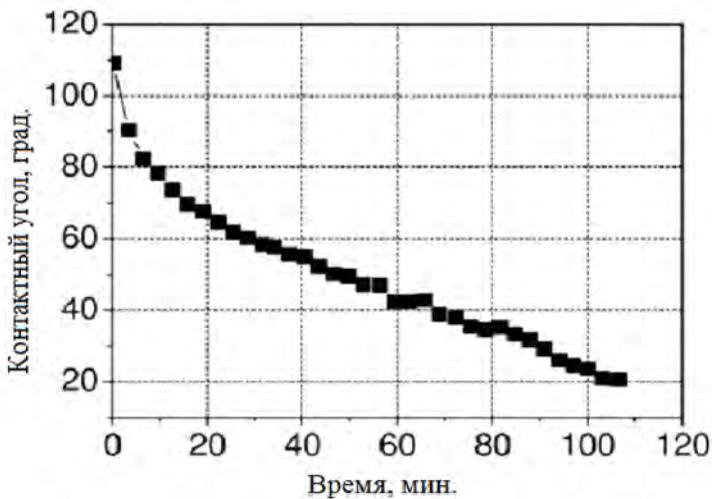


Рис. 1.9. Изменение контактного угла от времени изотермической выдержки в системе Al/графит при 1200 °C [107]

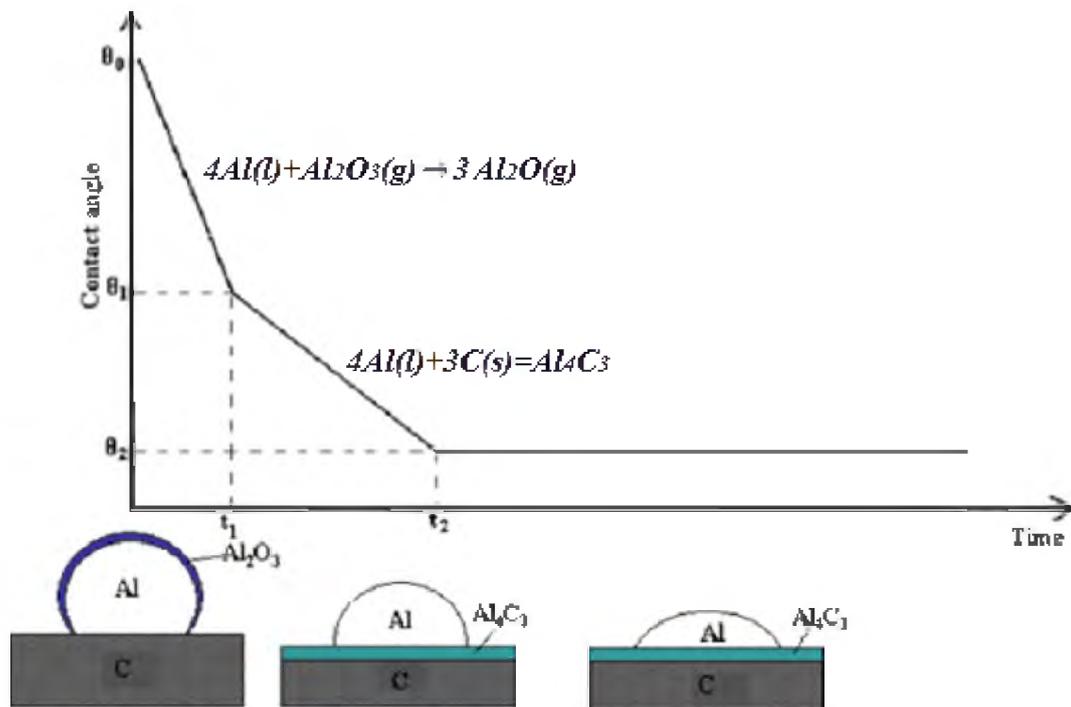


Рис. 1.10. Изменение смачиваемости в системе «жидкий алюминий – углерод» в зависимости от времени (по данным работы [107])

Для описания оценки смачивающей способности чистого алюминия исследованных материалов при более низких температурах использовались полуэмпирические расчеты. Рассчитанные углы смачивания при 700 °С составили около 97° для системы Al/Al₂O₃, 92° для стекловидного графита, 126° для одно- и поликристаллического графита и 79° для монокристаллического SiC.

Это указывает на то, что алюминий не смачивает оксид алюминия и графит (или Al₄C₃) при температурах, применяемых в литейных технологиях, но может смачивать SiC. Повышение температуры и времени выдержки улучшает смачиваемость керамики жидким алюминием (рис. 1.11, [108]).

В процессе изотермической выдержки расплава алюминия на подложке алюмооксидной керамики (Al₂O₃) происходят процессы постепенного удаления кислорода из оксидного слоя и испарения жидкого металла с течением времени. При этом фиксируется уменьшение контактного угла (рис. 1.12) [104].

Исследование смачивания расплавами Al-Si-Mg керамических материалов различных типов (SiC, SiO₂, SiC/ SiO₂) проводилось в работе [109]. Установлено, что контактный угол в системе Al/SiO₂ уменьшается при увеличении температуры и времени изотермической выдержки (рис. 1.13) [109]. Также показано, что контактный угол с течением времени сильнее снижается при использовании аморфных материалов и с применением сплавов с высоким содержанием магния.

Связь между контактным углом и прочностью при сдвиге адгезионного соединения в системе Al/Al₂O₃ исследовали в работе [110] при изменении температуры, времени выдержки и легирования Ti и Sn. Установлено, что при увеличении работы адгезии (уменьшении контактного угла) наблюдалось увеличение значений предела прочности при сдвиге в системе Al/Al₂O₃.

Покрытие титаном алюмооксидной керамики эффективно снижало контактный угол и улучшало прочность межфазной связи на границе раздела Al/Al₂O₃. Однако легирование алюминия титаном не приводило к заметному изменению контактного угла и прочности межфазной связи. Прочность при сдвиге адгезионной связи в системе Al/Al₂O₃ увеличивалась при повышении температуры. Наиболее сильная межфазная прочность по границам фаз наблюдалась в реакционно-способной системе Al/Ti/Al₂O₃. Температурная зави-

симость контактного угла от времени контакта алюминия с алюмооксидной керамикой, по данным работы [110], представлена на рис. 1.14.

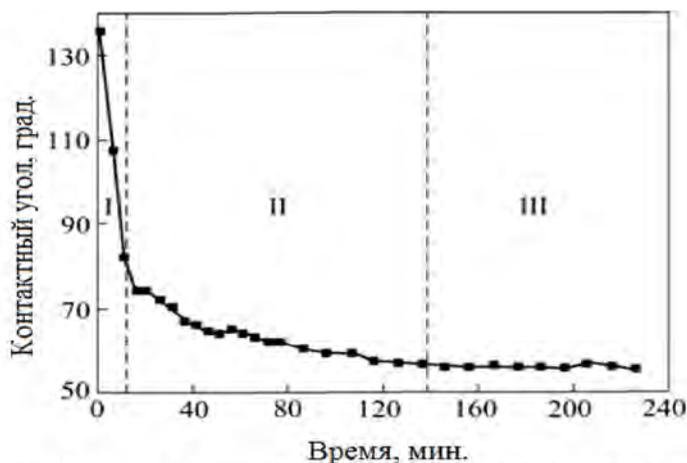


Рис. 1.11. Изменение контактного угла от времени изотермической выдержки в системе Al/SiC при 1373 К (1100 °С) в условиях вакуума (давление 10^{-8} бар) по данным работы [108]

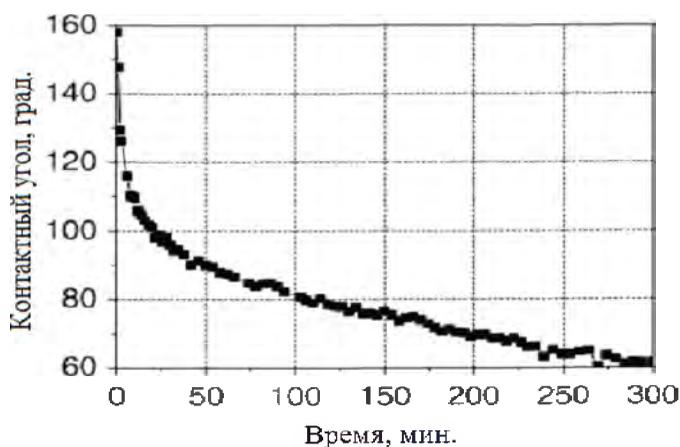
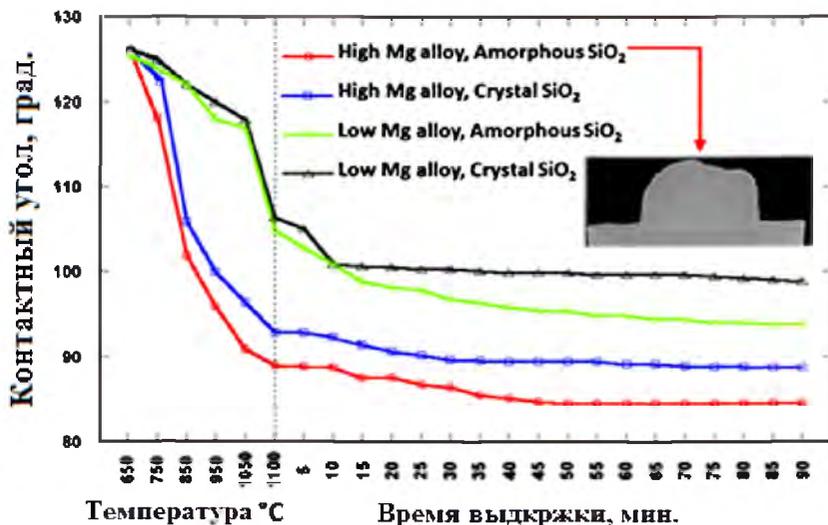
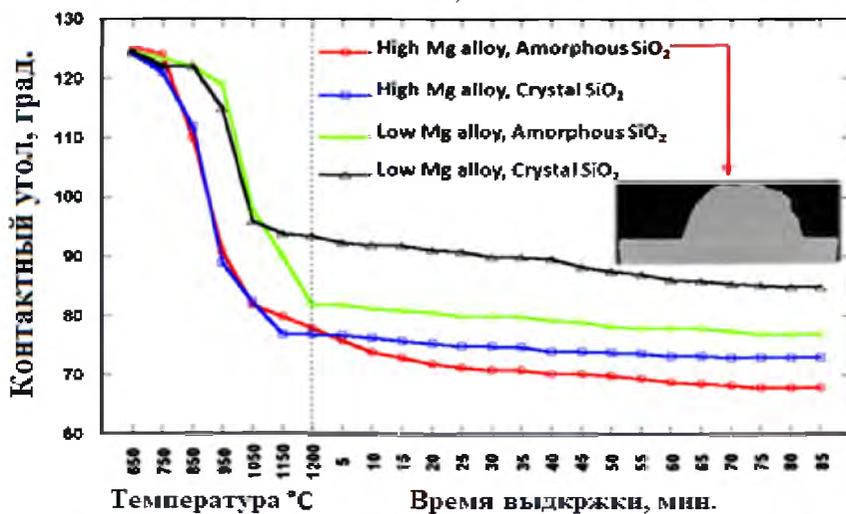


Рис. 1.12. Изменение контактного угла от времени изотермической выдержки в системе Al/Al_2O_3 при 1373 К (1100 °С) и давлении 10^{-8} бар (вакуум), по данным работы [104]



a)



б)

Рис. 1.13. Изменение контактного угла от времени изотермической выдержки в системе Al/SiO_2 при 1100 °C (а) и 1200 °C (б), по данным работы [109]

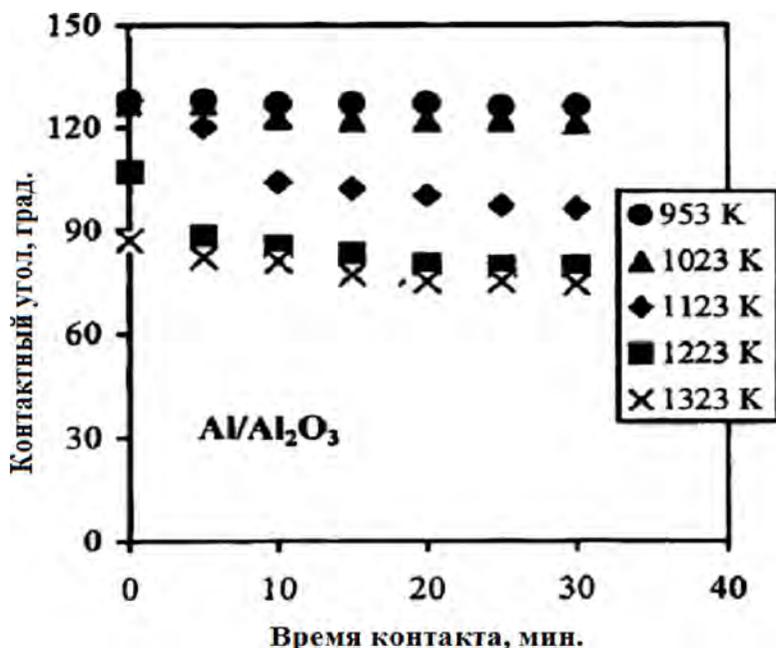


Рис. 1.14. Зависимость контактного угла от времени контакта алюминия с оксидной керамикой, по данным работы [110]

Влияние температуры и времени выдержки на контактный угол и прочность при сдвиге адгезионной связи $Al-Si$ сплавом эвтектического состава и Al_2O_3 исследовали в работе [111]. Установлено, что при увеличении температуры и времени выдержки контактный угол в системе $Al-Si/Al_2O_3$ снижается. При этом добавки кремния в алюминий не приводят к улучшению смачиваемости при непродолжительном (до 30 мин) контакте с оксидной керамикой, однако кремний увеличивает межфазную прочность в системе $Al-Si/Al_2O_3$. При увеличении времени выдержки (до 120 мин) наблюдалось улучшение смачиваемости, но не повышение адгезионной прочности при сдвиге соединений $Al-Si/Al_2O_3$.

В работах [112, 113] исследована смачиваемость оксидной и карбидной керамики жидким алюминием с добавками реакционно-способных элементов (реакционное смачивание).

Улучшение смачиваемости Al_2O_3 наблюдается после ввода добавок лантана в алюминий [112]. При этом контактный угол смачивания уменьшается от $90,5^\circ$ до значений менее, чем 80° . Это объясняется реакционной способностью La вступать в реакцию с Al_2O_3 с образованием продукта реакции La_2O_3 на границе раздела фаз Al/Al_2O_3 .

Улучшение смачиваемости жидким алюминием карбидной керамики при введении добавок Pb, Mg, Ca установлено в работе [113]. При этом увеличение времени изотермической выдержки приводит к снижению контактного угла (рис. 1.15, по данным работы [113]).

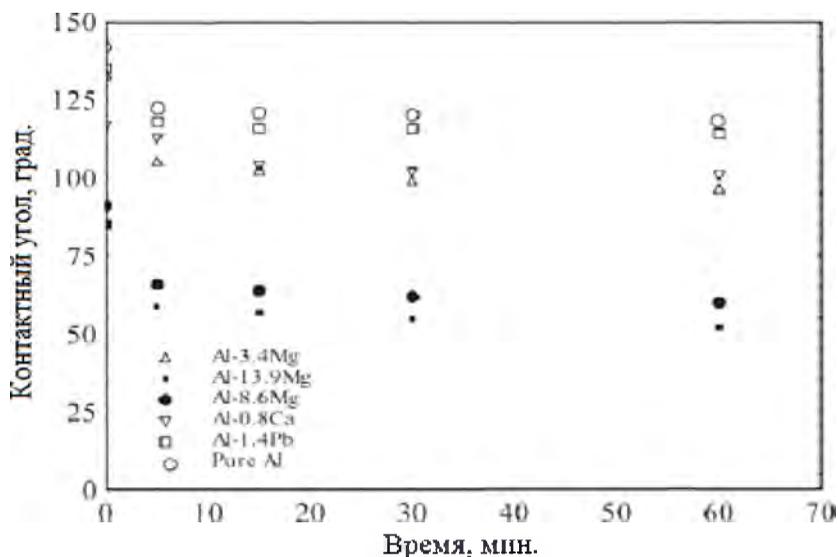


Рис. 1.15. Влияние легирующих элементов и времени выдержки на значения контактного угла жидкого алюминия с карбидом кремния при $750^\circ C$, по данным работы [113]

Существенное снижение контактного угла и улучшение смачиваемости является результатом, как правило, образования новых фаз (продуктов реакции) по границам раздела «алюминий-керамика». Подчеркивается, что механизм реакционного смачива-

ния является доминирующим в наблюдаемых эффектах снижения контактного угла при вводе различных добавок в алюминий [113].

Установлено, что добавки титана в алюминий улучшают смачиваемость SiC вследствие образования слоя, содержащего продукты реакции титана с карбидом кремния, преимущественно, фазы TiC и TiSi_2 , а также небольшое количество включений Ti_3SiC_2 (рис. 1.16) [114].

Однако уменьшение контактного угла при вводе добавок титана в алюминий (система AlTi6/SiC) меньше, чем в системе AlTi6/C . Положительное влияние титана на смачиваемость карбидной керамики объясняется его ингибирующим действием на процесс образования вредных карбидов алюминия в системе Al/SiC .

Следует отметить, что при разработке составов смесей для получения огнеупорных материалов, используемых в металлургии алюминия, также исследуются процессы смачивания и взаимодействия расплава алюминия с керамическими соединениями, при этом осуществляется поиск добавок, увеличивающих контактный угол и снижающих адгезию жидкого алюминия к керамическим материалам [115–117]. Так, в работе [117] исследованы процессы взаимодействия жидкого алюминия с алюмосиликатными огнеупорами.

Термодинамические расчеты и экспериментальные исследования показали, что в присутствии расплавленного алюминия оксид кремния, содержащийся в составах огнеупорных смесей, разлагается с образованием металлического кремния и корунда, независимо от того, присутствует ли он в виде свободной фазы SiO_2 , в виде стеклообразной фазы или в качестве компонента в кварцевых минералов ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Предварительным условием для химических реакций является смачивание тугоплавких оксидов расплавленным алюминием.

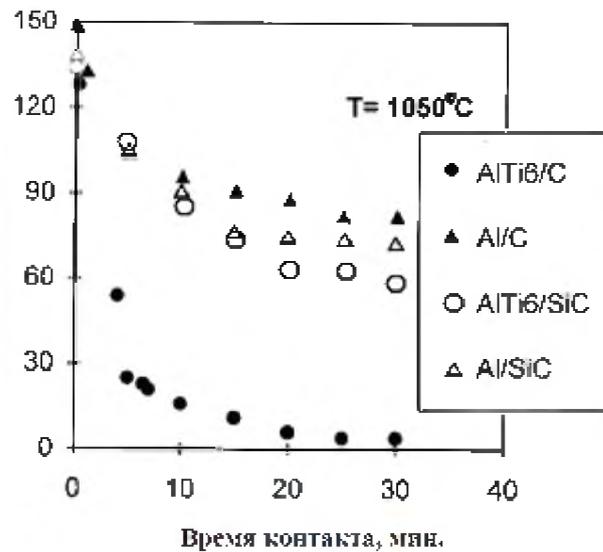
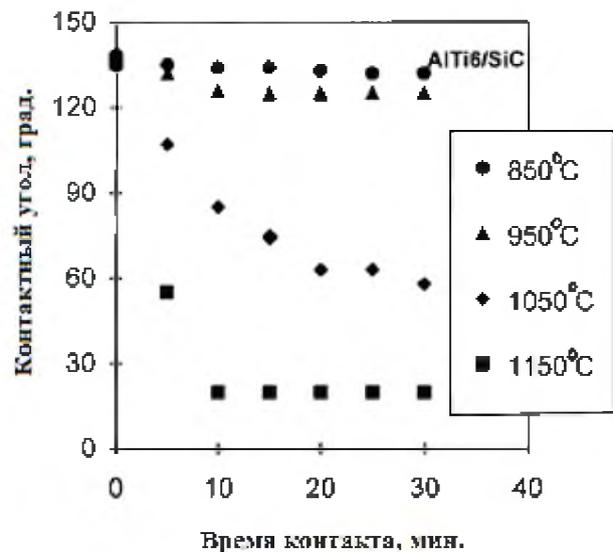


Рис. 1.16. Зависимость контактного угла от времени контакта в системах AlTi6/SiC, AlTi6/C, Al/C, Al/SiC, по данным работы [114]

1.5. Металлургические процессы подготовки матричного сплава для получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов жидкофазными методами

Металлургический цикл подготовки матричного сплава для получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов жидкофазными методами, помимо расплавления шихтовых материалов, включает также операции, позволяющие управлять процессом структурообразования, такие как легирование, модифицирование и рафинирование с целью очистки расплава от содержащихся в нем газов (водорода) и неметаллических примесей.

Легирование упрочняет структурные составляющие, а модифицирование обеспечивает измельчение зерна α -твердого раствора кремния, меди и других элементов в алюминии, изменяет морфологию кремния в эвтектических колониях алюминиевых сплавов с кремнием с пластинчатой на волокнистую, диспергирует и изменяет форму включений первичных и интерметаллидных фаз [118]. Также в процессе плавки матричного сплава может осуществляться ввод добавок элементов, обеспечивающих снижение поверхностного натяжения расплава алюминия и повышение его смачивающей способности армирующих компонентов [112, 113]. Особое значение приобретают добавки, обеспечивающие долговременный эффект модифицирования (например, стронций, сурьма для изменения морфологии эвтектического кремния в силуминах) [118].

Неметаллические включения в расплавах алюминия, практически неизбежно образующиеся на этапе металлургического передела шихтовых материалов и существенно снижающие уровень механических, технологических и эксплуатационных свойств изделий из алюминиевых сплавов, рассматриваются как вредные примеси. Эти включения служат причиной снижения пластичности сплавов, усиленной коррозии, появления усадочных трещин, снижения герметичности отливок, качества и точности обработки алюминиевых сплавов резанием.

Вредное влияние на свойства литых изделий из алюминиевых сплавов связывается с присутствием в них прежде всего крупных (в основном от 0,1 до 1,0 мм) оксидных плен и макроскопических шлаковых включений: в местах их нахождения резко ослабляется сечение стенок отливок, снижаются пластические и прочностные

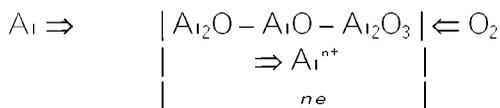
свойства, сопротивление усталости, коррозионная стойкость, гидро- и пневмопрочность литых изделий, возникают трещины из-за концентрации напряжений [119, 120]. Из-за различий в теплофизических свойствах крупные неметаллические включения способствуют развитию в отливках усадочной рыхлоты и микропористости. Обладая повышенной твердостью, такие включения значительно ухудшают качество обработки отливок резанием, увеличивают скорость износа и поломок режущего инструмента. Отрицательным является влияние макроскопических неметаллических включений также и на свойства алюминиевых слитков и полуфабрикатов: снижая технологическую пластичность, эти включения способствуют разрушению слитков в процессе деформации, образованию расслоений в листах при прокатке, появлению дефектов в прессованных или штампованных заготовках, в том числе трещин и «рванин» по кромкам листов, являются причиной низких усталостных и механических свойств в поперечном направлении, снижения коррозионной стойкости заготовок.

Влияние тонкодисперсных неметаллических включений на свойства алюминиевых сплавов выражается в повышении вязкости расплавов и снижении их жидкотекучести, уменьшении объема усадочной раковины и увеличении объема усадочной рыхлоты, повышении твердости сплавов, снижении электропроводности и длительной прочности. Являясь готовыми центрами кристаллизации, тонкодисперсные неметаллические включения приводят к измельчению зеренной структуры отливок, повышая прочность и снижая пластические свойства литых изделий. Образуя комплексы с водородом, такие включения задерживают процесс диффузионного выделения водорода из расплава и повышают его остаточное содержание в алюминиевых расплавах [119, 120].

Влияние неметаллических дисперсных включений на структуру и свойства алюминиевых сплавов возрастает при использовании вторичного металло сырья в шихте. Увеличение объемов применения металлоотходов в шихте при производстве алюминиевых сплавов является в настоящее время одной из основных тенденций в развитии цветной металлургии, при этом доля вторичного алюминия в общем потреблении, уже превышает 30 %, а качество вторичного алюминия во многих случаях не уступает первичному металлу

при использовании прогрессивных технологий рафинирования сплавов [121].

Важное значение для разработки эффективных способов очистки расплавов от неметаллических включений имеет понимание механизма и основных закономерностей формирования оксидов в расплавах на основе алюминия. Наиболее хорошо изучены закономерности формирования оксидной пленки при окислении алюминия в твердом и жидком состояниях. В работе [122] указывается, что рост толщины пленки происходит из-за массопереноса ионов металла Me^{n+} и электронов ne от поверхности металла через пленку в сторону окислителя. Объясняется это тем, что величина коэффициента диффузии алюминия в Al_2O_3 на порядок выше, чем кислорода: $0,38 \cdot 10^{-10}$ см²/с для атомов кислорода и $0,32 \cdot 10^{-9}$ см²/с для атомов алюминия при 1000°C. При этом из-за непрерывного потока атомов алюминия через слой оксидной пленки у поверхности металла устанавливается очень низкая концентрация кислорода, и в этой зоне пленки возникает большой избыток атомов алюминия. Авторы работы [122] отмечают, что в зоне контакта пленки с металлом возникают составы, близкие по стехиометрии к субоксидам Al_2O и AlO , с большой концентрацией свободных электронов (2 и 1 эл/ат соответственно). При этом формируется оксидная пленка со сложной структурой непрерывного ряда растворов алюминия и его оксидов:



В работе [123] сообщается, что естественная оксидная пленка на поверхности алюминия состоит в основном из аморфной смеси с небольшой примесью кристаллической $\gamma-Al_2O_3$, которая при нагреве до 450–500 °С приобретает мелкокристаллическое строение, не дающее на рентгенограммах рефлексов. Естественная оксидная пленка на алюминии обладает хорошими адгезионными свойствами с алюминием, которые объясняют тем, что ей свойственна кубическая структура, характерная для $\gamma-Al_2O_3$. Параметр решетки оксида алюминия γ -модификации, равный 7,91 Å, почти точно соответствует удвоенному параметру г.ц.к. решетки алюминия, равного

8,08 Å, и поэтому γ - Al_2O_3 является фактически простым продолжением решетки алюминия. При достаточно высоких температурах γ - Al_2O_3 переходит в α - Al_2O_3 . Данные о температуре перехода γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 противоречивы, у разных исследователей приводятся температурные диапазоны от 700–800 °С до 1000–1200 °С [123].

Значительное влияние на процесс окисления алюминия оказывают легирующие элементы и металлические примеси, находящиеся в сплаве [122, 123]. Особенно сильное влияние на окисляемость алюминия и его сплавов оказывают поверхностно-активные элементы, обладающие высоким сродством к кислороду. Окисляемость алюминия возрастает с увеличением в сплаве концентрации щелочных и щелочно-земельных металлов, при этом влияние элементов II группы периодической системы на окисляемость алюминия уменьшается от магния к барию.

В работе [122] также указывается, что прочность алюмооксидной пленки объясняется наличием ее аморфного подслоя, непосредственно контактирующего с поверхностью металла, а переход из аморфного в кристаллическое состояние сопровождается повышением ее хрупкости. При этом аморфная оксидная пленка хорошо смачивается расплавом алюминия и легко в него замешивается (контактный угол составляет 40 °), в то время как кристаллическая оксидная пленка не смачивается (значение контактного угла 150–160 °). Примеси щелочных металлов, способствующие переходу оксидных пленок из аморфного в кристаллическое состояние, снижают их смачиваемость и уменьшают их удельную прочность на поверхности алюминиевого расплава, бериллий и кремний удельную прочность оксидной пленки увеличивают. Щелочные элементы образуют оксиды за пределами оксидной пленки алюминия при ее формировании, но они увеличивают скорость окисления алюминия, нарушая сплошность оксидной пленки алюминия при испарении. Схожее влияние оказывает на процесс окисления алюминия цинк при температурах 800–850 °С, однако при более низкой температуре он уменьшает окисление алюминия.

В работе [120] отмечается, что плотность Al_2O_3 больше плотности расплавленного алюминия и составляет для различных модификаций от 3,53 до 4,5 г/см³. Тем не менее, оксидные пленки обычно находятся во взвешенном состоянии в расплаве, и очистка расплава

от оксида алюминия отстаиванием является неэффективной. Это объясняется не только хорошей смачиваемостью аморфного подслоя алюмооксидной пленки, непосредственно контактирующего с поверхностью жидкого металла, но и адсорбцией водорода на поверхности оксидов. В работе [121] указывается, что при наличии оксидов водород в алюминиевых расплавах может находиться в двух состояниях: растворенном и связанном в комплексы $H_2-Al_2O_3$. Наиболее вероятным является образование указанных комплексов за счет адсорбционного осаждения водорода на поверхности оксидов [123–126].

Более сложными являются процесс формирования, состав и структура оксидной пленки алюминиевых сплавов, легированных магнием. Вначале образуется аморфный оксидный слой толщиной до 100 нм, затем в зависимости от температуры и концентрации магния при окислении образуются кристаллические фазы $\gamma-Al_2O_3$, $MgAl_2O_4$ или MgO [122]. Рост пленки осуществляется путем массопереноса атомов металла к поверхности окисления, при этом подвижность атомов магния значительно выше атомов алюминия.

Помимо легирующих элементов и примесей, большое влияние на процессы окисления алюминия и свойства оксидной пленки оказывают состав атмосферы печи, и, прежде всего, содержание в ней воды, а также влага, адсорбированная на шихтовых материалах, флюсах, футеровке печи, плавильного инструмента. При контакте расплава алюминия с влагой происходит реакция восстановления водорода, который, находясь в атомарном состоянии, легко переходит в металл [120]:



В процессе кристаллизации растворимость водорода резко уменьшается, что приводит к образованию газовой пористости в отливках [120, 122, 123, 127].

На растворимость водорода в жидком алюминии существенное влияние оказывают легирующие и модифицирующие добавки. С увеличением содержания магния до 6 % растворимость водорода возрастает, медь (до 35 %) и кремний при температурах до 1000 °С растворимость водорода в жидком алюминии снижают. Никель при содержании свыше 0,7–1,0 % уменьшает растворимость водорода, а

марганец до 1,5 % снижает, а затем, при увеличении его концентрации в сплаве ее повышает [120].

В наибольшей степени увеличивают содержание водорода в алюминиевых сплавах щелочные, щелочно-земельные, переходные металлы, взаимодействующие с водородом с образованием гидридов (литий, кальций, стронций, барий, титан, цирконий) [123, 127].

В металлургическом цикле плавления шихты и подготовки матричных сплавов на основе алюминия также протекают процессы окисления и других элементов, которые определяются составом используемых материалов.

Окисление большинства промышленных алюминиевых сплавов, включая и процессы металлургической переработки лома и отходов этих сплавов, прежде всего, обусловлены присутствием в них магния. С увеличением концентрации магния процесс окисления интенсифицируется, а в составе оксидной пленки обнаруживается оксид магния. При содержании магния в сплаве до 0,01–0,02% в оксидных пленках формируются шпинель $MgAl_2O_4$ и оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$, а до 700 °С и аморфные фазы. При содержании 0,01–0,1 % Mg оксидная пленка состоит из смеси $MgAl_2O_4$ и MgO [122].

Большое влияние по структуре и свойства оксидной пленки сплавов системы $Al-Mg$ оказывают примеси лития, кальция, натрия, бария, бериллия. Так, по данным работы [122], оксидная пленка сплава $AMg6$ с 0,006 % лития после окисления сплава в течение 2 часов при температурах 500 и 700 °С не содержит алюминий. Сообщается, что пленка, образовавшаяся при температуре 500 °С на поверхности этого сплава, содержит магний, литий и кислород в соотношении, не соответствующем составу сплава и стехиометрии оксидов магния и лития, а количество атомов металлов в ней превышает количество атомов кислорода.

Значительное влияние на процессы окисления алюминиевых сплавов оказывают соединения фтора и хлора. Галогениды обладают способностью к адсорбции на поверхности оксидов, уменьшают прочность оксидной пленки и доступ кислорода к поверхности сплава [122].

Очистку алюминиевых сплавов от взвешенных неметаллических включений и водорода осуществляют различными методами, к наиболее эффективному из них относят обработку расплава рафини-

рующими флюсами, продувку инертными и активными газами, вакуумирование, фильтрование через активные и инертные фильтры [119–127]. Несмотря на то, что физико-химические и кинетические процессы указанных способов очистки расплавов от примесей различны, термодинамическая обусловленность перехода взвешенных неметаллических частиц из расплава на его поверхность или в шлак определяется, прежде всего, силами смачивания и работой адгезии расплава к поверхности примесей.

Фильтрованием через сетчатые, зернистые, пористые, керамические фильтры осуществляют очистку расплава от неметаллических включений и в небольшой степени от водорода [120]. Эффективность очистки повышается с увеличением толщины фильтра, уменьшением размеров фильтрующих ячеек и снижением скорости фильтрации расплава.

При продувке расплава газами осуществляется удаление водорода и удаление оксидных включений за счет флотирующего воздействия на них пузырьков газа. Очистка сплава является более эффективной при уменьшении размеров пузырьков газа и их равномерного распределения в объеме расплава [120].

Выстаивание расплава в вакууме обеспечивает степень дегазации расплава до 70 % [120]. В процессе дегазации расплава вакуумированием из жидкого металла помимо водорода также удаляются относительно крупные оксидные включения [121]. При газовом перемешивании расплава в вакууме из него могут выноситься и более мелкие включения. В процессе вакуумно-плазменного рафинирования сплавов из них удаляется до 60 % оксидов. При этом дисперсные оксиды, которые остаются в расплаве, способствуют зарождению в сплавах, а их количество зависит от загрязненности шихтовых материалов. С увеличением содержания металлоотходов в шихте содержание дисперсных оксидов повышается.

Наиболее технологичным и эффективным методом рафинирования, как указывается в работе [120], остается рафинирующая обработка расплава флюсами. Широкое распространение получили флюсы, состоящие из смеси хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, способные адсорбировать до 10 % (масс.) оксида алюминия и растворять его до 1 %, чаще всего, содержащие криолит Na_3AlF_6 в различных соотношениях с другими

галогенидами [33, 119–127]. При этом эффективно удаляется из расплава и водород.

Широкое распространение также получили методы рафинирования путем введения в расплав хлоридов (M_nCl_2 , $ZnCl_2$, C_2C_{16} , C_2C_{14} , $BaCl_2$, $AlCl_3$), которые при взаимодействии с металлическим расплавом выделяют газообразные продукты взаимодействия или разлагаются до газофазного состояния. Рафинирующий эффект от использования таких препаратов достигается, как и в методах продувки инертными газами, за счет флотирующего воздействия на неметаллические включения пузырьков газа.

Существенным недостатком использования галогенидов для очистки расплава алюминия является токсичность выделяющихся при флюсовой обработке соединений. Например, при плавке и рафинировании сплава АК9 в индукционных тигельных печах гексахлорэтаном (C_2C_{16}) из расчета 0,05 % от массы расплава содержание хлоридов находится на уровне 90 мг/м^3 [128].

Для повышения экологической безопасности рафинирующей обработки расплавов алюминия предлагается использовать в составе флюсов карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов, оксиды различных элементов (натрия, калия, бора, кремния, ванадия), нитратов и нитритов натрия, серу и др. [120]. Также могут применяться методы безфлюсовой обработки расплавов, такие как очистка металлической жидкости ультразвуком, вращающимся магнитным полем, дегазация постоянным электрическим током, виброимпульсная дегазация, отстаивание и др. [33, 120].

1.6. Металлургические жидко-твердофазные процессы обработки дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов и методы контроля режимов их получения

Чтобы получить дисперсно-упрочненный сплав с оптимальными механическими и эксплуатационными свойствами, на этапе получения и металлургической обработки жидкой композиционной смеси в плавильной печи требуется обеспечить полное усвоение и однородное распределение армирующих частиц в объеме матричного расплава. Выполнить это путем замешивания дисперсных частиц алюмооксидной или карбидной керамики в жидкий алюминий представляет сложную задачу, так как из-за несмачиваемости рас-

плавом алюминия дисперсные частицы порошка керамических наполнителей после окончания процесса перемешивания вновь всплывают на поверхность металлической ванны.

Задачи о вводе твердых дисперсных частиц и теоретическое определение оптимальных условий получения суспензии, состоящей из жидкого алюминия с равномерно распределенными в нем твердыми дисперсными частицами, представлены в научных работах И.В.Гаврилина [25, 50].

В соответствии с принятыми в работе [50] обозначениями условием преодоления частицей сил поверхностного натяжения расплава (при отсутствии внешнего давления и без учета влияния оксидных пленок, поверхностно-активных добавок, вязкости расплава), является следующее неравенство:

$$\frac{mv^2}{2} \geq \sigma S(1 - \cos \theta), \quad (1.12)$$

где m – масса частицы; v – скорость движения частицы; σ – коэффициент межфазного натяжения; θ – краевой угол смачивания; S – поверхность контакта фаз.

Для частицы сферической формы неравенство (1.12) имеет вид:

$$\frac{4/3\pi r^3 \rho_{\text{ч}} v^2}{2} \geq 4\pi r^2 \sigma(1 - \cos \theta), \quad (1.13)$$

где r – радиус частицы; $\rho_{\text{ч}}$ – плотность частицы.

Используя зависимость (1.13), можно выполнить расчет критической скорости (минимальная скорость при отсутствии влияния внешнего давления, поверхностно-активных добавок, оксидных пленок и нулевой вязкости расплава) частицы, необходимую для преодоления сил поверхностного натяжения:

$$v_K = \sqrt{\frac{6\sigma(1 - \cos \theta)}{r\rho_{\text{ч}}}}. \quad (1.14)$$

Из уравнения (1.14) следует, что в случае полного смачивания вводимых в расплав частиц ($\cos\theta = 1$), критическая скорость замешивания v_k равна нулю и частицы самопроизвольно усваиваются расплавом. Если контактный угол превышает 0° ($\cos\theta < 1$), то критическая скорость замешивания, необходимая для преодоления сил поверхностного натяжения расплава, будет зависеть от величины поверхностного натяжения, значения контактного угла, размеров частицы и ее плотности.

Учитывая, что частота вращения импеллера n (об/мин) с радиусом лопастей r_m связана с его окружной скоростью формулой

$$v = \pi r_m n / 30, \quad (1.15)$$

можно получить выражение для расчета минимальной частоты вращения перемешивающего устройства, необходимой для получения композиционной суспензии:

$$n = \frac{30}{\pi r_m} \sqrt{\frac{6\sigma(1 - \cos\theta)}{r\rho_c}}. \quad (1.16)$$

В работе [50], связав критическую скорость частицы со скоростью перемешивающего устройства, на примере дисперсных частиц кристаллического кремния определили, что при числе оборотов 200–1000 мин^{-1} импеллера с радиусом лопастей 2 см можно обеспечить ввод в расплав крупных твердых частиц ($r \geq 0,1$ мм). Однако, если при вводе более мелких частиц применять малые скорости замешивания (200–400 мин^{-1}), то эти мелкодисперсные частицы или вообще не вводятся в расплав или же самопроизвольно группируются (комкуются) в конгломераты, размер которых $r_{\text{кон}}$ соответствует установленной частоте вращения перемешивающего устройства:

$$r_{\text{кон}} = \frac{6\sigma(1 - \cos\theta)}{\rho_c (\pi r_m n / 30)^2}. \quad (1.17)$$

Если конгломераты частиц сохраняются в металлической жидкости, то композиционная суспензия является неустойчивой (так как в

насыпных порошках присутствует до 40–50 % воздуха, способствующего флотации конгломератов [50]) и склонной к расслоению. Композиты приобретают неоднородную структуру и имеют низкие механические и эксплуатационные свойства. Расчеты показывают, что при частоте вращения импеллера до 1000 об/мин размеры конгломератов твердых частиц могут составлять порядка 0,1–1 мм.

Авторы работы [50] приходят к важному выводу: получить однородную суспензию жидкого алюминия с мелкодисперсными твердыми частицами (в рассматриваемом случае пылевидного кремния) с размерами частиц менее 1 мкм и добиться их равномерного распределения в объеме расплава без конгломерирования теоретически не удастся.

Далее была проведена оценка устойчивого состояния конгломерированной суспензии, при котором не будет происходить осаждение или флотация конгломератов частиц на поверхность расплава. Скорость флотации (осаждения) частиц или их конгломератов с радиусом r (м) в расплаве с вязкостью η (Па·с) и плотностью $\rho_{жс}$ находится по формуле Стокса:

$$v_s = \frac{2 r^2 g (\rho_c - \rho_{жс})}{9 \eta}, \quad (1.18)$$

где g – ускорение свободного падения, m/c^2 .

Задаваясь известными из практики допустимыми значениями скорости всплывания конгломератов в расплаве алюминия (от 0,1 до 0,01 мм/с), авторы [50] получили, что для удержания суспензии без расслоения в течение 30–60 мин требуется вязкость расплава, которая в 100 или в 1000 раз должна превышать вязкость жидкого алюминия. Такой вязкостью расплав алюминия обладает только в ЖТ-состоянии.

Обеспечить однородное состояние конгломерированной суспензии можно и при ее непрерывном перемешивании (гомогенизации). Выполненный расчет требуемой скорости гомогенизации суспензии с конгломератами частиц кремния радиусом 1 мм показал, что для их поддержания во взвешенном состоянии требуется обеспечить частоту вращения импеллера не менее 1000–2000 об/мин, что практически нецелесообразно из-за нежелательных последствий в виде

растворения лопастей импеллеров и вспенивания расплавов [50]. Поэтому и в данном случае ЖТ-способ получения композиционной суспензии оказался более предпочтительным.

Таким образом, технологической альтернативой жидкофазным процессам получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов являются ЖТ-методы, имеющие важные преимущества: обеспечиваются лучшие условия введения дисперсных керамических частиц в расплав алюминия, поскольку предотвращается всплывание, осаждение и агрегация армирующих частиц и их конгломератов в процессе приготовления композиционной суспензии; использование ЖТ-технологии способствует повышению смачиваемости, так как из-за абразивного воздействия со стороны высоковязкого расплава происходит эффективное разрушение адсорбированного на поверхности частиц армирующих наполнителей тонкого слоя газа, препятствующего смачиванию между частицами и матричным сплавом. В целом, эти факторы способствуют повышению однородности распределения армирующих частиц в матрице и, соответственно, улучшению качества АКС.

Перемешивание частиц армирующих наполнителей в жидко-твердофазном состоянии расплава алюминия сопровождается двумя разнонаправленными процессами: увеличением вязкости композиционной суспензии с увеличением содержания армирующих наполнителей и снижением вязкости суспензии, связанное с изменением геометрических параметров выделившейся из металлической жидкости твердой фазы до глобулярной формы и с уменьшением размеров агломератов частиц. В связи с этим композиционная суспензия проявляет тиксотропное поведение, а ее свойства зависят от кинетических параметров процесса перемешивания.

Свойства тиксотропности металлической суспензии в жидко-твердофазном состоянии различных сплавов активно исследуются в течение последних десятилетий с целью создания эффективных процессов литья и обработки металлов давлением [129–134].

Так, еще в ранних исследованиях тиксотропных свойств металлических жидкостей системы Sn-Pb было обнаружено значительное уменьшение вязкости расплава при заданной объемной доле твердой фазы с уменьшением скорости охлаждения и увеличением скорости сдвига при перемешивании [129, 130]. Установлено, что для металлической суспензии характерно наличие петли гистерезиса

вязкости, аналогичной другим хорошо известным тиксотропным системам, параметры которой зависят от объемной доли твердой фазы, начальной вязкости и времени в состоянии покоя металлической жидкости.

В работе [130] отмечалось, что уникальное свойство тиксотропии, которое делает возможным процесс формирования металлических изделий в полутвердом состоянии, проявляется благодаря интенсивному перемешиванию металлов в процессе образования первых пятидесяти процентов твердой фазы при затвердевании. Этот процесс сопровождается получением металлической суспензии, состоящей из твердых сфероидов, диспергированных в жидкости, с высокой текучестью. Суспензии для реолитья были изготовлены из различных сплавов, включая алюминиевые сплавы, изделия из бронзы, чугуна, нержавеющей стали и суперсплавов. Также были проведены обширные исследования с целью разработки процесса литья экономически эффективных литейных машин для прессования металлической ЖТ-суспензии, которая будет использоваться в качестве исходного сырья для получения отливок.

Обзор ЖТ-процессов получения изделий из алюминиевых сплавов с использованием эффекта тиксотропии (*semisolid metal processing*, или SSM-процессы), таких как тиксолитье, тиксоэкструзия, тиксоштамповка и др., реологические свойства алюминиевых сплавов в ЖТ-состоянии, а также сравнительный анализ стоимости производства изделий из различных материалов представлены в работе [132]. Отмечается, что деформация сплава в тиксотропном состоянии зависит исключительно от вязкости, которая определяется металлургическими аспектами процесса. Количество выделившейся первичной фазы (твердой фракции), например, α -Al дендриты в Al-Si сплавах, является одним из важнейших параметров, оказывающих влияние на вязкость суспензии.

Тиксотропное поведение металлической суспензии в ЖТ-состоянии расплава, представленное в работе [132] (по данным [133]), отражает зависимость вязкости от скорости сдвига (обратно пропорциональна) и ее изменение с увеличением или снижением интенсивности перемешивания (рис. 1.17). Указывается, что при перемешивании металлической суспензии в ЖТ-состоянии агломерированные скопления твердой фазы разрушаются по мере увеличения скорости сдвига, уменьшаются количество изолированной в

междендритных областях жидкости и размеры выделений твердой фазы при низких скоростях охлаждения. Если же металлическая суспензия находится в состоянии покоя (без перемешивания), то ее вязкость будет увеличиваться, а глобулярные выделения твердой фазы будут иметь тенденцию к агломерации.

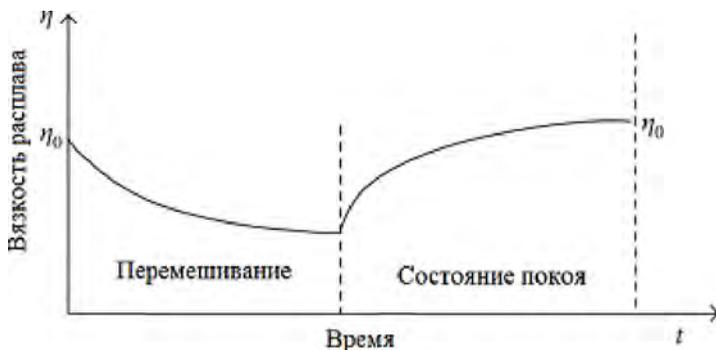


Рис. 1.17. Тиксотропное поведение металлической суспензии в жидко-твердофазном состоянии расплава, представленное в работе [132] (по данным [133])

Обзор методов получения изделий из сплавов в жидко-твердофазном состоянии представлен в работе [135]. Указывается, что в настоящее время процессы получения изделий из недендритной ЖТ-суспензии, образующейся при помощи перемешивания во время затвердевания расплава, принято называть реолитьем. Термин реолитье был предложен как процесс, включающий управление реологическими свойствами ЖТ-сплава [131].

Термины «тиксообработка», «тиксоформование» (также как «тиксолитье» и «тиксоштамповка») используются для обозначения процессов изготовления изделий из частично расплавленного слитка недендритного сплава под давлением в металлической форме [135]. Указывается, что для методов тиксообработки характерными являются три важнейших аспекта:

- получение металлического сырья (слитка) с недендритной, глобулярной морфологией твердых фаз;
- повторный нагрев сырья до ЖТ-состояния;
- получение металлопродукции (изделий) из сплавов, находящихся в ЖТ-состоянии.

Экспериментально установлено, что оптимальное количество твердой фракции для процессов тиксообработки составляет от 0,5 до 0,6 (в относительных единицах ко всему объему расплава). Когда доля твердой фракции составляет менее 0,5, заготовка становится слишком пластичной, чтобы сохранять форму (жидкообразной). В том случае, если доля твердой фракции выше 0,6, слиток будет слишком прочным, чтобы обеспечить заполнение пресс-формы [132, 133].

В работе [134] отмечается, что микроструктура сплавов, полученных с использованием методов тиксообработки, должна иметь почти шаровидные зерна с переходными участками быстрозатвердевшей жидкости. Такая структура, наряду с высокой плотностью изделий, обеспечивает высокий уровень механических свойств и качества металлопродукции. Указывается, что целый ряд механизмов был предложен различными исследователями для анализа механизмов изменения структуры выделений твердой фазы от дендритной к шаровидной морфологии при перемешивании металлической суспензии. Эти механизмы включают фрагментацию ветвей дендритов, расплавление корневых участков дендритных отростков и различные механизмы, связанные с изменениями процесса роста кристаллов. Однако точный механизм изменения формы выделений твердой фазы от дендритной к сферической до сих пор не ясен.

Анализ экономической эффективности процессов тиксообработки показывает, что технологический цикл получения металлических слитков с недендритной, глобулярной морфологией твердых фаз характеризуется высоким уровнем затрат. В связи с этим помимо ЖТ-процессов, обеспечивающих получение недендритной глобулярной структуры алюминиевых сплавов с использованием методов механического перемешивания расплава, разрабатываются различные методы воздействия на расплав, такие как магнито-гидродинамическое перемешивание, ультразвуковая обработка, продувка расплава газами и др. [33, 133].

Большое распространение получили экономически эффективные способы литья по охлаждаемому уклону (*Cooling Slope Casting Process*, или *CS-процессы*) [135]. Принципиальная схема *CS-процесса*, представленная в работе [135] (по данным работы [136]), включает в себя операцию заливки расплавленного металла с заданным перегревом через охлаждаемый уклон в стальную форму-

приемник с последующим получением отливки в пресс-форме (рис. 1.18).



Рис. 1.18. Принципиальная схема CS-процесса, представленная в работе [135], по данным работы [136]

Расположенный под углом 60° к горизонтальной плоскости уклон охлаждается циркулирующей водой. Зарождение и рост равноосных кристаллов осуществляется на стенках охлаждаемой пластины-уклона, но под действием потока расплава при достижении определенных размеров кристаллы отрываются от стенки и уносятся потоком в форму-приемник, обеспечивая получение тиксотропной металлической суспензии.

Сообщается, что с использованием CS процесса было успешно получено металлическое сырье для тиксоформования изделий из доэвтектических и заэвтектических силуминов (сплавов А390, А356 и А357) [135].

Проведенный в работе [135] анализ публикаций по вопросам получения металлической суспензии методом литья по охлаждаемому уклону показал, что микроструктура полученных этим способом АКС различных составов (сплав $A356/A_{12}O_3$, Mg_2Si/Al , $Al-12Si-3\%$ масс. TiB_2) состояла из шаровидных или эллиптических зерен первичных $\alpha-Al$ фаз. При этом композиты $A356/A_{12}O_3$, полученные с использованием жидкофазной технологии перемешиванием компо-

нентов, имели дендритную микроструктуру. Основываясь на данных различных исследователей, авторы приходят к выводу, что дендритные первичные кристаллы металлической суспензии при ее растекании по охлаждаемому уклону меняют форму на сферическую в ЖТ-состоянии расплава.

Применительно к ЖТ-процессам получения ММК, включая дисперсно-упрочненные алюминиевые сплавы с использованием композиционной суспензии, наряду с термином «реолитье» также широко применяется термин «комполитье». В некоторых работах понятие «комполитье» используют применительно не только к жидко-твердофазным, но и к жидкофазным процессам получения алюминиевых сплавов, упрочненных армирующими компонентами, в том числе дисперсно-упрочненных и дискретно-волоконистых АКС [137].

При этом выделяют следующие основные технологические маршруты обработки расплава и получения композитов (рис. 1.19, по данным работы [137]):

1) SS-процесс (*semisolid-semisolid*-процесс) – металлургический цикл получения композиционной суспензии и технологический цикл производства композиционных изделий осуществляются в ЖТ-состоянии матричного сплава;

2) SL-процесс (*semisolid-liquid*-процесс) – металлургический цикл получения композиционной суспензии осуществляется в ЖТ-состоянии матричного сплава, а производство композиционных изделий осуществляется в жидком состоянии сплава;

3) LL-процесс (*liquid-liquid*-процесс) – металлургический цикл получения композиционной суспензии и технологический цикл производства композиционных изделий осуществляются в жидком состоянии матричного сплава.

Операции плавки матричного сплава, также как и операции этапов 2 и 3 (рис. 1.19) технологических маршрутов жидко-твердофазных SS- и SL-процессов относятся к металлургическим процессам реолитья.

Продолжительность этапов ввода армирующих компонентов в расплав алюминия и их последующего перемешивания для получения композиционной суспензии зависят, прежде всего, от времени пребывания расплава в жидкоподвижном (жидкообразном) гетерофазном состоянии. Время, в течение которого расплав алюминия может находиться в жидкоподвижном состоянии, когда при посто-

янной (равновесной) температуре присутствуют как жидкая, так и твердая фазы, зависит от продолжительности процессов выделения и отвода теплоты кристаллизации, количество которой прямо пропорционально массе затвердевшего металла m [138]:

$$Q = L \cdot m, \quad (1.19)$$

где L – удельная теплота кристаллизации, которая для алюминия составляет 390–397 кДж/кг [139].

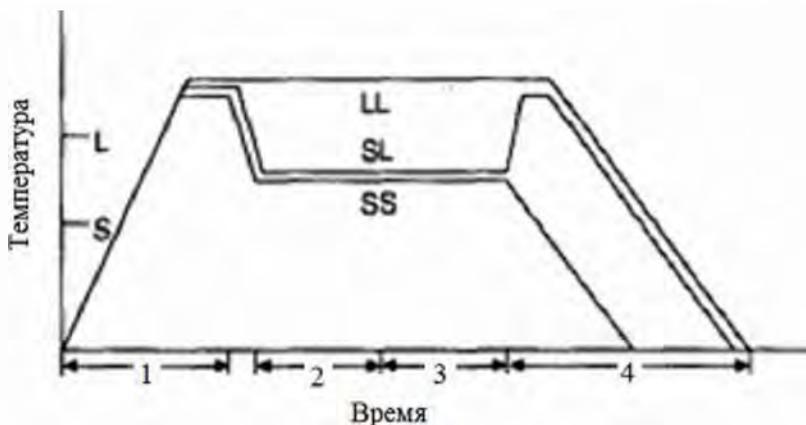


Рис. 1.19. Схема технологических маршрутов композиты АКС с использованием SS, SL и LL-процессов (по данным работы [137]):
 1 – плавка матричного сплава; 2 – ввод армирующих компонентов и перемешивание; 3 – перемешивание (гомогенизация композиции);
 4 – получение литых изделий; L – температура ликвидус;
 S – температура солидус

Микроструктура изделий из АКС, полученных методами композиты (реолиты), зависит, прежде всего, от условий приготовления композиционной суспензии [137]. Важнейшими характеристиками микроструктуры АКС, которые необходимо контролировать в процессе получения изделий, являются распределение армирующих фаз, микроструктура матричного сплава и границ раздела фаз «матрица/армирующий элемент», пористость. Основными параметрами технологического процесса, определяющими указанные характеристики микроструктуры АКС заданного состава, являются: температура

тура и вязкость композиционной суспензии, содержание твердой фракции матричного сплава в интервале его кристаллизации, скорость охлаждения сплава в процессе его перехода от жидкого к жидко-твердофазному состоянию, скорость и время замешивания армирующих компонентов в процессе их ввода в расплав, объемная (массовая) доля армирующих наполнителей.

Исследования взаимосвязи между параметрами процесса реолитя и объемом армирующего наполнителя, непосредственно вводимого в расплав при синтезе дисперсно-упрочненных АКС с использованием методов механического перемешивания в ЖТ-состоянии, встречаются редко, и информации о том, как эти факторы взаимосвязаны между собой, имеется недостаточно.

В работе [140] методом факторного анализа исследовали влияние и взаимодействие таких факторов процесса комполитя, как время, частота вращения, количество и размер частиц фракции армирующих наполнителей. В качестве матричного использовали алюминиевый сплав AA356 (Al-7Si-0,3Mg), армированный частицами оксида алюминия, которые подвергались предварительной тепловой обработке при 1000 °С в течение 1 часа. Применяли комбинированный технологический маршрут обработки: предварительное перемешивание в графитовом тигле в ЖТ-состоянии (использовался двухлопастной перемешивающий механизм) с последующим гомогенизирующим перемешиванием в жидком состоянии матричного сплава, включающий:

- 1) плавление сплава при температуре 650 °С;
- 2) создание защитной атмосферы аргона и очистка поверхности расплава от шлака;
- 3) начало перемешивания расплава при температуре выше, чем температура ликвидуса;
- 4) продолжение перемешивания до охлаждения композиции при температуре между ликвидусом и солидусом (приблизительно 580–590 °С) и введение предварительно нагретых (при 1000 °С) армирующих частиц вортекс-методом;
- 5) перемешивание металлической суспензии с частицами в течение заранее установленного времени;
- 6) завершение перемешивания с последующим повторным нагреванием до 700 °С;

7) перемешивание в течение 60 секунд, с последующей заливкой в полированные стальные изложницы.

Температурно-временная зависимость процесса обработки АКС, по данным работы [140], представлена на рис. 1.20.

В проведенных в работе [140] исследованиях было установлено, что введение армирующих частиц в жидком состоянии не обеспечивало их усвоение расплавом, и благоприятные результаты были получены только путем использования ЖТ-маршрута совмещения компонентов. При этом отмечается, что повышение температуры в жидкофазном процессе не способствовало совмещению расплава алюминиевого сплава с армирующими компонентами. Вместо этого, наблюдалась сильная тенденция к образованию агломератов, увеличивающаяся с уменьшением размера армирующих частиц, и увеличение частоты вращения являлось недостаточным для разрушения агломератов.

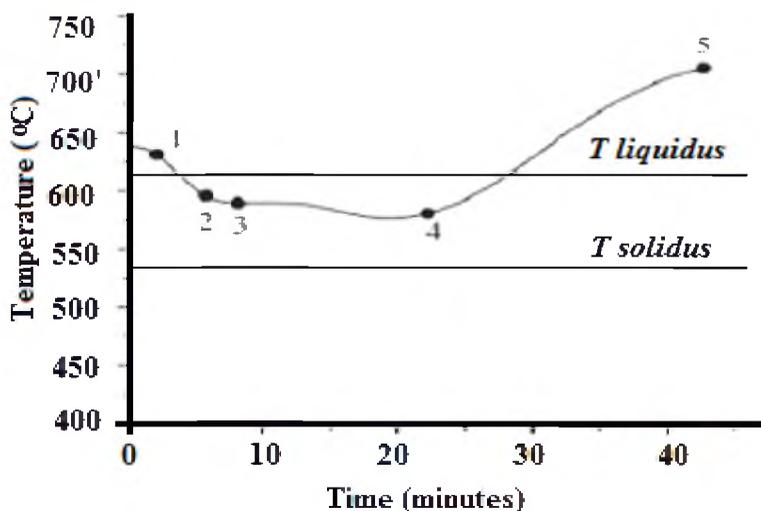


Рис. 1.20. Температурно-временная диаграмма процесса комполитья (по данным работы [140]): 1) начало перемешивания; 2) введение предварительно нагретых частиц; 3) конец ввода частиц; 4) завершение процесса с последующим перемешиванием при повторном нагревании; 5) заливка АКС в изложницы

При использовании ЖТ-маршрута перемешивания абразивное трение между частицами наполнителя и твердой металлической α -фазы способствуют более эффективному разрушению агломератов. Лучшее усвоение частиц получено при использовании более крупноразмерных фракций (90–106 мкм) по сравнению с менее дисперсными (45–53 мкм), увеличении скорости перемешивания с 300 до 600 об/мин, времени перемешивания с 10 до 30 мин, объемной доли введенного наполнителя с 5 до 10 %. Указывается, что наиболее сильное влияние на процесс введения армирующих частиц оказывают такие факторы как размер и объемная доля армирующего наполнителя, фактор времени не оказывал какого-либо существенного влияния на процесс усвоения. Также отмечается важная роль системы перемешивания, от конструкции которой зависит эффективность гомогенизации частиц в матричном сплаве.

1.7. Контроль содержания твердой фракции в металлургических жидко-твердофазных процессах получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов

Важной задачей технологического процесса получения алюминиевых сплавов в ЖТ-состоянии является обеспечение контроля состояния как металлических, так и композиционных суспензий. При выборе требуемых режимов реолитья и разработки технологических маршрутов получения композиционной суспензии, прежде всего, необходимо иметь информацию о температурах фазовых превращений и содержании твердой фракции, выделившейся из расплава при данной температуре во время его затвердевания.

В работе [141] представлено описание средств измерений температур фазовых превращений композиционной суспензии на основе сплава $AlSi12CuNiMg2$ с армирующими наполнителями (до 15 % об.) в виде частиц Al_2O_3 (размером 25 мкм) и стеклоуглерода (размер частиц 100 мкм). Для контроля процесса кристаллизации композиционной суспензии использовали систему, обеспечивающую непрерывный контроль и измерение температуры металла при затвердевании композита (рис. 1.21). Система снабжена термоизмерительной ячейкой типа QC4080 (разовый стаканчик из стержневой смеси) со встроенной термопарой типа К (NiCr-Ni). Стаканчик помещали на штатив и подключали к аналого-цифровой измеритель-

ной системе, обеспечивающей возможность работать с персональным компьютером. Применение одноразового стандартного измерительного стаканчика обеспечивало постоянные условия теплоотдачи при охлаждении композиционной суспензии.

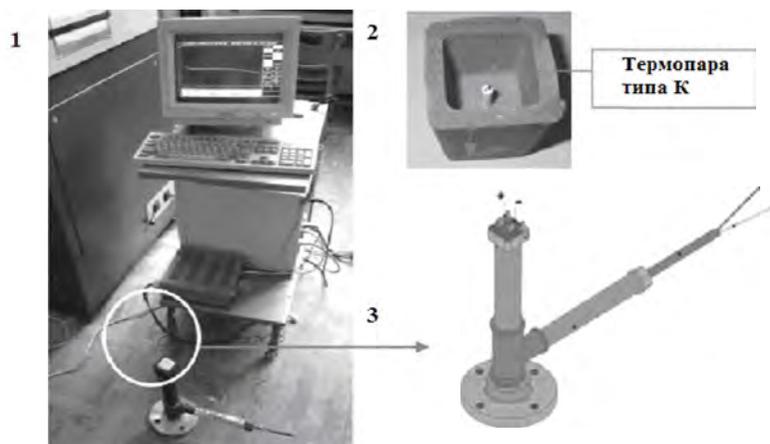


Рис. 1.21. Измерительная аппаратура для регистрации хода затвердевания (1), термоизмерительная ячейка с термопарой (2) и штатив (3), представленная в работе [141]

Результаты измерений температуры в зависимости от времени затвердевания АКС представлены на рис. 1.22 (по данным работы [141]). Было установлено, что введение частиц стеклоуглерода сопровождалось значительным повышением температуры начала кристаллизации и уменьшения времени затвердевания, по сравнению с матричным сплавом и композитами, содержащими частицы Al_2O_3 .

Важнейшим фактором, определяющим вязкость металлической и композиционной суспензий, является содержание твердой фазы, выделившейся в расплаве при его затвердевании. Однако, как указывается в работе [133], определение содержания твердой металлической фракции при затвердевании матричного расплава представляет собой сложную задачу. Проблема количественной оценки параметров, связанных с непосредственным влиянием выделяющихся из расплава твердых фаз при кристаллизации алюминия, по мнению авторов работы [141], стоит в одном ряду по значимости с такими

известными проблемами получения дисперсно-упрочненных АКС как несмачивание расплавом армирующих частиц, их осаждение, флотация и агломерация.

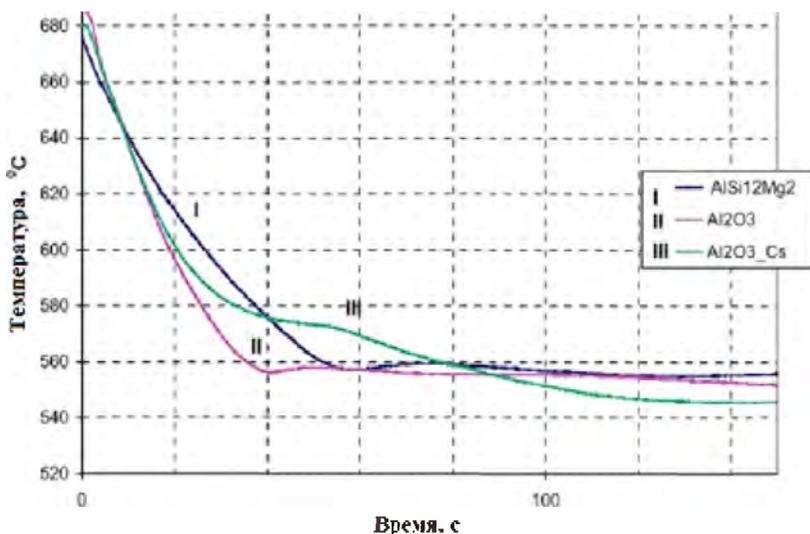


Рис. 1.22. Кривые затвердевания матричного сплава (I) и композиционных сплавов (II, III): I - $AlSi_{12}CuNiMg_2$, II - $AlSi_{12}CuNiMg_2 + 10\% Al_2O_3$ (25 мкм), III - $AlSi_{12}CuNiMg_2 / 10\% Al_2O_3$ (25 мкм) + 10% C (по данным работы [141])

Содержание твердой фазы при затвердевании расплава можно с большей или меньшей точностью оценивать различными способами, например, путем определения количества выливаемой из образца жидкости (метод выливания жидкого остатка); исследуя микроструктуры образцов, полученных закалкой при различных температурах расплава в ЖТ-состоянии (металлографический анализ); путем измерения различных физических величин, коррелирующих с содержанием твердой фазы в расплаве, например, плотности, скорости распространения ультразвуковых волн, электрического сопротивления, магнитной проницаемости (непрямые методы измерений); используя методы дифференциального термического анализа или применяя методы термодинамического моделирования [133, 142, 143].

Однако, как отмечается в работе [142], все эти методы не нашли широкого промышленного применения в силу присущих им опре-

деленных ограничений. Так, металлографический анализ закаленных образцов является простым, но медленным и неточным. Недостатками дифференциального термического анализа являются сложность и высокая стоимость лабораторного оборудования, неадаптированного для применения непосредственно на металлургических и литейных участках, а также невозможность статистической репрезентивной оценки параметров структуры из-за малых размеров образцов. Методы непрямых измерений могут быть достаточно точными в случае тщательной калибровки, но, как правило, сложны и требуют специального оборудования. Моделирование твердой фракции на основе термодинамических свойств может быть выполнено только для тех сплавов, для которых необходимые для расчета данные известны, но, как правило, без учета кинетических параметров процесса затвердевания.

Наиболее распространенными среди методов термодинамического расчета являются правило «рычага» и уравнение Шейла, основанные на использовании равновесных фазовых диаграмм (CALPHAD-методы) и обеспечивающие оперативное вычисление температурной зависимости твердой фракции (например, при помощи программы $T_{\text{thermoCalc}}$ менее, чем за 30 с) [142]. Так, функция выделившейся твердой фракции f_S при равновесном затвердевании в соответствии с правилом «рычага» описывается следующими зависимостями [144]:

$$f_S = \frac{1}{1 - \kappa} \frac{T_L - T}{T_m - T}, \quad \kappa = \frac{T_m - T_L}{T_m - T_S}, \quad (1.20)$$

где κ – коэффициент распределения бинарного сплава, T_m – температура плавления чистого металла.

С использованием уравнения Шейла содержание твердой фракции как функцию от температуры можно вычислить по формуле [144]:

$$f_S = 1 - \left(\frac{T_m - T}{T_m - T_L} \right)^{\frac{1}{1 - \kappa}}. \quad (1.21)$$

Недостатками методов термодинамического моделирования является то, что необходимые данные могут отсутствовать или быть неприемлемыми для расчета, приводя к неточным вычислениям, отсутствует или сложным является учет эффектов кинетики процесса затвердевания [142].

В настоящее время большое распространение ввиду низкой стоимости, более высокой оперативности и точности количественного анализа кинетики затвердевания металлов и сплавов получили методы анализа кривых охлаждения (ССА-методы) или компьютерного анализа кривых охлаждения (СА-ССА-методы), широко используемые при решении задач моделирования тепловых процессов отливок [145–147].

Как известно, проблема определения массовой или объемной доли твердой фракции, выделившейся при кристаллизации металла, решается в задачах моделирования тепловых процессов с использованием уравнения теплопроводности при фазовых переходах из жидкого в твердое состояние [145]:

$$\operatorname{div}(K(T) \operatorname{grad} T) + \dot{Q} = \rho C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1.22)$$

где ρ , C_p и K – значения физических свойств (соответственно, плотности, удельной теплоемкости и температуропроводности) отдельных фаз либо их смесей, присутствующих в момент времени t при температуре T в сплаве.

Количество теплоты кристаллизации при фазовом переходе металла от жидкого к твердому состоянию описывается следующим образом:

$$\dot{Q} = L \frac{\partial r_S}{\partial t}, \quad (1.23)$$

где r_S – массовая доля твердой фракции, выделившейся при кристаллизации металла.

В задачах моделирования тепловых процессов металлических систем доля выделившейся твердой фазы r_S как функция времени не

может быть вычислена, исходя из первых принципов из-за отсутствия прямых выражений [145].

Проблему определения содержания твердой фракции при моделировании тепловых процессов либо обходят, например, для чистых металлов или эвтектических сплавов, в предположении, что значение r_S (и, следовательно, тепловыделение) линейно изменяется от температуры в пределах фиктивного диапазона затвердевания (неявный метод энтальпии и метод эффективной теплоемкости), либо значение r_S рассчитывают на основе зависимостей, описывающих процессы зародышеобразования и роста кристаллов с учетом полученных экспериментальных данных о переохлаждении, количестве зерен в объеме отливки и др. [145, 146].

Использование экспериментальных данных термического анализа кривых охлаждения сплавов является простым и малозатратным методом определения содержания твердой фазы r_S металлов и сплавов при их затвердевании как функции от времени и температуры [145]. Так, исследуя процессы эволюции мартенситного превращения в стали 9Cr3W3CoVNb методами дилатометрии и ССА, авторы работы [147] приходят к выводу о том, что ССА-метод является инструментом с огромным потенциалом для анализа фазовых превращений при изменении температуры. Особенно отмечается эффективность и точность ССА-метода для определения содержания твердой фракции в зависимости от температуры, несмотря на значительно более простое исполнение экспериментальной установки.

Суть ССА-методов состоит в измерении и обработке данных термического анализа технологической пробы расплава с помощью термопары, т.е. зависимости «температура-время» при ее затвердевании для расчета функции твердой фракции.

Расчет функции твердой фракции от времени реализуется путем математических преобразований уравнения теплового баланса затвердевающей пробы [138, 145]:

$$\frac{dQ_L}{dt} - V \rho C_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} = n_{CC} A (T_{CC} - T_0), \quad (1.24)$$

где Q_L – количество теплоты кристаллизации, выделившееся при затвердевании, Дж;

V – объем пробы расплава, м³;
 ρ – плотность расплава, кг/м³;
 C_p – теплоемкость, Дж/(кг·К);
 T_{cc} – температура, измеряемая термопарой, °С (индекс *cc* обозначает кривую охлаждения);
 t – время, с;
 n_{cc} – эффективный коэффициент теплопередачи, который описывает потери тепла при ньютоновском охлаждении металла через форму в окружающую среду, Вт/(м²·К);
 A – площадь поверхности технологической пробы, м²;
 T_0 – температура окружающей среды, °С.

Введя обозначение q_{cc} :

$$q_{cc} = n_{cc} A (T_{cc} - T_0), \quad (1.25)$$

можно записать уравнение (1.24) в следующей форме:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} = \frac{1}{V \rho C_p} \left[\frac{dQ_L}{dt} - q_{cc} \right], \quad (1.26)$$

которое описывает производную кривой охлаждения.

В случае отсутствия фазовых превращений уравнение баланса тепловых потоков принимает следующий вид:

$$-V \rho C_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} = n_{zc} A (T_{zc} - T_0), \quad (1.27)$$

или, выражая производную температуры от времени:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} = \frac{-n_{zc} A (T_{zc} - T_0)}{V \rho C_p}, \quad (1.28)$$

где индекс *zc* означает так называемую базовую кривую, соответствующую таким условиям, когда фазовые превращения отсутствуют.

Введя обозначение q_{zc} :

$$q_{ZC} = h_{ZC} A (T_{ZC} - T_0), \quad (1.29)$$

можно записать уравнение (1.28) в следующей форме:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} = \frac{-q_{ZC}}{V\rho C_P}. \quad (1.30)$$

Вычитая уравнение (1.30) из (1.26), можно найти скорость тепловыделения при фазовом превращении:

$$\frac{dQ_L}{dt} = V\rho C_P \left(\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} + q_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} - q_{ZC} \right). \quad (1.31)$$

Учитывая, что $(q_{CC} - q_{ZC})$ составляет менее 3 % от $((dT/dt)_{CC} - (dT/dt)_{ZC})$ [145], и пренебрегая разностью $(q_{CC} - q_{ZC})$, получают, что

$$\frac{dQ_L}{dt} = V\rho C_P \left(\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right). \quad (1.32)$$

Интегрируя последнее уравнение, получают выражение для теплоты кристаллизации:

$$Q_L = V\rho C_P \int_0^{\tau} \left(\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right) dt, \quad (1.33)$$

или выражение для вычисления удельной теплоты кристаллизации:

$$L' = \frac{Q_L}{V\rho} = C_P \int_0^{\tau} \left(\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right) dt. \quad (1.34)$$

Базовую кривую приближенно вычисляют, определяя моменты начала и окончания кристаллизации, из предположения, что температура пробы расплава при условии отсутствия фазовых превращений, изменяется по экспоненциальному закону [138, 145].

Так как удельная теплота кристаллизации известна, содержание твердой фракции в расплаве можно вычислить как функцию от времени:

$$r_S = \frac{L'(t)}{L'} . \quad (1.35)$$

Используя ССА-метод, можно определить количество теплоты кристаллизации при фазовом переходе металла от жидкого к твердому состоянию в уравнении (1.23) для любого момента времени, соответствующего определенной скорости охлаждения:

$$Q(x, t) = L \frac{\partial r_S (\partial T / \partial t, t)}{\partial t} . \quad (1.36)$$

Очевидно, что экспериментальные значения для r_S могут быть определены не только как функция от времени t , но также как функция от $\partial T / \partial t$ (скорости охлаждения) и температуры T , что позволяет исследовать эволюцию выделения твердой фракции в различных режимах.

В работе [144] представлена зависимость содержания твердой фракции как функция от температуры алюминиевого сплава, содержащего 5 % (масс.) кремния и 1 % (масс.) меди (рис. 1.23). Цифрами на графике обозначены температуры металлургических этапов затвердевания сплава: 1 – температура, соответствующая началу выделения α -Al дендритов (идентична температуре ликвидус); 2 – температура, соответствующая переохлаждению α -Al фазы; 3 – температура, соответствующая росту кристаллов α -Al фазы; 4 – переохлаждение; 5 – температура, соответствующая началу эвтектической кристаллизации; 6 – температура, соответствующая переохлаждению эвтектики Al-Si; 7 – температура, соответствующая росту эвтектических колоний; 8 – переохлаждение эвтектики; 9 – температура, соответствующая выделению силицидов магния; 10 – температура, соответствующая кристаллизации медь- и магний-содержащих фаз; 11 – температура солидус.

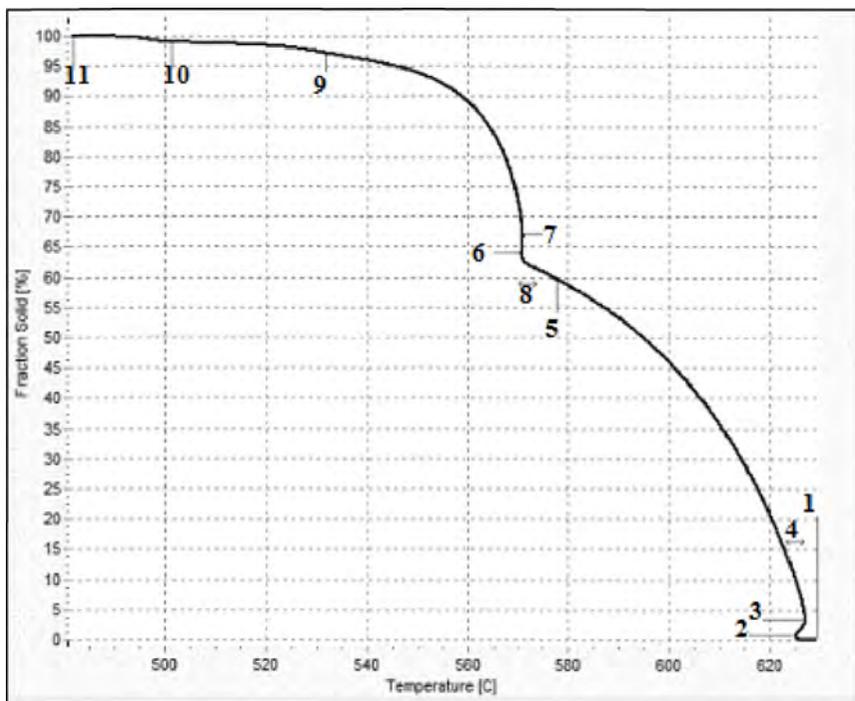


Рис. 1.23. Зависимость содержания твердой фракции как функция от температуры алюминиевого сплава, содержащего 5% (масс.) кремния и 1% (масс.) меди, с указанием металлургических этапов затвердевания сплава [144]

Как видно из представленных в работе [144] данных, температурные зависимости содержания твердой фракции в сплавах на основе алюминия с 4 % (мас.) меди, содержащих 5,7, 9 и 11 (мас.) кремния при одних и тех же температурах существенно различаются (рис. 1.24). Указывается, что в экспериментах по изучению процесса кристаллизации технически чистого алюминия (99,95 %) установлены видимые различия температур начала и конца затвердевания, что связывается с влиянием примесей и различной скорости охлаждения (1,6 и 3,0 °C/c) расплава [144].

Следует отметить, что, несмотря на очевидные достоинства ньютоновского термического анализа, точность вычислений содержания твердой фракции существенно зависит от погрешности определения базовой линии, что является одной из главных проблемных

задач СА-методов [148]. В связи с этим особого внимания заслуживают подходы математической обработки кривых охлаждения, не связанные с вычислением базовой линии, в том числе итерационные процедуры вычисления r_s [142, 145].

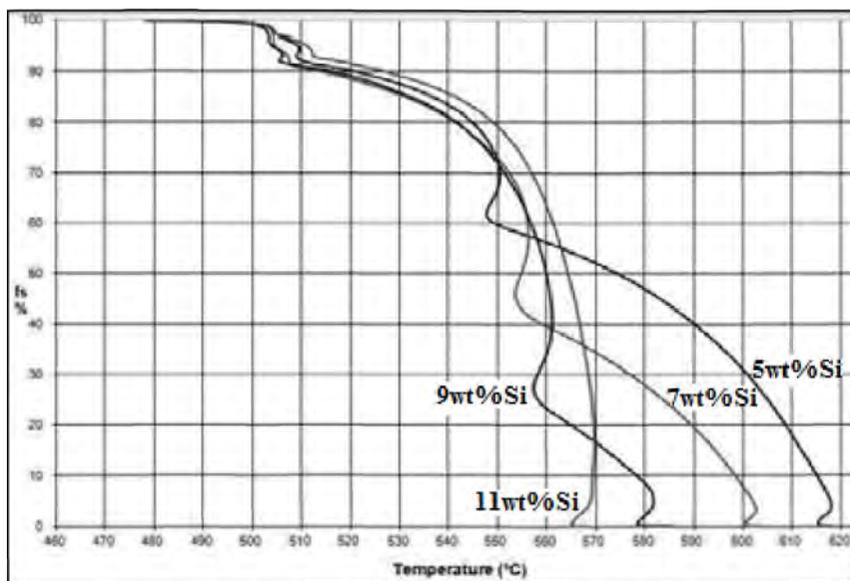


Рис. 1.24. Зависимость содержания твердой фазы от температуры в сплавах на основе алюминия с 4 % (мас.) меди, содержащих 5, 7, 9 и 11 (масс.) кремния, по данным работы [144]

В целом, анализ работ, посвященных вопросам определения содержания твердой фазы в затвердевающем расплаве алюминия, показывает, что наиболее реалистичным подходом для разработки систем металлургического контроля состояния металлической и композиционной суспензий в процессе их производства является использование методов компьютерного термического анализа с соответствующими пакетами программного моделирования двухфазной зоны.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ДИСПЕРСНО- УПРОЧНЕННЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $Al/SiO_2-A_{12}O_3$

2.1. Выбор технологических маршрутов получения сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных кварцевых материалов

Выбор технологического маршрута получения сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных кварцевых материалов зависит от общей поставленной цели – синтез дисперсно-упрочненного алюминиевого композиционного сплава (ДУАКС), матричной основой которого является $Al-Si$ сплав, либо получение синтетического литейного силумина (СЛС), в максимальной степени очищенного от всех неметаллических соединений. Во всех этих случаях для достижения поставленной цели с помощью жидко-твердофазных или жидкофазных металлургических технологий, прежде всего, необходимо получить композиционную суспензию, отвечающую определенным требованиям по химическому и фракционному составу компонентов, путем замешивания керамических наполнителей в расплав алюминия или его сплава.

Использование в качестве армирующих наполнителей дисперсных материалов на основе оксида кремния (кремнезема, порошков кварцевого стекла), несмотря на их доступность и сравнительно низкую стоимость, нельзя признать перспективным для получения качественных ДУАКС из-за способности SiO_2 вступать в реакцию с алюминием, что может приводить к деградации армирующих фаз либо на этапе производства ДУАКС, либо на этапе их эксплуатации. Однако именно по этим же причинам представляется целесообразным использовать дисперсные кварцевые материалы в качестве исходного шихтового сырья для управляемого реакционного синтеза алюмооксидной керамики и кремния непосредственно в процессе металлургической обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 .

В результате реакции SiO_2 с алюминием в композиционной суспензии Al/SiO_2 при определенных технологических режимах ее обработки, помимо оксида алюминия, может происходить образование свободного кремния. Это позволяет рассматривать композици-

онную суспензию Al/SiO_2 в качестве металлургического сырья для производства литейных силуминов [30].

Проведенный анализ возможных способов получения алюминиевых сплавов с использованием дисперсных керамических материалов показал, что наиболее низкокзатратными и экономически эффективными для производства ДУАКС являются жидкофазные (литье перемешиванием) и жидко-твердофазные (комполитье, реолитье) процессы, в ходе которых осуществляется получение композиционных суспензий. На этапе получения и металлургической обработки композиционной суспензии в плавильной печи требуется обеспечить по возможности полное усвоение и однородное распределение керамических частиц в объеме расплава. Выполнить это путем замешивания дисперсных частиц керамики в жидкий алюминий представляется сложной задачей, так как из-за несмачиваемости расплавом алюминия дисперсные частицы порошка керамических наполнителей после окончания процесса перемешивания вновь всплывают на поверхность расплава. Более эффективными по сравнению с жидкофазными являются ЖТ-технологии, обеспечивающие лучшие условия введения дисперсных керамических частиц и более равномерное распределение их в объеме расплава. Однако обеспечение самопроизвольного смачивания и равномерного распределения дисперсных частиц керамики при сохранении невысоких производственных затрат остается актуальной задачей для существующих ЖТ-процессов.

На основе проведенного анализа металлургических способов получения алюминиевых композиционных сплавов и полученных ранее экспериментальных данных о взаимодействии расплава алюминия с кварцевыми материалами [30], был сделан вывод о нецелесообразности применения жидкофазных способов совмещения дисперсных кварцевых частиц с расплавом алюминия и необходимости использования ЖТ-методов для получения композиционной суспензии Al/SiO_2 . В связи с этим получение композиционных суспензий на основе алюминия и его сплавов с дисперсными керамическими наполнителями осуществлялось механическим совмещением компонентов путем порционного ввода их в расплав в ЖТ-состоянии. В отдельных случаях использовался низкоскоростной электромеханический смеситель, обеспечивающий частоту вращения импеллера не более 100 об/мин, чтобы минимизировать неже-

лательные процессы окисления поверхности расплава алюминия при введении в него наполнителей.

Начальной стадией физико-химического взаимодействия жидкого алюминия или его сплава с замешанными в него дисперсными кварцевыми материалами является процесс смачивания металлической жидкостью твердой поверхности частиц. Смачивание обеспечивает непрерывный физический контакт между расплавом и керамическими соединениями. Формирование контактной поверхности в системе «расплав алюминия–частица кварцевого наполнителя» начинается с момента введения дисперсных кварцевых материалов в высоковязкую металлическую ЖТ-суспензию и развивается в процессе их перемешивания. При этом из-за абразивного воздействия со стороны высоковязкого расплава происходит эффективное разрушение адсорбированного на поверхности керамических частиц слоя газа, который препятствует смачиванию между частицами и расплавом, поскольку расплав в ЖТ-состоянии содержит значительное количество выделившейся при кристаллизации твердой фазы.

Изучение материалов работ, посвященных вопросам смачивания жидким алюминием керамических материалов, показало, что в процессе изотермической выдержки контактный угол в системе Al/SiO_2 уменьшается при увеличении температуры и времени изотермической выдержки, если отсутствует свободный доступ атомов кислорода к контактной поверхности. Уменьшение контактного угла с течением времени в этом случае сильнее проявляется при использовании аморфных материалов и с применением сплавов с высоким содержанием магния. Эти данные являются физическим обоснованием необходимости проведения ТВО композиционной суспензии Al/SiO_2 с целью обеспечения эффекта самопроизвольного смачивания керамических частиц в расплаве алюминия.

Развитию контактной поверхности между расплавом алюминия и частицами дисперсных кварцевых материалов могут способствовать эффекты объемных изменений при фазовых превращениях компонентов композиционной суспензии Al/SiO_2 . В процессе затвердевания из-за усадки и при дальнейшем охлаждении ниже температуры солидус металлической основы частицы керамики окажутся стесненными матричным сплавом без приложения какого-либо внешнего давления. В связи с этим возможны варианты

ТВО композиционной суспензии могут служить процессы, при которых осуществляется охлаждение композиционной суспензии до ее полного затвердевания с последующим повторным нагревом до определенных температур в жидком состоянии, либо применение термоциклической обработки композиции путем охлаждения ниже температуры солидус и нагрева выше температуры ликвидус.

Нагрев композиционной суспензии Al/SiO_2 до жидкофазного состояния и ТВО при повышенных температурах обеспечивают интенсификацию процессов управляемого реакционного синтеза алюмооксидной керамики и кремния из кварцевых материалов, существенно снижая время протекания реакции. Поскольку синтез алюмооксидной керамики и кремния осуществляются непосредственно в расплаве алюминия или его сплава из компонентов композиционной суспензии, эта металлургическая стадия может характеризоваться как жидкофазный управляемый реакционный синтез или *in-situ*-этап.

В целом, разработанные технологические маршруты получения и обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 могут включать следующие металлургические процессы:

- совмещение компонентов в ЖТ-состоянии металлической основы (ЖТ-процесс получения композиционной суспензии Al/SiO_2);
- охлаждение композиционной суспензии до ее полного затвердевания;
- изотермическая выдержка композиционной суспензии Al/SiO_2 в ЖТ-состоянии (низкотемпературная ТВО),
- термоциклическая ТВО композиционной суспензии Al/SiO_2 путем охлаждения ниже температуры солидус и нагрева выше температуры ликвидус металлической основы;
- ТВО композиционной суспензии Al/SiO_2 в жидком состоянии металлической основы при повышенных температурах (жидкофазный управляемый реакционный синтез).

Применение различных методов обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 (жидко-твердофазных, жидкофазных, управляемого реакционного синтеза новых фаз) не позволяет однозначно отнести предлагаемые технологические маршруты к какому-либо одному из известных способов получения АКС и характеризует их как гибридные технологии, совмещающие особенности различных процессов получения АКС.

Общая концептуальная модель ресурсосберегающих способов синтеза сплавов на основе алюминия, содержащих дисперсные неметаллические материалы, представлена на рис. 2.1.

Отличительной особенностью представленной модели является возможность применения низкочастотных, легко реализуемых жидко-твердофазных и жидкофазных металлургических процессов переработки шихтовых материалов. При этом, в рамках предлагаемой концепции получения АКС, в качестве дисперсных неметаллических наполнителей, помимо кварцевых материалов, могут быть использованы различные неметаллические материалы. В случае применения реакционно-способных (по отношению к алюминию или компонентам сплава) неметаллических материалов состав синтезируемых фаз (продуктов реакции) определяется, прежде всего, химическим составом компонентов композиционной суспензии и кинетическими параметрами процесса их взаимодействия.

Технологические маршруты для синтеза композиционных лигатур и материалов на основе алюминия, содержащих частицы оксидных (Al_2O_3 , SiO_2), также как и карбидных (SiC) керамических фаз, включают следующие основные этапы (рис. 2.2) [156–158]:

- гидравлическая обработка тугоплавких соединений с последующей тепловой обработкой (сушкой);
- расплавление используемого в качестве матрицы алюмоматричной композиции шихтового алюминия или его сплавов, ввод легирующих элементов, рафинирующая обработка;
- введение наполнителей (кварцсодержащих материалов, карбида кремния) в ЖТ-состоянии матричного сплава при постоянном механическом замешивании частиц наполнителя до их равномерного распределения в расплаве;
- ТВО композиционной суспензии, при необходимости дошихтовка сплава до заданного состава.

Получение СЛС, в том числе заэвтектических составов системы $Al-Si$, определяется возможностью получения композиционной суспензии Al/SiO_2 с высоким массовым содержанием кремнезема, и полнотой протекания реакции восстановления кремния из его оксида алюминием [159–162]. Образовавшийся в результате реакции оксид алюминия подлежит удалению из расплава с помощью операций рафинирующей обработки (рис. 2.3).

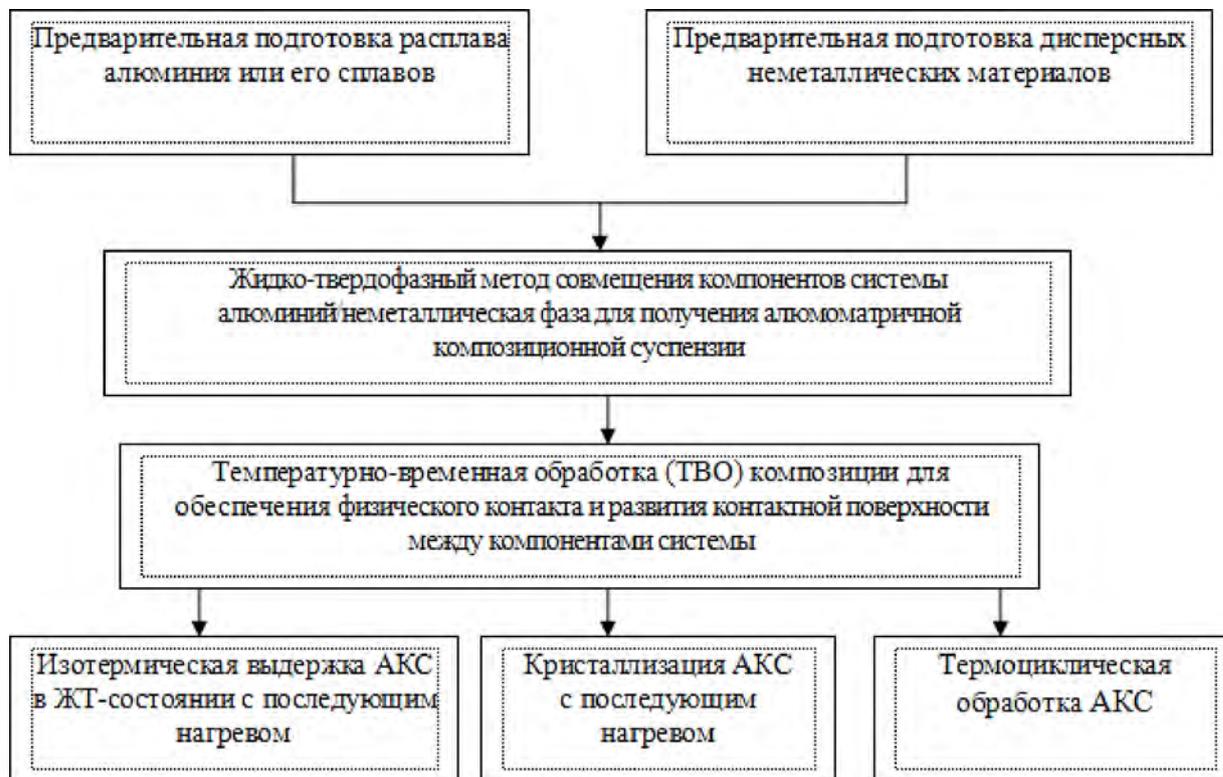


Рис. 2.1. Схема концептуальной модели ресурсосберегающего синтеза сплавов на основе алюминия, содержащих дисперсные неметаллические материалы



Рис. 2.2. Технологическая схема синтеза дисперсно-упрочненных композиционных сплавов и модифицирующих лигатур на основе алюминия, содержащих дисперсные частицы тугоплавких соединений



Рис. 2.3. Технологическая схема получения СЛС с использованием кварцевых материалов [159-162]

2.2. Термоциклическая обработка композиций системы Al/SiO₂

Влияние термоциклической обработки (ТЦО) композиций системы Al/SiO₂ на процесс восстановления кремния в расплаве алюминия изучалось с использованием различных составов кварцевых наполнителей. В качестве исходных материалов для приготовления композиций использовались следующие материалы: алюминий марки А7, размельченный бой кварцевого стекла с размером частиц 0,1–1,0 мм, кварцевый песок марки 2K₂O₂O₃.

Термоциклирование композиций системы Al/SiO₂ осуществляли в печи сопротивления СНОЛ путем нагрева до полного расплавления алюминия и последующего его охлаждения до полного затвердевания, в диапазоне температур от 450 до 750–760 °С. Алюминий массой до 100 г разогревали в графитовых и алундовых тиглях при температуре 750–760 °С и после выдержки 20 мин при данной температуре, тигель доставался из печи, вводили бой кварцевого стекла в количестве 8 % от массы расплава в алюминиевой фольге под зеркало металла и охлаждали расплав до полного затвердевания. Затем образцы помещались в печь, расплавлялись, после 30-минутной выдержки один образец в графитовом и один образец в алундовом тиглях доставали из печи, расплав перемешивали и, не давая ему закристаллизоваться, помещали обратно в печь.

Два других образца доставались из печи для проведения термического анализа, охлаждая на воздухе до температуры ниже температуры солидус, а затем вновь помещались в печь. Эти операции повторяли еще четыре раза (таким образом, общее число циклов «нагрев–охлаждение» составило пять). Для проведения термического анализа использовали хромель-алюмелевую термопару, помещенную внутрь кварцевой трубки длиной 35±5 мм с наружным диаметром не более 4,5 мм и внутренним не менее 3,0 мм. После каждого цикла нагрева с поверхности расплава удаляли образовавшуюся оксидную пленку вместе с использованной для защиты термопары кварцевой трубкой.

Циклограмма (для двух первых циклов) температурной обработки алюминия с дисперсными частицами кварцевого стекла в диапазоне температур 450–750°С с перекристаллизацией расплава после проведения термического анализа представлена на рис. 2.4.

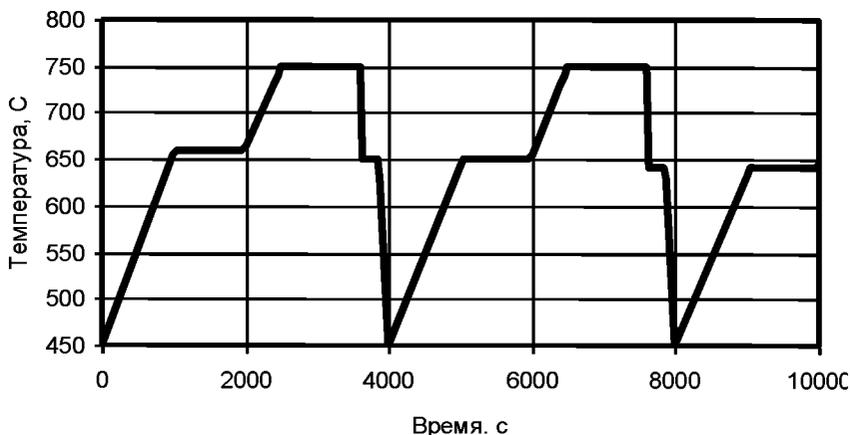


Рис. 2.4. Циклограмма температурной обработки расплава алюминия с дисперсными частицами кварцевого стекла в диапазоне температур 450–750 °С с перекристаллизацией расплава

Результаты термоциклирования композиций Al/SiO₂ с дисперсными частицами кварцевого стекла показали следующее. Во всех случаях после каждого цикла «нагрев – охлаждение» фиксировали снижение температуры начала затвердевания алюминия (табл. 2.1, 2.2). При этом концентрация кремния в расплаве алюминия после ТЦО в диапазоне температур 450–750 °С при многократной перекристаллизации увеличивается быстрее, чем при длительной выдержке расплава в печи с периодическим его перемешиванием без перекристаллизации. Существенного влияния типа тигля на процесс восстановления кремния расплавом алюминия из кварцевого стекла не установлено.

Влияние ТЦО композиций «алюминий – кварцевый наполнитель» при многократной перекристаллизации расплава детально изучалось с использованием различных фракций кварцевого стекла (до 1 мм и более 1 мм) и кварцевого песка, которые вводились при температуре 760–770 °С в расплав в количестве до 20 % от массы алюминия в алюминиевой фольге под зеркало металла (масса алюминия до 100 г), с последующим затвердеванием и охлаждением композиции до комнатной температуры. ТЦО расплава проводили путем нагрева до 770 °С, с выдержкой в печи до 60 мин, после чего

образцы извлекались из печи для проведения термического анализа. Перед проведением термического анализа расплав перемешивали, образец охлаждался на воздухе со скоростью 3 °С/с в предкристаллизационный период.

Таблица 2.1

Температура ликвидус и содержание кремния в сплаве, полученным после ТЦО композиций системы Al-SiO₂ (алюминий–кварцевое стекло, 8 % мас.) в диапазоне температур 450–750 °С с перекристаллизацией расплава

Число циклов ТВО расплава с перекристаллизацией	Графитовый тигель		Алундовый тигель	
	Температура ликвидус, °С	Содержание Si, %	Температура ликвидус, °С	Содержание Si, %
1	641,3	3,5	634,6	4,4
2	636,5	4,1	634,5	4,4
3	629,9	5,1	633,1	4,7
4	630,0	5,1	631,0	5,0
5	625,1	6,0	629,5	5,2

Таблица 2.2

Температура ликвидус и содержание кремния в сплаве, полученным после ТЦО композиций системы Al-SiO₂ (алюминий–кварцевое стекло, 8 % мас.) в диапазоне температур 660–750 °С без перекристаллизации расплава

Число циклов ТВО расплава без перекристаллизации	Графитовый тигель		Алундовый тигель	
	Температура ликвидус, °С	Содержание Si, %	Температура ликвидус, °С	Содержание Si, %
–	658,2	–	660,2	–
5	647,1	2,4	638,8	3,9

Содержание кремния в сплаве, полученного после ТЦО расплава алюминия марки А7 с добавками различных фракций кварцевого стекла и песка, представлены на рис. 2.5.

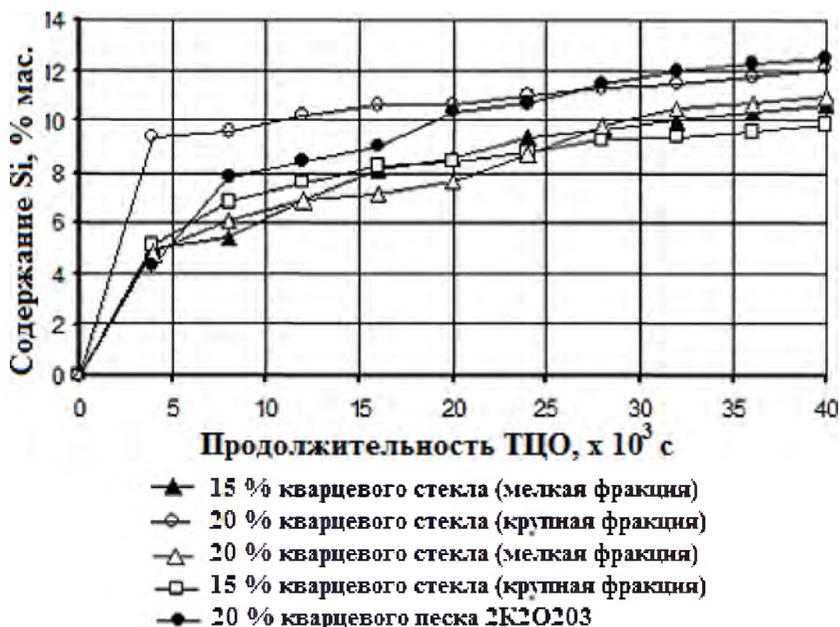


Рис. 2.5. Содержание кремния в сплаве, полученного после ТЦО расплава алюминия марки А7 с добавками различных фракций кварцевого стекла и песка

Влияние размера фракции частиц кварцевого стекла на содержание кремния в расплаве алюминия становится заметным при увеличении количества вводимого в расплав кварца до 20 %, введение более грубодисперсных материалов приводит к увеличению концентрации кремния в расплаве алюминия, процессы физико-химического взаимодействия расплава алюминия с более дисперсными частицами протекают менее интенсивно. Результаты ТЦО расплава алюминия с добавками 20 % (мас.) кварцевого песка, введенного при аналогичных условиях в расплав, также показали, что с увеличением числа циклов ТЦО сплава в режиме «нагрев – охлаждение» происходит повышение содержания кремния вследствие фи-

зико-химического взаимодействия компонентов системы «алюминий – оксид кремния».

Микроструктуры сплавов, полученных из алюминия марки А7 с добавками 15 и 20 % кварцевого стекла мелкой и крупной фракций, после многократной перекристаллизации расплава представлены на рис. 2.6.

Теоретически возможный выход кремния по массе при полном протекании реакции восстановления кремния алюминием из его оксида составляет:

$$m_{Si} = m_{SiO_2} \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}}, \quad (2.1)$$

где m_{SiO_2} – масса оксида кремния, кг;

M_{Si} – атомная масса кремния;

M_{SiO_2} – молекулярная масса оксида кремния.

Содержание кремния в расплаве алюминия, образующегося в результате полного восстановления кремния алюминием из его оксида, без учета безвозвратных потерь металла (теоретически возможное) составляет, в процентах:

$$C_{Si}^T = 100 m_{Si} / (m_{Si} + m_{Al}), \quad (2.2)$$

где m_{Al} – масса алюминия, кг.

Анализ составов сплавов, полученных после многократной перекристаллизации с дисперсными частицами кварцевого наполнителя показал, что содержание кремния в расплаве алюминия C_{Si} после 2–3 циклов «нагрев–охлаждение» ТЦО композиций (в опытах с 20 % мелкой фракции после 6 циклов) превышает теоретически возможные значения C_{Si}^T , которые составляют: для составов «алюминий – 20 % кварцевого стекла» 9,6 %, для составов «алюминий–15 % кварцевого стекла» – 7,2 % (масс.). Это объясняется влиянием безвозвратных потерь алюминия, связанных с окислением расплава алюминия.

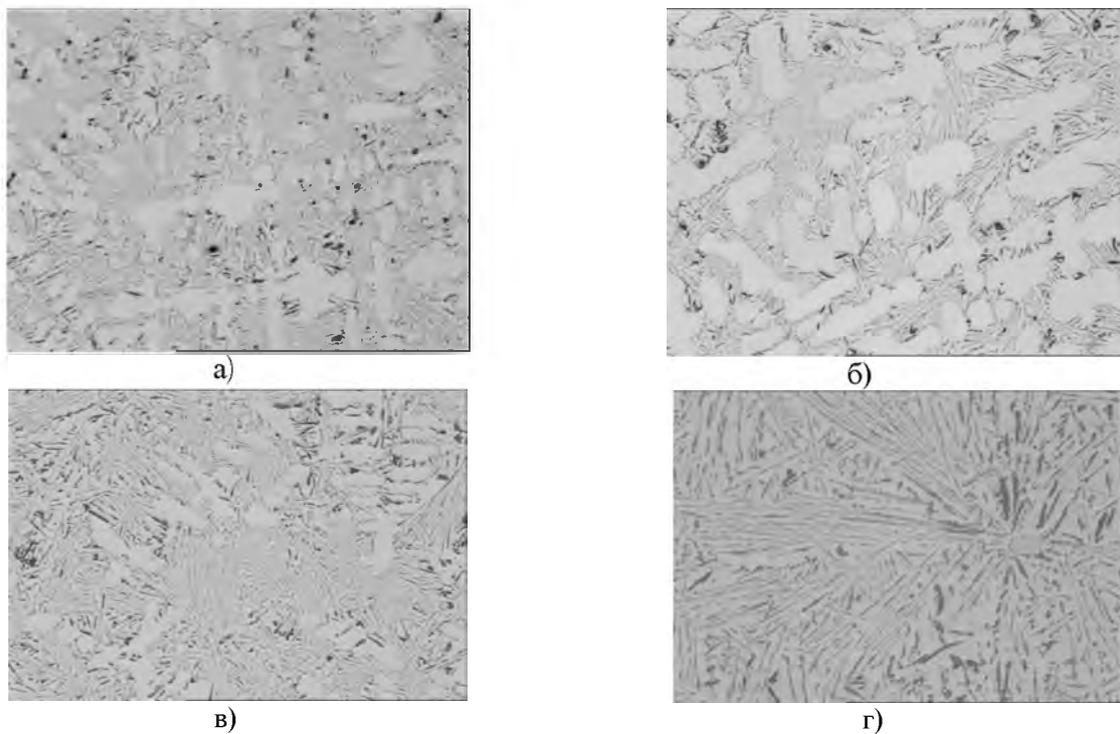


Рис. 2.6. Микроструктуры сплавов, полученных из алюминия марки А7 с добавлением 15% (а, б), и 20% (в, г) кварцевого стекла мелкой (а, в) и крупной (б, г) фракций после ТЦО композиционных смесей Al/SiO_2 , $\times 100$

Полагая, что зависимость содержания кремния в сплаве после ТЦО композиции «алюминий – кварцевый наполнитель» может быть описана показательной функцией, широко используемой для описания кинетических процессов физико-химического взаимодействия различных веществ,

$$C_{Si} = \xi \tau^m, \quad (2.3)$$

где ξ – коэффициент скорости роста концентрации кремния в расплаве алюминия, %·с^{-m};

m – показатель степени;

τ – продолжительность ТЦО композиции, определяемая числом циклов n «нагрев–охлаждение» ($\tau = 4 \cdot 10^3 n$), с,

были рассчитаны и сведены в табл. 2.3 значения параметров функции (2.3) путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов для композиций «алюминий – кварцевый наполнитель»: 15 % (мас.) кварцевого стекла мелкой фракции (15КСМФ); 15 % (мас.) кварцевого стекла крупной фракции (15КСКФ); 20 % (мас.) кварцевого стекла мелкой фракции (20КСМФ); 20 % (мас.) кварцевого стекла крупной фракции (20КСКФ); 20 % (мас.) кварцевого песка (20КП).

Более высокие значения показателя степени m наблюдаются для зависимостей с большей продолжительностью восстановления кремния из кварцевого материала (число циклов ТЦО $n \geq 5$), а их близость к значению 0,5 свидетельствует о существенном влиянии диффузионных процессов на восстановление кремния из его оксидов. Меньшие значения показателя степени m для зависимостей, для которых наблюдается небольшая продолжительность восстановления кремния из кварцевого материала (число циклов ТЦО $n=3$), свидетельствуют о том, что повышение содержания кремния в расплаве при увеличении времени ТЦО преимущественно связано с уменьшением массы алюминия в результате его окисления уже после восстановления кремния из его оксидов.

Полученные расчетные зависимости содержания кремния от продолжительности ТЦО композиции «алюминий – кварцевый наполнитель» совместно с экспериментальными данными представлены на рис. 2.7.

Таблица 2.3

Значения параметров функции $C_{Si} = \xi \tau^m$ для описания зависимости содержания кремния в сплаве, полученного после ТЦО композиции «алюминий– кварцевый наполнитель»

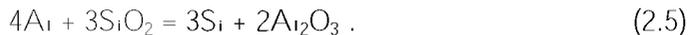
Кварцевый наполнитель	Параметры функции $C_{Si} = \xi \tau^m$		Число циклов n ТЦО, для которых $C_{Si} > C_{Si}^T$	C_{Si}^T , %	Достоверность аппроксимации (коэффициент детерминации R^2)
	ξ	m			
15КСМФ	0,231	0,363	4	7,2	0,9675
15КСКФ	0,569	0,272	3	7,2	0,9736
20КСМФ	0,217	0,369	7	9,6	0,9683
20КСКФ	3,635	0,111	3	9,6	0,9465
20КП	0,143	0,428	5	9,6	0,9411

Для оценки значений массы алюминия $m_{Al, ост}$, оставшейся за вычетом безвозвратных потерь алюминия Δm_{Al} , необходимо также учесть потери алюминия на восстановление оксида кремния $\Delta m_{Al, вос}$:

$$m_{Al, ост} = m_{Al, нач} - \Delta m_{Al, вос} - \Delta m_{Al}, \quad (2.4)$$

где $m_{Al, нач}$ – начальная масса алюминия, кг.

Потери алюминия на восстановление оксида кремния можно оценить, исходя из уравнения химической реакции между оксидом кремния и алюминием:



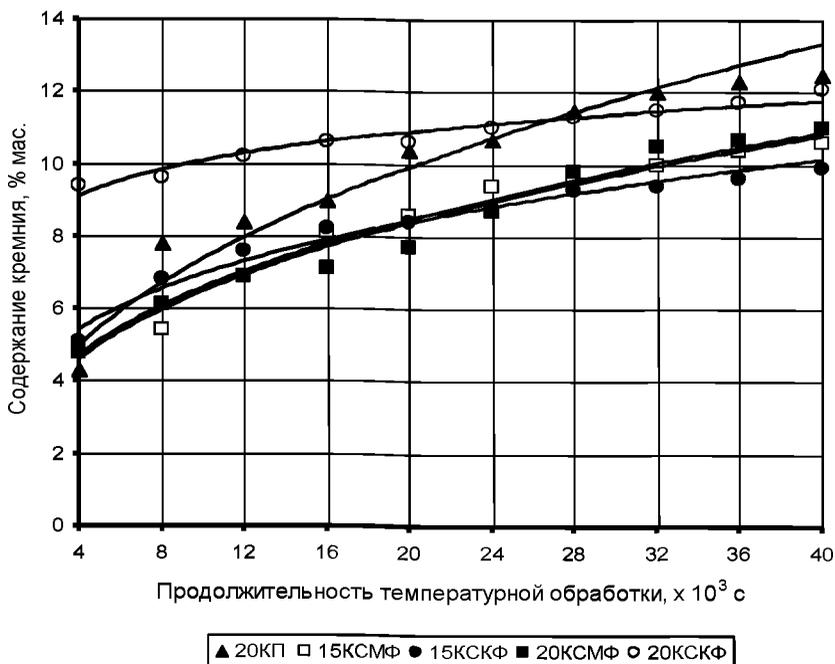


Рис. 2.7. Расчетные зависимости содержания кремния в сплаве на основе алюминия от продолжительности ТЦО композиции «алюминий–кварцевый наполнитель» (точками на графике показаны экспериментальные данные): 15 % (мас.) кварцевого стекла мелкой фракции (15КСМФ); 15 % (мас.) кварцевого стекла крупной фракции (15КСКФ); 20 % (мас.) кварцевого стекла мелкой фракции (20КСМФ); 20 % (мас.) кварцевого стекла крупной фракции (20КСКФ); 20 % (мас.) кварцевого песка (20КП)

Теоретически возможные потери алюминия (кг) при полном протекании реакции восстановления кремния алюминием из его оксида можно найти на основе уравнения (2.3) по формуле

$$\Delta m_{\text{Al, вос}} = m_{\text{SiO}_2} \frac{4M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{3M_{\text{SiO}_2}}, \quad (2.6)$$

где $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – молекулярная масса оксида алюминия.

Массу безвозвратных потерь алюминия Δm_{Al} , можно определить через соотношение

$$\Delta m_{Al} = \kappa_n m_{Al,нач} \quad (2.7)$$

где κ_n – коэффициент безвозвратных суммарных потерь (угара) алюминия, образовавшихся за n циклов ТЦО композиций в режиме «нагрев–охлаждение», $0 \leq \kappa_n \leq 1$.

Содержание кремния в расплаве алюминия, образующегося в результате полного восстановления кремния алюминием из его оксида, с учетом безвозвратных потерь металла составляет, в процентах:

$$C_{Si} = 100 m_{Si} / (m_{Si} + m_{Al,осм}) \quad (2.8)$$

Из соотношений (2.4), (2.6)–(2.8) можно выразить коэффициент суммарных безвозвратных потерь алюминия для n циклов температурной обработки композиции, для которых наблюдается превышение содержания кремния в сплаве над теоретически возможным, то есть при условии, что $C_{Si}(n) > C_{Si}^T$ и $\kappa_n > 0$:

$$\kappa_n = 1 - \frac{C_{Si,O_2}}{3 \cdot 10^2 M_{Si,O_2}} (4M_{Al} - 3M_{Si}) - \frac{M_{Si} C_{Si,O_2}}{M_{Si,O_2} C_{Si}} \quad (2.9)$$

где C_{Si,O_2} – содержание оксида кремния, выраженное в процентах от начальной массы алюминия, которое можно найти по формуле:

$$C_{Si,O_2} = 100 m_{Si,O_2} / m_{Al,нач} \quad (2.10)$$

Величина κ_n является интегральной оценкой безвозвратных потерь алюминия и характеризует суммарные безвозвратные потери за n циклов ТЦО композиций «алюминий–кварцевый наполнитель» в режиме «нагрев–охлаждение».

На рис. 2.8 представлены зависимости коэффициента суммарных безвозвратных потерь алюминия κ_n от продолжительности ТЦО композиций «алюминий–20 % (мас.) кварцевый наполнитель» в режиме «нагрев–охлаждение».

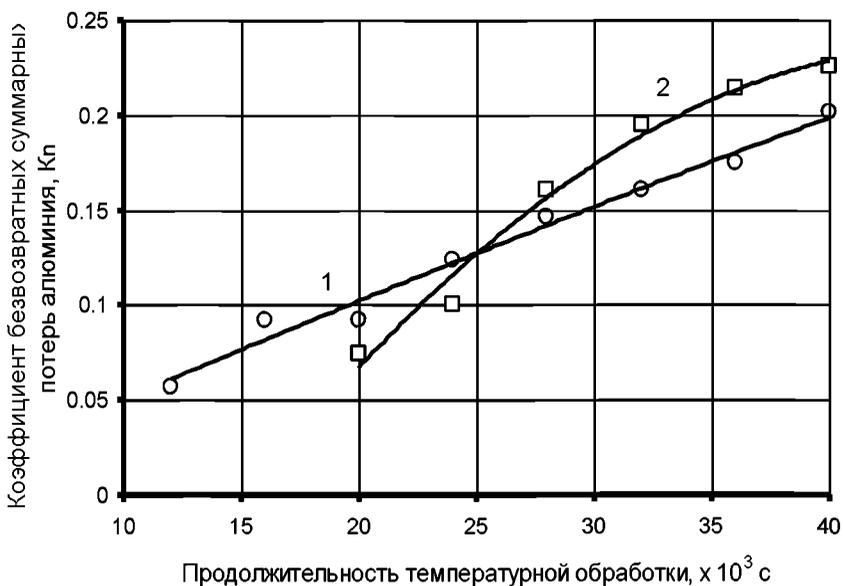


Рис. 2.8. Зависимость коэффициента суммарных безвозвратных потерь алюминия κ_n от продолжительности ТЦО композиций «алюминий–20 % (мас.) кварцевый наполнитель»: 1) кварцевое стекло, крупная фракция; 2) кварцевый песок

Средние значения безвозвратных потерь алюминия за время одного цикла ТЦО композиций «алюминий–20 % (мас.) кварцевый наполнитель» в режиме «нагрев–охлаждение» составили 0,02–0,03. Таким образом, безвозвратные потери алюминия, связанные с окислением расплава, за время одного цикла ТЦО композиции Al/SiO_2 в диапазоне температур 450–750 °С варьировались от 2 до 3 % от массы алюминия.

Проведенные исследования позволили получить новые данные о влиянии ТЦО композиций системы Al/SiO_2 на процесс восстановления кремния в расплаве алюминия. С использованием термического и металлографического анализов установлено, что в процессе ТЦО композиций «алюминий–кварцевый наполнитель» расплав алюминия интенсивно взаимодействует с дисперсными частицами оксида кремния, находящегося как в аморфном (кварцевое стекло), так и в кристаллическом состояниях (кварцевый песок), восстанавли-

ливая кремний из его оксида. Близость значений показателя степени m в расчетной зависимости, описываемой содержание кремния в сплаве для композиции «алюминий–кварцевый песок», функцией $C_S = \xi \tau^m$ к значению 0,5 может свидетельствовать о существенном влиянии диффузионных процессов на физико-химическое взаимодействие компонентов рассматриваемой системы при циклической температурной обработке.

По результатам проведенных исследований предложен новый способ получения силуминов, включающий введение кремнезема (в количестве 20–25 %) в расплавленный алюминий с дальнейшей циклической температурной обработкой расплава выше температуры ликвидус и ниже температуры солидус [159]. Способ обеспечивает возможность восстановления кремния из его оксидов, находящихся в аморфном и кристаллическом состояниях в виде дисперсных фаз кварцевых наполнителей, расплавом алюминия до значений, соответствующих теоретически возможным при полном протекании реакции восстановления кремния. При этом достигаются концентрации кремния в расплаве алюминия, соответствующие его содержанию в литейных сплавах системы $Al-Si$.

Одним из недостатков разработанного способа является необходимость использования технологических операций для защиты расплава алюминия от окисления, например, термоциклирование в вакууме или в среде защитных (инертных) газов, поскольку при плавке на воздухе безвозвратные потери алюминия на каждом цикле температурной обработки могут составить в среднем 2–3 % (мас.). При плавке композиций системы «расплав алюминия – оксид кремния» важным направлением повышения ресурсосбережения разработанного метода является сокращения числа циклов температурной обработки до минимума, то есть до одного, при котором осуществляется только один цикл перехода композиции из твердого в жидкое состояние. Для реализации такого сокращения числа циклов температурной обработки в работе использовали метод совмещения компонентов системы «расплав алюминия–кварцевый наполнитель» в ЖТ-состоянии матричного сплава.

2.3. Моделирование напряженно-деформированного состояния на границе раздела фаз Al/SiO_2

Выполнено моделирование напряженно-деформированного состояния на границе раздела структурных составляющих АКС системы Al/SiO_2 .

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

Оценка напряженного состояния структурных составляющих дисперсно-упрочненных АКС проводилась с использованием моделей равномерного распределения частиц наполнителя (SiO_2) сферической и сложной граненой формы в объеме алюминиевой матрицы. Исследовалось влияние размеров наполнителей, их формы, а также расстояния между неметаллическими частицами на величину напряжений, возникающих на границе раздела структурных составляющих с использованием программы имитационного моделирования литейных процессов $P_{ro}CAST^*$.

Моделирование напряженного состояния компонентов структуры на основе системы Al/SiO_2 показало, что при равномерном распределении неметаллических частиц сферической формы (рис. 2.9) в единичном объеме матричного расплава, после начала затвердевания на них оказывается повышенное давление, обусловленное термическим сжатием алюминиевой матрицы (рис. 2.10).

* Расчеты в программе $P_{ro}CAST$ выполнены совместно с аспирантом П.Е.Лушиком

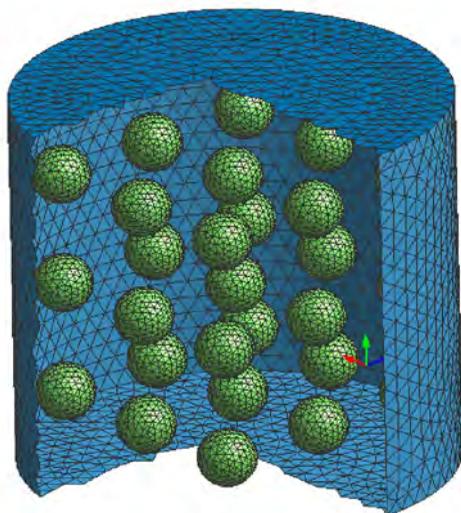


Рис. 2.9. Модель равномерного распределения частиц SiO_2 в единичном объеме матричного расплава

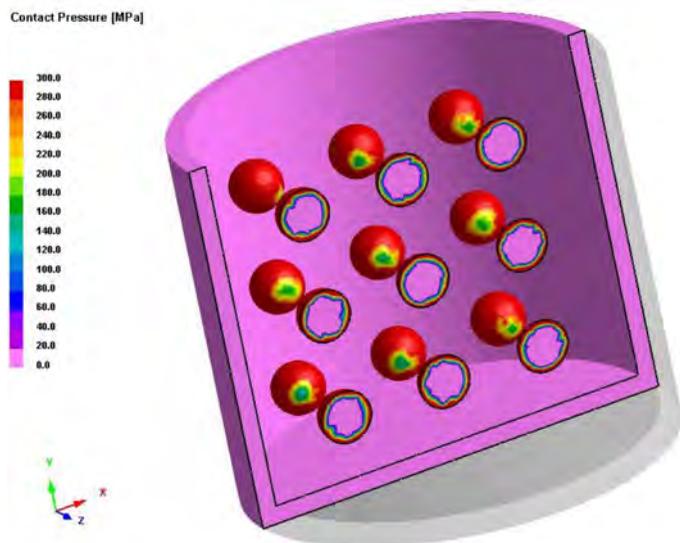


Рис. 2.10. Контактное давление на поверхности сферических частиц SiO_2 , обусловленное термическим сжатием алюминиевой матрицы

Такое напряженное состояние, очевидно, способствует процессам межфазного взаимодействия частиц наполнителя с алюминиевой матрицей.

В качестве входных параметров использовались диаметр частиц D (от 1 до 3 мм) и расстояние между неметаллическими частицами L от 0,5 до 3 мм (рис. 2.11 а). Анализ проводился по величине изменения среднего нормального напряжения на поверхности частиц в точках, показанных на рис. 2.11 б).

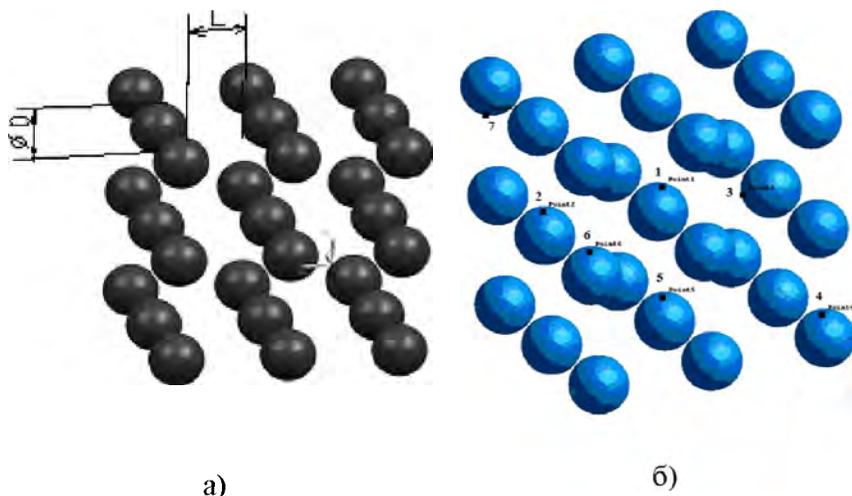


Рис. 2.11. Входные параметры (а) и контрольные точки на поверхности частиц (б) для анализа напряженно-деформированного состояния на границе раздела структурных составляющих алюмоматричных сплавов

Для упрощения процесса моделирования (построения конечно-элементных моделей) и увеличения скорости анализа, величины входных размерных параметров модели были взяты в масштабе 1:10. Данное упрощение дает возможность оценить характер изменения напряжения на межфазной границе, но не позволяет получить точные количественные показатели. Результаты расчетов напряженно-деформированного состояния на границе раздела структурных составляющих алюмоматричных сплавов системы Al/SiO_2 сведены в графики зависимостей средних нормальных напряжений от температуры и представлены на рис. 2.12–2.19.

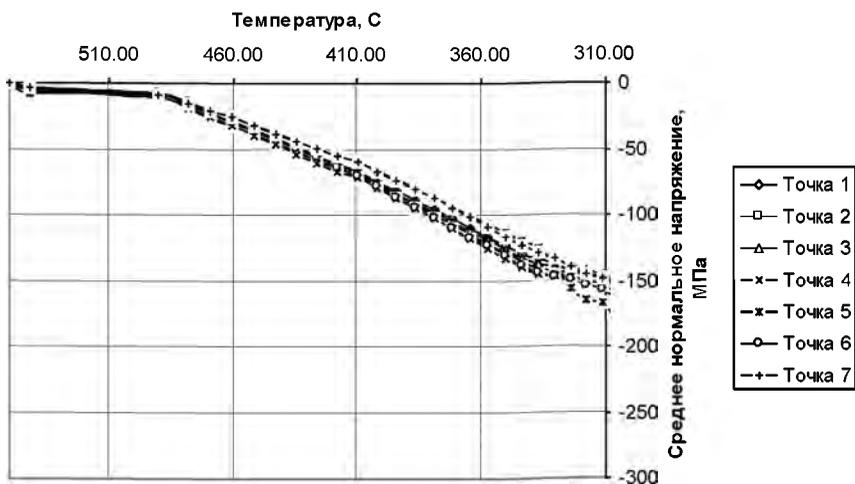


Рис. 2.12. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий–оксид кремния» в зависимости от температуры при диаметре частиц 3 мм и расстоянии между частицами 3 мм

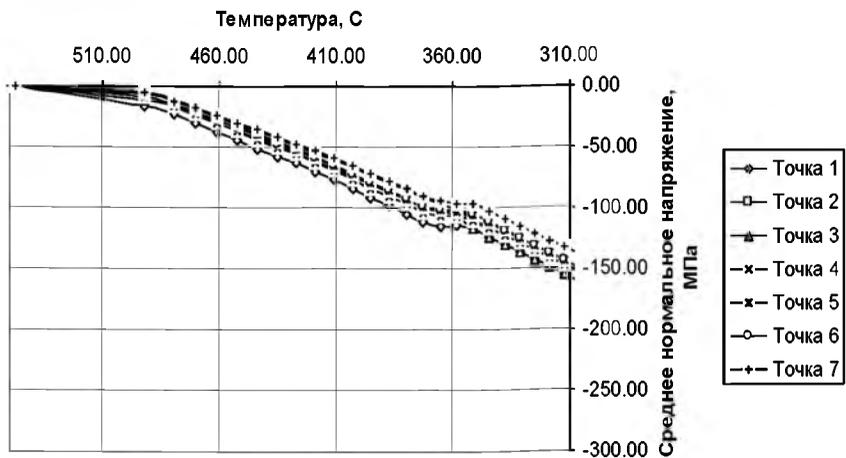


Рис. 2.13. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий–оксид кремния» в зависимости от температуры при диаметре частиц 3 мм и расстоянии между частицами 2 мм

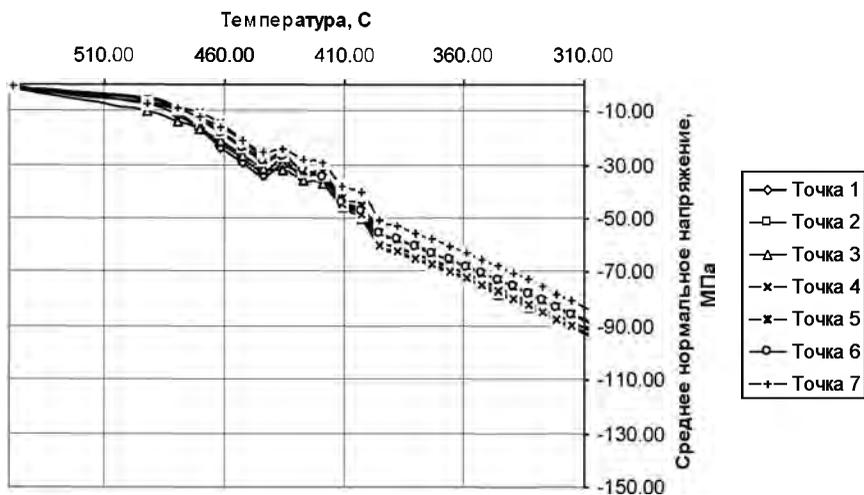


Рис. 2.14. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий–оксид кремния» в зависимости от температуры при диаметре частиц 3 мм и расстоянии между частицами 1 мм

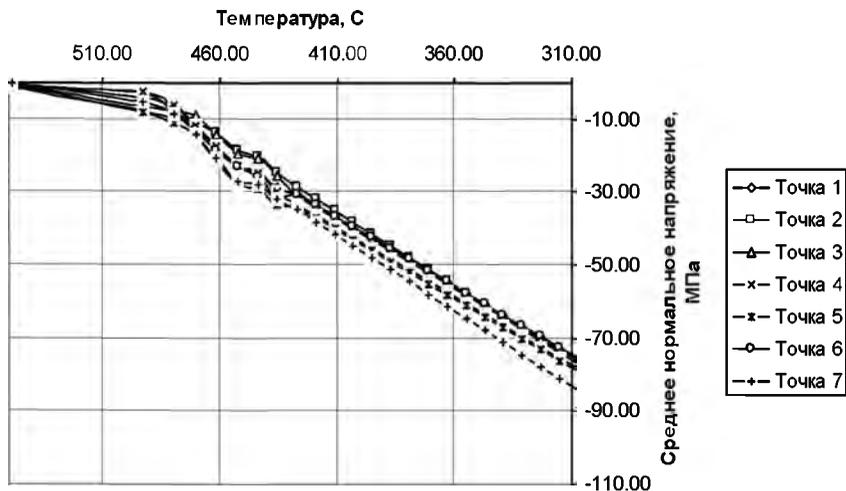


Рис. 2.15. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий–оксид кремния» в зависимости от температуры при диаметре частиц 3 мм и расстоянии между частицами 0,5 мм

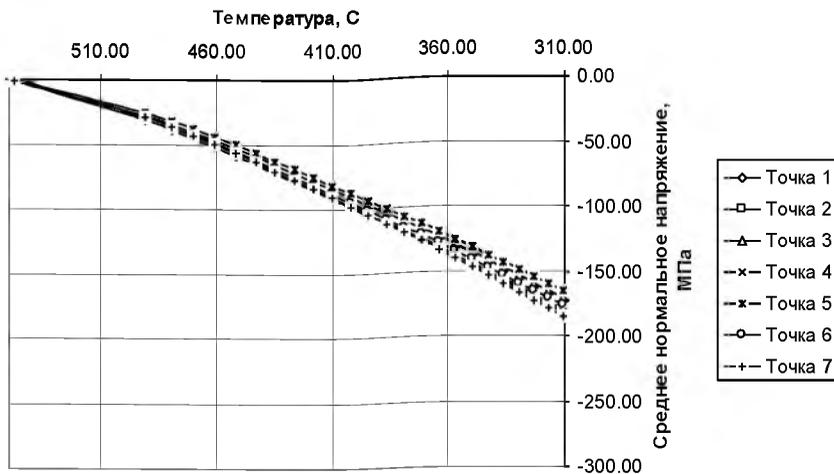


Рис. 2.16. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий–оксид кремния» в зависимости от температуры при диаметре частиц 2 мм и расстоянии между частицами 3 мм

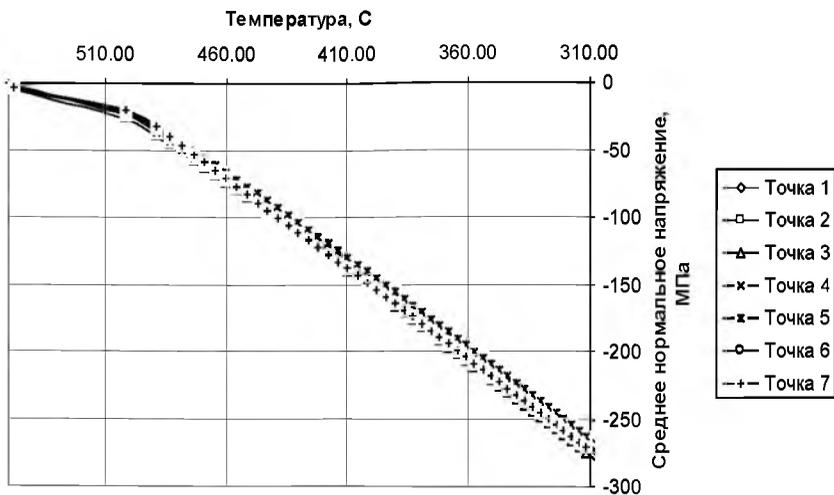


Рис. 2.17. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий–оксид кремния» в зависимости от температуры при диаметре частиц 1 мм и расстоянии между частицами 3 мм

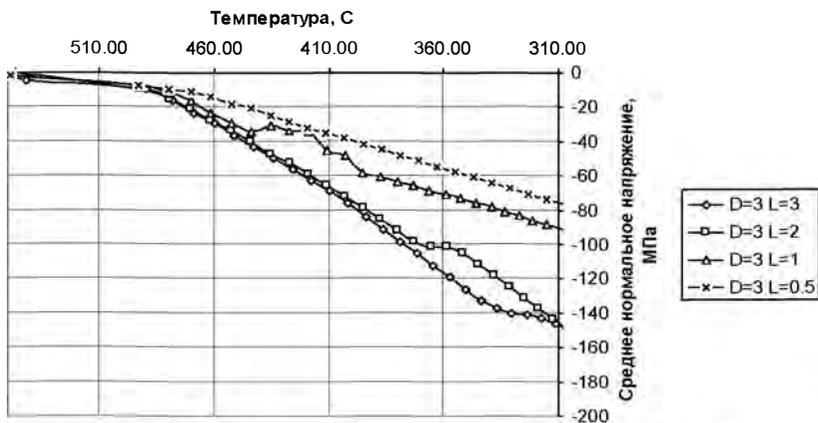


Рис. 2.18. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий–оксид кремния» в зависимости от температуры при различном расстоянии между частицами

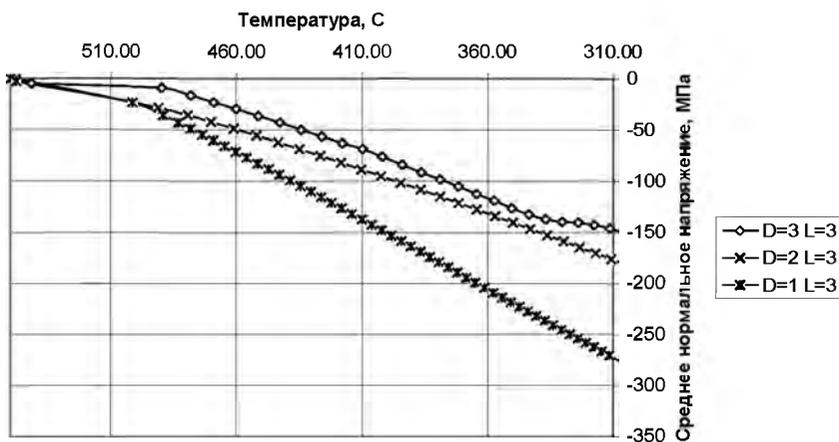


Рис. 2.19. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий – оксид кремния» в зависимости от температуры при различном диаметре частиц

Анализ результатов расчета показал, что характер изменения средних нормальных напряжений в различных точках на поверхности частиц SiO_2 практически совпадает, значения варьируются в пределах ± 15 МПа. При этом во всех случаях наблюдается линей-

ный рост напряжений по абсолютной величине при снижении температуры системы «матрица–наполнитель».

Сравнительный анализ результатов, представленных на рис. 2.18, 2.19, показывает снижение абсолютных значений средних нормальных напряжений на поверхности частиц SiO_2 при уменьшении расстояния между частицами более, чем на 2 мм. Уменьшение размеров частиц SiO_2 приводит к росту абсолютных значений напряжений.

Возможным объяснением снижения значений средних нормальных напряжений при уменьшении расстояния между частицами наполнителя является наложение напряжений в матрице вокруг частиц. На рис. 2.20, 2.21 представлено распределение эффективных напряжений по сечению модели «матрица–наполнитель» при расстоянии 3 и 1 мм соответственно. Как видно, величина напряжений в матрице при расстоянии между частицами наполнителя в 1 мм значительно выше. Увеличение напряжений в матрице приводит к возможной деформации контактного слоя матрицы и снижению давления на поверхность частиц наполнителя.

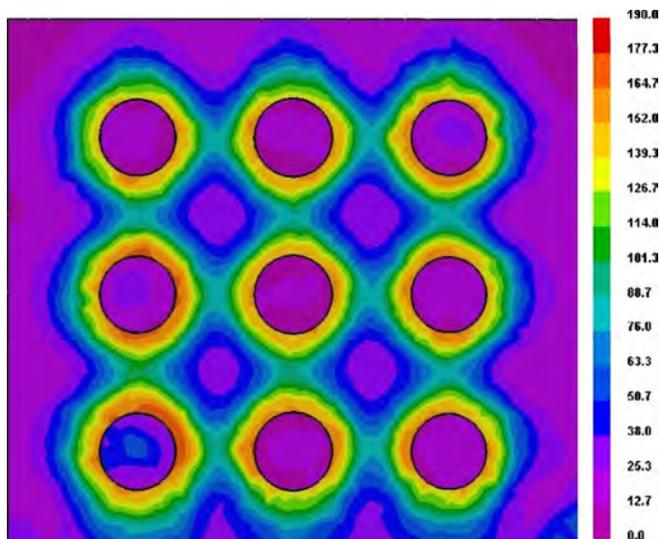


Рис. 2.20. Распределение эффективных напряжений по сечению модели системы «матрица–наполнитель» при диаметре частиц 3 мм и расстоянии между частицами 3 мм

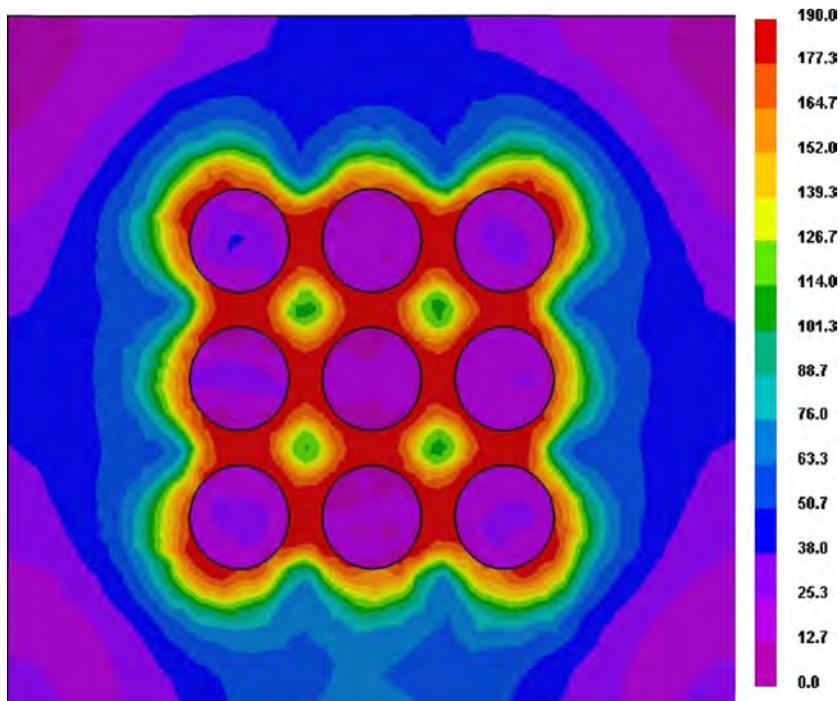


Рис. 2.21. Распределение эффективных напряжений по сечению модели системы «матрица-наполнитель» при диаметре частиц 3 мм и расстоянии между частицами 1 мм

Также был проведен анализ напряженно-деформированного состояния на границе раздела структурных составляющих дисперсно упрочненных алюминиевых сплавов с частицами керамического наполнителя (SiO_2) более сложной геометрии, конечно-элементные модели которых представлены на рис. 2.22.

Анализ результатов моделирования показал неравномерное распределение средних нормальных напряжений по поверхности частиц наполнителя. При этом абсолютные величины напряжений возрастают в направлении к вершинам ребер частиц и понижаются в центрах граней (рис. 2.23).

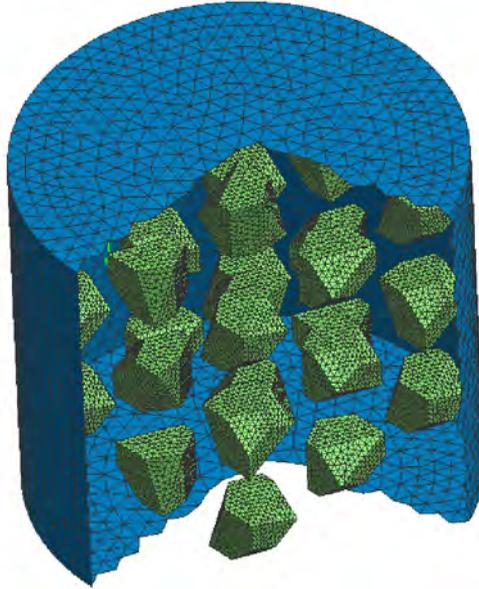


Рис. 2.22. Модель равномерного распределения частиц Si_3O_2 сложной формы в единичном объеме матричного расплава

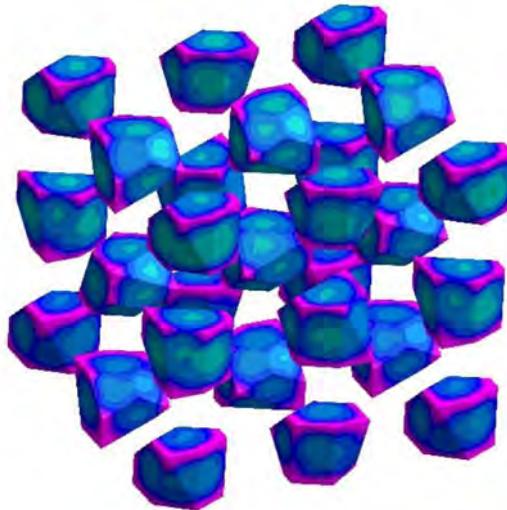


Рис. 2.23. Распределение средних нормальных напряжений на поверхности частиц в системе «алюминий-кремнезем»

Графики изменения средних нормальных напряжений на поверхности частиц в зависимости от температуры в различных точках представлены на рис. 2.24–2.25.

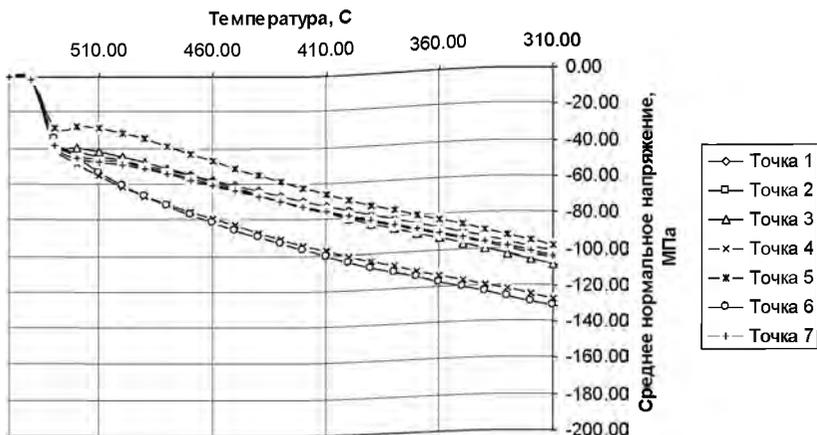


Рис. 2.24. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий–оксид кремния» в зависимости от температуры наполнителя в точках в центре граней частиц

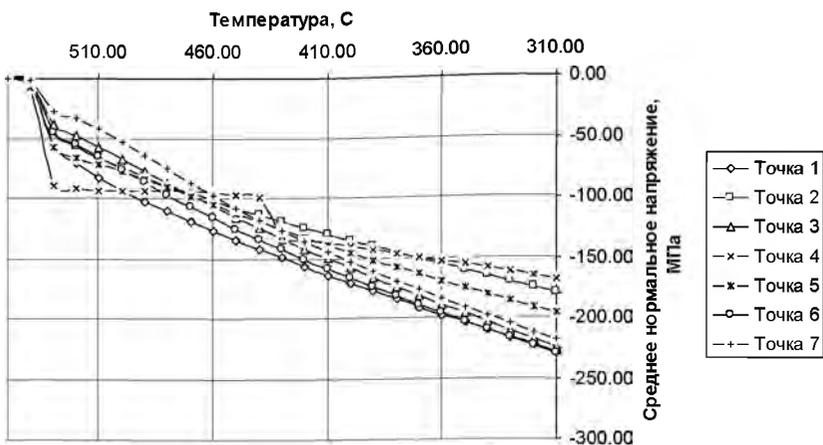


Рис. 2.25. Расчетные значения напряжений на границе раздела фаз «алюминий–оксид кремния» в зависимости от температуры в точках на вершинах ребер частиц

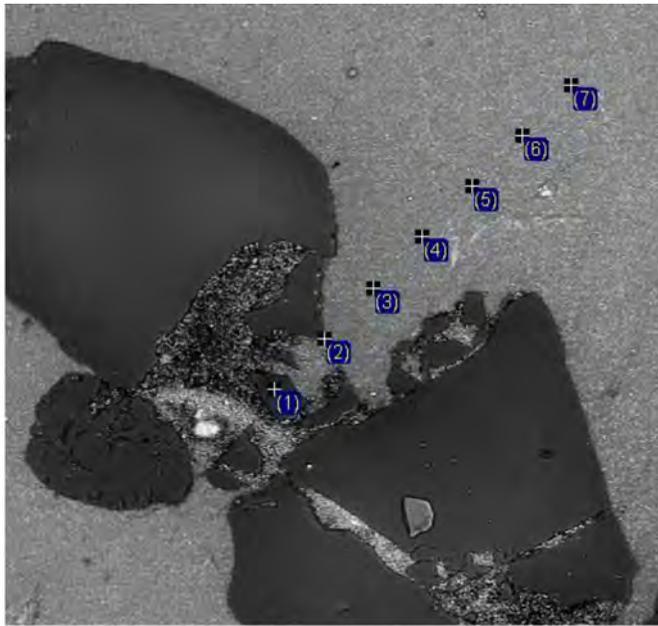
Таким образом, после начала затвердевания и в процессе дальнейшего охлаждения на дисперсные частицы неметаллических фаз со стороны металлической матрицы оказывается повышенное давление, обусловленное ее термическим сжатием. Такое термонапряженное состояние должно способствовать развитию контактной поверхности компонентов АКС в металлургическом цикле обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 .

2.4. Физико-химические процессы в композициях на основе системы Al/SiO_2 при различных температурных режимах обработки

Физико-химические процессы взаимодействия компонентов системы «алюминий–оксид кремния» изучались при использовании метода их совмещения в гетерофазном состоянии расплава алюминия при различных температурных режимах обработки алюмоматричных композиций в твердом и жидком состояниях металлической основы и разных составов композиций.

В качестве исходных материалов для приготовления АКС использовались: алюминий марки А7, размельченный бой кварцевого стекла с размером частиц 0,1–1,0 мм, кварцевый песок марки $2K_2O_2O_3$. Совмещение компонентов системы проводили в ЖТ-состоянии расплава после его нагрева до температуры, превышающей температуру ликвидус. Кварцевые материалы в расплав вводили после удаления оксидной пленки с его поверхности при непрерывном перемешивании композиции до получения однородной массы. Для проведения термического анализа композиций использовали хромель-алюмелевые термопары, помещенные внутрь кварцевой трубки длиной 35 ± 5 мм с наружным диаметром не более 4,5 мм и внутренним не менее 3,0 мм. После проведения термического анализа композиций и их охлаждения до комнатной температуры проводили термическую обработку полученных образцов при различных температурных режимах.

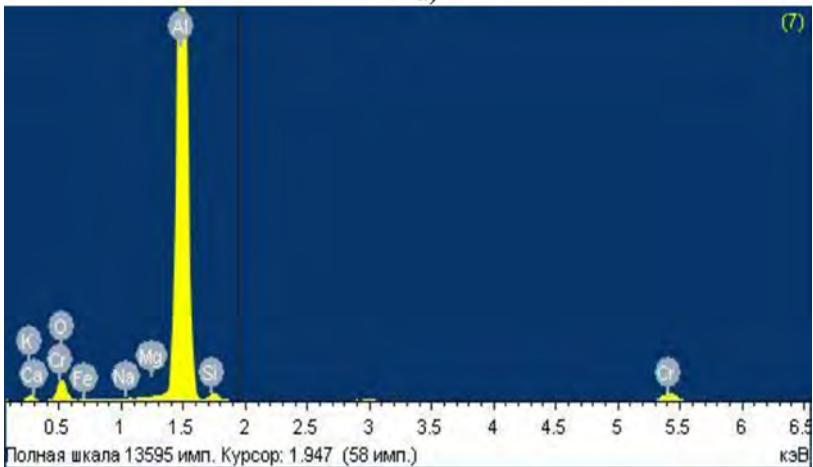
Результаты металлографического анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии композиций «алюминий–кварцевый песок» с содержанием кварцевого песка 10 % от массы алюминия после нагрева композиции до $550\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки при этой температуре 6 часов представлены на рис. 2.26 и в табл. 2.4.



200мкм

Электронное изображение 1

а)



б)

Рис. 2.26. Электронное изображение микроструктуры (а) и спектры рентгенофлуоресцентного излучения (б) АКС $A_1-10\%SiO_2$ после нагрева композиции до $550\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки ее в течение 6 часов

Таблица 2.4

Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 2.26) АКС системы $Al_1-10\%SiO_2$ после нагрева композиции до $550\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки в течение 6 часов

Спектр	Состав химических элементов, %							
	O	Na, K	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	40,95	0,10	0,05	19,13	35,74	0,00	4,00	0,03
2	16,13	0,14	0,00	66,75	12,58	0,00	4,31	0,09
3	12,44	0,00	0,00	76,65	7,53	0,02	3,33	0,03
4	14,14	0,06	0,00	74,90	5,36	0,00	5,46	0,08
5	12,25	0,05	0,00	79,00	4,23	0,00	4,40	0,07
6	12,29	0,03	0,01	80,06	3,35	0,00	4,17	0,09
7	12,96	0,03	0,01	79,31	2,52	0,00	5,13	0,04

Установлено, что концентрация кремния по границам раздела фаз в системе «алюминий–оксид кремния» АКС после термической обработки ($550\text{ }^\circ\text{C}$, 6 час.) снижается в несколько раз по сравнению с его содержанием в оксидной фазе Si_2O_2 . При этом наблюдается постепенное снижение концентрации кремния в сплаве при удалении от границы раздела на расстоянии до 200 мкм (табл. 2.4). Наличие хрома объясняется его присутствием в частицах оксида Cr_2O_3 на поверхности шлифа, использованного при полировании образца.

Более существенные изменения по границе раздела фаз системы «алюминий–оксид кремния» установлены после нагрева композиции до $700\text{ }^\circ\text{C}$ (жидкое состояние металлической основы) и выдержки ее в течение 10 минут при этой температуре с последующим охлаждением АКС до комнатной температуры. В результате взаимодействия контактирующих фаз на поверхности частицы кварцевого песка образуется переходный слой толщиной 2–3 мкм с повышенной концентрацией алюминия и пониженной концентрацией кремния (рис. 2.27). В оксидной фазе вдоль границы раздела формируется зона протяженностью 2–3 мкм, прилегающая к переходному слою, в которой непрерывно повышается концентрация алюминия, а кремния и кислорода, соответственно, снижается в направлении

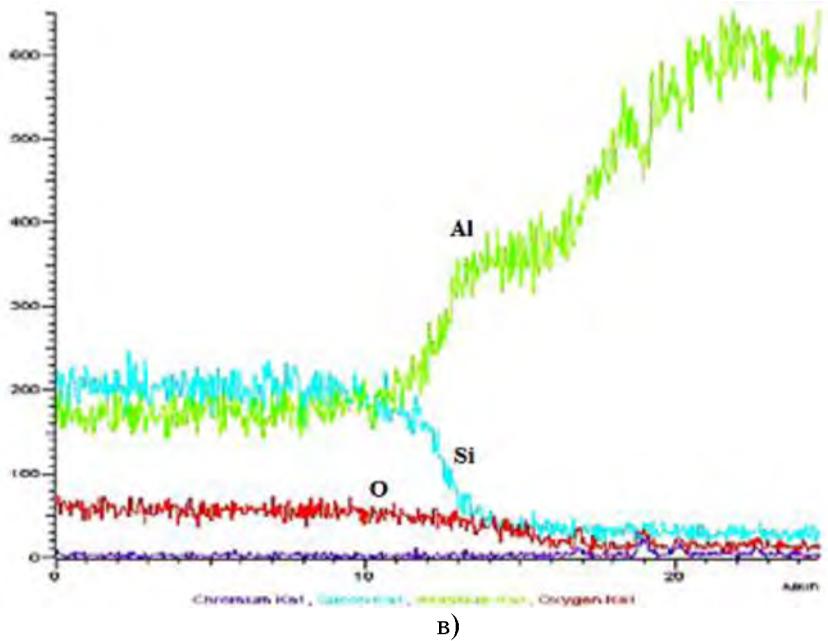
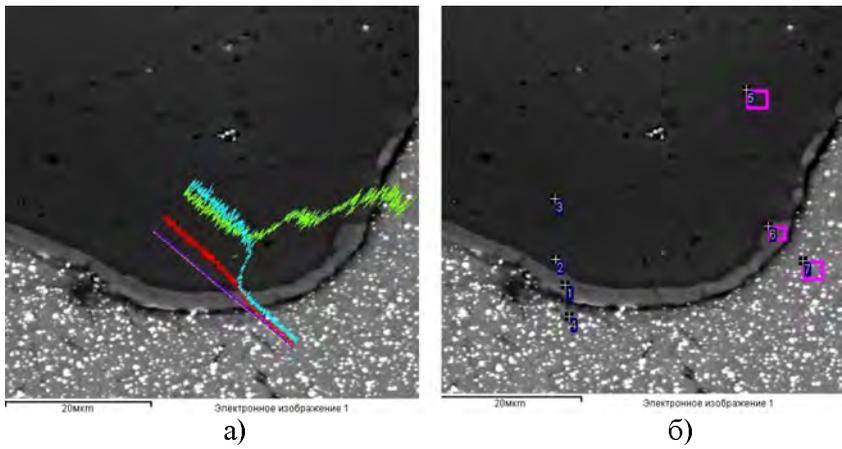


Рис. 2.27. Электронное изображение микроструктуры (а, б) и спектры рентгенофлуоресцентного излучения (в) АКС $\text{Al}_1\text{-}10\%\text{Si}_1\text{O}_2$ после нагрева композиции до $700\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки в течение 10 мин

от оксидной фазы к алюминию. Концентрация алюминия в этом слое более, чем в пять раз превышает концентрацию кремния и в 1,7 раза – кислорода (табл. 2.5). Это свидетельствует о том, что соотношение атомов алюминия к кислороду несколько превышает стехиометрическое соотношение атомов алюминия к кремнию в Al_2O_3 . Таким образом, переходный слой имеет более сложный состав и структуру, чем оксид алюминия Al_2O_3 и может содержать оксиды нестехиометрических составов.

Таблица 2.5

Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 2.27) АКС системы $Al-10\%SiO_2$ после нагрева композиции до $700\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки в течение 10 мин

Спектр	Состав химических элементов, %							
	O	Na, K	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	32,66	0,12	0,07	55,76	10,43	0,03	0,86	0,06
2	38,32	0,01	0	27,11	33,69	0,02	0,76	0,09
3	41,21	0,18	0	22,88	34,94	0,05	0,7	0,03
4	13,49	0,13	0	75,52	9,58	0,01	1,27	0
5	41,56	0,04	0	21,91	35,97	0	0,52	0
6	34,16	0,12	0,05	44,16	20,64	0	0,71	0,15
7	12,35	0,20	0	77,01	8,93	0,06	1,34	0,10

В поверхностном слое алюминия, контактирующего с переходным слоем оксидной фазы, в свою очередь, формируется зона протяженностью 5–6 мкм с повышенной концентрацией кремния, при этом концентрация алюминия в нем постепенно уменьшается в направлении от алюминия к поверхности переходного слоя на границе раздела фаз.

В целом, концентрации указанных химических элементов при переходе от поверхности алюминия к поверхности оксида кремния через переходный слой изменяются в 3,5–4 раза. Это свидетельствует о том, что в процессе нагрева активно происходит диффузия атомов алюминия в поверхностный слой оксида кремния с после-

дующим химическим взаимодействием с образованием свободного кремния, атомы которого переходят в поверхностный слой алюминия. Общая протяженность зоны, в которой наблюдаются процессы физико-химического взаимодействия на границе раздела контактирующих фаз в системе «алюминий – оксид кремния», включая переходный слой на поверхности оксида кремния и зоны с повышенной концентрацией алюминия и кремния на прилегающих к этому слою поверхностях, соответственно, оксида кремния и алюминия, составляет около 10–12 мкм.

После нагрева композиции системы $Al-SiO_2$ до $850^\circ C$ и выдержки в ее течение 45 минут происходит восстановление кремния атомами алюминия по всему объему оксида (рис. 2.28, табл. 2.6).

Таблица 2.6

Результаты микрорентгеновского анализа структурных составляющих участков образца (рис. 2.28) АКС системы $Al-10\%SiO_2$ после нагрева композиции до $850^\circ C$ и выдержки в течение 45 мин

Спектр	Состав химических элементов, %							
	O	Na, K	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	1,61	0,10	0	96,79	1,4	0	0,10	0
2	4,31	0,01	0,05	87,75	6,77	0,04	1,07	0
3	40,9	0	0	58,71	0,31	0,06	0,02	0
4	4,74	0,07	0	68,74	24,2	0	1,51	0,74
5	7,15	0,13	0	70,67	19,15	0	2,47	0,43
6	40,21	0,06	0	58,06	1,58	0	0	0,09
7	3,93	0,02	0,04	93,9	0,70	0,1	1,31	0

Концентрация кремния, по данным микрорентгеновского анализа образцов АКС системы $Al-10\%SiO_2$ после нагрева композиции до $850^\circ C$, выдержки в течение 45 минут с последующим охлаждением до комнатной температуры, снижается по всему объему оксидной фазы до значений 0,3–1,6 % (мас.), концентрация алюминия увеличивается до 58–59 % (мас.), концентрация кислорода составляет

около 40 % (мас.), что несколько превышает стехиометрическое соотношение атомов алюминия к кремнию в Al_2O_3 .

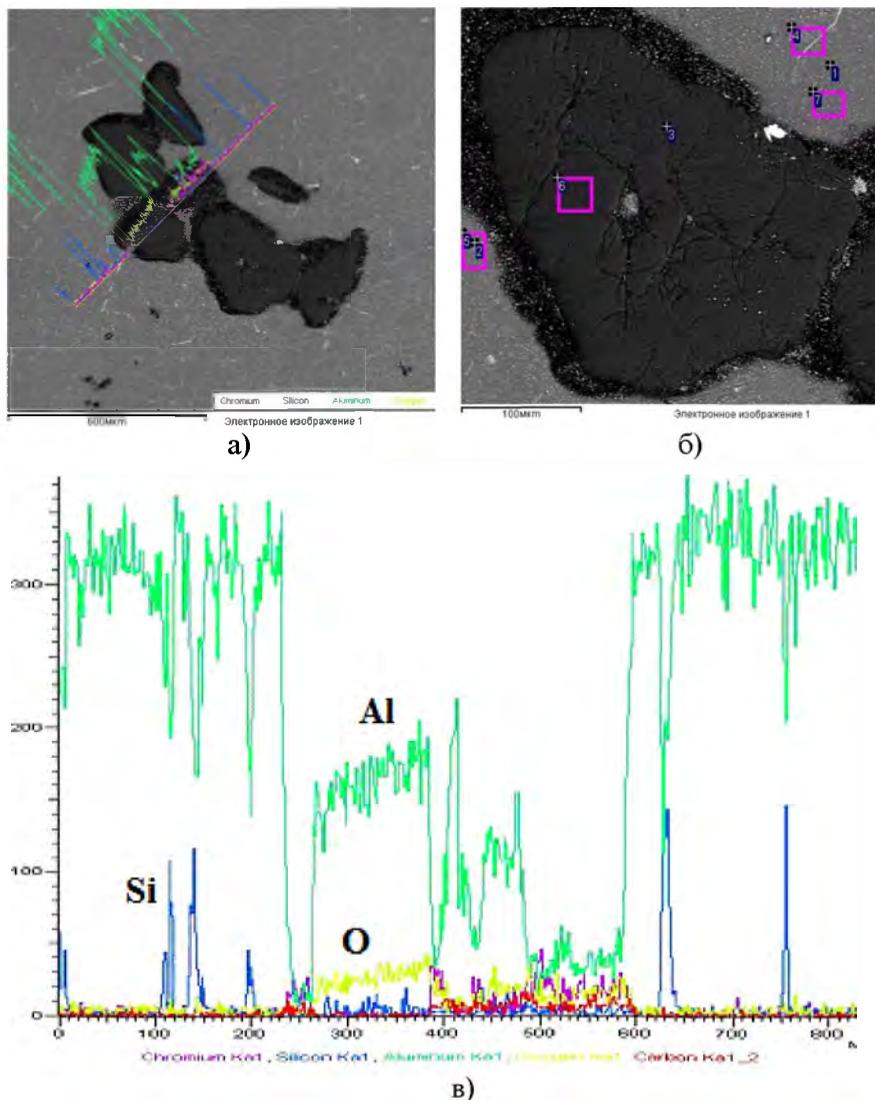


Рис. 2.28. Электронное изображение микроструктуры (а, б) и спектры рентгенофлуоресцентного излучения (в) АКС $Al-10\%SiO_2$ после нагрева композиции до $850\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки в течение 45 мин

Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что образующаяся в результате физико-химического взаимодействия между частицами кварцевого песка и алюминия оксидная фаза имеет более сложный состав и структуру, чем оксид алюминия Al_2O_3 и может содержать оксиды нестехиометрических составов.

Результаты металлографического анализа границы раздела контактирующих фаз АКС системы «алюминий–кварцевое стекло» после нагрева композиций до $850\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки их в течение 40–45 мин также подтверждают образование переходных слоев на поверхности оксида кремния.

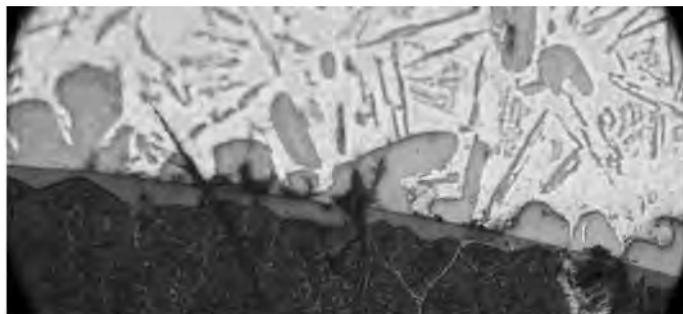
Результаты исследований показали наличие в структуре АКС системы «алюминий–30 % (мас.) кварцевого стекла» после нагрева композиции до $850\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки их в течение 40–45 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры значительного количества кристаллов кремния, морфологически схожих с первичными фазами, вдоль всей границы раздела «сплав–кварцевая трубка» (рис. 2.29).

При этом на границе раздела алюминия с кварцевым стеклом идентифицируется поверхностный переходный слой в зоне, прилегающей к внешней поверхности трубки – с выраженным изменением структуры материала вследствие диффузии атомов алюминия с последующим восстановлением оксида кремния, а на отдельных участках наблюдается даже «проращение» кристаллов кремния внутрь кварцевой трубки.

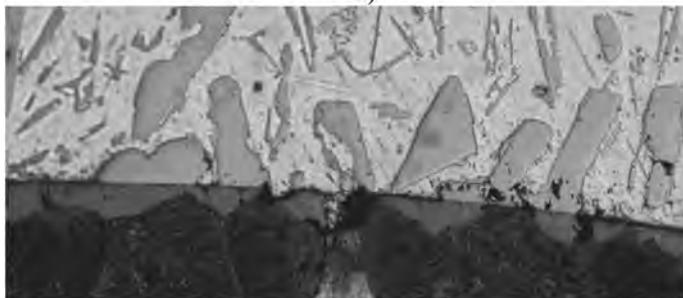
Микроструктура АКС системы «алюминий–30 % (мас.) кварцевого песка» после нагрева композиции до $850\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки их в течение 40–45 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры представлена на рис. 2.30. Как видно из полученных данных, формирование первичных кристаллов кремния также осуществляется с поверхности дисперсных частиц оксидной фазы.

Следует отметить, что после завершения температурной обработки АМК во всех случаях отделения оксидных фаз от расплава не наблюдалось, даже при использовании длительного и интенсивного перемешивания композиции, приготовленной в большем объеме – от 1 до 20 кг. Затвердевание АКС системы $Al-30\text{ \%SiO}_2$, приготовленной в печи сопротивления с использованием кварцевого песка

марки $2K_2O \cdot 3SiO_2$, после ее отбора из тигля осуществлялось в виде однородной вязкой массы (рис. 2.31).



а)



б)



в)

Рис. 2.29. Микроструктуры АКС системы $Al-SiO_2$ с содержанием кварцевого стекла 30 % от массы алюминия после нагрева композиции до $850\text{ }^\circ\text{C}$ и ее кристаллизации: а), б) $\times 250$; в) $\times 100$

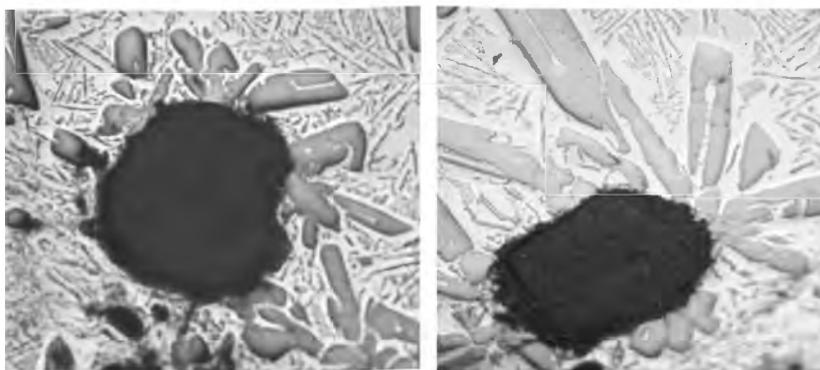


Рис. 2.30. Микроструктуры АКС системы $Al-30\%SiO_2$ с содержанием кварцевого песка 30 % от массы алюминия после ТВО при 850 °С и затвердевания, $\times 250$



Рис. 2.31. Затвердевшие массы АКС системы $Al-30\%SiO_2$, полученной методом гетерофазного совмещения компонентов композиции, после ТВО при температуре 850 °С в течение 45 мин

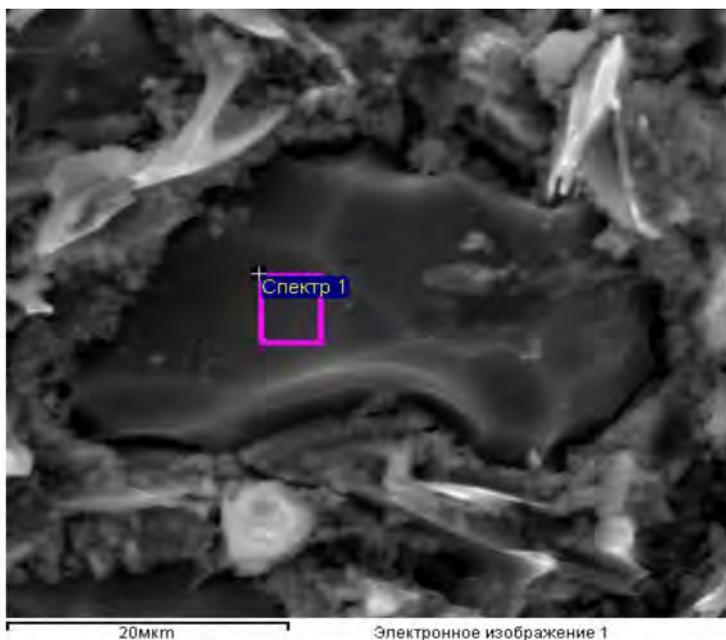
Это свидетельствует о том, что образовавшиеся в АКС в результате реакции восстановления оксида кремния расплавом алюминия

оксидные фазы характеризуются хорошей адгезией к расплаву алюминия.

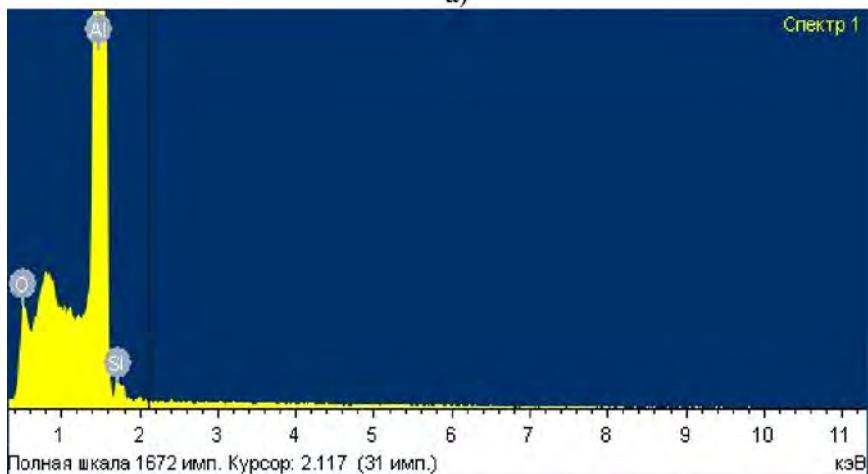
Микроструктура образца АКС системы $\text{Al}-30\% \text{SiO}_2$ после поверхностного вытравливания алюминиевой фазы 5 %-м водным раствором NaOH с включением оксидной фазы после температурно-временной обработки композиции ($850\text{ }^\circ\text{C}$, выдержка 45 мин) с последующим охлаждением образца до комнатной температуры представлена на рис. 2.32.

Микрорентгеновский анализ оксидной фазы АКС системы $\text{Al}-30\% \text{SiO}_2$ (рис. 2.32, спектр 1) после нагрева композиции до $850\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки в течение 45 минут показал, что исследованная фаза имеет следующий состав химических элементов: $\text{O} - 12,18\%$; $\text{Al} - 86,12\%$; $\text{Si} - 1,70\%$. Концентрация алюминия превышает концентрацию кислорода в образовавшейся в результате реакции восстановления частиц кварцевого песка алюминием оксидной фазе в 4,2 раза, что существенно больше стехиометрического соотношения атомов алюминия к кремнию в Al_2O_3 .

Анализ процессов адгезионного взаимодействия алюминия с поверхностью оксидов в АКС, полученных методом гетерофазного совмещения компонентов, был выполнен с использованием результатов экспериментальных исследований по измерению массовой доли сухого шлака, собранного с поверхности расплава алюминия, относительно исходной массы неметаллических соединений (наполнителя), вводимой в АКС. В качестве наполнителя АКС использовались оксид алюминия чистый, кварцевый песок марки $2\text{K}_2\text{O}_2\text{O}_3$ в исходном состоянии и после гидравлической обработки с последующей сушкой (обработанный), а также обработанный кварцевый песок с добавками (0,5 % мас.) криолитсодержащего флюса (Na_3AlF_6). Оксидные фазы (20 % (мас.) для кварцевого песка, 5 % (мас.) для оксида алюминия) смешивались с расплавом алюминия (массой 100–120 г) в ЖТ-состоянии. Полученные композиции, после их затвердевания и повторного нагрева до температуры $800\text{ }^\circ\text{C}$, выдерживались различное время (до 1 часа), после чего тщательно перемешивались и с поверхности расплава собирался шлак.



а)



б)

Рис. 2.32. Электронное изображение микроструктуры (а) и спектры рентгенофлуоресцентного излучения (б) АКС $\text{Al}_1\text{-30}\%\text{Si}_2\text{O}_2$ после нагрева композиции до $850\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки в течение 45 мин

Собранный шлак после отделения металлических присадок и просева на ситах с размером ячейки 1 мм взвешивался на весах с точностью до 0,1 г. Зависимость массовой доли сухого шлака, в процентах от исходной массы наполнителя АКС, от времени выдержки исследованных композиций при температуре 800 °С, представлена на рис. 2.33.

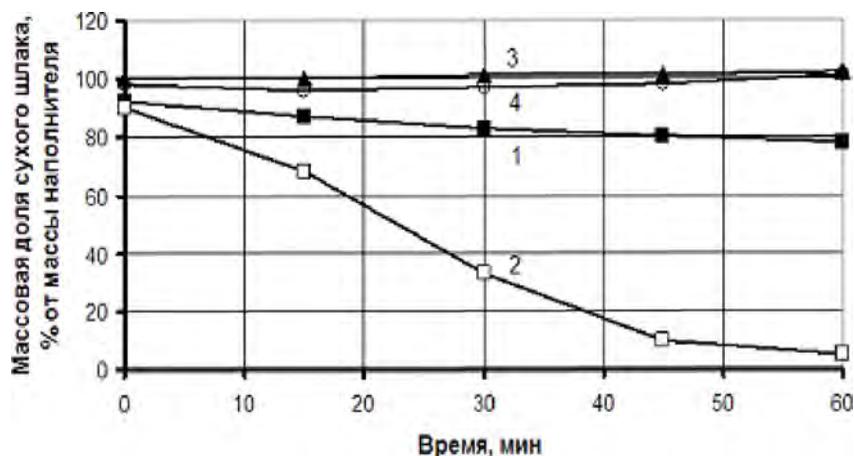


Рис. 2.33. Влияние времени выдержки алюмоматричных композиций при температуре 800 °С на массовую долю сухого шлака, в процентах от массы наполнителя АКС: 1 – 20 % (мас.) кварцевого песка в исходном состоянии; 2 – 20 % (мас.) кварцевого песка после гидрообработки и сушки; 3 – 20 % (мас.) кварцевого песка и 0,5 % (мас.) криолитсодержащего флюса (Na_3AlF_6); 4 – 5 % (мас.) оксида алюминия

Анализ полученных результатов показал, что наибольшее адгезионное взаимодействие расплава алюминия с оксидными фазами наблюдается для композиций, полученных с использованием обработанного кварцевого песка. Для композиций, содержащих оксид алюминия, а также оксид кремния с добавками криолитсодержащего флюса, независимо от времени выдержки композиции после ее перемешивания оксидная фаза отделялась от расплава, всплывая в шлак.

С целью изучения фазового состава оксидных соединений шлака, образующихся в результате взаимодействия алюминия с частицами кремнезема в алюмоматричной композиции, были исследованы

продукты реакции – неметаллические фазы, полученные после совмещения компонентов композиции $Al-20\%$ (мас.) SiO_2 в гетерофазном состоянии сплава и его последующей температурно-временной обработки (при температуре $800\text{ }^\circ C$ и выдержке 1 час), выделенных методом рафинирования из расплава с использованием криолитсодержащего флюса.

Выделенные продукты реакции, после промывки водой и сушки, подвергнуты анализу на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в пошаговом режиме сканирования в кобальтовом монохроматизированном К-альфа излучении в диапазоне углов 2θ 16–120 градусов. Первичная обработка спектра (сглаживание спектра, вычитание фона) проводилась с использованием программы DifWin1. Анализ фазового состава по обработанной рентгенограмме проводился с использованием программы "Crystallographica Search-Match" и базы данных PDF-2 (рис. 2.34).

Установлено, что фазовый состав соединений, образовавшихся после совмещения компонентов композиции $Al-20\%$ (мас.) SiO_2 в гетерофазном состоянии сплава и его последующей ТВО (при температуре $800\text{ }^\circ C$ и выдержке 1 час) определяется оксидами алюминия со следующими типами кристаллической структуры: ромбоэдрической Al_2O_3 (39,2 % мас.), кубической $Al_{2,667}O_4$ с (54,6 % мас.) и моноклинной $Al_{2,427}O_{3,64}$ (6,3 % мас.). Фазы SiO_2 не наблюдалось до уровня чувствительности прибора (порядка 1 %).

Полученные результаты свидетельствуют, что образующиеся в результате физико-химического взаимодействия между частицами кварцевого песка и алюминия оксидные фазы имеют сложный состав и могут содержать значительное количество оксидов нестехиометрических составов с различной структурой, обеспечивающих хорошую смачиваемость расплавом алюминия оксидных фаз АКС.

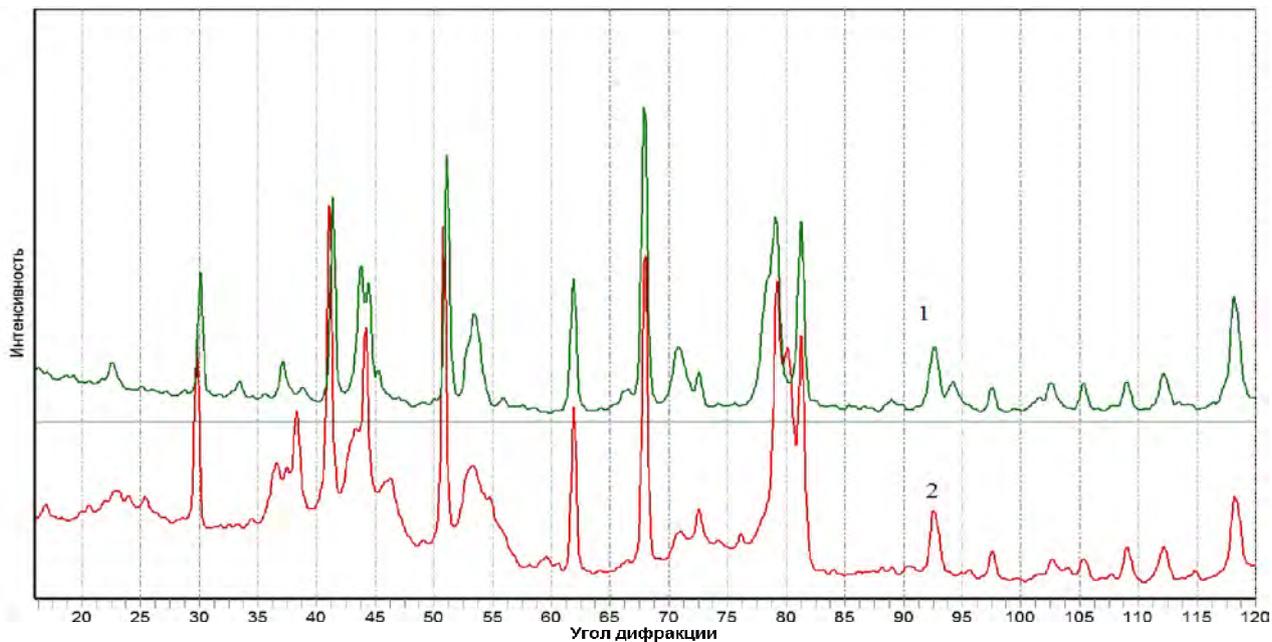


Рис. 2.34. Рентгенограммы оксидных фаз: 1) продуктов реакции кремнезема с алюминием (после совмещения компонентов композиции $A_1 - 20\%$ (мас.) SiO_2 в гетерофазном состоянии сплава и последующей температурно-временной обработки АКС при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 1 час); 2) химически чистого оксида алюминия

2.5. Анализ диффузионных процессов на границе раздела структурных составляющих алюмоматричных композиций системы $Al/Si_3O_2-Al_2O_3$

Рассматривая процесс совмещения компонентов системы Al/Si_3O_2 в ЖТ-состоянии сплава, можно принять, что граница раздела фаз (Al, Si_3O_2) является идеальной только в начальный момент времени контакта атомов алюминия с поверхностью оксидной фазы Si_3O_2 . Под воздействием высокой температуры, ввиду высокой диффузионной подвижности, атомы алюминия в расплаве мигрируют через границу раздела Al/Si_3O_2 в направлении оксидной фазы, и, вступая в химическое взаимодействие с молекулами Si_3O_2 , формируют новый молекулярный слой Al_2O_3 на поверхности оксидной фазы Si_3O_2 .

Диффузия атомов алюминия в оксидную фазу АМК, являясь термически активируемым процессом, в общем случае может быть описана уравнением Аррениуса [122, 149]:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.11)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, m^2/c ;

E_a – энергия активации (значение энергетического барьера, который требуется преодолеть атомам металла для движения внутрь неметаллической фазы), Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, $R=8,3144598(48)$, Дж/(моль·К);

T – температура, К.

В работе [150] представлены сведения о значениях коэффициента диффузии A_1 в Si_3O_2 при температурах $500^\circ C$ и $1200^\circ C$, равные, соответственно, $<5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/c$ и $1,65 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/c$, что позволяет определить параметры температурной зависимости вида (2.11): $D_0 = 7,84 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/c$ (или $7,84 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/c$), $E_a = 4,73 \cdot 10^4$ Дж/моль. Используя эти данные, возможно оценить коэффициент диффузии A_1 в Si_3O_2 и для других значений температуры, например, при температуре $800^\circ C$ $D_{A_1} = 3,91 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/c$ (или $3,91 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/c$).

В работе [122] представлена температурная зависимость диффузии алюминия в Al_2O_3 :

$$D_{Al} = 1,3 \cdot 10^{-5} e^{-129000/RT}, \quad (2.12)$$

исходя из которой теоретически возможно определить значения коэффициента диффузии алюминия в Al_2O_3 для различных температур. Здесь же, в работе [122], приведены количественные (табличные) значения коэффициента диффузии алюминия в оксидной фазе Al_2O_3 : $D_{Al} = 0,32 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и $D_{Al} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако эти данные вступают в противоречие с результатами расчетов, выполненными по формуле (2.12): подстановка значений соответствующих температур в формулу (2.12) приводит к другим, существенно отличающимся от приведенных табличных значений, результатам, и, очевидно, не могут использоваться в дальнейших расчетах при анализе диффузионных процессов, протекающих в композициях системы $Al / SiO_2 - Al_2O_3$.

Предполагая, что перемещение границ Al_2O_3 -слоя за время τ со стороны расплава алюминия приближенно может быть записано в виде «закона квадратного корня» [151]:

$$x = \sqrt{D_{Al} \tau}, \quad (2.13)$$

и используя экспериментальные данные о кинетических параметрах реакции взаимодействия алюминия с оксидом кремния в алюмоматричных композициях, полученные в работах [152–154], можно ориентировочно оценить значение коэффициента реакционной диффузии алюминия, принимая в качестве параметра x радиус дисперсной частицы кварцевого песка сферической формы:

$$D_{Al} = \frac{x^2}{\tau} = \frac{(0,5 \cdot 10^{-3})^2}{3,9 \cdot 10^3} = 6,4 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (2.14)$$

Определение значений входных параметров уравнения (2.14) выполнено на основе экспериментальных данных о процессах взаимодействия кварцевого формовочного песка марки $2K_2O_3$ с алюминием марки А7 [152–154]. Концентрация кремния в расплаве алюминия при содержании оксида кремния в АКС 20 % мас. достигает

экстремума при температуре 800 °С и времени выдержки композиционной смеси в печи 64 мин. С учетом результатов экспериментальных исследований процесса взаимодействия кварцевого песка с расплавом алюминия для расчета концентрационных профилей алюминия по сечению оксидной фазы принято, что время окончания превращения грубодисперсных (фракции до 1 мм) частиц кремнезема в оксид алюминия в расплаве алюминия не должно превышать 65 мин ($\tau = 3900$ с).

В соответствии с представлениями о диффузии движение атомов алюминия может осуществляться по вакансионному (путем обмена с подошедшей вакансией), межузельному (путем выталкивания собственных атомов неметаллической фазы в междоузлие) или смешанному вакансионно-межузельному механизму [155]. Образование Al_2O_3 из кремнезема, в процессе гетерофазного совмещения компонентов системы $Al-SiO_2$ и их последующей температурно-временной обработки, сопровождается кардинальными изменениями кристаллической решетки и повышением концентрации дефектов кристаллической структуры. Последнее, в свою очередь, приводит к существенному повышению диффузионной активности алюминия, способствуя перемещению атомов металла вглубь оксидной фазы.

Расчет диффузии алюминия в дисперсную частицу оксидной фазы SiO_2 для заданной температуры может быть выполнен на основе закона Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (2.15)$$

где C – концентрация атомов элемента; D – коэффициент диффузии; x – координата; τ – время.

Рассматривая дисперсную частицу оксидной фазы (SiO_2) в сферической форме радиусом R и вводя равномерную сетку

$$\omega_{\tau n} = \{ \tau^i = i \Delta \tau, x_j = j R, i = \overline{0, N_\tau}, j = \overline{0, N_n} \}, \quad (2.16)$$

где i, j – индексы при расчетных узлах (точках), принимающие целочисленные значения от нуля до N_τ и N_n соответственно; N_τ и N_n –

параметры, определяющие число расчетных узлов соответственно для времени τ и координаты x ; $\Delta\tau, h$ – шаг изменения параметров x и τ , соответственно, уравнение диффузии (2.15) можно записать в конечно-разностной форме:

$$\frac{1}{\Delta\tau}(C_j^{i+1} - C_j^i) = \frac{D}{h^2}(C_{j+1}^i - 2C_j^i + C_{j-1}^i). \quad (2.17)$$

Приняв, что в начальный момент взаимодействия ($\tau, = 0$) расплава алюминия с оксидной фазой (S_1O_2), концентрация атомов алюминия в последней равна нулю и на межфазной границе составляет 100%, граничные и начальные условия для уравнения (2.17) имеют вид:

$$C_{Al} \Big|_{x=0} = C_{нач} ;$$

$$C_{Al} \Big|_{\tau=0} = \begin{cases} C_{нач}, & x = 0 \\ 0, & 0 < x \leq R' \end{cases} \quad (2.18)$$

где $C_{нач}$ – начальная концентрация атомов алюминия на межфазной поверхности ($C_{нач} = 100\%$).

Система уравнений (2.17)–(2.18) учитывает экспериментально подтвержденный факт отсутствия процесса разложения и диспергирования оксидной фазы после химического взаимодействия с расплавом, то есть постоянное наличие межфазной границы между расплавом и оксидной фазой в процессе их взаимодействия. В то же время, согласно проведенным экспериментальным исследованиям, необходимо учитывать, что в момент окончания химического превращения оксида кремния в оксид алюминия, концентрация алюминия в образовавшейся оксидной фазе (Al_2O_3), в момент окончания взаимодействия алюминия с кремнеземом в оксидной фазе не должна превышать 54 % (ат.), поэтому систему уравнений (2.17)–(2.18) необходимо дополнить ограничением:

$$C_{Al} \Big|_{\tau > 0} \leq C_{max}, \quad 0 < x \leq R, \quad (2.19)$$

где C_{max} – максимальная концентрация алюминия в оксидной фазе (для Al_2O_3 -слоя), $C_{Max} = 54 \%$, ат.

Результаты решения конечно-разностных уравнений (2.17)–(2.18) в виде графиков зависимостей распределения концентрации алюминия в оксидной фазе с момента начала и до завершения процесса физико-химического взаимодействия с учетом ограничения (2.19) представлены на рис. 2.35–2.37.



Рис. 2.35. Распределение концентрации алюминия по сечению оксидной фазы кремнезема при времени выдержки композиции 3000 с для различных значений коэффициента диффузии алюминия: 1) $D=10^{-8}$ см²/с; 2) $D=10^{-7}$ см²/с; 3) $D=5 \cdot 10^{-7}$ см²/с; 4) $D=10^{-6}$ см²/с; 5) $D=5 \cdot 10^{-6}$ см²/с

Следует отметить, что представленные зависимости на рис. 2.35–2.37 получены в предположении, что коэффициент диффузии A_1 в оксидную фазу является постоянным и не изменяется с течением времени. Модель, представленная уравнениями (2.17)–(2.19), является приближенной и не учитывает формирование экспериментально установленного Al_2O_3 -слоя (рис. 2.27) на границе раздела металла и оксидной фазы SiO_2 .



Рис. 2.36. Распределение концентрации алюминия по сечению оксидной фазы кремнезема при времени выдержки композиции 4000 с для различных значений коэффициента диффузии алюминия: 1) $D=10^{-8}$ см²/с; 2) $D=10^{-7}$ см²/с; 3) $D=5 \cdot 10^{-7}$ см²/с; 4) $D=10^{-6}$ см²/с; 5) $D=5 \cdot 10^{-6}$ см²/с

Очевидно, что в физико-математической модели реакционной диффузии требуется учитывать, что коэффициент диффузии алюминия является величиной переменной, то есть зависит от состава рассматриваемой зоны и концентрации алюминия в оксидной фазе.

Поскольку концентрация и коэффициент диффузии атомов алюминия в оксидной фазе являются функцией времени и координаты, расчет диффузионных процессов на границе раздела структурных составляющих алюмоматричных композиций $Al_1Si_1O_2-Al_12O_3$ в тепловом поле расплава может описываться нелинейным одномерным уравнением диффузии:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x, \tau) \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right]. \quad (2.20)$$

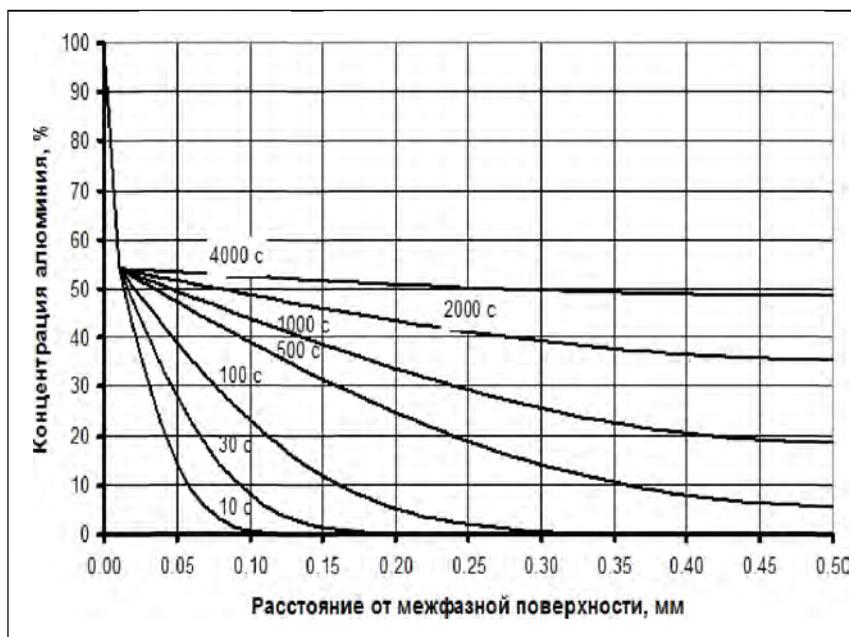


Рис. 2.37. Распределение концентрации алюминия по сечению оксидной фазы кремнезема при значении коэффициента диффузии алюминия $D=6,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ в различные моменты времени выдержки композиции

Принимая, что функция $D(x, \tau)$ линейно зависит от концентрации атомов алюминия, внедрившихся внутрь оксидной фазы, а также значений коэффициентов диффузии алюминия в Al_2O_3 -слое и в области оксидной фазы SiO_2 , не затронутой химическим взаимодействием атомов алюминия с молекулами оксида кремния, коэффициент реакционной диффузии алюминия внутрь оксидной фазы можно представить в следующей форме:

$$D(x, \tau) = D_{\text{SiO}_2} + \frac{C(x, \tau)}{C_{\text{M.a.}}} (D_{\text{Al}_2\text{O}_3} - D_{\text{SiO}_2}), \quad (2.21)$$

где $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, D_{SiO_2} – значения коэффициента диффузии атомов алюминия соответственно на поверхности частицы оксида кремния после образования мономолекулярного Al_2O_3 -слоя и в центре частицы в начальный момент времени, $\text{м}^2/\text{с}$.

Для принятой в расчетах разностной сетки (2.16) нелинейное однородное уравнение диффузии (2.20) можно записать в конечно-разностной форме:

$$\frac{1}{\Delta \tau} (C_j^{i+1} - C_j^i) = \frac{1}{h^2} [D_{j+1/2} (C_{j+1}^i - C_j^i) - D_{j-1/2} (C_j^i - C_{j-1}^i)], \quad (2.22)$$

где
$$D_{j+1/2} = \frac{1}{2} [D(x_{j+1/2}, \tau_i) + D(x_{j+1}, \tau_i)], \quad (2.23)$$

$$D_{j-1/2} = \frac{1}{2} [D(x_{j-1/2}, \tau_i) + D(x_j, \tau_i)]. \quad (2.24)$$

Принимая, что в начальный момент взаимодействия ($\tau_i=0$) расплава алюминия с оксидной фазой SiO_2 , концентрация атомов алюминия в последней равна нулю и на межфазной границе составляет 100%, граничные и начальные условия для уравнения (2.22) имеют вид

$$\begin{aligned} C_{Al} \Big|_{x=0} &= C_{Al,0}, & i &= \overline{0, N_\tau}; \\ C_{Al} \Big|_{t=0} &= \begin{cases} C_{Al,0} & \text{при } x=0 \\ 0 & \text{при } 0 < x \leq R' \end{cases} \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$C_{Al} \Big|_{t>0} \leq C_{M_{ox}} \quad \text{при } 0 < x \leq R,$$

$$D_{Al} \Big|_{x=0} = D_{Al_2O_3}, \quad i = \overline{0, N_\tau},$$

$$D_{Al} \Big|_{\tau=0} = D_{SiO_2}, \quad j = \overline{1, N_h}.$$

Концентрационные профили в соответствии с уравнениями (2.22)–(2.25) рассчитывались по сечению сферической оксидной фазы кремнезема радиусом 0,5 мм при значениях коэффициентов диффузии алюминия через мономолекулярный Al_2O_3 -слой $D_{Al_2O_3} = 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, в оксиде кремния $D_{SiO_2} = 10^{-10} - 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ в раз-

личные моменты времени выдержки композиции. Результаты численного решения модели представлены на рис. 2.38–2.39.



Рис. 2.38. Распределение концентрации алюминия по сечению оксидной фазы АКС при значении коэффициентов диффузии алюминия через мономолекулярный Al_2O_3 -слой $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}=6,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и в кремнеземе $D_{\text{Si}_2\text{O}_2}=10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ в различные моменты времени выдержки композиции

Анализ результатов моделирования реакционной диффузии алюминия показал, что характер рассчитанных по модели (2.22)–(2.25) зависимостей, в отличие от (2.17)–(2.19), значительно лучше описывают полученные ранее экспериментальными данными: процесс формирования Al_2O_3 в результате физико-химического взаимодействия компонентов композиции осуществляется послойно, с выраженными границами между фазами Al_2O_3 и SiO_2 . При этом изменение коэффициента диффузии алюминия в кремнеземе в диапазоне от $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ до $10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ оказывает небольшое влияние на ход концентрационных зависимостей.



Рис. 2.39. Распределение концентрации алюминия по сечению оксидной фазы АКС при значении коэффициентов диффузии алюминия через мономолекулярный Al_2O_3 -слой $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и в кремнеземе $D_{\text{Si}_2\text{O}_2} = 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ в различные моменты времени выдержки композиции

На рис. 2.40 представлены зависимости концентрации алюминия от времени в центре сферической частицы оксидной фазы, вычисленные при различных значениях коэффициента диффузии $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ алюминия через мономолекулярный Al_2O_3 -слой в диапазоне от $5 \cdot 10^{-7}$ до $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ (коэффициент диффузии алюминия в кремнеземе $D_{\text{Si}_2\text{O}_2} = 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$).

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что расчетные значения концентраций алюминия в центре дисперсных оксидных частиц АКС при значениях коэффициента диффузии алюминия в диапазоне $1 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ через Al_2O_3 -слой, образующийся на границе раздела «алюминий-кремнезем», согласуются с полученными экспериментальными данными о процессах физико-химического взаимодействия компонентов АКС при температуре композиции $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

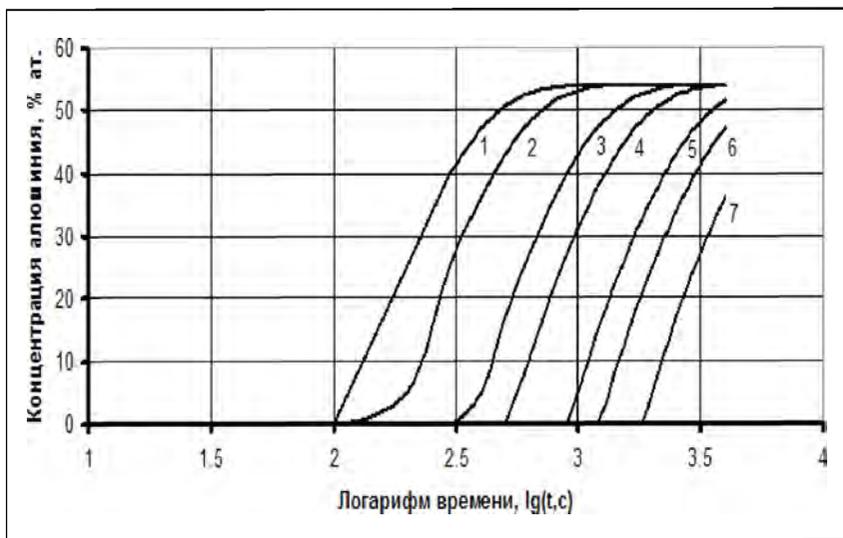


Рис. 2.40. Зависимости концентрации алюминия от времени в центре сферической частицы оксидной фазы АКС радиусом 0,5 мм, вычисленные при различных значениях коэффициента диффузии алюминия через мономолекулярный Al_2O_3 -слой $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ в диапазоне от $5 \cdot 10^{-7}$ до $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ (коэффициент диффузии алюминия в кремнеземе $D_{\text{Si}_2\text{O}_2} = 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$):
 1) $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; 2) $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; 3) $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$;
 4) $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,75 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; 5) $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; 6) $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$;
 7) $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$

2.6. Взаимодействие оксидных керамических фаз композиционных суспензий системы $\text{Al}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с легирующими элементами и примесями

Композиционные суспензии, как промежуточный сырьевой продукт металлургического цикла производства АКС, в большинстве случаев в своей основе представляют собой многокомпонентные алюминиевые сплавы, включающие, как правило, различные легирующие добавки или примеси (Si, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni и др.). Технология получения дисперсно упрочненных сплавов и лигатур с использованием композиционных суспензий на основе системы Al/SiO_2 предполагает ввод в алюминиевый расплав в интервале кристаллизации, или близком к нему, частиц кварцевых материалов

с последующей ТВО композиционной суспензии. При этом в композиционной суспензии возможно протекание химических реакций оксидных керамических фаз SiO_2 и Al_2O_3 с образованием различных фаз. В табл. 2.7 представлены результаты термодинамического анализа некоторых возможных химических реакций взаимодействия SiO_2 с алюминием, некоторыми легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов.

Таблица 2.7

Результаты термодинамического анализа возможных химических реакций взаимодействия SiO_2 с некоторыми легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов (значения энергии Гиббса представлены из расчета на один моль образующегося оксида)

Химические элементы	Продукты реакции	Значения энергии Гиббса при температуре Т (К), Дж/моль, $\cdot 10^5$	
		943,15 К	1243,15 К
1	2	3	4
Al	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Si}$	-2,7	-2,5
Ba	BaO, Si	-0,9	-0,9
Ca	CaO, Si	-1,7	-1,6
Cu	CuO, Si	3,0	3,0
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Si}$	2,2	2,2
Mg	MgO, Si	-1,3	-1,2
Mg, Al	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Si}$	-4,1	-3,8
Mn	MnO, Si	0,54	0,51
	$\text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Si}$	4,0	4,0
	$\text{MnSiO}_3, \text{Si}$	0,41	0,43
Fe	FeO, Si	1,7	1,6
	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Si}$	5,4	5,3
	$\text{FeSiO}_3, \text{Si}$	1,5	1,5

Окончание табл. 2.7

1	2	3	4
F _e , Al	FeO·Al₂O₃ , Si	-1,5	-1,3
Na	Na ₂ O, Si	0,8	1,0
	NaO ₂ , Si	6,1	5,9
	Na ₂ O·2SiO ₂ , Si	-1,5	-1,5
Na, Al	NaAlSiO ₄ , Si	-2,5	-2,3
	NaAlSi ₂ O ₆ , Si	-2,4	-2,2
	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ , Si	-3,7	-3,4
Ni	NiO, Si	2,2	2,2
P _b	P _b O, Si	2,5	2,5
	P _b 3O ₄ , Si	11,3	11,3
S _b	S _b 2O ₃ , Si	6,5	6,3
	S _b O ₂ , Si	4,6	4,7
S _n	S _n O, Si	1,8	1,9
	S _n O ₂ , Si	3,6	3,7
Sr	SrO, Si	-1,3	-1,2
Sr, Al	SrO·Al₂O₃ , Si	-4,6	-4,3
Te	TeO ₂ , Si	5,9	5,9
Ti	TiO, Si	-0,8	-0,8
	TiO ₂ , Si	-0,3	-0,3
	Ti ₂ O ₃ , Si	-1,5	-1,5
Zn	ZnO, Si	1,2	1,2
Zn, Al	ZnO·Al₂O₃ , Si	-1,9	-1,6
Zr	ZrO ₂ , Si	-1,8	-1,8

Основной упрочняющей фазой, образующейся в результате химического взаимодействия кварцевых материалов с алюминием, является оксид алюминия (Al₂O₃), термодинамически устойчивый к воздействию всех основных легирующих элементов и примесей литейных сплавов на основе алюминия кроме магния, кальция, стронция и бария (рис. 2.41).

Кроме алюминия, способностью восстанавливать кремний из его оксида обладают элементы IIА группы Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева (бериллий, магний, кальций, стронций, барий), а также IVВ группы (титан, цирконий). Вступать в химиче-

ское взаимодействие с оксидом кремния в расплавах алюминия могут железо и цинк, образуя при этом сложные Al_2O_3 -содержащие оксидные фазы типа $FeO \cdot Al_2O_3$, $ZnO \cdot Al_2O_3$. Натрий также может образовывать ряд SiO_2 и Al_2O_3 -содержащих оксидных соединений типа $Na_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot Al_2O_3$, $NaAlSiO_4$, $NaAlSi_2O_6$.

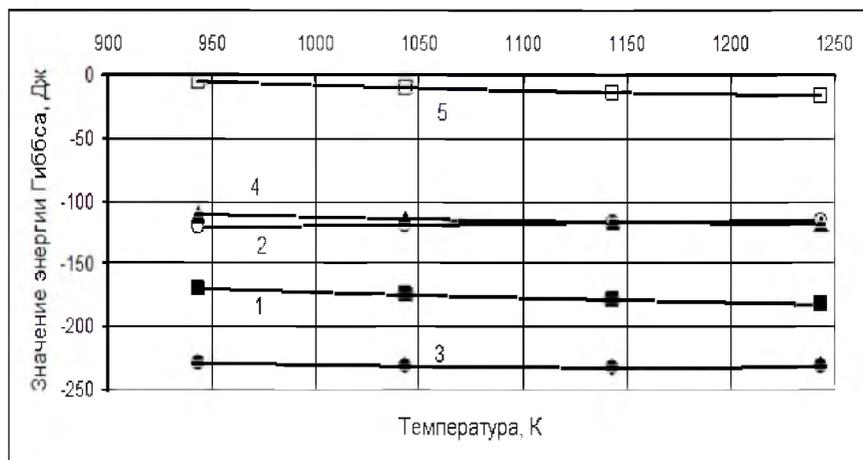


Рис. 2.41. Значения энергии Гиббса для химических реакций взаимодействия оксида алюминия Al_2O_3 с элементами IIА группы Периодической таблицы элементов Д.И.Менделеева: 1) $3Be + Al_2O_3 = 3BeO + 2Al$; 2) $3Mg + Al_2O_3 = 3MgO + 2Al$; 3) $3Ca + Al_2O_3 = 3CaO + 2Al$; 4) $3Sr + Al_2O_3 = 3SrO + 2Al$; 5) $3Ba + Al_2O_3 = 3BaO + 2Al$

Результаты экспериментальных исследований влияния магния, меди, титана, марганца и железа на процесс восстановления кремния при синтезе силуминов с использованием алюмоматричных кварцсодержащих композиций представлены в работах [164–167]. Исследованиями алюмоматричных композиций на основе систем $Al [X: Mg, Cu, Ti, Mn, Fe]/SiO_2$, было установлено, что такие легирующие элементы и примеси алюминиевых сплавов как Cu , Mn , Mg , Ti , Fe (в количестве 3; 1; 1; 0,3; 2 мас. %, соответственно), не оказывают существенного влияния на процесс восстановления кремния из кварцевого песка. Однако в процессе жидко-твердофазного совмещения компонентов, т.е. при получении композиционных суспензий, магний и титан оказывают положительное влияние на процесс замешивания наполнителя, позволяя увеличить его содержание в алюмо-

матричной композиции [165]. Внешний вид отдельных фрагментов затвердевших композиционных суспензий системы $Al/10\%SiO_2$ представлен на рис. 2.42.



Рис. 2.42. Внешний вид фрагмента композиционной суспензии $Al/10\%SiO_2$ после затвердевания

На фазовый состав композиционной суспензии Al/SiO_2 также могут влиять примеси, находящиеся в кварцсодержащем наполнителе, с которыми алюминий может вступать в химическое взаимодействие в процессе замешивания наполнителя в расплав и при ТВО композиционной суспензии. Расчетные значения энергии Гиббса таких реакций в расплаве представлены в работах [168, 169]. Анализ полученных данных показал, что теоретически в интервале температур 300–1300 К возможно восстановление алюминием, помимо кремния, железа, марганца, титана из их оксидов, а также кальция из его карбоната. При наличии примесей силикатов щелочных металлов и глинистой составляющей в кварцсодержащих наполнителях между ними и алюминием, магнием и титаном возмож-

но протекание химических реакций с образованием оксидов этих элементов и кремния [168, 169].

Экспериментально установлено, что химическая обработка кварцевого песка 0,5 %-ми водными растворами NaCl, HF, NaOH, также как и его промывка в воде с последующей сушкой, нагрев контактирующих материалов до различных температур в диапазоне от 700 до 900 °С не приводят к растеканию расплава алюминия по поверхности песка (рис. 2.43).

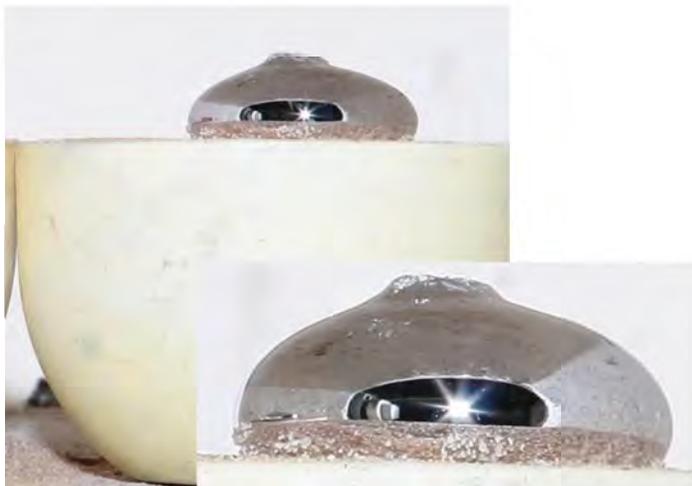


Рис. 2.43. Расплав алюминия на поверхности кварцевого песка

Однако степень восстановления кремния из композиционных суспензий Al /20 % масс. SiO₂, полученных с использованием обработанного кварцевого песка (обработка 0,5 % растворами NaCl, HF, NaOH, гидравлическая обработка с последующей тепловой сушкой, механический помол в мельнице без добавления и с добавлением алюминиевого порошка, рис. 2.44) может изменяться в очень широком диапазоне (табл. 2.8).

Результаты исследований, представленные в табл. 2.8, свидетельствуют, что после гидрообработки кварцевого песка содержание кремния в расплаве увеличивалось до 8,5–9,6 % (при первоначальном содержании песка 20 % от массы алюминия) [169].

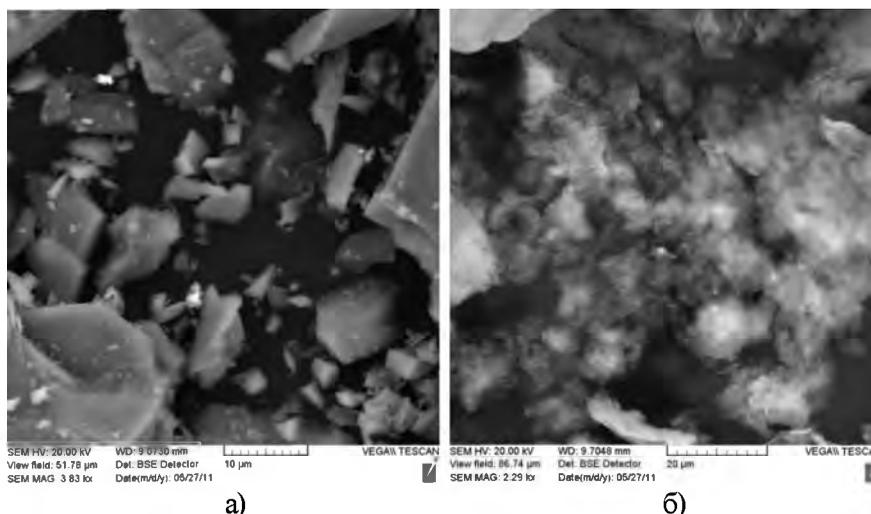


Рис. 2.44. Микрофотографии частиц кварцевого песка после механического помола: а) без добавок порошка алюминия, б) с добавлением порошка алюминия (до 5 мас. %)

Таблица 2.8

Влияние способа обработки кварцевого песка на степень восстановления кремния из композиционной суспензии $Al / 20\% \text{ масс. } SiO_2$ [169]

Вид обработки кварцевого песка	0,5 %-й раствор Na_2SiF_6	0,5 %-й раствор HF	0,5 %-й раствор $NaOH$	Гидравлическая обработка	Механическая активация	Механическая активация с добавками порошка Al
Содержание Si в сплаве после ТВО, %	0–2,6	3–8	4–6,9	8,5–9,6	2–7,5	6–8,5

То, что реакция между SiO_2 и алюминием в композиционной суспензии в процессе ее ТВО более интенсивно протекает при использовании песка, предварительно промытого водой и просушенного для удаления влаги, может свидетельствовать о наличии раз-

личных загрязнений, присутствующих на поверхности частиц песка и препятствующих протеканию реакции.

Влияние различных загрязнений, присутствующих на поверхности частиц кварцевого песка, на реакционную способность кремнезема по отношению к алюминию рассмотрено в работе [30]. Результаты микрорентгеновского анализа поверхности частиц песка подтвердили, что на их поверхности наблюдаются пленки различных загрязнений, которые удаляются после гидрообработки. Промывка кварцевого песка водой позволяет уменьшить содержание в нем соединений натрия более, чем в 6 раз, калия почти в 2 раза, железа в 1,3 раза. Анализ распределения элементов в образцах АКС, полученных из композиционных суспензий на основе $Al-Mg/SiO_2$, $Al-Cu/SiO_2$, $Al-Ti/SiO_2$ показал, что присутствующие в кварцевом песке загрязняющие примеси соединений натрия, калия и кальция не взаимодействуют с расплавом алюминия и блокируют поверхность контакта оксидов кремния с металлической матрицей, препятствуя протеканию реакции алюминия с оксидом кремния.

2.7. О механизме физико-химического взаимодействия компонентов системы Al/SiO_2 и влиянии рафинирующей обработки композиционной суспензии на процессы получения алюминиевых сплавов с использованием кремнезема

Анализ полученных результатов позволяет описать механизм физико-химического взаимодействия компонентов сплава на основе алюминия, содержащего дисперсные соединения оксида кремния, при использовании разработанных технологических маршрутов обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 .

На начальном этапе технологического цикла получения композиционной суспензии Al/SiO_2 в алюминии содержатся только частицы оксида кремния (SiO_2 содержит 46,7 % Si_1 , остальное кислород). Реакция с алюминием начинается с формирования контактной поверхности, потом она развивается благодаря диффузии алюминия внутрь оксидного включения. В результате протекания реакции содержание кремния в оксидном включении уменьшается, свободный кремний диффундирует в расплав, а содержание алюминия увеличивается до стехиометрического состава, близкого к Al_2O_3 .

При охлаждении композиционной суспензии Al/SiO_2 ниже температуры солидус, либо при ее термоциклической обработке в интервале температур между солидусом и ликвидусом жидкая фаза претерпевает фазовый переход, сопровождаемый объемными изменениями, в результате которых частицы неметаллического соединения оказываются стесненными металлической фазой сплава, что обеспечивает развитие контактной поверхности между ними.

В соответствии с разработанными технологическими маршрутами получения АКС, реакция кремнезема с алюминием протекает в два этапа. Сначала осуществляется низкотемпературная стадия (ниже $700\text{ }^\circ\text{C}$), при которой обеспечиваются условия для формирования на поверхности SiO_2 контактного слоя Al_2O_3 . На первом этапе при совмещении компонентов АКС в ЖТ-состоянии расплава обеспечивается возникновение физического контакта между гетерофазными структурными составляющими рассматриваемой системы «алюминий/неметаллическая фаза».

Параллельно с развитием контактной поверхности гетерофазных компонентов АКС в результате температурно-временной обработки композиции в ЖТ-состоянии расплава (температурная обработка АКС путем охлаждения ее ниже температуры солидус с последующим нагревом, либо длительная выдержка композиции в ЖТ-состоянии металлической основы) в результате диффузии атомов алюминия на поверхности дисперсных частиц наполнителя вначале образуется переходный слой Al_2O_3 , с повышенной концентрацией алюминия и пониженной концентрацией Si. В оксидной фазе, вдоль границы раздела формируется зона протяженностью 2–3 мкм, прилегающая к переходному слою, в которой непрерывно повышается концентрация атомов Al , а атомов Si и O, соответственно, снижается в направлении от оксидной фазы к алюминию. В поверхностном слое алюминия, контактирующего с переходным слоем оксидной фазы, в свою очередь, формируется зона протяженностью 5–6 мкм с повышенной концентрацией атомов Si, при этом концентрация атомов Al в нем постепенно уменьшается в направлении к поверхности переходного слоя на границе раздела фаз.

Формирование переходного слоя на поверхности дисперсных частиц SiO_2 сопровождается эффектом самопроизвольного смачивания оксидных фаз расплавом алюминия, что позволяет осуществить дальнейший нагрев композиционной суспензии до более высо-

ких температур (800–850 °С) без отделения оксидных фаз от расплава, даже при использовании длительного и интенсивного перемешивания композиции не происходит сегрегации частиц оксидных фаз. Второй этап реакции кремнезема с алюминием протекает уже в жидком состоянии композиционной суспензии при более высоких температурах (выше 800 °С), в зависимости от времени реакции может содержать меньшее или большее количество остаточного кремния.

В результате двухступенчатой температурно-временной обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 формируется структура сплава, упрочненного алюмооксидными керамическими фазами с различной структурой фаз Al_2O_3 и металлической матрицей $Al-Si$ сплава. При этом реализация технологического маршрута обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 , включающего несколько последовательных циклов «ввод кремнезема–ТВО», может обеспечить получение АКС с содержанием алюмооксидных фаз около 50 % (рис. 2.45, 2.46, табл. 2.9*).

Таблица 2.9

Результаты микрорентгеновского анализа алюмооксидных частиц АКС, синтезированных из кремнезема с использованием технологического маршрута обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 , включающего два последовательных цикла «ввод кремнезема–ТВО» (рис. 2.46*)

Спектр	Состав химических элементов, % масс.					
	Al	Si	Mg	O	C	Итого
1	52,08	6,12	–	41,54	0,26	100
2	51,46	3,30	0,87	44,08	0,29	100

* Исследования микроструктуры проведены в Исследовательском институте металлических материалов г.Нинбо, КНР.

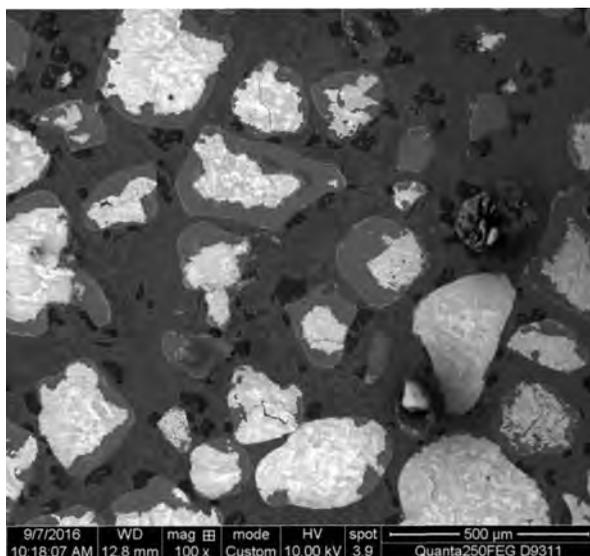
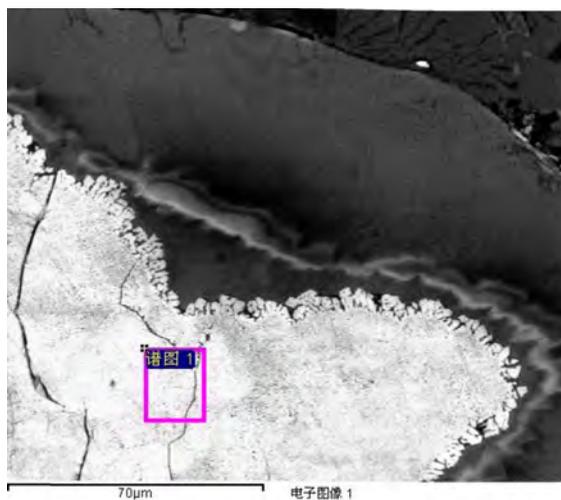


Рис. 2.45. Микроструктура АКС, содержащего оксидные фазы Al_2O_3 , полученные с использованием технологического маршрута обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 , включающего два последовательных цикла «ввод кремнезема–ТВО»*

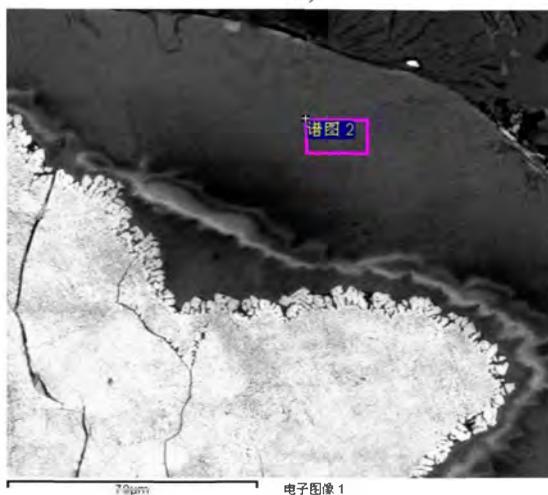
Нагрев композиции до $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет перевести сплав в жидкое состояние, что приводит к интенсификации процессов диффузионного обмена атомов и химического взаимодействия между частицами оксида кремния и алюминием. Повышение температуры металлической основы приводит к увеличению диффузионной подвижности атомов алюминия, что приводит к интенсивному восстановлению SiO_2 во всем объеме дисперсной частицы кварцевого наполнителя с одновременным высвобождением кремния (продукта реакции). Образующаяся кристаллическая структура Al_2O_3 может также содержать некоторое количество остаточного оксида кремния (3–6 % масс.). При этом концентрация кремния в расплаве алюминия непрерывно увеличивается, а ее конечное значение зависит от содержания кварцевого наполнителя в АКС и степени протекания реакции.

В результате осуществляется синтез частиц алюмооксидной керамики (Al_2O_3) в расплаве непосредственно в металлургическом

цикле обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 , что концептуально приближает разработанную технологию к методам *in-situ*.



a)



б)

Рис. 2.46. Микроструктура и результаты спектрального анализа оксидных частиц, синтезированных из кремнезема с использованием технологического маршрута обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 , включающего два последовательных цикла «ввод кремнезема–ГВО»

Однако введение частиц оксидной керамики (SiO_2) осуществляется одним из самых низкзатратных из известных способов – методом замешивания в ЖТ-состоянии, что приближает разработанную технологию к методам реолитья (комполитья). Синтезируемые частицы оксидной керамики имеют более сложную структуру, чем обычные включения Al_2O_3 , с поверхностными слоями, обеспечивающими их самопроизвольное смачивание расплавом алюминия, и остаточной (в центральной части оксидного включения) фазой SiO_2 , что приближает получаемые АКС к полиармированным композитам. Таким образом, разработанный метод получения АКС носит характер гибридной, комбинированной технологии.

Получение из кремнезема алюмооксидной керамики с контактным поверхностным Al_2O_3 -слоем, обеспечивающим самопроизвольное смачивание жидким алюминием, открывает перспективы низкзатратного производства дисперсно-упрочненных сплавов на основе системы Al-Si , так как устраняются основные проблемы, присущие жидкофазным и жидко-твердофазным технологиям их получения: полное усвоение расплавом армирующих частиц Al_2O_3 , их однородное распределение в матрице, и, как следствие, прочная межфазная связь по границам раздела.

Влияние рафинирующей обработки матричного расплава и композиционных суспензий на процессы получения алюминиевых сплавов с использованием кварцевых материалов выполнялось с применением алюминия марки А7 и отходов алюминиевых деформируемых сплавов типа АД31, АД35. В качестве наполнителя при получении композиционных суспензий системы Al/SiO_2 использовали кварцевый песок марки 2К₂О₂03 из расчета 20 % от массы сплава. Кварцевый песок предварительно промывался водой и просушивался для удаления влаги при температуре 150–200 °С. Получение композиционной суспензии Al/SiO_2 осуществлялось замешиванием кварцевого песка в ЖТ-состоянии расплава алюминия, первоначально нагретого до 700–720 °С с последующим его охлаждением.

Рафинирующая обработка матричного расплава и композиционных суспензий системы Al/SiO_2 (массой 0,2–0,3 кг) проводилась 0,5 % (мас.) криолитсодержащим флюсом (47 % KCl , 30 % NaCl , 23 % Na_3AlF_6). Выбор криолитсодержащего флюса данного состава, как показывает практика его использования, обеспечивает эффек-

тивное удаление частиц оксидных фаз из расплава алюминия, в том числе при рециклинге отходов алюминиевых сплавов.

Рафинирование матричного расплава и композиционной суспензии проводили с использованием следующего технологического маршрута: «расплавление металлической шихты и нагрев расплава до 700–720 °С–рафинирующая обработка матричного расплава – получение композиционной суспензии Al/SiO_2 –затвердевание–нагрев до 800–850 °С–изотермическая выдержка 45 мин–рафинирующая обработка суспензии». Рафинирующая обработка проводилась нанесением флюса на поверхность расплава, с последующим замешиванием флюса и удалением образовавшегося шлака с поверхности расплава. Все этапы технологического маршрута, включая рафинирующую обработку, получение и обработку композиционной суспензии проводились в одном тигле, в печи сопротивления.

Результаты термического анализа сплавов, полученных с использованием указанного технологического маршрута («расплавление металлической шихты (алюминий марки А7, отходы алюминиевых деформируемых сплавов АД31, АД35)–нагрев расплава до 700–720 °С–рафинирующая обработка матричного расплава–получение композиционной суспензии Al/SiO_2 –затвердевание–нагрев до 800–850 °С–изотермическая выдержка 45 мин–рафинирующая обработка суспензии») показали, что эвтектическое превращение отсутствует (рис. 2.47).

Отсутствие $Al-Si$ эвтектики в полученных сплавах свидетельствовало о том, что реакция кремнезема с алюминием в композиционной суспензии практически не протекала. Это можно объяснить адсорбцией атомов солевой смеси (щелочных металлов и галогенидов) на поверхности частиц кремнезема, препятствующих протеканию реакции. В связи с этим было принято решение о повторном проведении эксперимента, но с введением дополнительной операции переливания матричного расплава после его рафинирующей обработки в чистый тигель, не загрязненный компонентами флюса.

Результаты термического и металлографического анализа показали, что в полученных сплавах образовалась эвтектика, соответствующая содержанию кремния около 8 % (рис. 2.48, 2.49). После рафинирующей обработки, проведенной по окончании цикла ТВО композиционной суспензии, на поверхности расплава образуется

сухой шлак, содержащий частицы оксидных и солевых фаз (рис. 2.50).

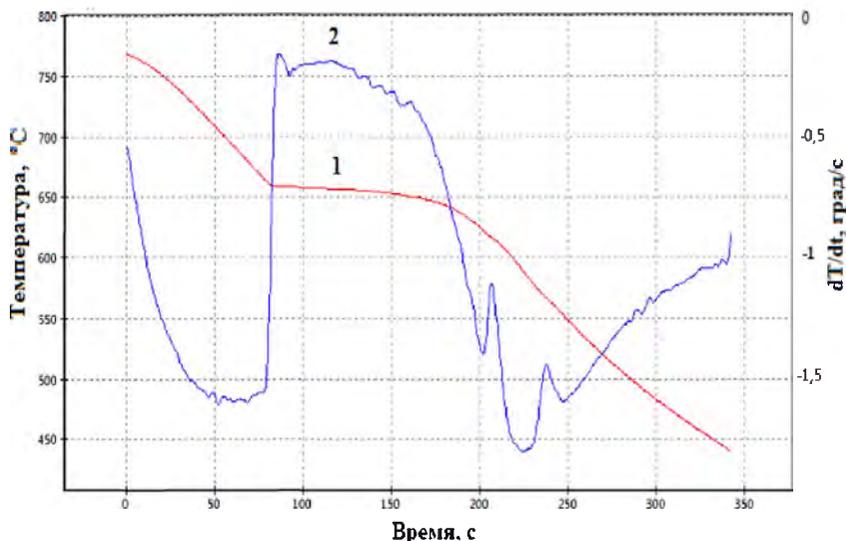


Рис. 2.47. Результаты термического анализа алюминиевых сплавов, полученных с использованием технологического маршрута «расплавление металлической пихты (алюминий марки А7, отходы алюминиевых деформируемых сплавов АД31, АД35)–нагрев расплава до 700-720 °С–рафинирующая обработка матричного расплава–получение композиционной суспензии Al/SiO_2 –затвердевание–нагрев до 800–850 °С–изотермическая выдержка 45 мин–рафинирующая обработка суспензии»: 1 – кривая охлаждения; 2 – производная кривой охлаждения

Результаты микрорентгеновского анализа фрагментов шлака, собранного с поверхности композиционной суспензии после рафинирующей обработки флюсом, проведенной по окончании цикла ТВО, представлены в табл. 2.10.

Как видно из полученных данных, шлак, собранный с поверхности композиционной суспензии после рафинирующей обработки флюсом, преимущественно содержит алюмооксидные соединения (спектры 3–5) с отдельными включениями непрореагировавшего кремнезема (спектр 1), а также соединения солей (спектр 2) флюсовой смеси.

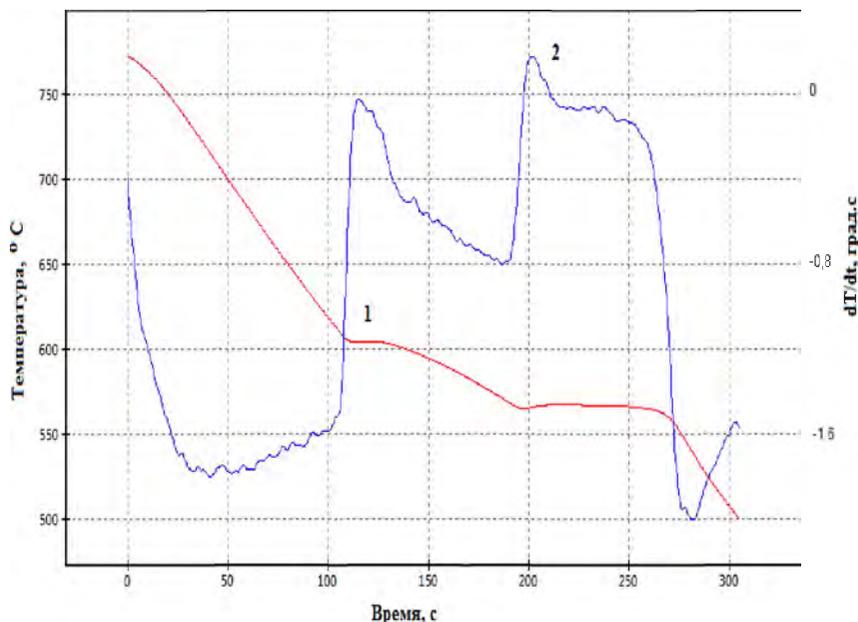


Рис. 2.48. Результаты термического анализа алюминиевых сплавов, полученных с использованием технологического маршрута «расплавление металлической шихты (алюминий марки А7, отходы алюминиевых деформируемых сплавов АД31, АД35)–нагрев расплава до 700–720 °С–рафинирующая обработка матричного расплава–перелив матричного расплава в чистый тигель – получение композиционной суспензии $Al_1Si_1O_7$ –затвердевание–нагрев до 800–850 °С–изотермическая выдержка 45 мин–рафинирующая обработка суспензии»: 1 – кривая охлаждения; 2 – производная кривой охлаждения

Таким образом, анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что рафинирующая обработка криолитсодержащим флюсом композиционной суспензии должна выполняться только после завершения ТВО в отдельном тигле или ковше. Металлургические процессы получения и операции ТВО композиционной суспензии необходимо проводить в тиглях, в которых ранее не проводилась рафинирующая обработка криолитсодержащим флюсом.

После окончания ТВО композиционная суспензия используется в качестве сырьевого материала для получения изделий методами литья или штамповки. При ее затвердевании микроструктура сплава

определяется содержанием выделившегося в результате реакции свободного кремния.

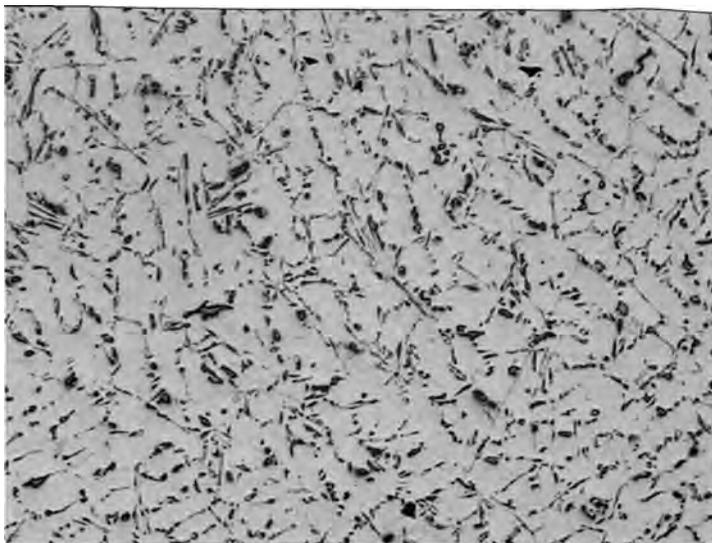
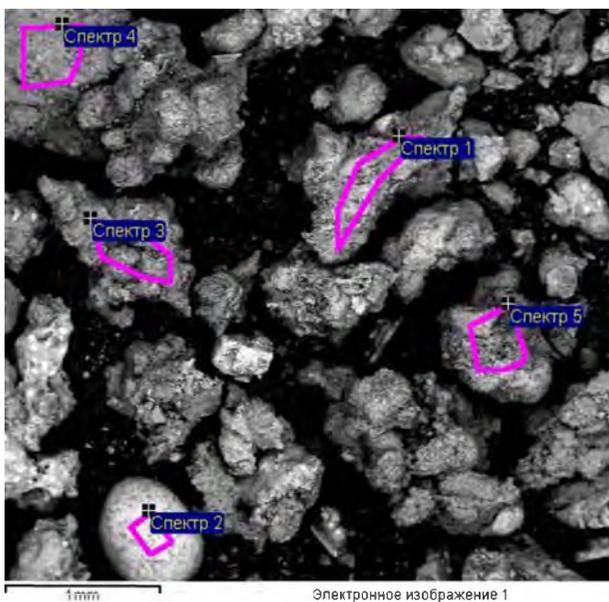
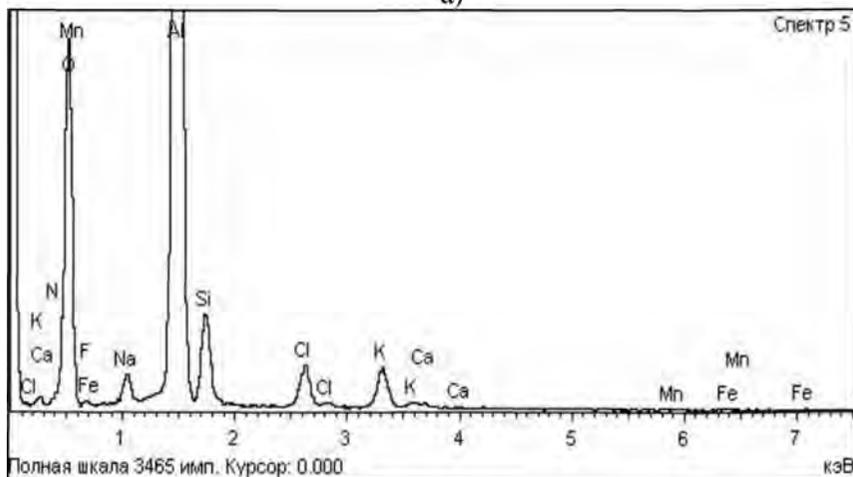


Рис. 2.49. Микроструктура алюминиевого сплава, полученного с использованием следующего технологического маршрута «расплавление металлической шихты (алюминий марки А7, отходы алюминиевых деформируемых сплавов АД31, АД35)–нагрев расплава до 700–720 °С–рафинирующая обработка матричного расплава–перелив матричного расплава в чистый тигель – получение композиционной суспензии Al/SiO_2 –затвердевание–нагрев до 800–850 °С–изотермическая выдержка 45 мин–рафинирующая обработка суспензии» ($\times 55$)

Анализ ленточных образцов заэвтектических силуминов, полученных из композиционных суспензий Al/SiO_2 , быстрым охлаждением металлической жидкости (заливка расплава на вращающийся медный диск) показал, что в жидком состоянии выделившийся из оксида кремния в результате реакции свободный кремний относительно равномерно распределяется в объеме жидкости, формируя при этом своеобразную пространственную структуру (рис. 2.51, 2.52, табл. 2.11).



а)



б)

Рис. 2.50. Электронное изображение (а) и спектры рентгенофлуоресцентного излучения структурных составляющих шлака, собранного с поверхности расплава АМК системы $Al-20\%SiO_2$ после рафинирующей обработки флюсом

Таблица 2.10

Результаты микрорентгеновского анализа фрагментов шлака (рис. 2.50), собранного с поверхности композиционной суспензии после рафинирующей обработки флюсом, проведенной по окончании ТВО

Спектр	Содержание химических элементов, мас. %										
	N	O	F	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Fe
1	3,72	33,49	2,35	0,79	35,27	18,12	3,86	1,15	0,28	0,66	0,32
2	3,21	21,69	1,09	19,92	12,47	1,09	35,25	4,84	0,26	0,10	0,08
3	3,27	43,92	1,30	2,05	38,67	4,56	3,50	2,68	0,05	0,00	0,00
4	3,20	41,86	1,69	2,84	37,39	2,49	6,31	3,80	0,15	0,06	0,22
5	4,25	43,78	1,74	1,58	38,89	4,72	2,34	2,30	0,16	0,06	0,18

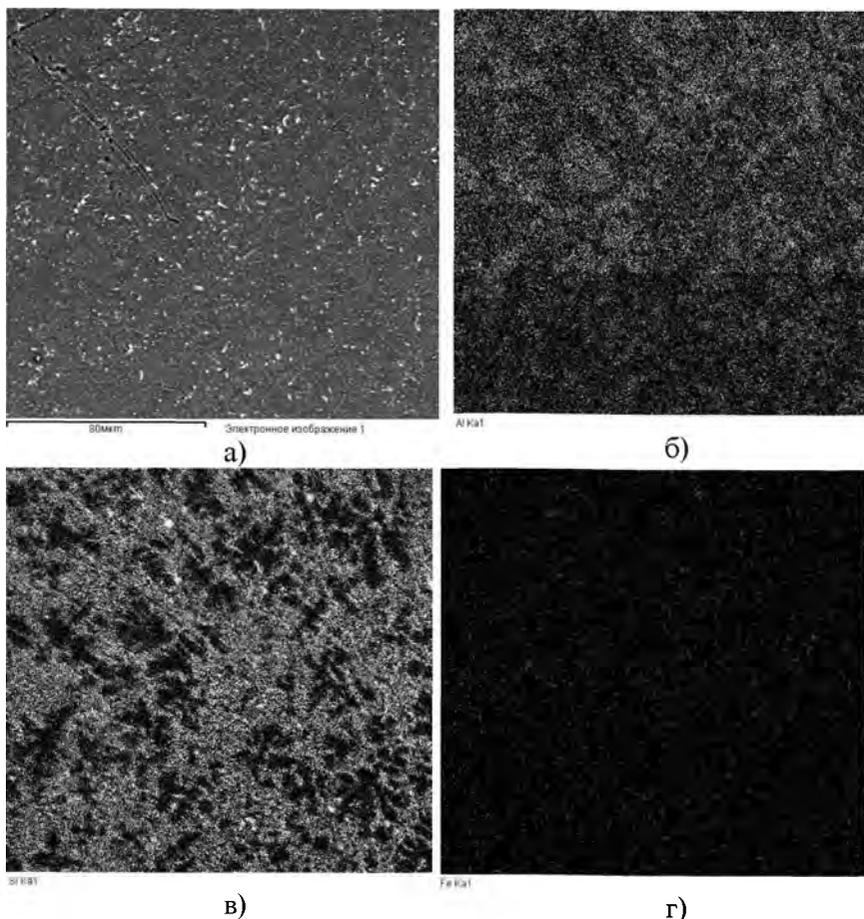


Рис. 2.51. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении эвтектического СЛС, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , после закалки из жидкого состояния: б – Al; в – Si; г – Fe.

В процессе кристаллизации СЛС, полученных из композиционных суспензий Al/SiO_2 с применением рафинирующей очистки от оксидной керамики, формируется классическая микроструктура с первичными и эвтектическими фазами, морфология которых определяется составом сплава и условиями кристаллизации (рис. 2.53).

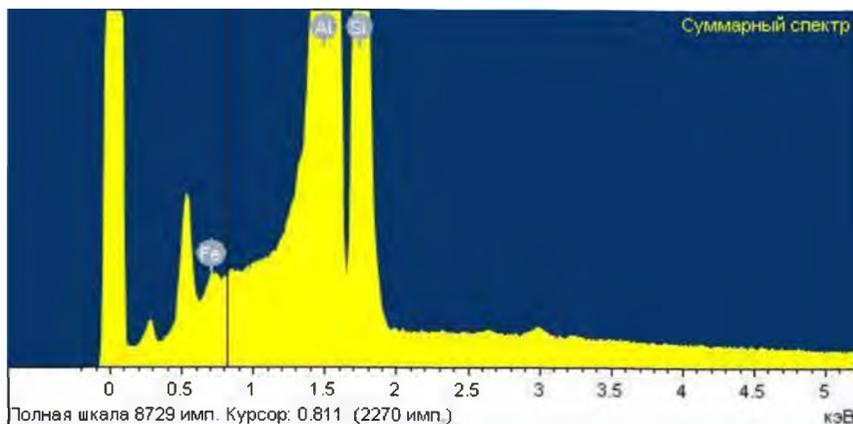


Рис. 2.52. Спектры рентгенофлуоресцентного излучения заэвтектического силумина, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , после закалки из жидкого состояния

Таблица 2.11

Результаты микрорентгеновского анализа структуры заэвтектического СЛС, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , после закалки из жидкого состояния (рис. 2.51)

Спектр	Состав химических элементов, %		
	Al	Si	Fe
Результирующий	80,42	19,24	0,34

В тех технологических маршрутах обработки композиционных суспензий Al/SiO_2 , в которых после ТВО не применяется рафинирующая обработка, в структуре матричного сплава достаточно равномерно распределяются частицы керамических фаз Al_2O_3 либо Al_2O_3, SiO_2 , в зависимости от полноты протекания реакции (рис. 2.54).

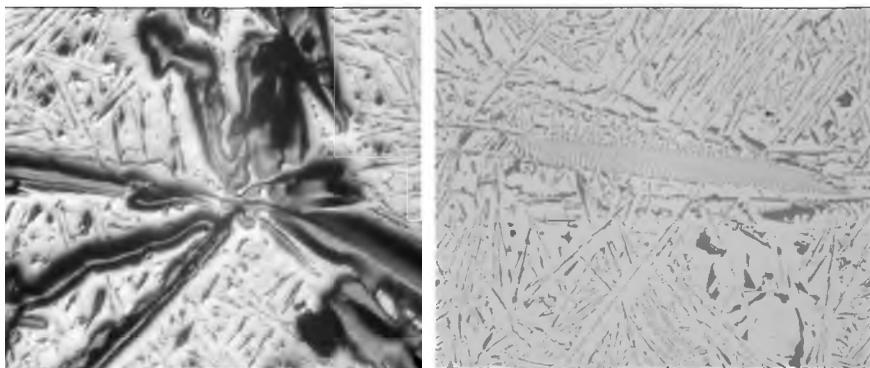


Рис. 2.53. Микроструктура заэвтектического СЛС, полученного из композиционной суспензии $Al/45\%SiO_2$, с применением рафинирующей очистки от оксидной керамики, $\times 110$

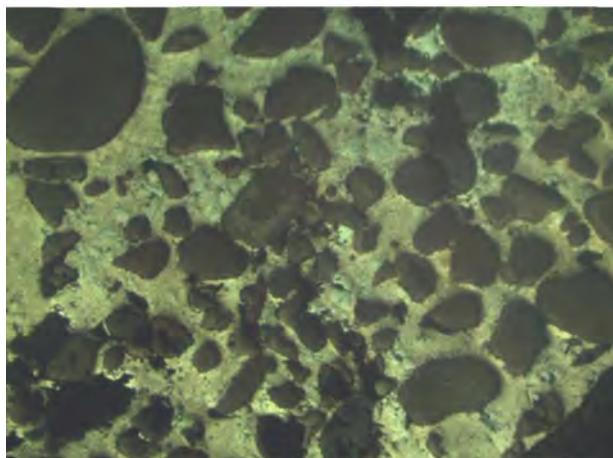


Рис. 2.54. Структура дисперсно-упрочненного заэвтектического силумина, полученного из композиционной суспензии $Al/45\%SiO_2$, без применения рафинирующей обработки после ТВО в режиме «затвердевание–нагрев до $850\text{--}880\text{ }^\circ\text{C}$ –изотермическая выдержка 60 мин», $\times 50$

3. АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДА И КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ

3.1. Термодинамический анализ реакций карбида кремния и углерода с алюминием, основными легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов

При получении ДУАКС в качестве армирующих материалов могут быть использованы дисперсные частицы углерода (графита) и карбида кремния. При этом могут протекать химические реакции их взаимодействия с элементами металлической матрицы с образованием различных карбидов и силицидов.

В табл. 3.1 представлены результаты термодинамического анализа возможных химических реакций взаимодействия карбида кремния и свободного углерода с алюминием и основными легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов, продуктами реакций которых являются карбиды взаимодействующих элементов.

Анализ термодинамической вероятности протекания химических реакций между карбидом кремния и основными легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов показывает, что химическое взаимодействие SiC при получении и последующей ТВО композиционной суспензии $Al/C-SiC$, при котором продуктами реакции являются карбиды вступающих в реакцию элементов, наиболее вероятно только с титаном, цирконием, ванадием, церием и, в некоторых случаях, с хромом.

В то же время температурные режимы ТВО композиционной суспензии $Al/C-SiC$ позволяют свободному углероду вступать в химическое взаимодействие не только с алюминием (с образованием карбида алюминия Al_4C_3), но и с рядом других многих примесей и легирующих элементов расплава, в том числе В, Са, Сe, Cr, Mn, Sr, Ti, V, W, Zr. При повышенных температурах ТВО (более 1243,15 К) существует некоторая вероятность образования в АКС карбидов железа.

Таблица 3.1

Значения энергии Гиббса реакций взаимодействия карбида углерода и углерода с алюминием, основными легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов, продуктами реакций которых являются карбиды (значения энергии Гиббса представлены из расчета на 1 моль образующегося в результате реакции карбида)

Химический элемент	Реакции с карбидом кремния			Реакции с углеродом		
	Продукты реакции	Значения энергии Гиббса при температуре T (К), Дж/моль, $\cdot 10^5$		Продукты реакции	Значения энергии Гиббса при температуре T (К), Дж/моль, $\cdot 10^5$	
		943,15	1243,15		943,15	1243,15
1	2	3	4	5	6	7
Al	Al_4C_3, Si	0,3	0,5	Al_4C_3	-1,7	-1,4
B	B_4C, Si	0,04	0,03	B_4C	-0,6	-0,6
Ca	CaC_2, Si	0,5	0,3	CaC_2	-0,8	-0,9
Ce	Ce_2C_3, Si	-0,08	-0,2	Ce_2C_3	-2,0	-2,1
Cr	Cr_4C, Si	-0,4	-0,5	Cr_4C	-1,1	-1,1
	Cr_3C_2, Si	0,3	0,2	Cr_3C_2	-1,0	-1,0
	Cr_7C_3, Si	0,04	-0,2	Cr_7C_3	-1,9	-2,0
Cu	–	–	–	–	–	–
Fe	Fe_3C, Si	0,7	0,6	Fe_3C	0,002	-0,002
Mg	MgC_2, Si	2,0	1,9	MgC_2	0,7	0,7
	Mg_2C_3, Si	2,5	2,4	Mg_2C_3	0,6	0,5

Окончание табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7
Mn	Mn ₃ C, S _i	0,5	0,5	Mn ₃ C	-0,1	-0,1
Na	Na ₂ C ₂ , S _i	1,5	1,4	Na ₂ C ₂	0,2	0,1
Ni	Ni ₃ C, S _i	1,2	1,1	Ni ₃ C	0,5	0,5
Pb	–	–	–	–	–	–
Sb	–	–	–	–	–	–
Sn	–	–	–	–	–	–
Sr	SrC ₂ , S _i	0,4	0,3	SrC ₂	-0,9	-0,9
Ti	TiC, S _i	-1,1	-1,1	TiC	-1,7	-1,7
V	VC, S _i	-0,3	-0,3	VC	-0,9	-0,9
	V ₂ C, S _i	-0,4	-0,4	V ₂ C	-1,0	-1,0
W	WC, S _i	0,3	0,3	WC	-0,4	-0,4
	W ₂ C, S _i	0,4	0,3	W ₂ C	-0,2	-0,3
Zn	–	–	–	–	–	–
Zr	ZrC, S _i	-1,2	-1,2	ZrC	-1,9	-1,8

В табл. 3.2 представлены результаты термодинамического анализа возможных химических реакций взаимодействия карбида кремния с основными легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов, продуктами реакций которых являются силициды взаимодействующих элементов.

Таблица 3.2

Результаты термодинамического анализа реакций взаимодействия карбида углерода с алюминием, основными легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов, продуктами которых являются силициды взаимодействующих элементов (значения энергии Гиббса представлены из расчета на 1 моль образующегося в результате реакции силицида)

Химические элементы	Продукты реакции	Значения энергии Гиббса при температуре T (K), Дж/моль, $\cdot 10^5$	
		943,15 K	1243,15 K
1	2	3	4
Al	–	–	–
Ca	CaSi, C	-0,7	-0,7
Cu	–	–	–
Cr	CrSi, C	-0,1	-0,1
	CrSi ₂ , C	0,3	0,3
	Cr ₃ Si, C	-0,7	-0,7
Fe	FeSi, C	-0,1	-0,1
	FeSi ₂ , C	0,6	0,6
	Fe ₃ Si, C	-0,4	-0,4
Mg	Mg ₂ Si, C	-0,06	-0,002
Mn	MnSi, C	-0,1	-0,1
	Mn ₃ Si, C	-0,5	-0,6
Ni	NiSi, C	-0,2	-0,2
	NiSi ₂ , C	0,4	0,4
	Ni ₂ Si, C	-0,7	-0,7
Pb	–	–	–
Sb	–	–	–

1	2	3	4
S_n	–	–	–
T_i	T_iSi, C	-0,7	-0,7
	T_iSi_2, C	-0,4	-0,4
	$T_{i5}Si_3, C$	-4,0	-4,0
V	VS_{i2}, C	0,04	0,02
	V_3Si, C	-0,9	-1,0
Z_n	–	–	–
Z_r	Z_rSi, C	-0,9	-0,9
	Z_rSi_2, C	-0,2	-0,2
	$Z_{r2}Si, C$	-1,5	-1,5

Анализ термодинамической вероятности протекания химических реакций между карбидом кремния и основными легирующими элементами и примесями алюминиевых сплавов показывает, что химическое взаимодействие SiC при получении и последующей ТВО композиционной суспензии Al/SiC , при котором продуктами реакции являются силициды вступающих в реакцию элементов, наиболее вероятно с титаном, цирконием, марганцем, кальцием. Существует вероятность образования при температурных режимах ТВО композиционной суспензии Al/SiC силицидов магния, некоторых силицидов железа, хрома, никеля, ванадия.

Расчеты энергии Гиббса для реакций карбида кремния с титаном показали, что вероятность химического взаимодействия в интервале температур 933–1273 К (660–1000 °С) существенно выше в том случае, если продуктами реакции являются соединения одновременно и карбида TiC и силицидов титана (рис. 3.1).

Так как основой композиционной суспензии Al/SiC является алюминий, то высокой является вероятность совместного выделения карбида титана, силицидов титана и интерметаллидов $AlTi$, Al_3Ti (рис. 3.2, 3.3).

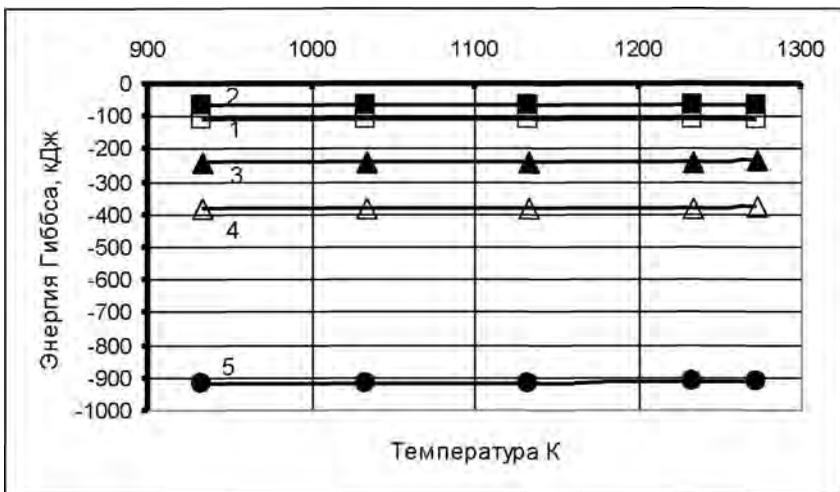


Рис. 3.1. Значения энергии Гиббса для химических реакций взаимодействия титана и карбида кремния Si_3C в интервале температур 933–1273 К: 1) $\text{T}_i + \text{Si}_3\text{C} = \text{T}_i\text{C} + \text{Si}$; 2) $\text{T}_i + \text{Si}_3\text{C} = \text{T}_i\text{Si}_2 + \text{C}$; 3) $2\text{T}_i + \text{Si}_3\text{C} = \text{T}_i\text{C} + \text{T}_i\text{Si}_2$; 4) $3\text{T}_i + 2\text{Si}_3\text{C} = 2\text{T}_i\text{C} + \text{T}_i\text{Si}_2$; 5) $8\text{T}_i + 3\text{Si}_3\text{C} = 3\text{T}_i\text{C} + \text{T}_i\text{Si}_3$

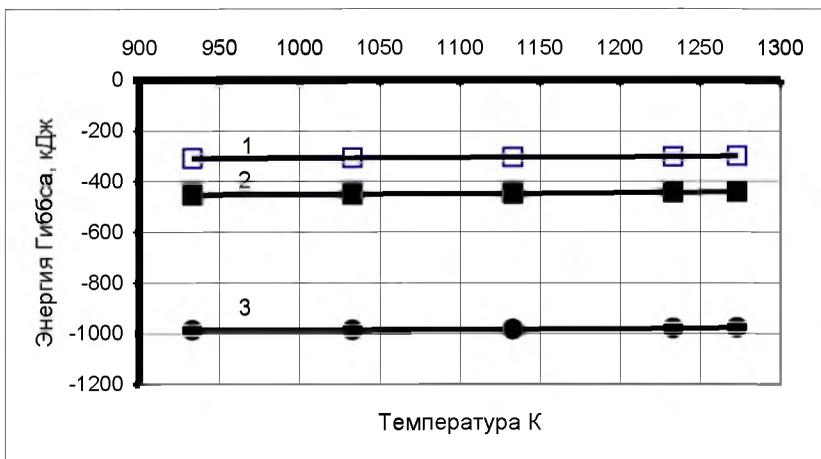


Рис. 3.2. Значения энергии Гиббса для химических реакций взаимодействия алюминия, титана и карбида кремния Si_3C в интервале температур 933–1273 К, продуктами которых являются интерметаллиды Al_iT_j :

- 1) $\text{Al}_i + 3\text{T}_i + \text{Si}_3\text{C} = \text{Al}_i\text{T}_3 + \text{T}_i\text{C} + \text{T}_i\text{Si}_2$; 2) $\text{Al}_i + 4\text{T}_i + 2\text{Si}_3\text{C} = \text{Al}_i\text{T}_4 + 2\text{T}_i\text{C} + \text{T}_i\text{Si}_2$; 3) $\text{Al}_i + 9\text{T}_i + 3\text{Si}_3\text{C} = \text{Al}_i\text{T}_9 + 3\text{T}_i\text{C} + \text{T}_i\text{Si}_3$

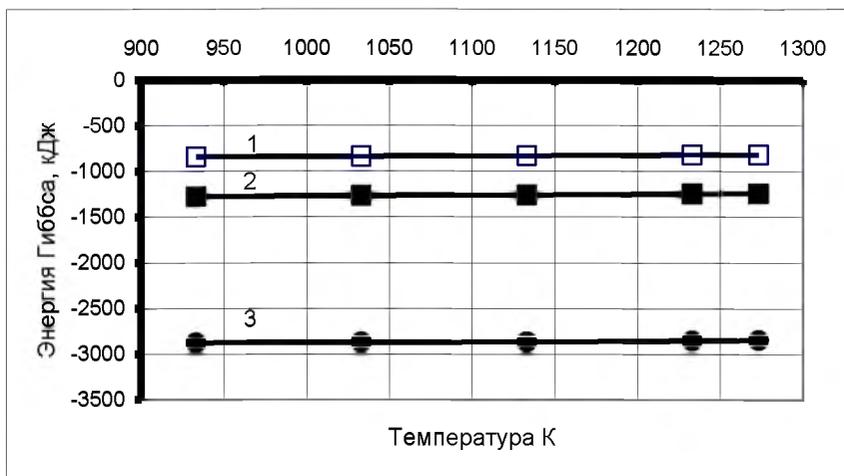


Рис. 3.3. Значения энергии Гиббса для химических реакций взаимодействия алюминия, титана и карбида кремния SiC в интервале температур 933–1273 К, продуктами которых являются интерметаллиды Al_3T_i :

- 1) $3\text{Al} + 7\text{T}_i + 3\text{SiC} = \text{Al}_3\text{T}_i + 3\text{T}_i\text{C} + 3\text{T}_i\text{Si}$;
- 2) $3\text{Al} + 10\text{T}_i + 6\text{SiC} = \text{Al}_3\text{T}_i + 6\text{T}_i\text{C} + 3\text{T}_i\text{Si}_2$;
- 3) $3\text{Al} + 25\text{T}_i + 9\text{SiC} = \text{Al}_3\text{T}_i + 9\text{T}_i\text{C} + 3\text{T}_i\text{Si}_3$

3.2. Влияние температурно-временной обработки композиционной суспензии Al-Ti/SiC на процессы получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия, армированных карбидной керамикой

Влияние ТВО композиционной суспензии Al-Ti/SiC на процессы получения ДУАКС, армированных карбидной керамикой, исследовали после легирования алюминия марки А7 добавками T_i до 1 % (масс.). Введение титана в большем количестве было признано технологически нецелесообразным, так как титан значительно повышает температуру ликвидус сплава [170].

Получение композиционных суспензий Al-Ti/SiC и синтез из них дисперсно-упрочненных АКС с повышенным содержанием титана при температурах свыше 900–1000 °С является технологически нецелесообразным из-за высоких энергозатрат и большого утара алюминия. Таким образом, было принято, что предельная концентрация титана в композиционной суспензии Al-Ti/SiC не превышает 1 %

(масс.), при этом температура ликвидус для данной системы составляет около 800 °С [170].

При получении композиционной суспензии $Al-Ti/SiC$ высокотемпературный этап ТВО проводили до температур 850–900 °С, с перемешиванием жидкой композиции, выдержкой от 15 до 45 мин для проведения химических реакций между элементами матричного сплава и частицами карбидной керамики.

В качестве исходных материалов для приготовления композиционной суспензии $Al-Ti/SiC$ использовались следующие материалы: алюминий марки А7, карбид кремния в порошкообразном состоянии различного гранулометрического состава от 10–20 до 200 мкм (рис. 3.4). Совмещение компонентов системы (дисперсных частиц карбида кремния с расплавом алюминия) проводилось в ЖТ-состоянии расплава после его нагрева до температуры, превышающей температуру ликвидус, с последующим охлаждением композиции на воздухе.

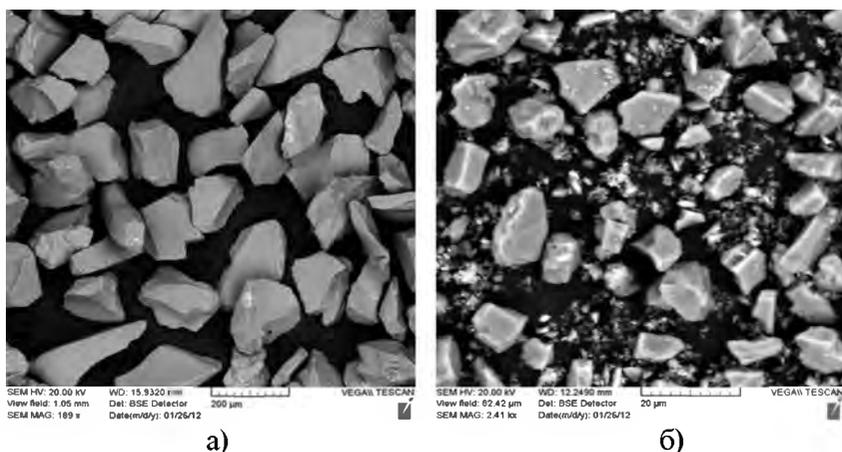


Рис. 3.4. Гранулометрический анализ образцов порошка карбида кремния: а) 150-200 мкм; б) 10-20 мкм

Порошок SiC в расплав $Al-Ti$ вводился после удаления оксидной пленки с его поверхности при непрерывном перемешивании композиционной суспензии до получения однородной массы. Для проведения термического анализа композиционной суспензии использовались хромель-алюмелевые термодпары, помещенные внутрь квар-

цевой трубки длиной 35 ± 5 мм с наружным диаметром не более 4,5 мм и внутренним не менее 3,0 мм. После охлаждения композиционной суспензии до комнатной температуры проводилась высокотемпературная ТВО в режиме «нагрев до $850\text{--}900$ °С – изотермическая выдержка 15–30 мин».

Анализ микроструктуры образцов полученных сплавов проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU с микроанализатором INCA 350. Результаты металлографического анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии сплавов представлены на рис. 3.5, 3.6.

Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии показали, что структура ДУАКС представлена металлической матрицей с частицами карбида кремния, покрытых слоями $TiC_x\text{--}TiSi_x$ различной толщины (от 1 мкм и более в зависимости от продолжительности ТВО).

Анализ микроструктуры указывает на большое скопление дисперсных кристаллических фаз с высоким содержанием Ti, C, Si по границам раздела частиц карбида кремния. Рентгенофлуоресцентный анализ частиц карбидных фаз АКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $A_{i-1} \% Ti / 10 \% SiC$ при $850\text{--}900$ °С, представлен на рис. 3.7, 3.8 и в табл. 3.3, 3.4.

Таблица 3.3

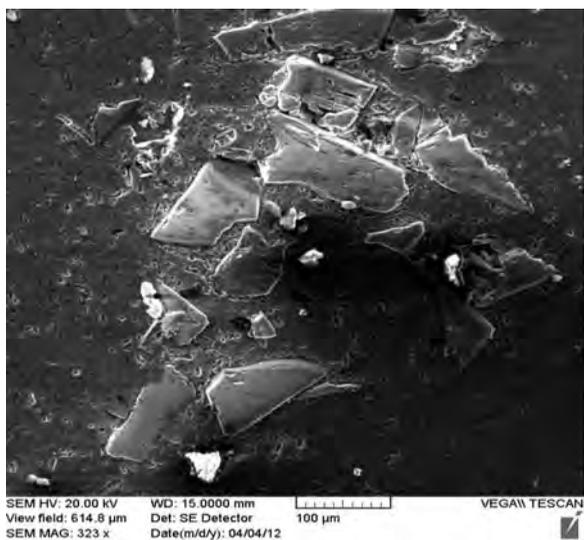
Химический состав АКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $A_{i-1} \% Ti / 10 \% SiC$ при $850\text{--}900$ °С (рис. 3.7)

% мас.	C	O	A_i	S_i	T_i	F_o	C_u	Z_n
	19,10	2,90	39,78	18,12	16,14	2,09	0,42	1,45

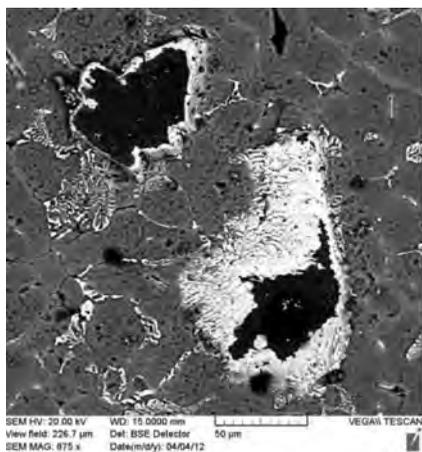
Таблица 3.4

Химический состав АКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $A_{i-1} \% Ti / 10 \% SiC$ при $850\text{--}900$ °С (рис. 3.8)

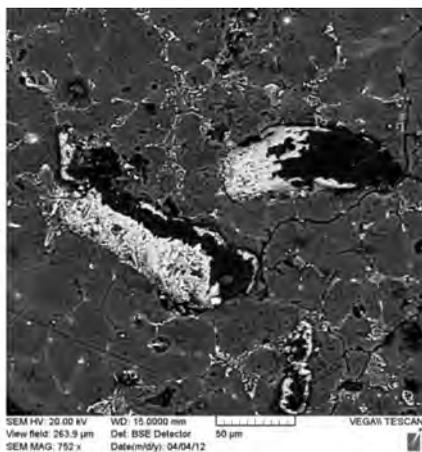
% мас.	C	O	A_i	S_i	T_i	C_r	F_o	C_u	Ост.
	22,82	3,62	40,72	27,33	2,03	0,50	2,48	0,29	0,21



a)



б)



в)

Рис. 3.5. Электронное изображение ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $A_{r-1} - 1\%Ti/10\%SiC$ при 850–900 °С: а) $\times 323$; б) $\times 675$; в) $\times 752$

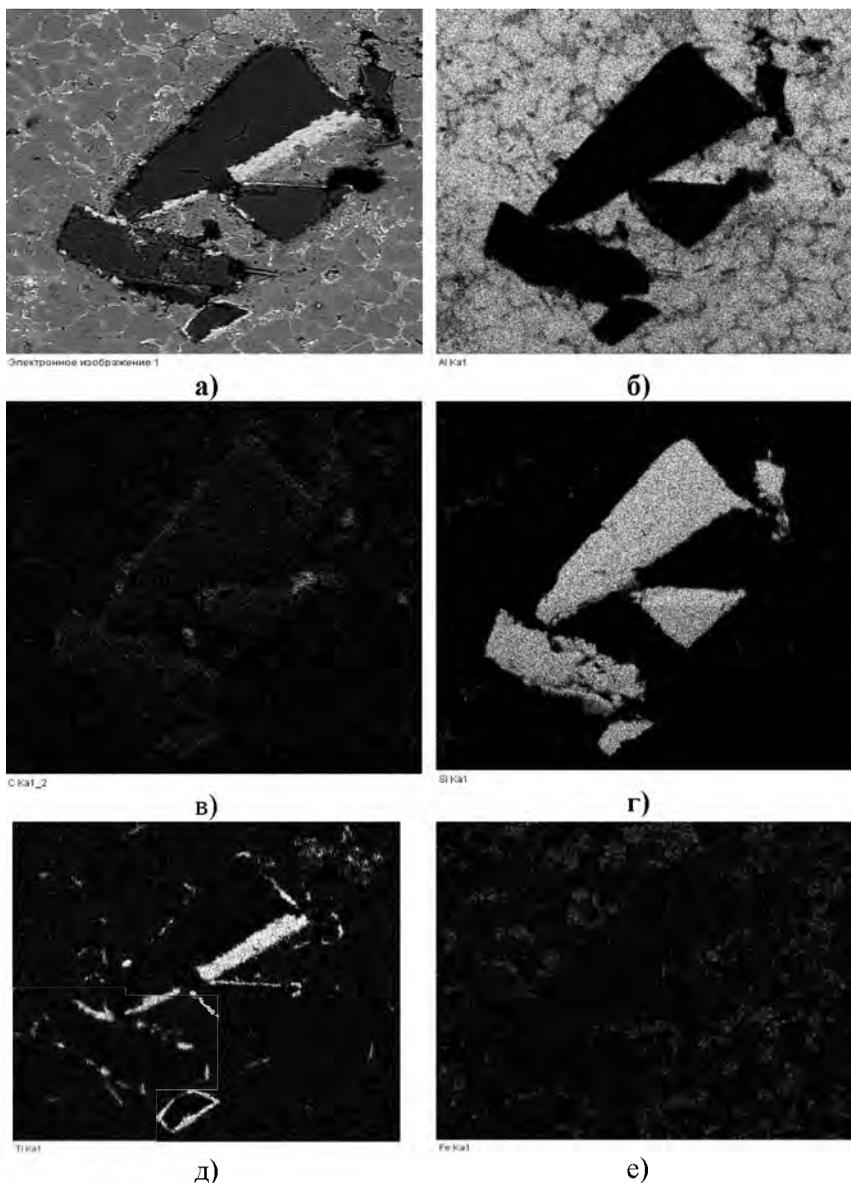
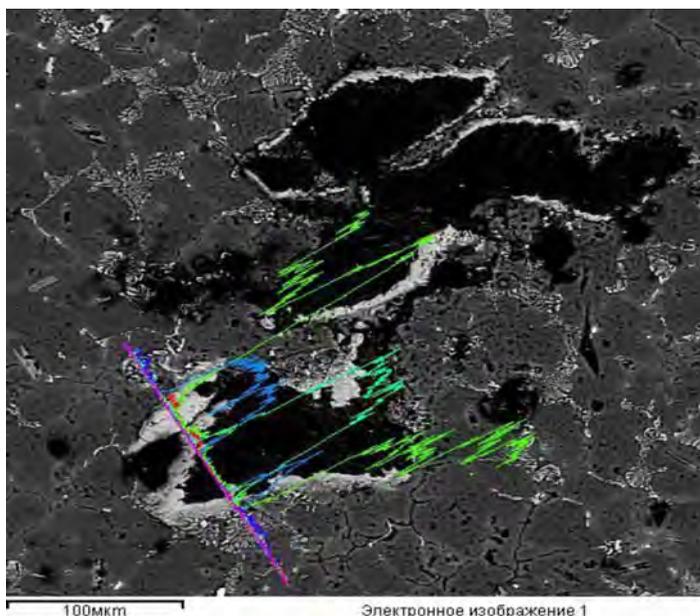
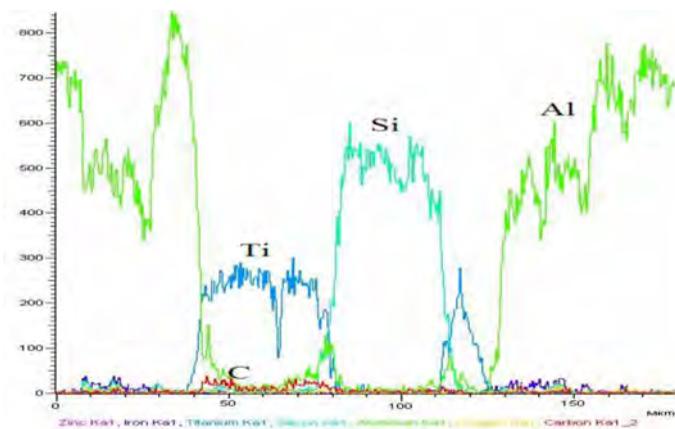


Рис. 3.6. Электронное изображение (а) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti/10\%SiC$ при $850-900\text{ }^{\circ}C$: б) Al; в) C; г) Si; д) Ti; е) Fe.

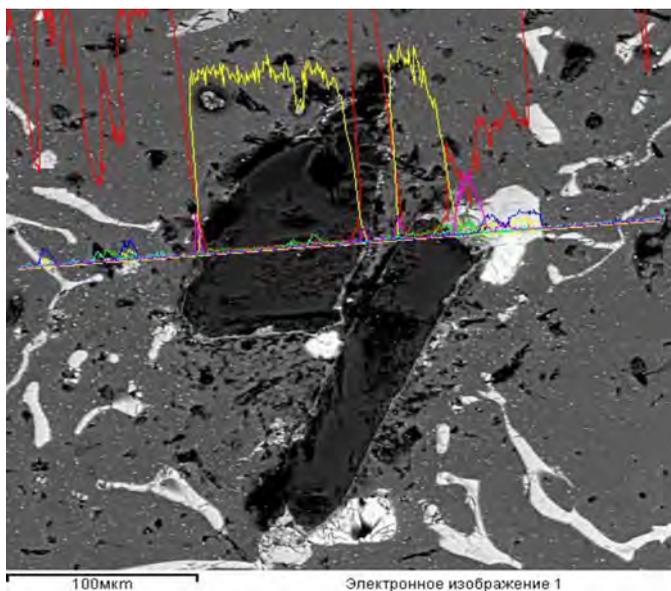


а)

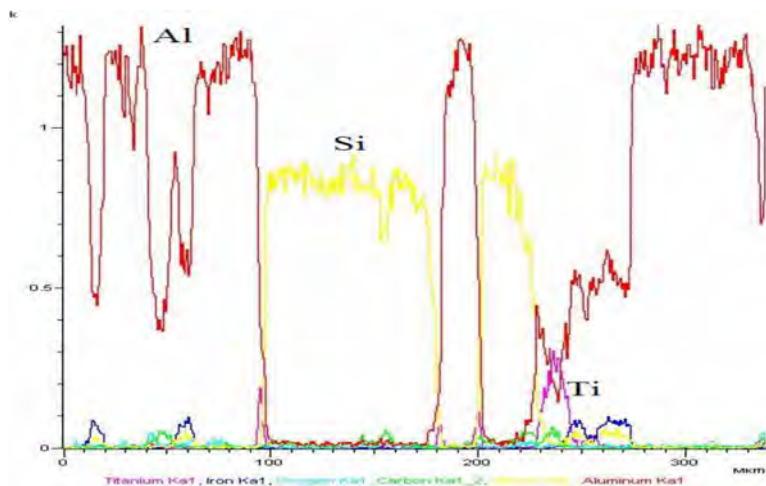


б)

Рис. 3.7. Электронное изображение (а) и результаты рентгенофлуоресцентного анализа ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии Al-1 %Ti/10 % SiC при 850–900 °С (б)



а)



б)

Рис. 3.8. Электронное изображение (а) и спектры рентгенофлуоресцентного анализа АКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti/10\%SiC$ при $850-900\text{ }^{\circ}C$ (б)

Как видно из полученных данных, титан локализуется на границе раздела «матричный сплав–частица SiC», образуя реакционный контактный слой, содержащий продукты реакции титана с карбидом кремния.

Термодинамически наиболее вероятно протекание следующих реакций (рис. 3.3):



результатом которых являются, в основном, соединения карбида титана (T_1C), а также интерметаллиды $A_{13}T_1$ и силициды титана ($T_{15}Si_3$, T_1Si_2).

Образование на контактной поверхности частиц карбида кремния реакционного слоя сопровождается эффектом самопроизвольного смачивания карбидной керамики в композиционной суспензии $A_1-1\%T_1/10\%SiC$. Частицы карбидной керамики не отделяются от расплава ни в процессе его перемешивания в жидкофазном состоянии, ни в процессе его повторного переплава, образуя однородную высоковязкую, жидкотекучую смесь. При этом отмечено уменьшение размеров частиц карбида кремния после повторного переплава АКС.

3.3. Оценка параметров реакционного поверхностного слоя карбидной керамики после температурно-временной обработки композиционной суспензии A_1-T_1/SiC

ТВО композиционной суспензии A_1-T_1/SiC по режиму «затвердевание–нагрев до 850–900 °С–изотермическая выдержка до 30 мин» приводит к образованию реакционного слоя на поверхности частиц карбида кремния, который содержит продукты реакции титана с карбидом кремния. Важнейшими параметрами реакционного слоя являются его плотность и толщина.

Расчет плотности реакционного слоя ρ_{∞} может быть выполнен, если известна масса любого из реагентов (например, титана) и плотность продуктов реакции. Задаваясь этими величинами в каче-

стве входных данных и определив молярные массы реагентов и продуктов реакции, можно вычислить величину ρ_{pc} .

Допустим, что реакционный слой образуется в композиционной суспензии $Al-Ti/SiC$ в соответствии с уравнением (3.1), тогда его масса m_{pc} равна сумме масс продуктов реакции и может быть выражена через известную массу реагента (титана) m_{Ti} , который используется для легирования матричного сплава АКС:

$$m_{pc} = m_{Ti} \frac{M_{пр}}{M_{Ti}}, \quad (3.3)$$

где $M_{пр}$ – молярная масса продуктов реакции; M_{Ti} – молярная масса титана.

Молярная масса продуктов реакции, с учетом коэффициентов уравнения (3.1), равна 1638,48542, а молярная масса титана (с учетом коэффициента 25) в этой реакции составляет 1196,675. В этом случае

$$m_{pc} = 1,369 m_{Ti}. \quad (3.4)$$

Масса i -го продукта реакции m_i в соответствии с уравнением (3.1) также может быть выражена через массу титана:

$$m_i = m_{Ti} \frac{M_i}{M_{Ti}}. \quad (3.5)$$

Поскольку объем реакционного слоя V_{pc} равен сумме объемов продуктов реакции (3.1), то, зная плотность каждого из продуктов реакции (Al_3Ti , TiC , Ti_5Si_3), можно найти и ρ_{pc} :

$$\rho_{pc} = \frac{m_{pc}}{\sum_{i=1}^3 m_i / \rho_i}. \quad (3.6)$$

Плотность SiC равна 3230 кг/м^3 [171], TiC 4900 кг/м^3 [171], Al_3Ti 3400 кг/м^3 [172], Ti_5Si_3 4320 кг/м^3 [173]. Таким образом, расчетная плотность реакционного слоя составляет 4397 кг/м^3 .

Общая масса реакционного слоя в допущении, что реакция между титаном, алюминием и частицами карбида кремния в композиционной суспензии Al-Ti/SiC проходит в соответствии с уравнением (3.2) составит

$$m_{pc} = 1,672 m_{Ti}, \quad (3.7)$$

а его плотность, если принять значение плотности для TiSi_2 равную 4000 кг/м^3 [174], будет равна 4229 кг/м^3 .

Таким образом, наиболее вероятными значениями плотности являются значения в диапазоне от 4229 до 4397 кг/м^3 , что превышает плотность карбида кремния больше, чем на 30 %.

В связи с этим можно сделать вывод, что длительные выдержки композиционной суспензии Al-Ti/SiC в металлургических печах будут сопровождаться осаждением частиц карбидной керамики в нижнюю часть тигля. Поэтому перед технологическим циклом литья в формы для получения композитов требуется операция перемешивания композиционной суспензии Al-Ti/SiC , содержащей частицы карбидной керамики с реакционным слоем (Al_3Ti , TiC , Ti_5Si_3).

Важнейшим параметром реакционного слоя является его толщина. Так, в работе [53] указывается, что при получении покрытий различного типа их толщина зависит от применяемого способа получения и может составлять от десятков нм до 1 мкм . При этом оптимальной для ряда покрытий считается толщина $0,2\text{--}0,6 \text{ мкм}$ независимо от способа нанесения покрытия, который применяется.

Для оценки расчетной толщины реакционного поверхностного слоя на частицах карбидной керамики после ТВО композиционной суспензии Al-Ti/SiC примем, что частицы имеют сферическую форму. В этом случае средний объем одной частицы карбидной керамики составляет

$$V_q = \pi D^3 / 6, \quad (3.8)$$

где D – средний диаметр частицы, м.

Объем армирующего наполнителя можно найти, зная его массу m_n и плотность ρ_n :

$$V_n = n \frac{\pi D^3}{6} = \frac{m_n}{\rho_n}, \quad (3.9)$$

где n – число частиц карбидной керамики.

Выразив из уравнения (3.9) число частиц карбидной керамики:

$$n = \frac{6 m_n}{\pi D^3 \rho_n}, \quad (3.10)$$

можно вычислить суммарный объем реакционного слоя толщиной l , покрывающего n частиц армирующей керамики:

$$V_{\rho c} = n \left(\frac{\pi (D+2l)^3}{6} - \frac{\pi D^3}{6} \right) = \frac{\pi n D^3}{6} \left[\left(1 + \frac{2l}{D} \right)^3 - 1 \right] = \frac{m_{\rho c}}{\rho_{\rho c}}, \quad (3.11)$$

где $m_{\rho c}$, $\rho_{\rho c}$ – общая масса (кг) и плотность (кг/м³) реакционного слоя, соответственно.

Из уравнений (3.10) и (3.11) получаем выражение для вычисления l :

$$l = \frac{D}{2} \left(\sqrt[3]{1 + \frac{m_{\rho c} \rho_n}{m_n \rho_{\rho c}}} - 1 \right). \quad (3.12)$$

Расчетная толщина реакционного слоя, образующегося в соответствии с реакцией (3.1), в зависимости от содержания титана в композиционной суспензии $A_1\text{-Ti/SiC}$, содержащей 10 % (масс.) SiC , представлена на рис. 3.9.

Как видно из полученных данных, при использовании мелкодисперсных карбидных наполнителей (до 10 мкм) толщина реакционного слоя, очевидно, не будет превышать оптимальных значений

(менее 1 мкм) даже при использовании высоколегированных титаном сплавов.

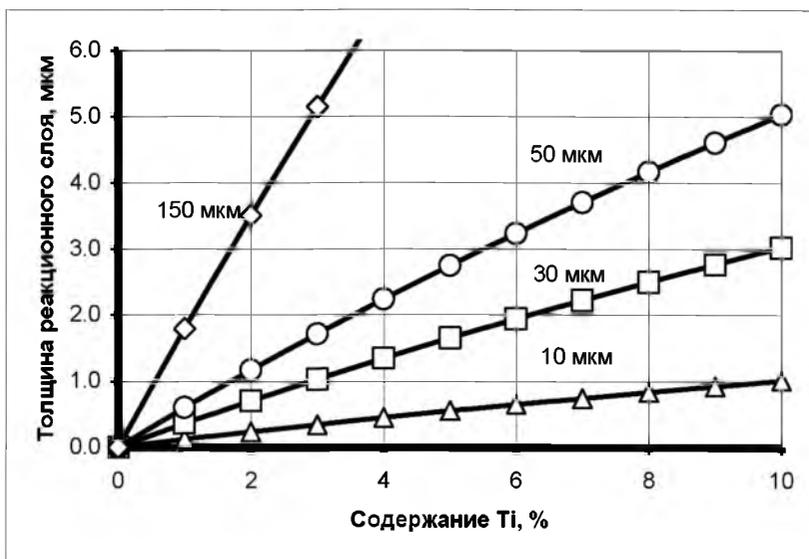


Рис. 3.9. Расчетная толщина реакционного слоя, образующегося в соответствии с реакцией (3.1), в зависимости от содержания титана в композиционной суспензии $Al-Ti/SiC$, содержащей 10 % (масс.) SiC , для различных значений размера фракции SiC (10, 30, 50 и 150 мкм)

В случае использования крупнодисперсных армирующих материалов (например, 150 мкм) толщина реакционного слоя значительно возрастает и может составить для высоколегированных титаном сплавов (6–7 % и более) свыше 10 мкм. Очевидно, что для обеспечения эффекта самопроизвольного смачивания такие высокие значения толщины реакционного слоя не требуются, а присутствие хрупких интерметаллидных фаз может отрицательно сказаться на механических и физических (например, теплопроводности) свойствах получаемых ДУАКС. В связи с этим при производстве ДУАКС, армированных крупноразмерными частицами карбида кремния (100–100 мкм и более) следует ограничивать содержание титана на уровне до 0,5 % (масс.).

3.4. Влияние железа и магния на структуру дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия, армированных карбидной керамикой, полученных после температурно-временной обработки композиционной суспензии $Al-Ti/SiC$

Исследовано влияние примесей железа до 1 % (масс.) и магния до 2 % (масс.) на структуру ДУАКС, армированных карбидной керамикой, полученных после ТВО композиционной суспензии $Al-Ti/SiC$. Как известно, железо является основным примесным металлическим элементом, присутствующим в алюминиевых сплавах. Железо может содержаться в шихтовых материалах, либо вноситься в расплав в процессе приготовления композиционной суспензии вследствие взаимодействия плавильного инструмента с жидким металлом. Магний является одним из основных легирующих элементов сплавов системы $Al-Si-Mg$, $Al-Mg$ и др.

Влияние ТВО композиционной суспензии $Al-Ti-Fe/SiC$ на структуру ДУАКС, армированных карбидной керамикой, исследовали после легирования алюминия марки А7 добавками Ti до 1 % (масс.) и Fe до 1 % (масс.). Карбид кремния вводился в количестве 10 % от массы сплава.

В результате металлографического анализа было установлено, что после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-1\%Fe/10\%SiC$ при 850–900 °С в структуре полученных ДУАКС образуются железосодержащие карбидные фазы (рис. 3.10).

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа железосодержащих карбидных фаз ДУАКС, полученных после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-1\%Fe/10\%SiC$ при 850–900 °С, представлены на рис. 3.11, 3.12 и в табл. 3.5, 3.6.

Таблица 3.5

Химический состав точечного участка ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-1\%Fe/10\%SiC$ при 850–900 °С (спектр 1, рис. 3.11)

%	C	O	Al	Si	Mn	Ni	Fe	Cu
Массовый	18,75	2,52	60,65	1,73	0,05	0,51	11,99	3,80
Атомный	36,20	3,65	52,13	1,43	0,02	0,20	4,98	1,39

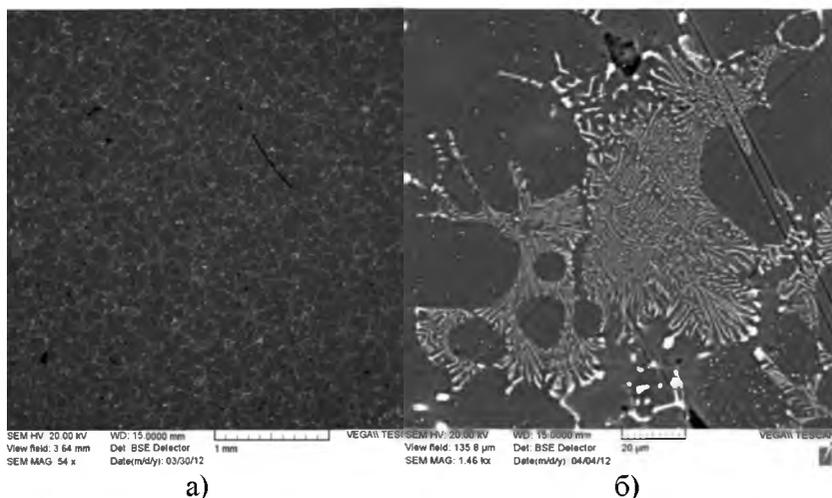


Рис. 3.10. Микроструктура ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-1\%Fe/10\%SiC$ при $850-900\text{ }^{\circ}C$, с разветвленными колониями железосодержащих карбидных фаз:
а) $\times 54$; б) $\times 1460$

Таблица 3.6
Химический состав точечного участка ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-1\%Fe/10\%SiC$ при $850-900\text{ }^{\circ}C$ (спектр 2, рис. 3.12)

%	C	O	Al	Si	Mn	Fe	Cu
Массовый	21,55	2,42	68,49	0,25	0,01	6,25	1,03
Атомный	38,83	3,27	54,93	0,19	0,01	2,42	0,35

Результаты интегральной оценки химического состава участка ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-1\%Fe/10\%SiC$ при $850-900\text{ }^{\circ}C$, (суммарный спектр) с железосодержащими карбидными фазами представлены на рис. 3.13 и в табл. 3.7.

Влияние ТВО композиционной суспензии $Al-Ti-Mg/SiC$ на структуру ДУАКС, армированных карбидной керамикой, исследовали после легирования алюминия марки А7 добавками Ti до 1 %

(масс.) и M_{C} до 2 % (масс.). Карбид кремния вводился в количестве 10 % от массы сплава.

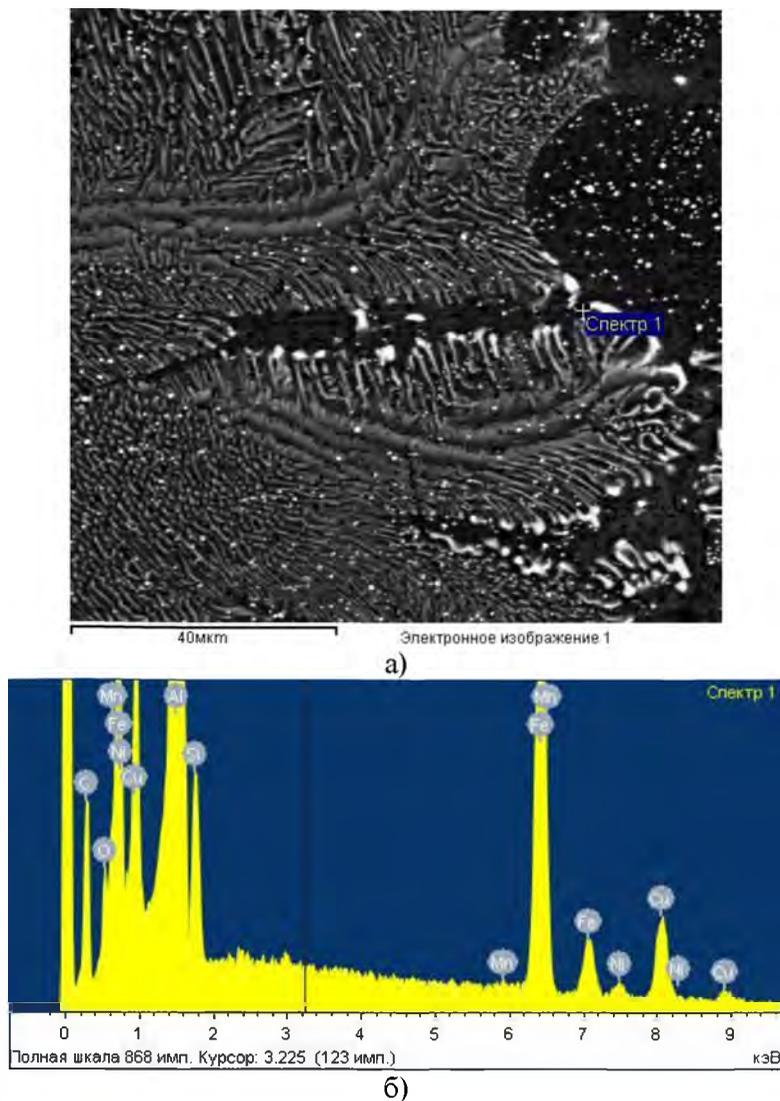
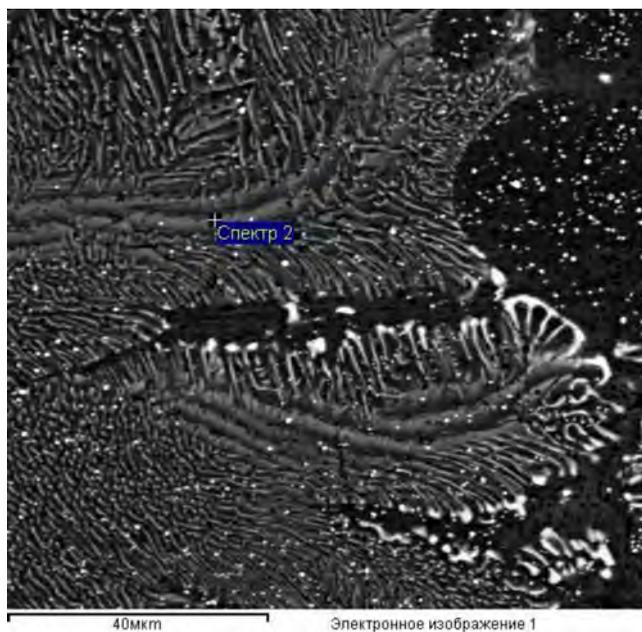
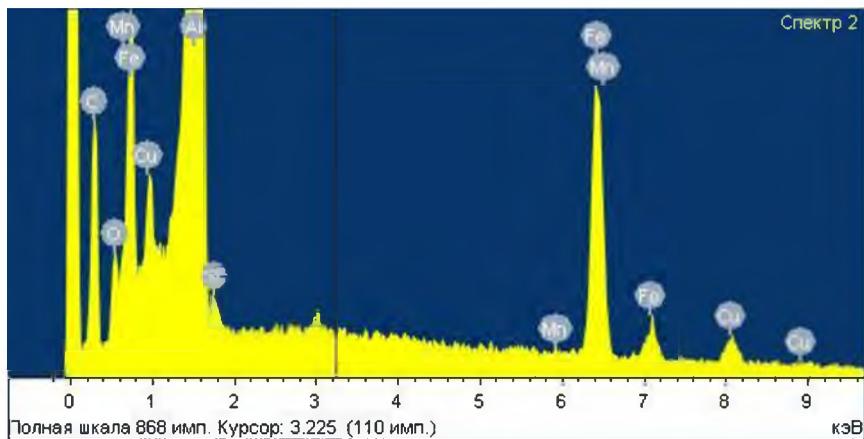


Рис. 3.11. Электронное изображение (а) и результаты рентгенофлуоресцентного анализа ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-1\%Fe/10\% SiC$ при 850–900 °С (б, спектр 1)

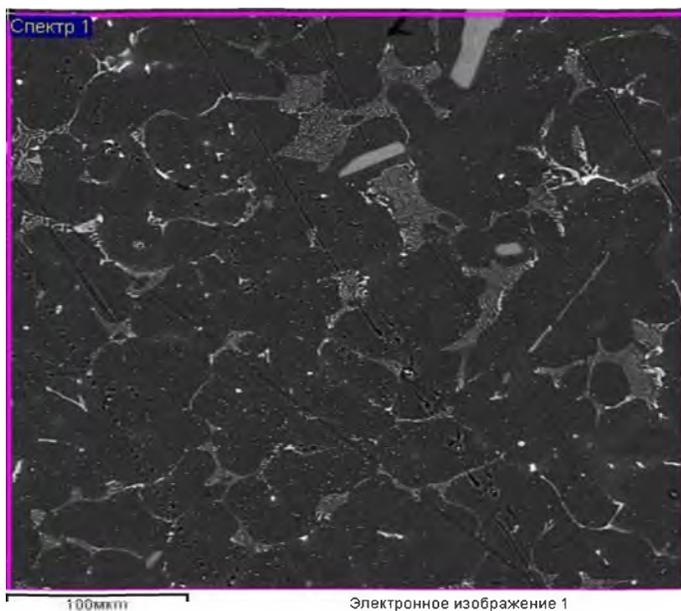


а)

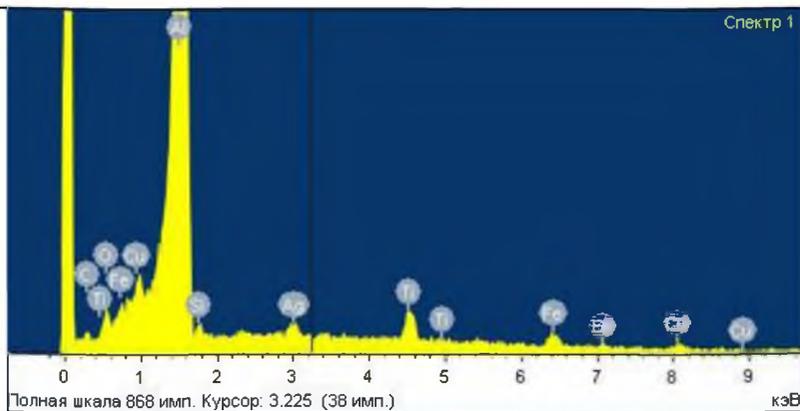


б)

Рис. 3.12. Электронное изображение (а) и результаты рентгенофлуоресцентного анализа ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $\text{Al}-1\%\text{Ti}-1\%\text{F}_a/10\%\text{SiC}$ при $850-900\text{ }^\circ\text{C}$ (б, спектр 2)

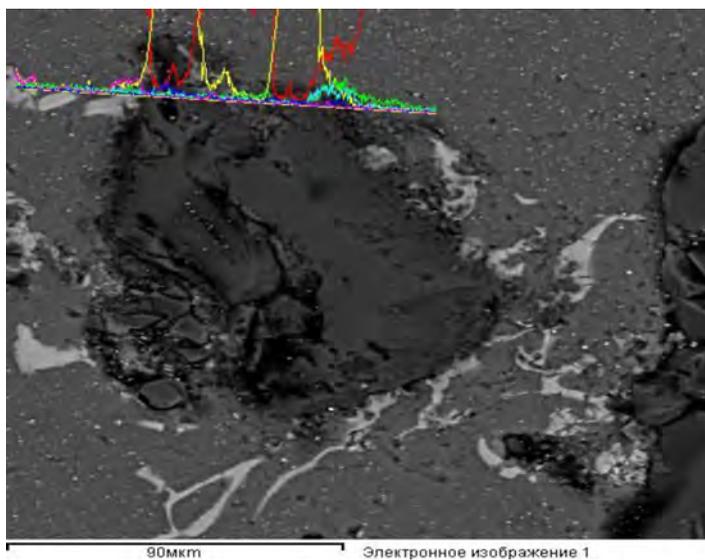


а)

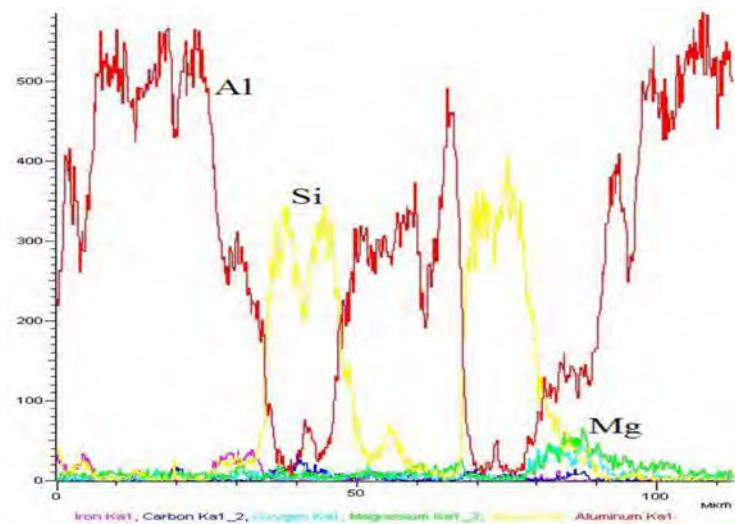


б)

Рис. 3.13. Электронное изображение (а) и результаты рентгенофлуоресцентного анализа ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-1\%Fe/10\%SiC$ при 850-900 °С (б, суммарный спектр 1) с железосодержащими карбидными фазами

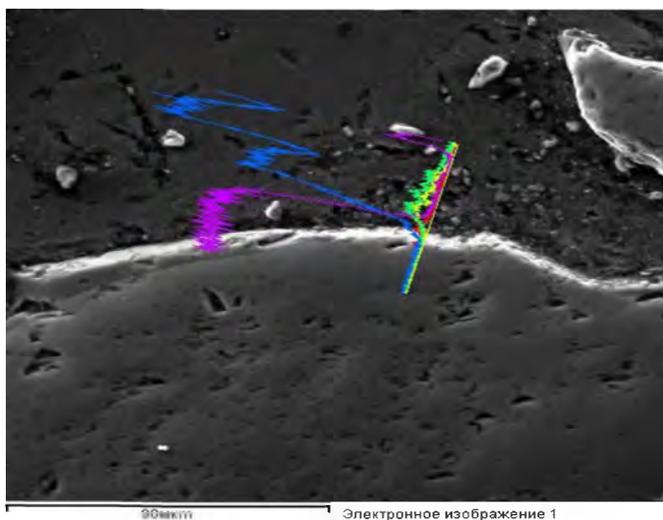


а)

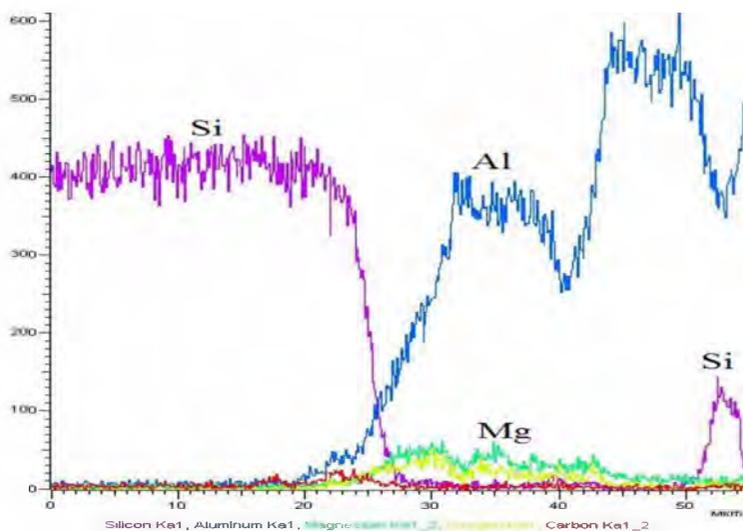


б)

Рис. 3.14. Электронное изображение (а) и результаты рентгенофлуоресцентного анализа ДУАКС, полученных после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-2\%Mg/10\%SiC$ при $850-900\text{ }^{\circ}C$ (б)



а)



б)

Рис. 3.15. Электронное изображение (а) и результаты рентгенофлуоресцентного анализа границы раздела карбидных фаз ДУАКС, полученных после ТВО композиционной суспензии $Al-1\%Ti-2\%Mg/10\%SiC$ при 850–900 °С (б)

Таблица 3.7

Химический состав участка ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $A_1-1\%T_1-1\%F_e/10\%S_iC$ при 850–900 °С (суммарный спектр 1, рис. 3.13) с железосодержащими карбидными фазами

Химический состав, мас. %							
C	O	A ₁	S _i	T ₁	F _e	C _u	Ост.
3,75	1,46	91,28	0,36	1,16	0,85	0,53	0,61

В результате металлографического анализа ДУАКС, полученных после ТВО композиционной суспензии $A_1-1\%T_1-2\%M_g/10\%S_iC$ при 850–900 °С, видимых изменений карбидных фаз не установлено (рис. 3.14, 3.15 и табл. 3.8, 3.9).

Таблица 3.8

Химический состав участка ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $A_1-1\%T_1-2\%M_g/10\%S_iC$ при 850–900 °С (рис. 3.14)

Химический состав, мас. %							
C	O	A ₁	S _i	M _g	F _e	C _u	Ост.
19,79	8,77	46,35	21,17	1,37	2,21	0,33	0,01

Таблица 3.9

Химический состав линейного участка ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $A_1-1\%T_1-2\%M_g/10\%S_iC$ при 850–900 °С (рис. 3.15)

Химический состав, мас. %							
C	O	A ₁	S _i	M _g	F _e	C _r	C _a
24,27	11,01	27,12	34,85	1,85	0,36	0,41	0,13

В структуре ДУАКС, полученного после ТВО композиционной суспензии $\text{Al-1\%Ti-2\%Mg/10\%SiC}$ при $850\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, наблюдались отдельные протяженные пленообразные скопления оксидных магнийсодержащих соединений, наиболее вероятно, шпинелей MgAl_2O_4 (рис. 3.16).

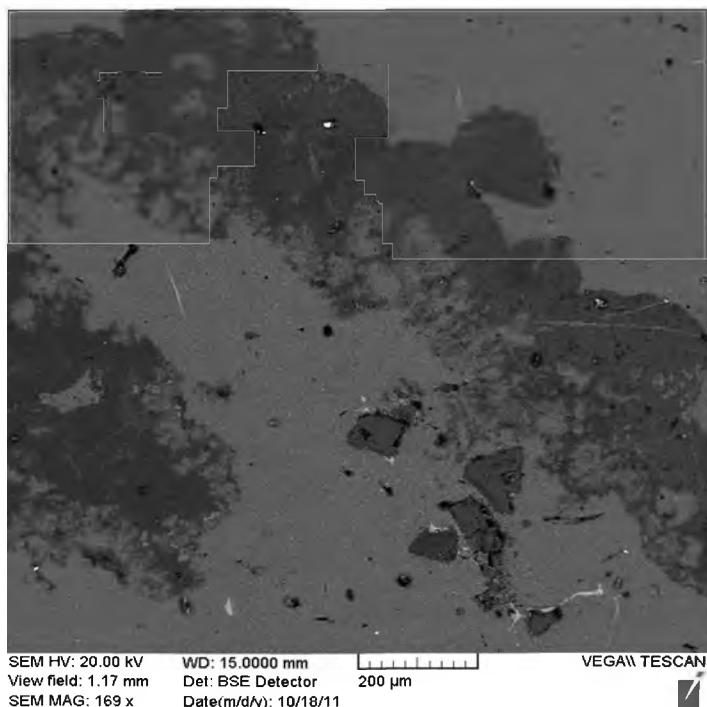


Рис. 3.16. Пленкообразные оксидные соединения в ДУАКС, полученном после ТВО композиционной суспензии $\text{Al-1\%Ti-2\%Mg/10\%SiC}$ при $850\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МАРШРУТЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Получение литейных $Al-Si$ сплавов с использованием дисперсных кварцевых материалов

В связи с тем, что основные вопросы получения силуминов с использованием кварцевых материалов изложены в работах [30, 31], целесообразно рассмотреть только те аспекты, которые в указанных работах не затрагивались или затрагивались лишь частично. Прежде всего, следует уделить внимание вопросам разработки технологического маршрута получения СЛС из композиционных суспензий Al/SiO_2 с использованием дисперсных кварцевых материалов.

Алгоритм разработки технологического маршрута получения СЛС с использованием дисперсных кварцевых материалов зависит, прежде всего, от таких факторов, как состав исходной металлической шихты для получения матричного сплава и требуемый химический состав силумина, содержание SiO_2 и примесей в кварцевых материалах, средний размер зерна и коэффициент однородности.

При использовании для синтеза СЛС формовочных кварцевых песков (ГОСТ 2138–91), широко распространенных в литейном и металлургическом производствах, наиболее целесообразно использовать пески группы K_1 с массовой долей диоксида кремния не менее 99 % и с массовой долей глинистой составляющей не более 0,2 % (1 группа), однако могут использоваться и менее качественные пески, например, группы K_2 с массовой долей диоксида кремния не менее 98 % и с массовой долей глинистой составляющей не более 0,5 % (2 группа).

Средний размер зерна и коэффициент однородности определяют, прежде всего, максимально возможное содержание кварцевого наполнителя, которое может быть введено в ЖТ-состоянии металлического расплава. Уменьшение среднего размера зерна и повышение содержания мелкодисперсных фракций снижают общую массу кварцевого наполнителя, которую возможно ввести в процессе перемешивания ЖТ-суспензии. В целом, при использовании формовочных кварцевых песков оптимальным (с точки зрения получения

максимально возможного выхода кремния и алюмооксидных фаз) является содержание формовочного кварцевого песка в алюмоматричной композиционной суспензии 30–35 % от массы алюминия. Это количество кварцевого песка может обеспечить получение силумина с содержанием кремния 13–13,7 % и металлургическим выходом до 87–90 %. Легирование матричного сплава магнием (до 5 % масс.) позволяет увеличить максимальное количество вводимого кварцевого песка в композиционную суспензию на 15–20 %. Однако при этом возможно увеличение количества кремнезема, который не полностью прореагировал с алюминием [30, 31]. В связи с этим, получение СЛС заэвтектического состава с использованием кварцевых песков представляет собой более сложную задачу, чем синтез доэвтектических и эвтектических сплавов.

Расчет количества кварцевого песка, требуемого для синтеза СЛС заданного состава по содержанию кремния, должен выполняться с учетом содержания кремния в исходной шихте. Теоретически возможный выход кремния при полном протекании реакции восстановления кремния алюминием из его оксида можно оценить по формуле (2.1), а содержание кремния в расплаве алюминия, образующегося в результате восстановления кремния алюминием из его оксида, по формуле (2.2).

Важным фактором, влияющим на параметры процесса восстановления кремния (и алюмооксидных фаз) из кварцевых песков, является содержание в них таких вредных примесей как оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2O , K_2O , CaO и др.), которые блокируют контактную поверхность частиц кремнезема, препятствуя протеканию реакции между алюминием и SiO_2 . В связи с этим, требуются пески с группами «очень низкое» или «низкое» по массовой доле вредных примесей.

Следующим вопросом, требующим рассмотрения, является выбор состава металлозавалки для матричного сплава. Помимо химического состава компонентов шихты, необходимо выполнить оценку экономической эффективности процесса получения силуминов с использованием кварцевых материалов, так как для восстановления кремния из кремнезема, в соответствии с уравнением реакции (2.5), потребуется израсходовать часть алюминия. Доля алюминия, которая уйдет на восстановление кремния, зависит от массы кремнезема,

вступившего в реакцию с алюминием в композиционной смеси Al/SiO_2 (рис. 4.1).

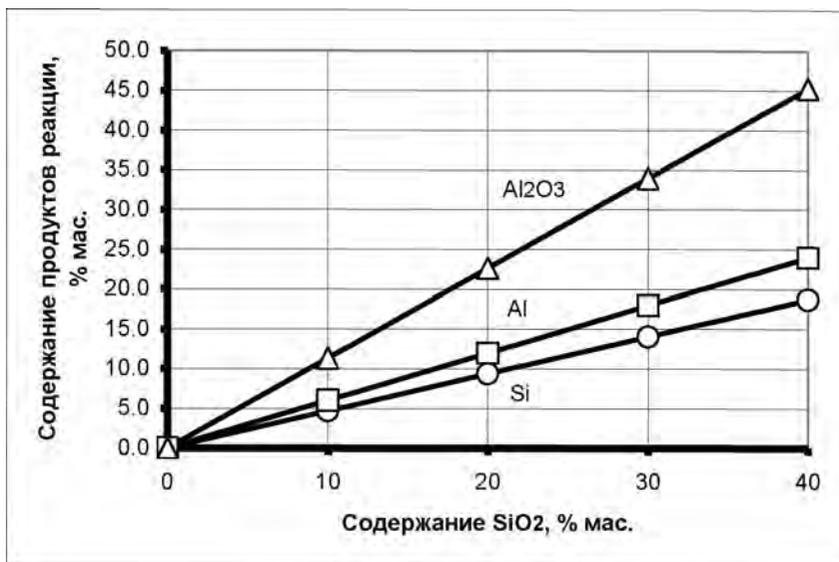


Рис. 4.1. Содержание продуктов реакции восстановления кремния алюминием из кремнезема (Si , Al_2O_3) и алюминия, израсходованного на восстановление кремния, в зависимости от содержания SiO_2 в композиционной смеси Al/SiO_2 (% мас.)

При этом соотношение массы алюминия, израсходованного на восстановление кремния, к массе выделившегося свободного кремния из кремнезема составляет 1,281, а соотношение массы образовавшейся алюмооксидной керамики к массе кремнезема 1,131.

В связи с этим экономически эффективная реализация процесса получения СЛС с использованием кремнезема становится в том случае, когда осуществляется переработка лома и отходов алюминиевых сплавов в литейные сплавы на основе системы $Al-Si$. В этом случае рыночная стоимость одной тонны кристаллического кремния в несколько раз превышает стоимость тонны металлической шихты, а цена на кремнезем в 15–20 раз меньше стоимости силуминов [31].

Также важным вопросом является выбор правильного оборудования. Все операции металлургического цикла получения силуми-

нов в работе проводили в печах сопротивления типа САТ. Выбор этого типа плавильного оборудования связан прежде всего с возможностью регулируемого управления температурными режимами и режимами перемешивания композиционной суспензии на всех этапах ее обработки и ТВО. Ни один из других типов плавильных печей не обеспечивает указанные требования. Следует также обратить внимание, что удельный расход электроэнергии для выплавки 1 т жидкого металла с использованием тигельных печей сопротивления составляет в среднем 350 кВт*час/т, в индукционных печах – 600 кВт*час/т. Капитальные затраты, связанные с освоением индукционных печей и их обслуживанием, на порядок выше, чем тигельные печи, кроме того, использование индукционных печей требует дополнительного водообеспечения (расход воды составляет до 15 м³/час). Роторные печи характеризуются значительными показателями безвозвратных потерь металла, что связано с большой поверхностью контакта расплава и факела пламени.

Важным преимуществом электрических печей сопротивления являются сравнительно низкие показатели угара. Данные по влиянию температуры на окисление расплава алюминия и увеличение массы расплава алюминия при окислении в литературе разнятся. По данным, содержащимся в работах Курдюмова А.В., для печей типа САТ прирост массы при окислении алюминия составляет для времени выдержки в 1 час и температуре расплава 850 °С менее 0,5 мг/см² поверхности, а за 10 часов – около 1,5 мг/см². Площадь поверхности расплава ванны для плавильных печей, используемых в работе, составляла порядка 3000 см², что соответствует приросту массы расплава вследствие угара 1,5 г за 1 час, а за 10 часов до 4,5 г. По данным зарубежных исследователей, например, К.Шмитца, прирост массы расплава вследствие угара при 800 °С может достигать 27 мг/см²*ч, что с учетом параметров разработанного процесса составит 81 г, а при массе плавки около 100 кг это составляет 0,08 %.

Следует отметить, что угар при плавке и переработке алюминиевого лома и отходов в плавильных печах существенно зависит от состояния исходной шихты: при плавке непрессованной алюминиевой стружки и мелкодисперсных отходов угар существенно возрастает. Из практики предприятий по переработке алюминиевых сплавов известно, что печи сопротивления характеризуются наименьшими показателями угара. По данным Интернет-ресурсов

Сухоложского завода вторичных цветных металлов при переплаве алюминиевых отходов угар алюминия в тигельных печах сопротивления и дуговой печи постоянного тока составляет порядка 1–1,5 %, в отражательных печах около 7 %, электродуговых и индукционных печах около 5 %.

Важным аспектом при получении композиционной суспензии Al/SiO_2 является использование операций перемешивания во время введения керамических наполнителей и при проведении ТВО. Введение керамических материалов осуществляется в ЖТ-состоянии расплава, при охлаждении которого увеличивается количество твердой металлической фракции. Это сопровождается повышением вязкости расплава, которое обеспечивает необходимые условия для введения дисперсных частиц керамики. Введение частиц керамических наполнителей сопровождается еще большим увеличением общей доли твердых частиц и, как следствие, вязкости суспензии. Однако интенсивное перемешивание в ЖТ-состоянии расплава в силу его тиксотропности приводит к обратному эффекту – резкому снижению вязкости и повышению жидкоподвижности металлической суспензии и, как следствие, к ухудшению условий введения дисперсных керамических материалов в расплав. В связи с этим при работе с относительно большими массами расплава (20–30 кг и более) требуется либо ручное перемешивание, либо использовать низкоскоростные регулируемые замешивающие устройства.

В целом, технологический маршрут получения СЛС доэвтектического и эвтектического составов с использованием дисперсных кварцевых материалов включает следующие основные операции:

- 1) подготовка кварцевого песка;
- 2) расплавление металлической шихты;
- 3) получение композиционной суспензии Al/SiO_2 ;
- 4) проведения ТВО композиционной суспензии Al/SiO_2 ;
- 5) рафинирующая обработка композиционной суспензии $Al-Si/SiO_2-Al_2O_3$ (Si_1 и Al_2O_3 являются продуктами реакции кремнезема с алюминием).

Подготовка шихтовых материалов и керамических наполнителей в работе проводилась следующим образом. Кварцевый формовочный песок перед введением в расплав алюминия промывали в проточной воде в течение 15 мин и просушивали при температуре 150–200 °С в течение 1–2 часов и более, в зависимости от его массы.

Для приготовления СЛС применялись следующие шихтовые материалы:

- алюминиевые чушковые сплавы: АК5, АК5М2;
- алюминий первичный марок А7, А7Е;
- лом алюминия и его сплавов I и VI гр. I сорта;
- песок кварцевый формовочный марок 2K₂O₂02 и 2K₂O₂03;
- лигатура Al-1%Ti-10%SiC.

С целью удаления влаги с поверхности алюминиевых чушек и алюминиевого лома их выдерживали в крытом помещении в течение нескольких суток.

Перед плавкой чугунный тигель печи с помощью металлической щетки очищали от шлака, окалины и загрязнений. Плавильный инструмент из стали (разливочные ковши, мешалки) очищали от остатков алюминиевого сплава, отстающей краски и окалины. Очищенный тигель и инструмент окрашивали защитной краской.

Композиционную суспензию Al/SiO₂ получали следующим образом. В очищенную печь загружали шихтовые материалы на основе алюминия, в том числе лом алюминия и его сплавов. По мере расплавления производили дозагрузку шихты. Перед вводом кварцевого песка расплав алюминия нагревали до заданных температур и вводили нужное количество формовочного кварцевого песка. Параметры температурных режимов нагрева расплава с различным содержанием кремния при разном массовом соотношении «матричный сплав/наполнитель» и количество кварцевого песка, требуемого для получения композиционной суспензии Al/SiO₂ и синтеза СЛС заданного состава при различном содержании кремния в исходной шихте, определяли с учетом разработанных технологических параметров плавки сплавов системы Al-Si в печи сопротивления.

Предварительный расчет параметров температурных режимов нагрева расплава при использовании металлосырья с различным содержанием кремния в матричном сплаве перед введением кварцевого песка проводили при различном массовом соотношении матричный сплав/наполнитель.

При введении кварцевого песка и его замешивании происходит охлаждение расплава от температуры T₂ до T₁. При этом выделится количество теплоты Q_M:

$$Q_M = c_1 m_1 (T_2 - T_1), \quad (4.1)$$

где c_1 – удельная теплоемкость металла, Дж/(кг·К); m_1 – масса металлозавалки, кг;

Количество теплоты, переданного от расплава к наполнителю с начальной температурой T_0 :

$$Q_H = c_2 m_2 (T_1 - T_0), \quad (4.2)$$

где c_2 – удельная теплоемкость наполнителя, Дж/(кг·К); m_2 – масса наполнителя, кг;

Количество теплоты, переданной тиглем расплаву за время замешивания при выключенной печи:

$$Q_T = \alpha_T (T_2 - T_1) F_T \tau_{зам}, \quad (4.3)$$

где α_T – коэффициент теплопередачи при соприкосновении расплава с тиглем, Вт/(м²·К); F_T – площадь контакта тигля с расплавом, м²; $\tau_{зам}$ – время замешивания, с.

Количество теплоты, потерянной открытой поверхностью расплава за время введения наполнителя:

$$Q_{окр} = Q_K + Q_L, \quad (4.4)$$

где Q_K – количество теплоты, переданной конвективным переносом:

$$Q_K = \alpha_K (T_2 - T_0) F_{окр} \tau_{зам}, \quad (4.5)$$

где α_K – коэффициент теплоотдачи сопротивлением, Вт/(м²·К); $F_{окр}$ – площадь открытой поверхности расплава, м².

Количество теплоты, переданной лучеиспусканием:

$$Q_L = C_L \left[\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_0}{100} \right)^4 \right] F_{окр} \tau_{зам}, \quad (4.6)$$

где C_L – коэффициент излучения свободной поверхности расплава, Вт/(м²·К⁴·с).

Учитывая уравнения (4.1) – (4.6), можно составить уравнение теплового баланса системы:

$$c_1 m_1 (T_2 - T_1) + \alpha_T (T_2 - T_1) F_T \tau_{зам} = c_2 m_2 (T_1 - T_0) + \alpha_K (T_2 - T_0) F_{окр\tau_{зам}} + C_L \left[\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_0}{100} \right)^4 \right] F_{окр\tau_{зам}}, \quad (4.7)$$

Необходимой температурой, которая должна установиться в системе после замешивания частиц кремнезема, является температура ликвидус сплава.

Определение температур фазовых превращений матричного расплава и синтезируемых сплавов после ТВО композиционных суспензий, а также текущий температурный контроль операций металлургического цикла получения ДУАКС является важнейшей задачей технического обеспечения технологического процесса. Для решения этих задач в работе использовали специально разработанные микропроцессорные устройства, обеспечивающие сбор данных с использованием термодатчиков типа К (хромель-алюмелевые) с последующей их обработкой на персональном компьютере.

Перемешивание расплава, содержащего формовочный кварцевый песок марок 2К₂О₂02 и 2К₂О₂03, осуществляли до затвердевания композиционной суспензии. После затвердевания композиционную суспензию нагревали до 800–880 °С, с последующей выдержкой 45–60 мин. После выдержки проводили рафинирующую обработку путем ввода предварительно подогретого до температуры 150–200 °С флюса в количестве до 2 % от массы сплава. Состав используемого при проведении плавки рафинирующего флюса: КС₁ – 47 %; NaС₁ – 30 %; Na₃А₁F₆ – 23 %.

Перед разливкой с поверхности расплава удаляли сухой шлак, заливали пробы для проведения термического, химического и металлографического анализов, полученный СЛС разливали в изложницы. Кашеобразный остаток алюмоматричной композиции из придонной части тигля извлекали для проведения металлографического анализа.

Для получения СЛС заэвтектического состава в работе использовался технологический маршрут, включающий следующие операции:

- 1) подготовка кварцевого песка (промывка, сушка при 150–200 °С);
- 2) расплавление в печи сопротивления металлической шихты;
- 3) получение композиционной суспензии Al/SiO_2 ;
- 4) ТВО композиционной суспензии Al/SiO_2 по режиму «затвердевание–нагрев до 850 °С–изотермическая выдержка 60 мин–охлаждение до 670 °С»;
- 5) перемешивание композиционной суспензии $Al-Si/SiO_2-Al_2O_3$ в течение 3–5 мин;
- 6) ввод новой порции формовочного кварцевого песка и его замешивание в композиционную суспензию $Al-Si/SiO_2-Al_2O_3$;
- 7) ТВО композиционной суспензии $Al/SiO_2-Al_2O_3$ по режиму «затвердевание–нагрев до 880 °С–изотермическая выдержка 60 мин»;
- 8) рафинирующая обработка композиционной суспензии $Al/SiO_2-Al_2O_3$ криолитсодержащим флюсом (K_2CO_3 – 47 %; Na_2CO_3 – 30 %; Na_3AlF_6 – 23 %) в количестве 1,5–2 % от первоначальной массы металлозавалки.

Результаты отдельных испытаний технологических режимов получения сплавов из алюмоматричных композиционных суспензий на основе системы Al/SiO_2 и состав исходных шихтовых материалов представлены в табл. 4.1.

На рис. 4.2 представлены микроструктуры матричного сплава, полученного из лома алюминия V1 гр. 1 сорта (Zn – до 0,2 %; Si – до 0,8 %; Mg – до 6,8 %; Fe – до 0,5 %; Cu – до 0,2 %), и СЛС заэвтектического состава, полученного по режиму №5 (табл. 4.1) из композиционной суспензии Al/SiO_2 .

Полученный сплав в дальнейшем использовали в качестве лигатуры для производства чушкового сплава АК7 на предприятии ОАО «Белцветмет» (рис. 4.3).

Таблица 4.1

**Исходные шихтовые материалы и результаты испытаний технологических режимов получения
ДУАКС из алюмоматричных композиций на основе системы Al/SiO₂**

№ режима	Содержание Si в исходной металлозавалке, %	Масса металлозавалки, кг	Вид шихты	Масса кварцевого песка, кг	Температура расплава при вводе песка, °С	Содержание Si в сплаве, %	Выход сплава, кг	Металлургический выход, %
1	< 1	10	Лом алюминия (А7, АЕ7)	1,35	700	7,2	9,18	91,8
2	5,2	10	Чушка АК5М2	1,05	670	10,1	9,31	92,6
3	9,4	10	Чушка АК9	0,75	640	12,5	9,26	93,1
4	5,7	60	Чушка АК5М2	7,20	660	11,3	55,25	91,7
5*	< 1	10	Лом алюминия VI гр. 1 сорт	3,6/2,3	740/ 670	28,6	7,9	79,1

* – В соответствии с режимом синтеза сплава заэвтектического состава № 5 в расплав лома алюминия VI гр. 1 сорта (с содержанием Z_n – до 0,2 %; Si – до 0,8 %; Mg – до 6,8 %; Fe – до 0,5 %; Cu – до 0,2 %) массой 10 кг при температуре 740 °С вводили 3,6 кг формовочного кварцевого песка марки 2К₂О₂02. После затвердевания композицию нагревали до 850 °С и выдерживали при этой температуре 60 мин, затем температуру композиции снижали до 670 °С и вводили 2,3 кг формовочного кварцевого песка. После затвердевания композиции ее нагревали до 880 °С с последующей выдержкой 60 мин.

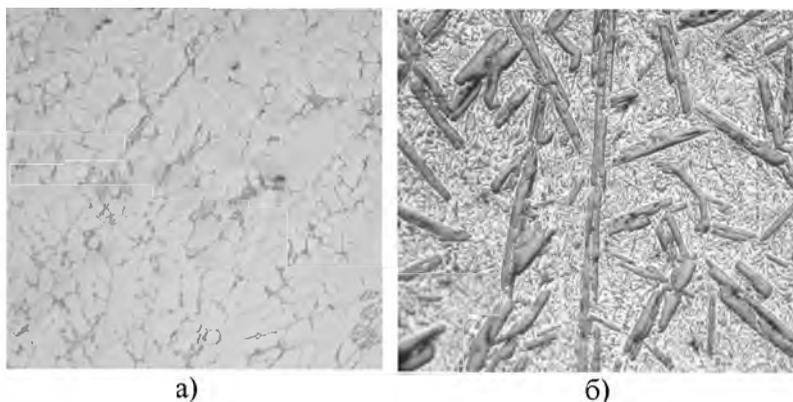


Рис. 4.2. Микроструктуры (а) матричного сплава, полученного из лома алюминия V1 гр. 1 сорта, (б) СЛС эвтектического состава, полученного по режиму № 2 (табл. 4.1) из композиционной суспензии Al/SiO_2 ($\times 75$)



Рис. 4.3. Разливка в чушки сплава АК7, полученного с использованием $Al-Si$ лигатуры, синтезированной из алломатричной композиционной суспензии с использованием кремнезема, на литейном участке гродненского цеха ОАО «Белцветмет»

4.2. Технологические маршруты получения дисперсно-упрочненных силуминов с использованием керамических материалов

Синтез дисперсно-упрочненных силуминов (ДУС) проводили с использованием технологических маршрутов, предусматривающих использование в качестве матричного сплава, полученного сплавлением алюминия с кремнием, и СЛС, полученных из композиционной суспензии Al/SiO_2 с кварцевым песком.

Технологический маршрут получения ДУС с использованием в качестве матрицы СЛС, полученного сплавлением алюминия с кремнием, включал следующие основные операции:

- 1) подготовка армирующих наполнителей;
- 2) выплавка матричного силумина в печи сопротивления;
- 3) охлаждение тигля с расплавом до начала затвердевания;
- 4) введение дисперсных частиц керамических фаз в ЖТ-состоянии расплава;
- 5) проведение ТВО композиционной суспензии по режиму «затвердевание–нагрев до $850\text{ }^\circ\text{C}$ –выдержка 45 мин».

Подготовка армирующих наполнителей заключалась в предварительном нагреве до $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления адсорбированной в них влаги. В качестве армирующих наполнителей использовались порошки карбида кремния (SiC), карбида титана (TiC), карбида бора (B_4C), нитрида титана (TiN).

В качестве матричного сплава использовались сплавы $Al\text{--}7\%Si$ и $Al\text{--}20\%Si$, полученные сплавлением алюминия марки А7 и кристаллического кремния при температуре $820\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$.

Получение композиционной суспензии на основе силуминов осуществлялось путем ввода дисперсных керамических материалов ($10\text{--}100\text{ мкм}$) в расплавы в количестве $0,3\text{--}0,5\%$ от массы сплава. Ввод добавок осуществлялся в ЖТ-состоянии расплава, с последующей ТВО композиционной суспензии по режиму «затвердевание–нагрев до $850\text{ }^\circ\text{C}$ –выдержка 45 мин».

Результаты металлографического анализа образцов сплавов, полученных из композиционной суспензии на основе $Al\text{--}Si$ с различными керамическими наполнителями, представлены на рис. 4.4–4.8.

В микроструктуре сплава, полученного из композиционной суспензии $Al\text{--}7\%Si/SiC$, наблюдались изменения морфологии и разме-

ров фаз эвтектического кремния (рис. 4.4). Микроструктура заэвтектического матричного сплава $Al-20\%Si$ характеризуется крупными включениями избыточной фазы первичного кремния, окруженных эвтектическими фазами ($Al+Si$) (рис. 4.5, а). В микроструктуре сплава, полученного из композиционной суспензии $Al-20\%Si/SiC$ после ТВО, наблюдалось уменьшение размеров фаз первичного кремния (рис. 4.5, б). На отдельных образцах дисперсно упрочненных сплавов первичный кремний не наблюдался, но отмечалось существенное уменьшение межпластинчатого расстояния между кристаллами эвтектического кремния и появление в некоторых участках дендритов α -твердого раствора (рис. 4.5, в).

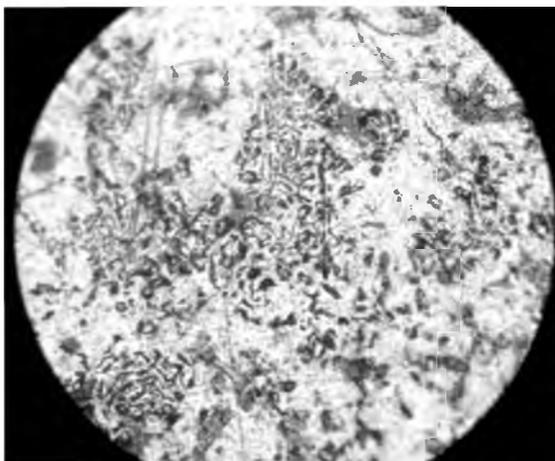
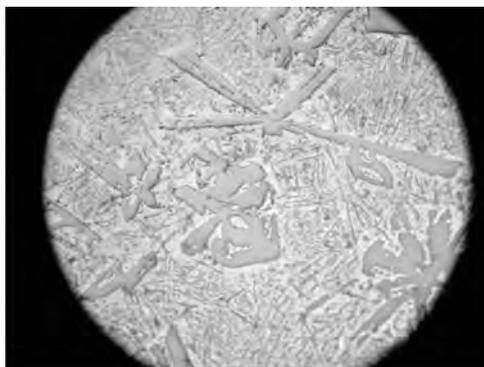


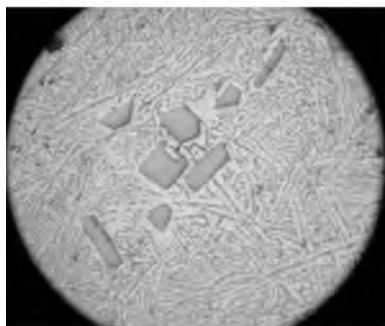
Рис. 4.4. Микроструктуры сплава, полученного из композиционной суспензии $Al-7\%Si/SiC$, $\times 1000$

В микроструктуре сплава, полученного из композиционной суспензии $Al-20\%Si/TiC$ после ТВО, также наблюдалось уменьшение размеров фаз первичного кремния (рис. 4.6).

Микроструктуры образцов сплавов, полученного из композиционной суспензии $Al-20\%Si/B_4C$ и $Al-20\%Si/TiN$, представлены на рис. 4.7, 4.8. Установлено, что добавки B_4C и TiN на морфологию и размеры первичного кремния не оказывают видимого влияния.



а)



б)



в)

Рис. 4.5. Микроструктуры матричного сплава $Al-20\%Si$ (а) и сплава, полученного из композиционной суспензии $Al-20\%Si/SiC$ (б, в), $\times 200$

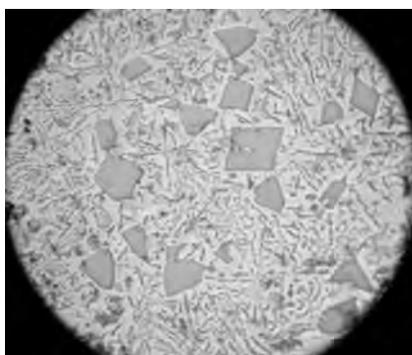


Рис. 4.6. Микроструктуры сплава, полученного из композиционной суспензии $Al-20\%Si/TiC$, $\times 200$

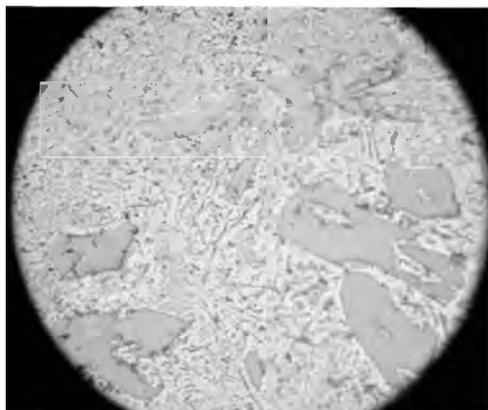


Рис. 4.7. Микроструктуры сплава, полученного из композиционной суспензии $A_{T-20\%Si/B_4C}$, $\times 200$

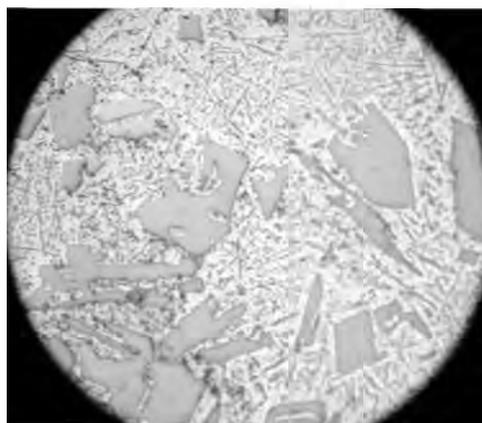


Рис. 4.8. Микроструктуры сплава, полученного из композиционной суспензии $A_{T-20\%Si/TiN}$, $\times 200$

Таким образом, результаты металлографического анализа показывают, что наибольшее влияние на морфологию фаз дисперсно-упрочненных силуминов оказывают добавки карбида кремния и карбида титана. Добавки частиц карбида титана в заэвтектический силумин приводят к уменьшению размеров избыточной фазы первичного кремния, добавки частиц карбида кремния уменьшают раз-

меры первичной фазы кремния и межпластинчатые расстояния между кристаллами эвтектического кремния в силуминах заэвтектического состава.

Технологический маршрут получения ДУС с использованием в качестве матрицы заэвтектического СЛС, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 с кварцевым песком, включал следующие основные операции:

- 1) подготовка армирующих наполнителей;
- 2) расплавление металлозавалки в печи сопротивления при $850\text{ }^\circ\text{C}$;
- 3) охлаждение тигля с расплавом до начала затвердевания;
- 4) введение дисперсных частиц керамических фаз в ЖТ-состоянии расплава;
- 5) проведение ТВО композиционной суспензии по режиму «затвердевание–нагрев до $850\text{ }^\circ\text{C}$ –выдержка 45 мин».

Подготовка армирующих наполнителей заключалась в предварительном нагреве до $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления адсорбированной в них влаги. В качестве армирующих наполнителей использовались порошки порошкообразного силикагеля и молотого кварцевого песка (SiO_2).

В качестве матричного сплава использовался заэвтектический (28,6% Si) силумин, полученный из композиционной суспензии Al/SiO_2 с использованием формовочных кварцевых песков.

Получение композиционной суспензии на основе заэвтектического силумина осуществлялось путем ввода дисперсных керамических материалов (10–100 мкм) в расплавы в количестве 0,3–0,5 % от массы сплава. Ввод добавок осуществлялся в ЖТ-состоянии расплава, с последующей ТВО композиционной суспензии по режиму «затвердевание–нагрев до $850\text{ }^\circ\text{C}$ –выдержка 45 мин».

Микроструктуры дисперсно-упрочненных сплавов на основе заэвтектических силуминов, армированных порошками кварцевых материалов (порошкообразного силикагеля и молотого кварцевого песка) представлены на рис. 4.9.

Металлографический анализ дисперсно-упрочненных заэвтектических сплавов, полученных из композиционной суспензии $Al-Si/SiO_2$, показал, что добавки дисперсных кварцевых материалов в силумины с последующей ТВО композиций видимого влияния на морфологию основных фаз заэвтектического ДУС не оказывают.

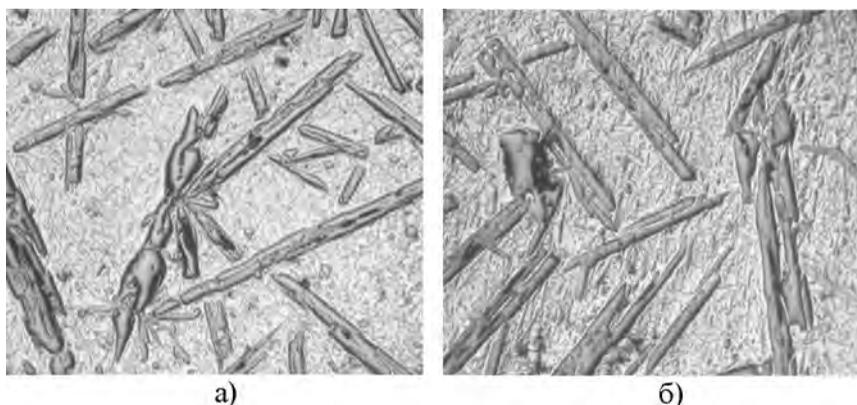


Рис. 4.9. Микроструктура дисперсно-упрочненного сплава заэвтектического состава Al-28,6%Si с добавками (а) молотого кварцевого песка и (б) порошкообразного силикагеля после ТВО композиционной суспензии $Al-Si/SiO_2$, $\times 50$

Для получения ДУС заэвтектического состава в работе также использовался технологический маршрут, включающий следующие операции:

- 1) подготовка кварцевого песка (промывка, сушка при 150–200 °С);
- 2) расплавление в печи сопротивления металлической шихты (лома алюминия VI гр. 1 сорта с содержанием Zn – до 0,2 %; Si – до 0,8 %; Mg – до 6,8 %; Fe – до 0,5 %; Cu – до 0,2 %);
- 3) получение композиционной суспензии Al/SiO_2 с использованием кварцевого песка (30 % от массы металлозавалки);
- 4) ТВО композиционной суспензии Al/SiO_2 по режиму «затвердевание–нагрев до 850 °С–изотермическая выдержка 60 мин–охлаждение до 670 °С»;
- 5) перемешивание композиционной суспензии $Al-Si/SiO_2-Al_2O_3$ в течение 3–5 мин;
- 6) ввод новой порции формовочного кварцевого песка и его замешивание в композиционную суспензию $Al-Si/SiO_2-Al_2O_3$ (15 % от массы металлозавалки);
- 7) ТВО композиционной суспензии $Al/SiO_2-Al_2O_3$ по режиму «затвердевание–нагрев до 880 °С–изотермическая выдержка 60 мин».

На рис. 4.10 представлены микроструктуры ДУС, полученного из лома алюминия VI гр. 1 сорта (Zn – до 0,2 %; Si – до 0,8 %; Mg – до 6,8 %; Fe – до 0,5 %; Cu – до 0,2 %) заэвтектического состава с содержанием кремния 18 % (масс.) и расчетным содержанием алюмооксидной фазы около 50 %.

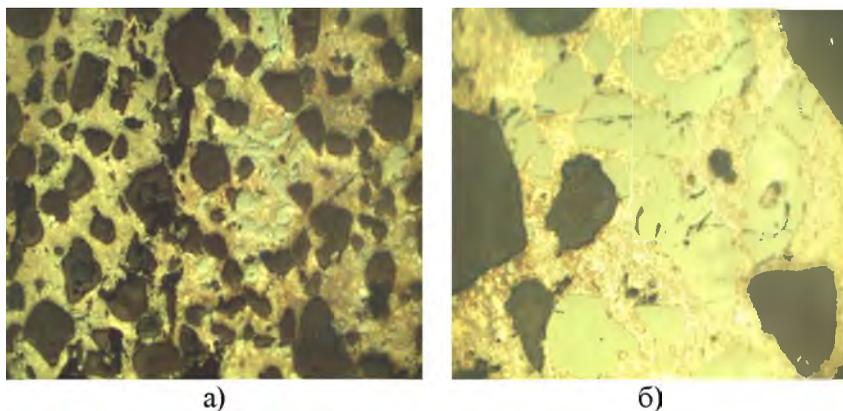


Рис. 4.10. Микроструктура дисперсно-упрочненного заэвтектического силумина, полученного из лома алюминия (Zn – до 0,2 %; Si – до 0,8 %; Mg – до 6,8 %; Fe – до 0,5 %; Cu – до 0,2 %) с содержанием кремния 18 % (масс.) и расчетным содержанием алюмооксидной фазы около 50 %:
а) $\times 50$; б) $\times 200$

Учитывая, что при синтезе ДУС заэвтектического состава после ТВО композиционной суспензии Al/SiO_2 с общим содержанием кремнезема 45 % от массы алюминия теоретический выход кремния должен был составить 21 % (масс.), можно сделать вывод, что часть кремнезема прореагировала с алюминием не полностью (расчетное количество прореагировавшего кремнезема составило около 87 %). Поэтому структура полученного дисперсно-упрочненного заэвтектического силумина представлена преимущественно армирующими керамическими фазами Al_2O_3 с небольшим количеством остаточного оксида кремния, первичными кристаллами кремния и эвтектикой на основе системы $Al-Si$.

4.3. Свойства дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов, полученных из композиционных суспензий с керамическими материалами

Дисперсно-упрочненные сплавы, полученные из композиционных суспензий на основе алюминия с дисперсными керамическими наполнителями (SiC , SiO_2), были исследованы на абразивную износостойкость.

Испытания образцов на износостойкость проводились на машине торцового трения по схеме «диск–втулка» в условиях сухого трения. Основой для машины торцового трения является настольный вертикально-сверлильный станок модели 2Н112. Испытуемый образец 1 устанавливается на подставку 2 и фиксируется при помощи шпильки 3 и гайки 4, помещённых в специальную ёмкость (рис. 4.11). Изнашивание образца 1 осуществляется контртелом 6, представляющего собой втулку из твёрдого сплава ВК8. Нагрузка P на образец 1 осуществляется набором грузов через шпindel-рейку. На образце 1 в процессе трения образуется канавка, глубина которой представляет величину износа. Нагрузка во время испытаний принималась равной 235 Н, длительность испытаний – 5 мин, площадь контакта – 1 см^2 . Глубина протёртой дорожки измерялась с использованием индикаторной головки и профилографа-профилометра модели 252.

Скорость изнашивания определялась как среднее арифметическое трёх измерений по формуле

$$v = n / t, \quad (4.8)$$

где n – линейный износ за период испытаний, мкм; t – время испытаний, мин.

Износостойкость определялась как величина, обратная скорости изнашивания.

В качестве эталонных образцов для сравнения были выбраны износостойкий поршневой алюминиевый сплав АК12М2МгН и сталь 45 в закаленном состоянии.

Результаты измерений представлены в табл. 4.2.

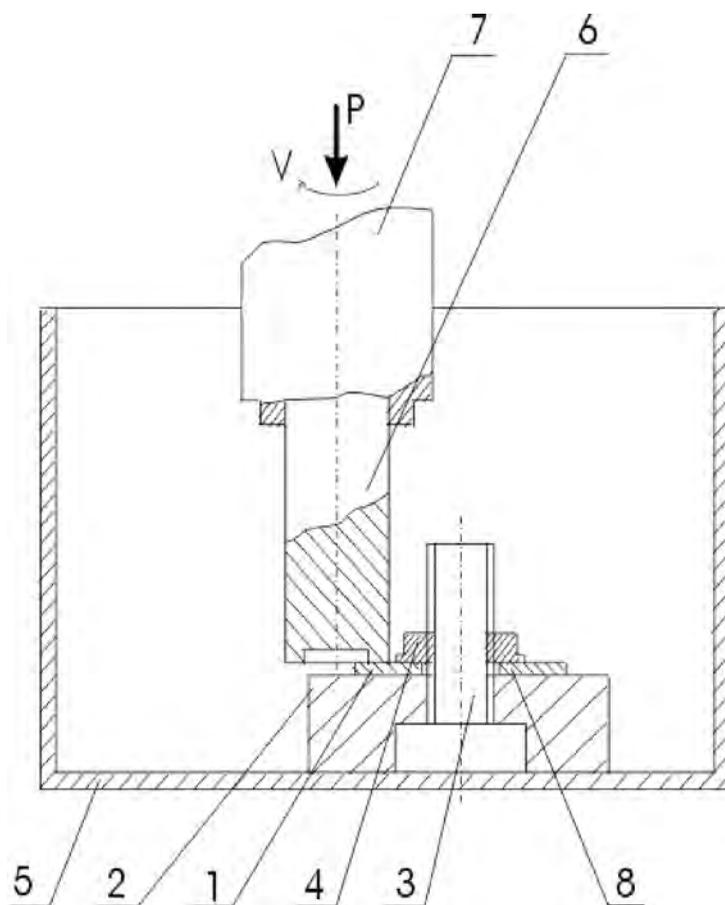


Рис. 4.11. Схема проведения испытаний на износостойкость: 1 – испытуемый образец; 2 – подставка; 3 – шпилька; 4 – фиксирующая гайка; 5 – емкость; 6 – контртело; 7 – патрон; 8 – опора

Сравнительные показатели износостойкости образцов сплава АК12М2МгН и дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия, армированных 5, 10 и 20 % карбида кремния, представлены на рис. 4.12.

Таблица 4.2

Результаты измерения износостойкости образцов сплавов

Сплав	Скорость изнашивания (v), мкм/мин
AK12M2MgH	54,05
Al-1%Ti/5%SiC	248,43
Al-1%Ti/10%SiC	204,12
Al-1%Ti/20%SiC	73,94
AK9 (синтез из композиционной суспензии Al/SiO ₂)	162,08
AK9 (сплавление алюминия с кристаллическим кремнием)	206,55
AK9 (синтез из композиционной суспензии Al/SiO ₂ с 5% SiC)	133,07
Al-18%Si (сплавление алюминия с кристаллическим кремнием)	376,67
Al-18%Si (синтез из композиционной суспензии Al/SiO ₂)	25,53
Al-18%Si/50%Al ₂ O ₃ (синтез из композиционной суспензии Al/SiO ₂)	7,08
Сталь 45 после закалки	7,67

Сравнительные показатели износостойкости образцов сплава AK12M2MgH и сплавов AK9, полученного сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO₂, а также дисперсно-упрочненного сплава AK9,

синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 и армированного 5% SiC, представлены на рис. 4.13.

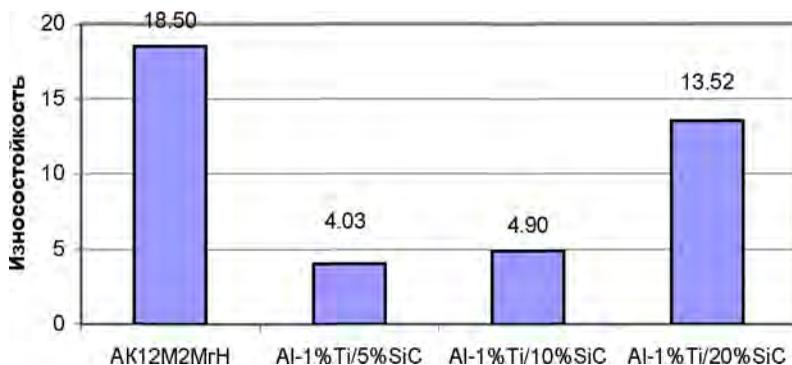


Рис. 4.12. Показатели износостойкости образцов сплава АК12М2МgН и дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия, упрочненных частицами карбида кремния

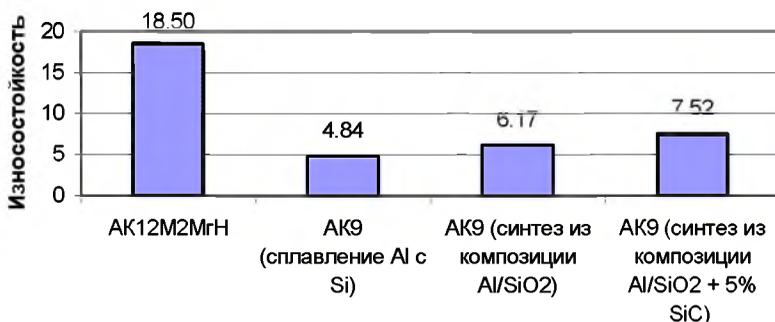


Рис. 4.13. Сравнительные показатели износостойкости образцов сплавов: АК12М2МgН; АК9, полученного по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием; АК9, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 (СЛС); дисперсно упрочненного АК9, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 и армированного 5% SiC

Сравнительные показатели износостойкости образцов сплава АК12М2МgН и сплава $Al-18\%Si$, полученного по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , а также

дисперсно упрочненного сплава $Al-18\%Si/50\%Al_2O_3$, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , представлены на рис. 4.14.

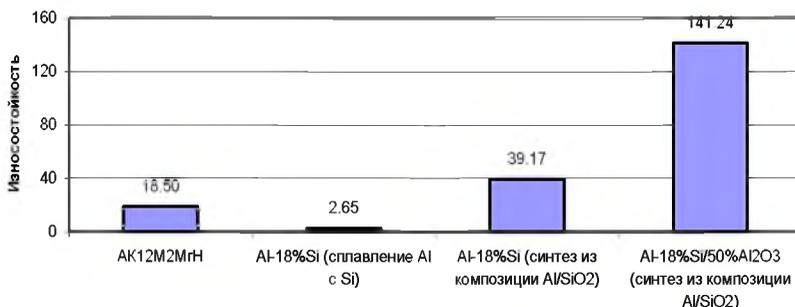


Рис. 4.14. Сравнительные показатели износостойкости образцов сплавов: AK12M2MgH; $Al-18\%Si$, полученного по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием; $Al-18\%Si$, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 ; дисперсно-упрочненного $Al-18\%Si/50\%Al_2O_3$, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2

Анализ полученных результатов показал, что износостойкость дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия, армированных частицами карбида кремния, увеличивается с увеличением содержания в них частиц карбида кремния (рис. 4.12). Износостойкость дисперсно-упрочненного сплава $Al-1\%Ti/20\%SiC$ в 3,3 раза выше, чем износостойкость сплава $Al-1\%Ti/5\%SiC$.

Сравнительный анализ образцов сплавов АК9 и $Al-18\%Si$, полученных по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием, и сплавов, синтезированных из композиционной суспензии Al/SiO_2 , показал, что износостойкость синтетических сплавов в 1,27 (АК9) и в 14,5 ($Al-18\%Si$) раз, соответственно, выше, чем сплавов, полученных по традиционной технологии (рис. 4.13, 4.14). Износостойкость дисперсно-упрочненного сплава АК9, армированного 5 % карбида кремния, повышается на 22 % относительно образца сплава АК9, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , и на 55 % относительно образца сплава АК9, полученного по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием.

Износостойкость ДУАКС $Al-18\%Si/50\%Al_2O_3$, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , выше в 3,6 раза относительно образца сплава $Al-18\%Si$, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , в 7,6 раза больше относительно образца сплава АК12М2МгН, и в 53 раза выше относительно образца сплава $Al-18\%Si$, полученного по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием.

Для образцов сплавов с высокой износостойкостью проводилось сравнение с образцом закаленной стали 45 (рис. 4.15).

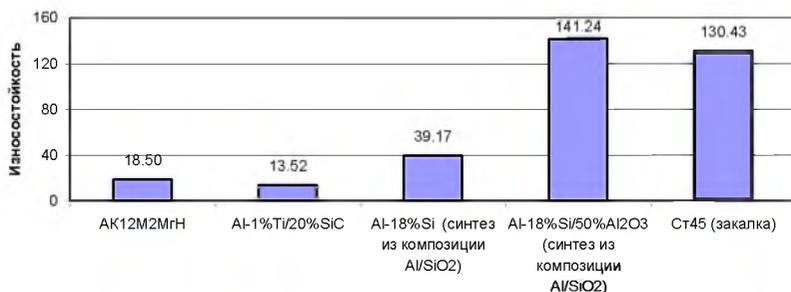


Рис. 4.15. Сравнительные показатели износостойкости образцов сплавов: АК12М2МгН, Al-1%Ti/20%SiC; Al-18%Si, полученного по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием; Al-18%Si, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 ; дисперсно-упрочненного сплава $Al-18\%Si/50\%Al_2O_3$, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 ; стали 45 (после закалки)

Анализ полученных результатов показал, что износостойкость образца сплава $Al-18\%Si$, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , в 2 раза выше, чем образца сплава АК12М2МгН. Износостойкость ДУАКС $Al-18\%Si/50\%Al_2O_3$, синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , на 8 % выше, чем у образца закаленной стали 45.

Анализ механических и технологических свойств силумина АК9, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , проводили методом сравнительной оценки с характеристиками структуры и свойствами сплава АК9, полученного традиционным способом сплавления алюминия марки А7 с кристаллическим кремнием марки Кр1 и

легирующими добавками (из расчета магния 0,3 %, марганца 0,3 % масс.).

Механические свойства сплава АК9, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , определялись по 25 образцам. Механические свойства сплава АК9, полученного традиционным методом сплавления алюминия с кристаллическим кремнием, определяли по 9 образцам, дисперсно-упрочненного сплава АК9, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , по 10 образцам. Результаты сравнительной оценки механических свойств сплавов АК9 представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Механические свойства сплава АК9, полученного методом сплавления алюминия с кристаллическим кремнием и синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2

Механические свойства	Сплав АК9		
	Сплавление алюминия с легирующими добавками	СЛС, синтез из композиционной суспензии Al/SiO_2	ДУАКС, синтез из композиционной суспензии Al/SiO_2
σ_B , МПа	161,2±9,1	193,5±10,7	178,6±13,96
δ , %	3,9±0,9	6,6±0,9	6,19±1,0
Твердость НВ	65±4	66±3	68±4

Результаты спектрального и термического (температура ликвидус $T_{ликв.}$, температура эвтектического превращения $T_{эвт.}$, доля эвтектики $\tau_{эвт.}$) анализов полученных сплавов представлены в табл. 4.4.

Анализ полученных результатов показал, что синтетические сплавы не уступают по механическим свойствам сплавам, полученным по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием, и соответствуют ГОСТ 1583–78. При этом предел прочности и относительное удлинение литейного сплава АК9, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , выше на 20 % и 68 %, соответственно, чем у литейного сплава АК9, полученного сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием.

Таблица 4.4

Результаты спектрального и термического анализа сплавов АК9, полученных сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием и синтезированных из композиционной суспензии Al/SiO_2

Способ получения сплава	Массовая доля основных компонентов, %								$T_{ликв.},$ °C	$T_{эвт.},$ °C	$f_{эвт.},$ %
	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	597	578,2	80
Синтез из композиционной суспензии Al/SiO_2	89,12	9,71	0,26	0,21	0,12	0,04	0,39	0,15	596,5	576,5	82

Дисперсно упрочненный сплав АК9, полученный из композиционной суспензии Al/SiO_2 , по прочности уступает литейному сплаву АК9, полученному из композиционной суспензии Al/SiO_2 , но превосходит литейный сплав АК9, полученный сплавлением алюминия с кремнием.

Макрошлифы для выявления пористости сплавов АК9, полученных сплавлением алюминия и кремния, а также синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , представлены на рис. 4.16.

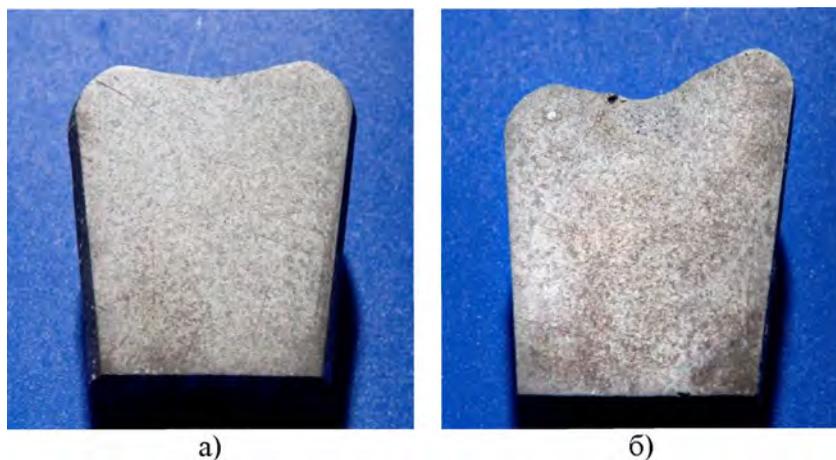


Рис. 4.16. Макрошлифы для выявления пористости сплавов АК9, полученных сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием (а) и синтезированных из композиционной суспензии Al/SiO_2 (б)

Структура изломов сплавов АК9, полученных по традиционной технологии и синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , представлены на рис. 4.17.

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 тенденцию к вязко-хрупкому характеру разрушения.

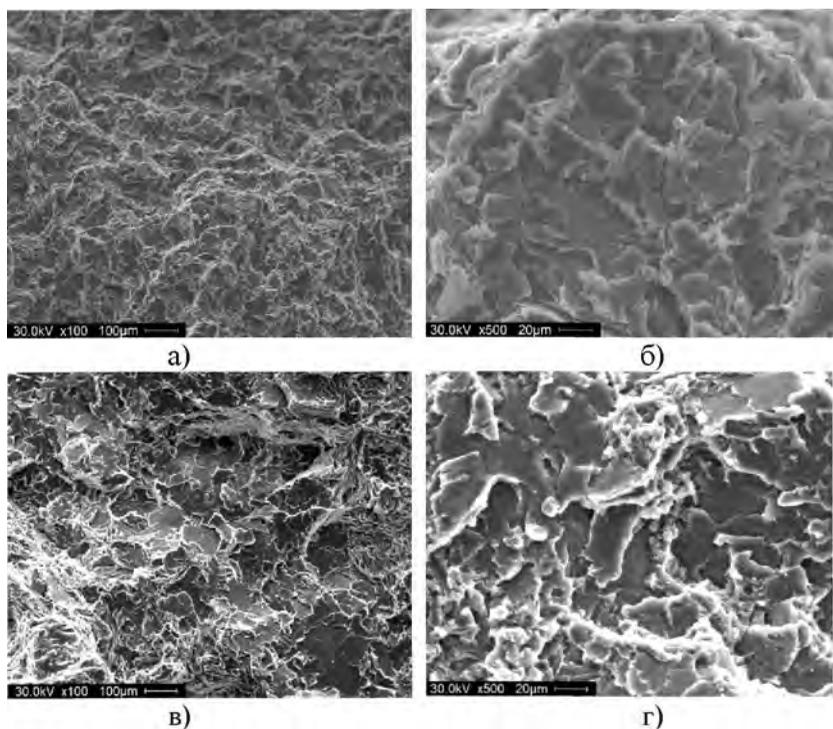


Рис. 4.17. Фрактограммы изломов сплавов АК9, полученных сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием (а, б) и синтезированных из композиционной суспензии Al/SiO_2 (в, г), $\times 100$ (а, в), $\times 1000$ (б, г)

4.4. Получение опытных изделий из дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия

Технологический маршрут получения дисперсно-упрочненных силуминов, армированных SiC с использованием лигатуры $Al-1\%Ti/10\%SiC$, включал следующие основные операции:

- 1) подготовка армирующих наполнителей;
- 2) расплавление в печи сопротивления металлозавалки для получения $Al-Si$ сплава эвтектического состава и его нагрев до температур $750-780$ °С;

3) введение лигатуры $Al-1\%Ti/10\%SiC$ в количестве 0,5 % от массы сплава.

Подготовка армирующих наполнителей заключалась в предварительном нагреве до 200 °С для удаления адсорбированной в них влаги.

Состав металлозавалки включал силумин, полученный из композиционной суспензии Al/SiO_2 с использованием кварцевого песка (рис. 4.18).

Силумин эвтектического состава расплавляли и нагревали до температур 750–780 °С в печи сопротивления, за 20 мин до разливки в расплав вводилась предварительно приготовленная лигатура $Al-1\%Ti/10\%SiC$ в количестве 0,5 % от массы расплава.



Рис. 4.18. Излом чушки силумина эвтектического состава $Al-12\%Si$, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 с использованием кварцевого песка

Из дисперсно-упрочненного сплава на основе $Al-12\%Si$, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 с использованием кварцевого песка, армированного SiC с использованием лигатуры $Al-1\%Ti/10\%SiC$, были изготовлены отливки методом литья в предварительно прогретый до 100 °С окрашенный металлический кокиль.

Фотографии полученных из него изделий представлены на рис. 4.19, 4.20.



Рис. 4.19. Отливка «Крышка», полученная методом литья в кокиль из дисперсно-упрочненного эвтектического силумина с использованием добавок композиции $Al-1\%Ti/10\%SiC$



а)



б)

Рис. 4.20. Отливки «Крышка» и «Корпус» (после удаления литников), полученная методом литья в кокиль из дисперсно-упрочненного эвтектического силумина с использованием добавок композиции $Al-1\%Ti/10\%SiC$: а) вид спереди; б) вид сзади

В полученных отливках отсутствовали дефекты по недоливу металла, что свидетельствует о достаточной жидкотекучести дисперсно-упрочненного сплава для получения изделий методом литья в металлический кокиль.

Сравнительный анализ изломов образцов полученных отливок, представленный на рис. 4.21, свидетельствует о том, что отливка, полученная из дисперсно-упрочненного эвтектического силумина с использованием добавок композиции $Al-1\%Ti/10\%SiC$, имеет значительно меньший размер зерна, чем отливка, полученная из сплава АК12, приготовленного по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием.



Рис. 4.21. Излом отливок «Крышка», полученных из разных сплавов методом литья в кокиль: сверху – отливка, полученная из дисперсно-упрочненного эвтектического силумина с использованием добавок композиции $Al-1\%Ti/10\%SiC$; снизу – отливка из сплава АК12, приготовленного по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием

На следующем этапе были проведены исследования возможности получения литых изделий на машине литья под высоким давлением из АКС, полученных из композиционных суспензий с различными керамическими наполнителями (SiO_2 , SiC). Результаты испытаний представлены на рис. 4.22, 4.23.



Рис. 4.22. Технологическая проба, полученная литьем под высоким давлением из АКС, синтезированного из композиционной суспензии состава $Al-9,4\%Si/7,5\%SiO_2$ после ТВО в режиме «нагрев до $850\text{ }^\circ\text{C}$ –изотермическая выдержка 45 мин» без финишной рафинирующей обработки композиционной суспензии



Рис. 4.23. Технологическая проба, полученная литьем под высоким давлением из композиционной суспензии $Al-1\%Ti/10\%SiC$



Рис. 4.24. Технологическая проба, полученная литьем под высоким давлением из дисперсно-упрочненного силумина эвтектического состава после рафинирующей обработки, с использованием добавок композиции $Al-1\%Ti/10\%SiC$

Согласно полученным данным испытаний, дисперсно-упрочненные силумины эвтектического состава, полученные из композиционных суспензий с использованием кремнезема и прошедшие процесс рафинирования, хорошо проливаются под высоким давлением. Отливка имела относительно плотную равномерную структуру. Однако АКС с высоким содержанием оксида алюминия или карбида кремния, не прошедшие процесс рафинирования, плохо проливаются даже под высоким давлением. Кроме того, в структуре излома исследованных композиций наблюдалось расслаивание матричного состава и наполнителя (рис. 4.25).

Ввиду высокой вязкости алюмоматричных композиционных суспензий, не прошедших процесс рафинирующей обработки, целесообразным представляется получение из них изделий методом твердожидкой штамповки.

На рис. 4.26 представлены образцы заготовок, полученных штамповкой АКС, содержащей до 50 % Al_2O_3 и до 10 % SiC .



Рис. 4.25. Излом технологической пробы АКС, полученного из композиционной суспензии состава $Al-9,4\%Si/7,5\%SiO_2$ после ТВО в режиме «нагрев до $850\text{ }^\circ\text{C}$ –изотермическая выдержка 45 мин» без рафинирующей обработки



Рис. 4.26. Образцы заготовок, полученные из дисперсно-упрочненных заэвтектических силуминов, с высоким содержанием армирующих фаз ($50\% Al_2O_3$ и $10\% SiC$)

5. КОНТРОЛЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СУСПЕНЗИЙ С ДИСПЕРСНЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

5.1. Определение температур фазовых превращений и текущий температурный контроль процессов получения композиционных суспензий с дисперсными керамическими материалами

Определение температур фазовых превращений матричного расплава и синтезируемых сплавов в процессе ТВО композиционных суспензий, а также текущий температурный контроль операций металлургического цикла получения сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных керамических материалов является важнейшей задачей технического обеспечения выбранного технологического маршрута.

Для решения этих задач в работе использовали переносные малогабаритные микропроцессорные регистрирующие устройства с автономным питанием, обеспечивающие сбор данных с использованием штативов с одноразовыми измерительными стаканчиками со встроенными термопарами (рис. 5.1, а), штативов (рис. 5.1, б) со сменными термопарами типа К (хромель-алюмелевые) и их передачу в персональный компьютер (ПК) через COM- или USB порт.



Рис. 5.1. Микропроцессорные регистрирующие устройства для термического анализа с автономным питанием

В зависимости от условий проведения измерений использовались штативы с одноразовыми измерительными стаканчиками со встроенными термопарами типа К (ElectroNite, Бельгия), конструкция которых позволяет осуществить заливку расплава из ковша, либо штативы со сменными термопарами типа К, конструкция которых позволяет погружать термопару в тигель с расплавом, когда заливка расплава из ковша невозможна (композиционная суспензия находится в кашеобразном состоянии).

Сбор данных для термического анализа сплавов осуществлялся с использованием хромель-алюмелевых термопар (типа К) с диаметром сечения 0,5 мм первого класса точности в соответствии со стандартами МЭК 60584 и СТБ ГОСТ Р 8.585–2004 (чувствительность термопреобразователя 40-41 мкВ/°С). Для защиты термопары от контакта с расплавом в штативах со сменными термодатчиками использовались цилиндрические кварцевые трубки длиной 35±5 мм с наружным диаметром не более 4,5 мм и внутренним – не менее 3,0 мм. Измерения температуры расплава проводили в условиях естественного охлаждения тигля с расплавом массой от 30 до 100 г, в зависимости от используемых средств измерений, на воздухе при комнатной температуре. Скорость охлаждения сплава в предкристаллизационный период составляла 0,5–1,5 °С/с. Интервалы времени между последовательными измерениями температуры (параметр настройки устройства) задавались в зависимости от условий эксперимента от 0,4 до 3,3 с, разрешающая способность измерительного комплекса составляла ± 0,05 °С (2 мкВ).

Первичная обработка данных термического анализа производилась с использованием микропроцессорного преобразователя на базе микроконвертора серии ADuC834/6, обеспечивающего функции автоматического преобразования входного сигнала (термоЭДС) из аналогового в цифровой вид (значения температуры, °С). Вывод результатов измерений температуры осуществлялась на встроенный дисплей, данные (температурно-временные зависимости) по окончании измерений записывались в энергонезависимую память регистрирующего микропроцессорного устройства, с последующей передачей в ПК для их обработки. Обработка данных на ПК проводилась с помощью компьютерной программы, обеспечивающей функции анализа кривых охлаждения и их визуализации (рис. 5.2) [175].

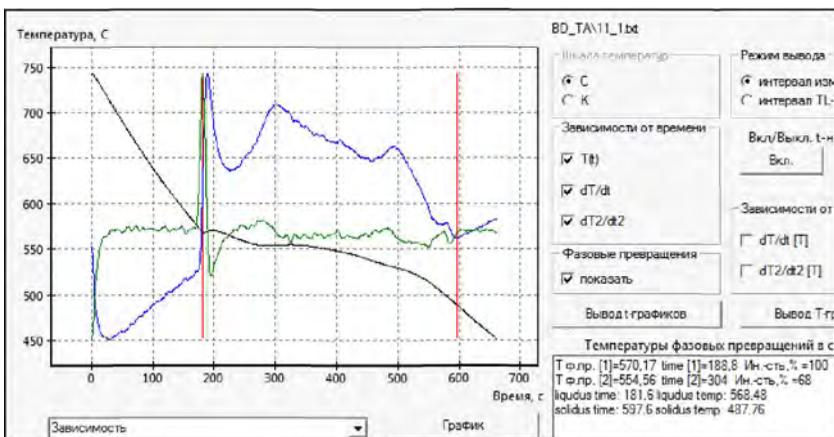


Рис. 5.2. Кривая охлаждения сплава АК12М2МgН с указанием температур начала и окончания фазовых превращений [175]

Для определения границ фазовых превращений (начала кристаллизации первичной и эвтектической фаз) вычисляли производные первого и второго порядков для идентификации точек перегиба на термограммах сплавов (рис. 5.3) [176].

Точка кривой охлаждения, в которой наблюдается первый максимум производной второго порядка (TLL) соответствует началу кристаллизации первичной фазы. Первая точка на графике производной температуры от времени, которая принимает нулевое значение и меняет знак с минуса на плюс, соответствует на кривой охлаждения минимальному переохлаждению после начала кристаллизации сплава (TLP). Вторая точка на графике первой производной кривой охлаждения, которая принимает нулевое значение и меняет свое значение с плюса на минус, соответствует на кривой охлаждения максимальной рекалесценции (увеличению температуры) после начала кристаллизации сплава (TLH).

Третья точка на графике первой производной температуры от времени, которая принимает нулевое значение и меняет знак с минуса на плюс, соответствует на кривой охлаждения минимальному переохлаждению после начала эвтектической кристаллизации сплава (TEL). Точка кривой охлаждения, в которой наблюдается второй максимум производной второго порядка (TEP) соответствует нача-

лу эвтектического превращения. Четвертая точка на графике первой производной температуры от времени, которая принимает нулевое значение и меняет свое значение с плюса на минус, соответствует на кривой охлаждения максимальной температуре после начала эвтектической кристаллизации сплава (ТЕН). Процесс кристаллизации полностью заканчивается в точке, соответствующей минимуму на графике первой производной (ТS).

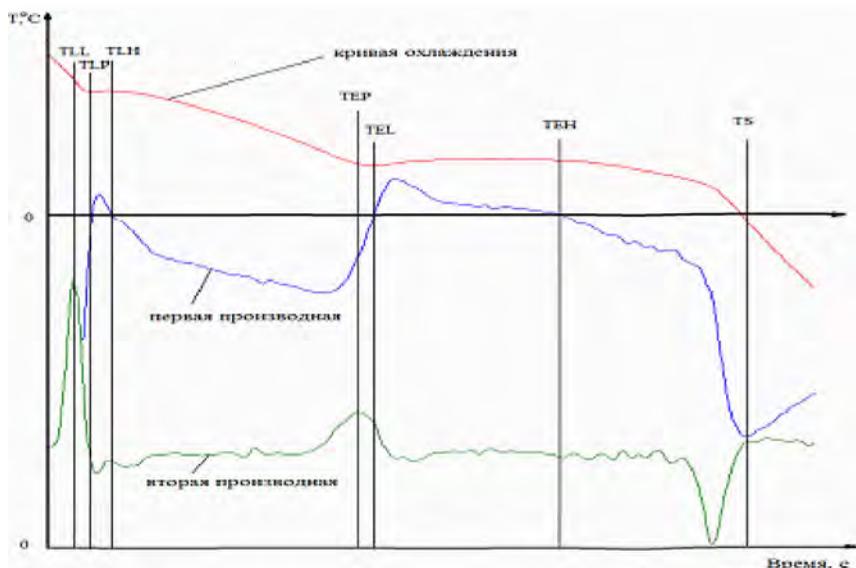


Рис. 5.3. Схематичное изображение кривой охлаждения сплава с производными первого и второго порядков

Вычисление производной функции температуры от времени (термограммы) проводили с использованием двухточечных методов численного дифференцирования, т.е. при вычислении использовали значение функции в двух точках:

- для всех точек, кроме первой и последней:

$$\frac{dT}{dt} \approx \frac{T(t + \Delta t) - T(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (5.1)$$

- для первой точки

$$\frac{dT_1}{dt_1} \approx \frac{T(t + \Delta t) - T(t)}{\Delta t}, \quad (5.2)$$

- для последней (N -й) точки

$$\frac{dT_N}{dt_N} \approx \frac{T(t) - T(t - \Delta t)}{\Delta t}. \quad (5.3)$$

С целью фильтрации шумов после вычисления производных использовали процедуру сглаживания данных, обеспечивающей получение «усреднённых» текущих значений производных $\overline{dT(t)/dt}$;

$$\overline{dT(t)/dt}_i = \frac{5dT(t_0)/dt + 2dT(t_1)/dt - dT(t_2)/dt}{6}, \quad (5.4)$$

$$\overline{dT(t_N)/dt} = \frac{5dT(t_N)/dt + 2dT(t_{N-1})/dt - dT(t_{N-2})/dt}{6}, \quad (5.5)$$

$$\overline{dT(t)/dt}_i = \frac{dT(t_{i-1})/dt + dT(t_i)/dt - dT(t_{i+1})/dt}{3},$$

$$1 \leq i \leq N-1, \quad (5.6)$$

где i – номер текущего измерения (точки), N – номер последней точки (T_N).

В случае использования штативов с одноразовыми измерительными стаканчиками со встроенными термодатчиками кривые охлаждения характеризуются зашумленностью данных на участке жидкофазного состояния [176]. В этих случаях анализ второй производной становится затруднительным, и для определения температур фазовых превращений использовались другие методы, в том числе анализ графиков, связывающих значения первой производной кривой охлаждения dT/dt с температурой.

Так как каждому моменту времени t при затвердевании расплава соответствуют определенная температура T и конкретное значение первой производной dT/dt , можно получить графики, связывающие значения dT/dt и T , которые также удобно использовать для определения диапазонов температур фазовых превращений в сложных, многокомпонентных системах, протекающих внутри интервала между температурами ликвидус T_L и солидус T_S сплава (рис. 5.4).

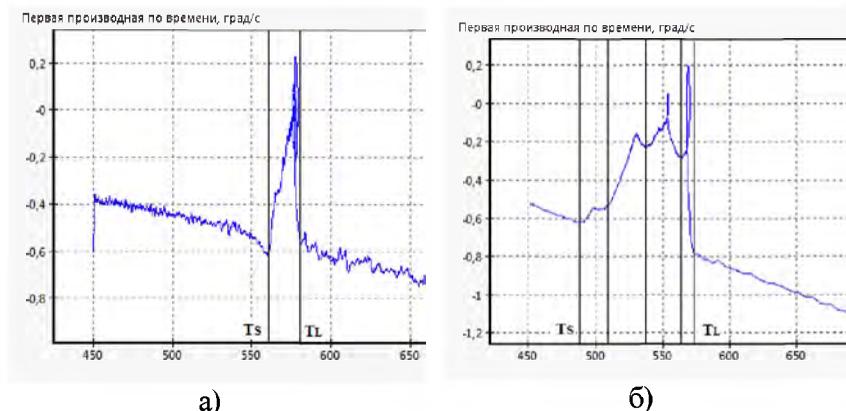


Рис. 5.4. Графики, связывающие значения первой производной dT/dt с температурой расплава в каждый момент времени в интервале кристаллизации сплава: а) АК12; б) АК12М2МgН (T_L и T_S – температуры ликвидус и солидус, соответственно)

Анализ состава фаз, образующихся в установленных температурных диапазонах, основывается на исследовании микроструктур образцов сплавов, полученных закалкой из ЖТ состояния [177].

5.2. Определение содержания объемной доли твердой фракции в металлической жидко-твердофазной суспензии при получении сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных керамических материалов

Расчет объемной (и массовой) доли твердой фазы, выделяющейся при затвердевании расплава в интервале кристаллизации в каждый момент времени при конкретной температуре, является одной из главных задач и функций систем контроля металлургических

процессов получения сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных керамических материалов жидко-твердофазными методами.

Вычисление содержания твердой фракции металлической ЖТ-суспензии проводился на основе уравнения теплового баланса пробы расплава с учетом выделения теплоты кристаллизации [138]:

$$\frac{dQ_L}{dt} - mc \frac{dT}{dt} = \alpha F(T - T_0), \quad (5.7)$$

где m – масса расплава, кг;

Q_L – теплота кристаллизации, Дж;

c – теплоемкость, Дж/(кг·К);

α – эффективный коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К);

F – площадь поверхности технологической пробы, м²;

T – температура расплава, °С;

T_0 – температура окружающей среды, °С;

t – время, с.

Для участков с нулевым выделением теплоты кристаллизации (выше температуры ликвидус и ниже температуры солидус) уравнение теплового баланса (5.7) принимает вид

$$- mc \frac{dT}{dt} = \alpha F(T - T_0). \quad (5.8)$$

Зависимость выделяющейся доли твердой фазы в расплаве от времени ($m_s(t)/m$) определяли, вычисляя функцию $\theta(t)$, которая характеризует скорость выделения теплоты кристаллизации сплава:

$$r_S(t) = \frac{\int_L \theta(t) dt}{\psi}, \quad (5.9)$$

$$\theta(t) = \xi \cdot \Delta T(t) + \frac{dT}{dt}, \quad (5.10)$$

$$\xi = \frac{\alpha F}{cm}, \quad (5.11)$$

$$\psi = \frac{L}{c}, \quad (5.12)$$

$$\Delta T(t) = T(t) - T_0, \quad (5.13)$$

где L – удельная теплота кристаллизации сплава, Дж/кг.

Значения параметра ξ рассчитывали для однофазных участков кривой охлаждения сплава для моментов времени начала ($t = t_L$) и конца затвердевания ($t = t_S$) пробы расплава [178]:

$$\xi = - \frac{dT/dt}{\Delta T(t)}. \quad (5.14)$$

Значения параметра ψ определяли из уравнения (5.9) с учетом того, что $r_S(t) = 1$ для момента времени полного затвердевания пробы расплава $t = t_S$ ($m = m_s$).

Ниже представлен алгоритм расчета входных параметров модели, полученных после обработки результатов термического анализа, обеспечивающий возможность автоматического определения значений объемной доли выделяющейся в процессе затвердевания твердой фазы в зависимости от времени и температуры на основе оценки функции скорости выделения теплоты кристаллизации сплава:

1. Вычисление первой производной температуры расплава от времени $dT(t)/dt$.
2. Поиск точки t_M , соответствующей максимальному значению первой производной $\text{Max}\{dT(t)/dt\}$.
3. Определение точки, соответствующей времени окончания затвердевания, t_S из условия $dT(t_S)/dt = \text{Min}\{dT(t)/dt\}$, $t > t_M$.
4. Расчет значения параметра $\xi(t_S)$ для момента времени t_S из уравнения (5.14).
5. Расчет функции $\theta(t)$, характеризующей скорость выделения теплоты кристаллизации сплава.
6. Определение интервала времени $t_L.. t_S$, соответствующего условию $\theta(t) > 0$.
7. Расчет значения параметра $\xi(t_L)$ для момента времени t_L .

8. Расчет значений ζ в интервале $t_{L..}$ t_S в приближении $\zeta = at + b$.

9. Расчет параметра $\psi = \int_{t_L}^{t_S} \theta(t) dt$.

10. Расчет объемной доли твердой фазы, выделяющейся при затвердевании расплава, с использованием уравнения (5.9).

Алгоритм вычисления объемной доли выделяющейся в процессе затвердевания твердой фазы в зависимости от времени и температуры с использованием экспериментальных данных термического анализа, на основе значений функции скорости выделения теплоты кристаллизации сплава, обеспечивает возможность автоматического расчета параметров двухфазной зоны в интервале кристаллизации сплава, без необходимости аппроксимации базовой линии (рис. 5.5).

Как видно из рис. 5.5, 5.6, литейные сплавы АК9, полученные сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием и синтезированные из композиционной суспензии Al/SiO_2 с использованием кварцевого песка, имеют несущественные различия в характере кристаллизации твердой фазы и морфологии эвтектических фаз.

Расчет содержания твердой фракции, выполненный для промышленных литейных алюминиевых сплавов, взятых на термический анализ, показал, что ход кристаллизации твердой фазы существенно отличается для различных марок сплавов (рис. 5.7–5.10, табл. 5.1–5.4). При этом изменения химического состава сплавов, которые допускаются в пределах, установленных ГОСТ 1583–89 для данной марки сплава, сопровождаются видимым разбросом значений содержания твердой фракции от температуры, и, как следствие, могут приводить к изменениям состояния металлической и композиционной суспензий в процессе получения из них литейных или дисперсно-упрочненных сплавов.

Апробация результатов расчета твердой фракции для промышленных литейных алюминиевых сплавов проводилась на предприятии ЗАО «БелВирТел» (г. Минск) с целью моделирования процессов литья и сокращения брака отливок на ОАО «Минский моторный завод».

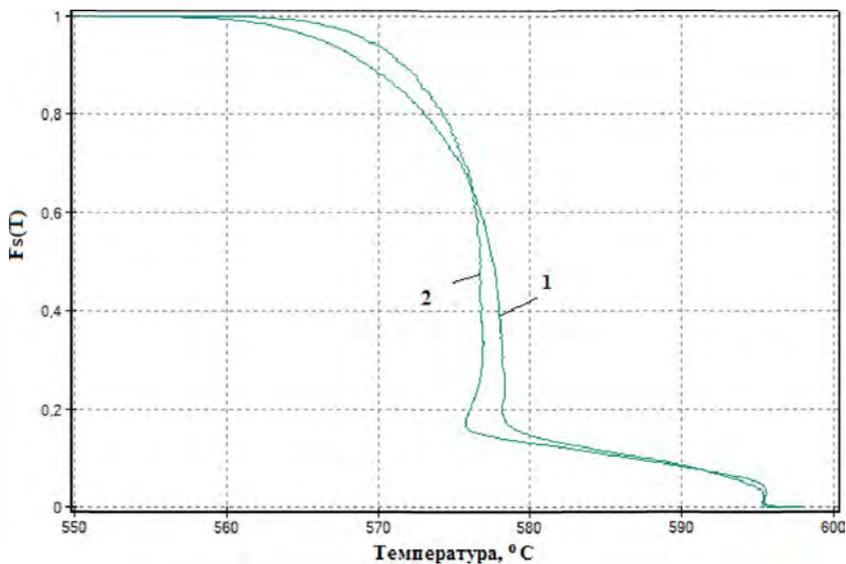


Рис. 5.5. Содержание твердой фракции в металлической ЖТ-суспензии в зависимости от температуры: в литейном сплаве АК9, полученном сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием (1); в литейном АК9, синтезированном из композиционной суспензии Al/SiO_2 с использованием кварцевого песка (2)

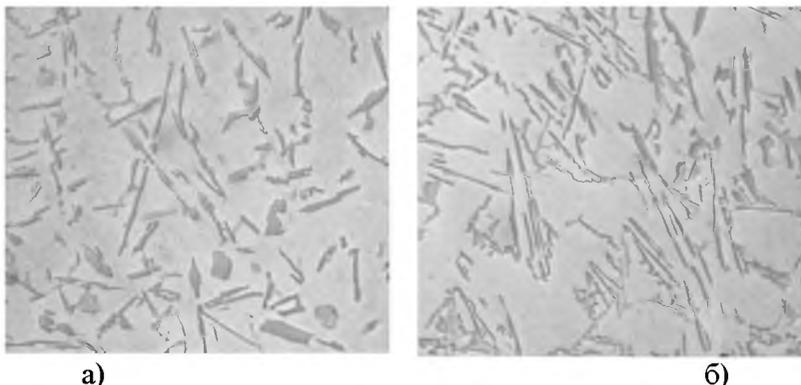


Рис. 5.6. Микроструктуры сплава АК9, полученного сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием (а); синтезированного из композиционной суспензии Al/SiO_2 с использованием кварцевого песка (б), $\times 200$

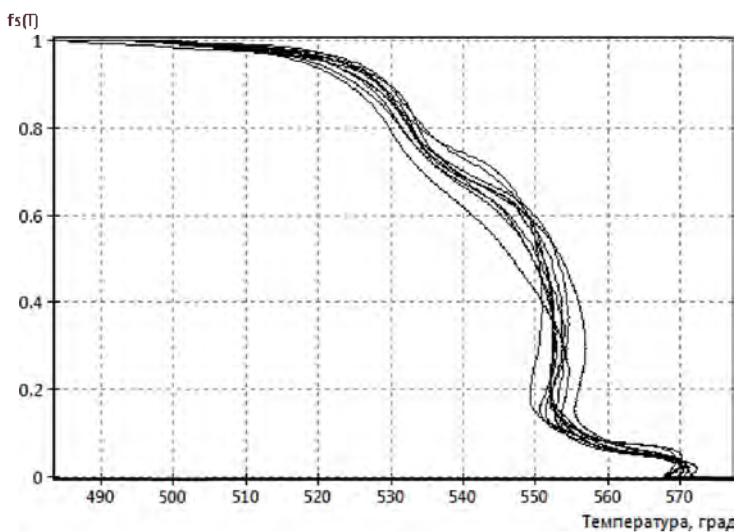


Рис. 5.7. Содержание твердой фракции в металлической ЖТ-суспензии сплавов АК12М2МgН, соответствующих ГОСТ 1583-89, в зависимости от температуры (табл. 5.1)

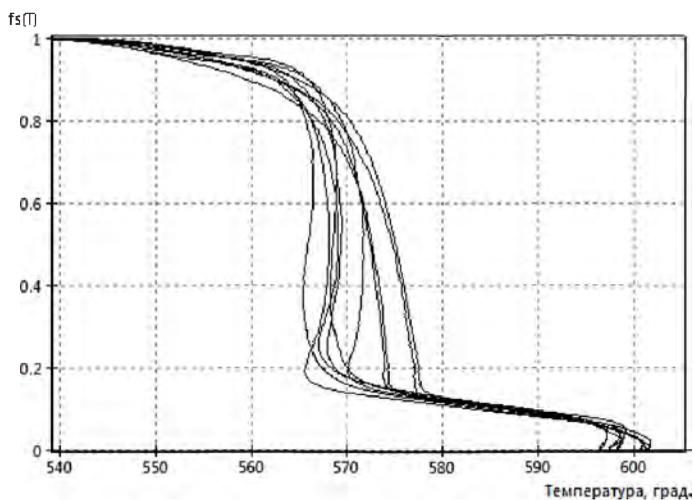


Рис. 5.8. Содержание твердой фракции в металлической ЖТ-суспензии сплавов АК9ч, соответствующих ГОСТ 1583-89, в зависимости от температуры (табл. 5.2)

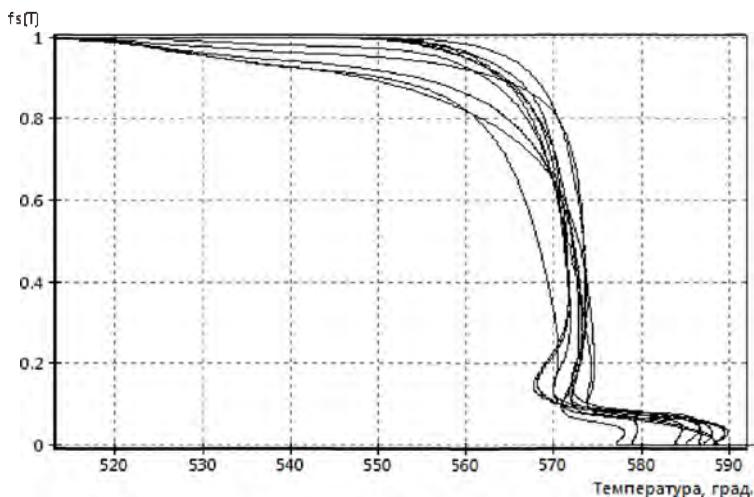


Рис. 5.9. Содержание твердой фракции в металлической ЖТ-суспензии сплавов АК9, соответствующих ГОСТ 1583-89, в зависимости от температуры (табл. 5.3)

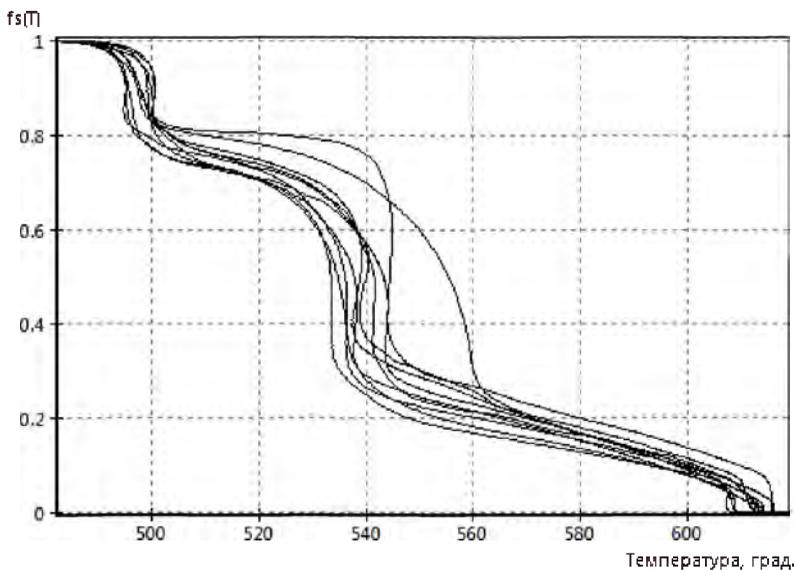


Рис. 5.10. Содержание твердой фракции в металлической ЖТ-суспензии сплавов АК5М4, соответствующих ГОСТ 1583-89, в зависимости от температуры (табл. 5.4)

Таблица 5.1

Химический состав исследуемых образцов сплава АК12М2МгН

№ образца	Si, %	Mg, %	Mn, %	Cu, %	Zn, %	Fe, %
1, 2	11,4	0,88	0,35	1,6	0,14	0,67
3, 4	11,2	0,89	0,35	1,64	0,14	0,66
5, 6	11,1	0,9	0,34	1,6	0,14	0,64
7, 8	11,1	0,88	0,36	1,6	0,14	0,70
9, 10	11,1	0,9	0,36	1,7	0,14	0,68

Таблица 5.2

Химический состав исследуемых образцов сплава АК9ч

№ образца	Si, %	Mg, %	Mn, %	Cu, %	Zn, %
1, 2	8,9	0,31	0,39	0,07	0,03
3, 4	8,75	0,36	0,37	0,10	0,03
5, 6	9,17	0,33	0,39	0,07	0,03
7, 8	8,70	0,33	0,37	0,10	0,03
9, 10	9,0	0,32	0,39	0,07	0,03

Таблица 5.3

Химический состав исследуемых образцов сплава АК9

№ образца	Si, %	Mg, %	Mn, %	Cu, %	Zn, %
1, 2	10,2	0,26	0,2	0,34	0,08
3, 4	10,2	0,27	0,2	0,37	0,08
5, 6	9,94	0,27	0,2	0,33	0,08
7, 8	10	0,26	0,2	0,34	0,09
9, 10	10,2	0,28	0,2	0,37	0,08

Таблица 5.4

Химический состав исследуемых образцов сплава АК5М4

№ образца	Si, %	Mg, %	Mn, %	Cu, %	Zn, %
1, 2	5,15	0,48	0,29	3,63	0,65
3, 4	5,2	0,5	0,29	3,73	0,65
5, 6	5,2	0,5	0,29	3,74	0,65
7, 8	5,23	0,5	0,29	3,76	0,65
9, 10	5,17	0,49	0,29	3,67	0,64

При проведении работ выполнялась оценка возможности использования результатов расчета твердой фракции для решения задачи калибровки моделей, заключающейся в подборе достоверных значений теплофизических свойств материалов. При подборе теплофизических свойств материалов особое значение имеет точность расчета функции твердой фазы, выделяющейся в интервале кристаллизации сплава. Подбор значений указанных данных для расчета представляет весьма трудоемкую работу, результаты которой оценивают путем сравнения полученных компьютерных моделей с реальной картиной брака литых изделий. При этом для калибровки одной модели, по опыту работы специалистов в области компьютерного моделирования литейных процессов, в среднем требуется получить около 8–10 вариантов предварительных расчетов с различными комбинациями значений параметров, а в некоторых случаях и больше.

Расчеты проводили для определения зависимостей содержания твердой фракции от температуры для сплавов следующих марок: АК9, АК9ч, АК5М4, АК12М2MгН по ГОСТ 1583–93. Установлено, что использование полученных данных снижает трудозатраты на калибровку компьютерных моделей в системе компьютерного моделирования литейных процессов ProCAST: адекватные результаты моделирования обеспечиваются при проведении не более двух предварительных расчетов. При этом информативность компьютерных моделей при автоматизированной диагностике литейного брака существенно повышается, так как в качестве критериев сравнитель-

ного анализа, кроме общей картины брака, используются еще и температурно-временные характеристики процесса.

В ходе практической апробации результаты расчета твердой фракции экспортировались в систему ProCAST для анализа процессов заполнения и затвердевания отливок типа «Корпус» и «Патрубок». Сравнительный анализ усадочных дефектов, полученных на основании компьютерного моделирования заполнения и затвердевания отливок, показал, что места образования усадочных дефектов и их размеры соответствуют местам образования дефектов и их размерам в реальных отливках, полученных в условиях литейного производства.

5.3. Контроль степени восстановления кремния в металлургических процессах получения литейных и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с использованием дисперсных кварцевых материалов

Данные термического анализа могут быть использованы для контроля степени восстановления кремния в металлургических процессах получения литейных и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с использованием дисперсных кварцевых материалов. При затвердевании сплава, полученного из композиционной суспензии Al/SiO_2 , на кривых охлаждения появляются изменения, которые связаны, согласно принципу непрерывности Н. С. Курнакова, с образованием новых фаз (α -Al раствора, эвтектики Al+Si, кристаллов первичного кремния), состав и количество которых определяются содержанием кремния в расплаве, выделившегося в результате реакции между алюминием и оксидом кремния.

С использованием данных термического анализа сплавов системы Al-Si, полученных сплавлением алюминия с кристаллическим кремнием, получены регрессионные модели для определения содержания кремния для доэвтектических сплавов Al-Si [179]:

$$S_i = 32,032 + 6,258 \cdot 10^{-2} T_L - 1,687 \cdot 10^{-4} T_L^2, \quad (5.15)$$

для заэвтектических сплавов Al-Si:

$$S_i = -11,419 + 1,727 \cdot 10^{-2} T_L - 0,409 \cdot 10^{-4} T_L^2, \quad (5.16)$$

где T_L – температура ликвидус, °С.

Повышение концентрации кремния в алюминии в процессе ТВО композиционной суспензии Al/SiO_2 , даже в десятых долях процента, резко меняет характер кристаллизации расплава. Зависимости содержания твердой фазы в доэвтектических ЖТ-сплавах системы $Al-Si$ в зависимости от температуры представлены на рис. 5.11, 5.12.

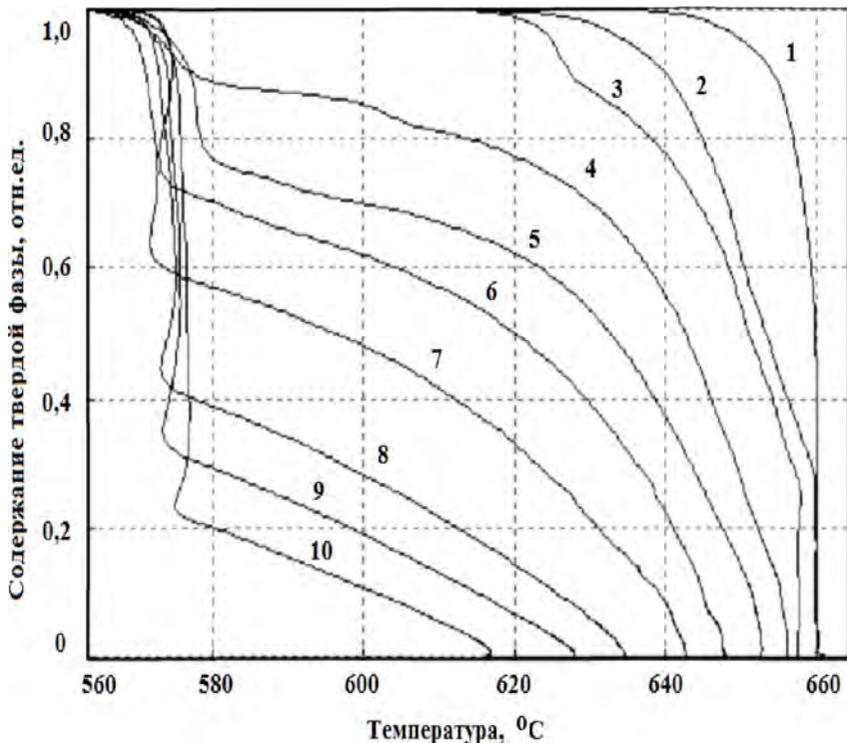


Рис. 5.11. Зависимости содержания твердой фазы от температуры в доэвтектических сплавах системы $Al-Si$: 1 – Al ; 2 – $Al-0,1\%Si$; 3 – $Al-0,5\%Si$; 4 – $Al-1,0\%Si$; 5 – $Al-1,5\%Si$; 6 – $Al-2,0\%Si$; 7 – $Al-3,0\%Si$; 8 – $Al-4,0\%Si$; 9 – $Al-5,0\%Si$; 10 – $Al-6,0\%Si$ (содержание кремния в % масс.)

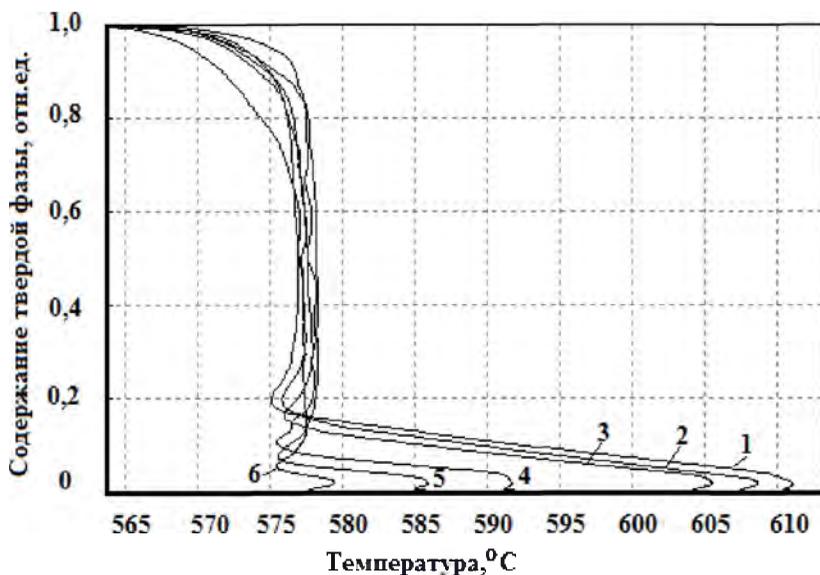


Рис. 5.12. Зависимости содержания твердой фазы от температуры в доэвтектических сплавах системы Al-Si: 1 – Al-7%Si; 2 – Al-8%Si; 3 – Al-9%Si; 4 – Al-10%Si; 5 – Al-11,0%Si; 6 – Al-11,5%Si (содержание кремния в % масс.)

В композиционных суспензиях Al/SiO_2 , в которых в качестве матричного сплава используется чистый алюминий, контроль стадии формирования ЖТ-расплава с требуемым содержанием твердой фазы (30–50 %) с использованием одних только средств измерения температуры осуществить невозможно, поскольку большая часть расплава (до 60 %) затвердевает при постоянной температуре (660 °C). В связи с этим потребуется использовать кинетические зависимости содержания твердой фазы алюминия от времени, полученные при термическом анализе расплава. Если объем расплава большой и полное время его затвердевания известно (из эксперимента или из расчета), то время начала операции перемешивания с целью формирования тиксотропной суспензии можно оценить по нормированным зависимостям, в которых текущее время отнесено к полному времени затвердевания небольшой технологической пробы расплава (рис. 5.13).

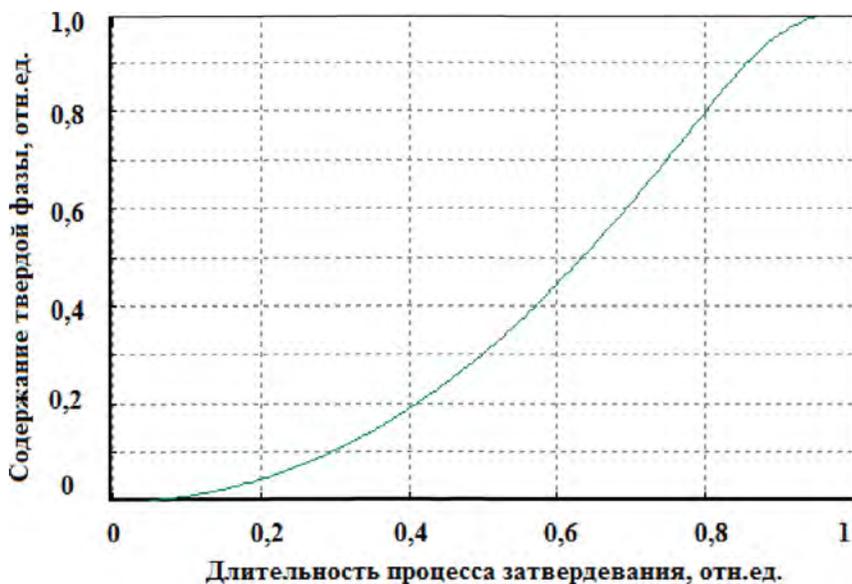


Рис. 5.13. Зависимости содержания твердой фазы от времени затвердевания алюминия марки А7 (время в относительных единицах: за 0 принято время начала затвердевания, за 1 – окончания затвердевания)

Как видно из представленных данных, наиболее целесообразным является использование в качестве матричных сплавы с содержанием кремния от 4 до 5 % (масс.), поскольку до начала формирования эвтектических колоний содержание кристаллов твердой фазы α -Al раствора составит от 30 до 50 %, необходимое для формирования тиксотропной металлической суспензии с последующим замешиванием армирующих частиц керамики. Температура расплава при этом достигает 577 °С (начало эвтектического превращения) и остается неизменной практически до полного затвердевания, что удобно для организации температурного контроля операции перемешивания расплава.

Практически вся масса твердой фазы в сплавах Al-Si с содержанием кремния от 12 до 13,5 % (масс.) затвердевает при постоянной температуре 576–577 °С. Контроль формирования требуемого количества твердой фракции с использованием одних только средств регистрации температуры осуществить невозможно. Зависимости

содержания твердой фазы в эвтектических $Al-Si$ ЖТ-сплавах в зависимости от температуры представлены на рис. 5.14.

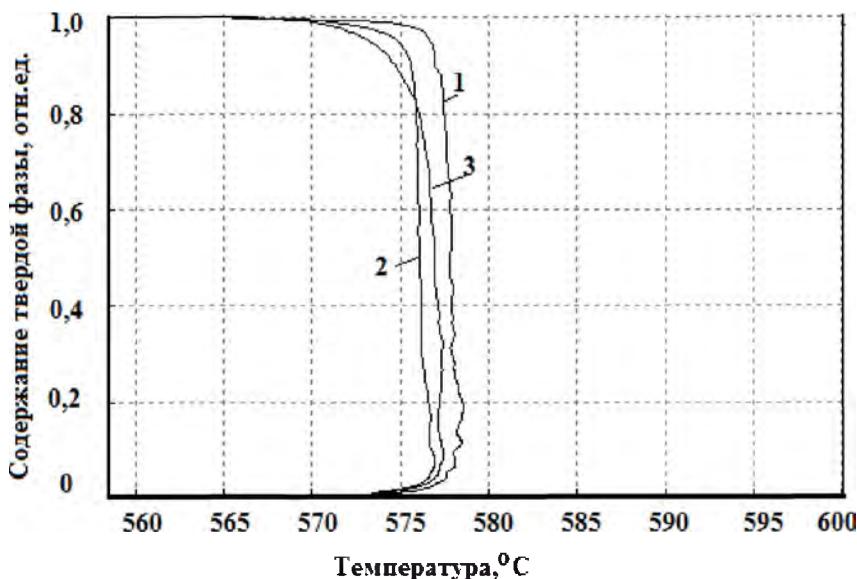


Рис. 5.14. Зависимости содержания твердой фазы от температуры в эвтектических сплавах системы $Al-Si$: 1 – $Al-12\%Si$; 2 – $Al-13\%Si$; 3 – $Al-13,5\%Si$ (содержание кремния в % масс.)

Кинетическая кривая затвердевания $Al-Si$ сплава эвтектического состава с содержанием кремния 12,5 % представлена на рис. 5.15. Сравнительный анализ кинетики затвердевания алюминия и сплава эвтектического состава (рис. 5.13, 5.15) показывает, что характер кристаллизации этих сплавов не меняется, однако в начальной стадии затвердевания формирование твердой фракции в эвтектическом $Al-Si$ сплаве осуществляется несколько медленнее, чем в алюминии. Например, за период времени, равный 0,4 от всей продолжительности затвердевания, сформируется лишь 15 % твердой фазы, в то время как за аналогичный период времени в алюминиевой ЖТ-суспензии сформируется 20 % твердой фазы.

В заэвтектических сплавах с содержанием кремния до 18 % (масс.) в силу небольшого количества образующейся первичной фазы процесс формирования металлической ЖТ-суспензии определя-

ется ростом эвтектических колоний практически при постоянной температуре 574–577 °С (рис. 5.16).

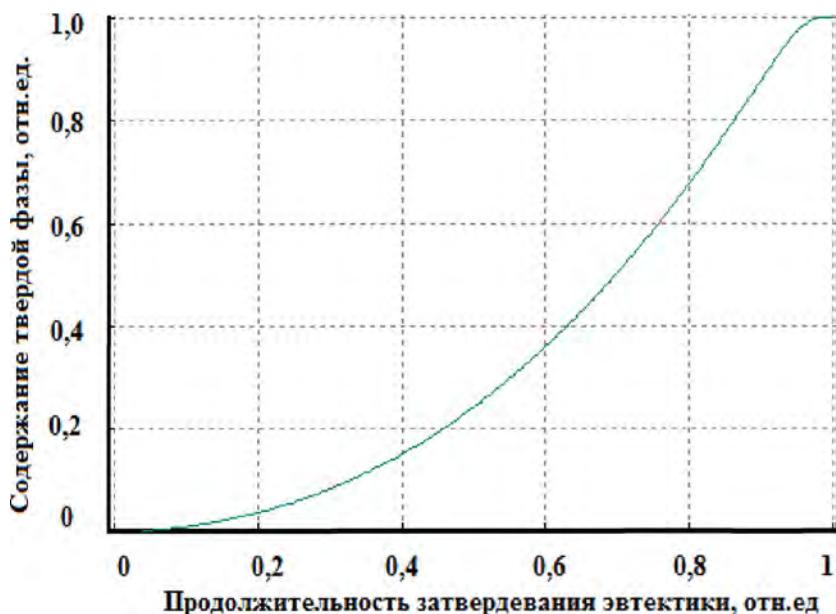


Рис. 5.15. Зависимости содержания твердой фазы от времени затвердевания сплава Al-12,5%Si (время в относительных единицах: за 0 принято время начала затвердевания, за 1 – окончания затвердевания)

При использовании в качестве матричного многокомпонентных литейных промышленных сплавов для определения степени восстановления кремния из кварцевых материалов алюминием при проведении ТВО композиционной суспензии Al/Si_2O_2 можно использовать методы регрессионного анализа для построения математических моделей с использованием данных термического анализа.

Так, для оценки содержания кремния и других элементов в сплавах АК9 и АК9ч математические модели строили в форме полиномов следующего вида:

– линейные уравнения с четырьмя входными параметрами

$$Y_i = b_0 + b_1 X_{i1} + b_2 X_{i2} + \dots + b_n X_{in}; \quad (5.17)$$

– нелинейные полиномиальные уравнения второго порядка

$$Y_i = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_1^2 + b_3 X_2 + b_4 X_2^2 + \dots + b_{2n} X_n^2, \quad (5.18)$$

где Y_i – зависимая переменная, соответствующая контролируемому параметру;

X_1, \dots, X_n – значения входного параметра в j м эксперименте;

b_0, b_1, \dots, b_{2n} – значения коэффициентов модели.

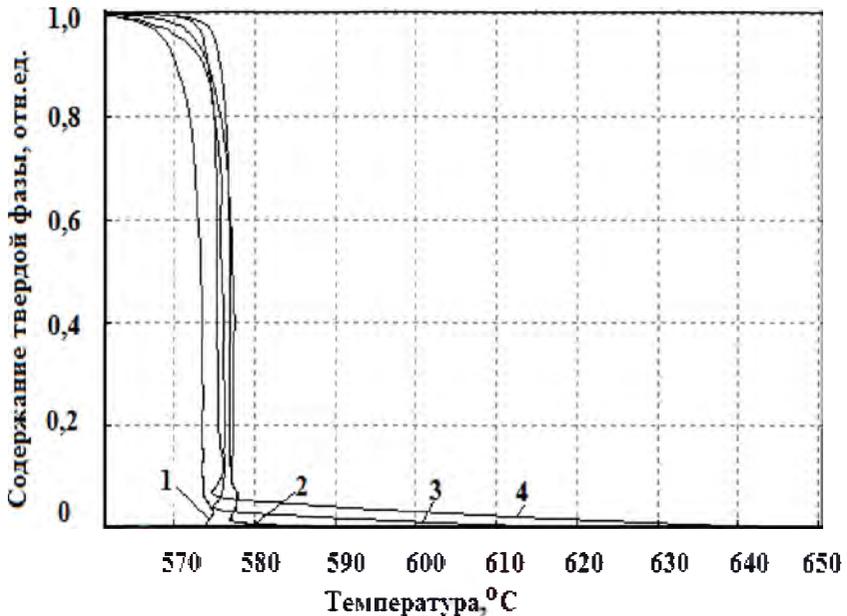


Рис. 5.16. Зависимости содержания твердой фазы от температуры в заэвтектических сплавах системы Al-Si: 1 – Al-14,5%Si; 2 – Al-16%Si; 3 – Al-17%Si; 4 – Al-18%Si (содержание кремния в % масс.)

Расчет коэффициентов моделей с m входными параметрами осуществлялся на основе метода наименьших квадратов, решением системы из $(m+1)$ уравнений с $(m+1)$ неизвестными. Для линейной регрессии (1) система уравнений имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} b_0 N + b_1 \sum_{i=1}^K X_{1i} + b_2 \sum_{i=1}^K X_{2i} + \dots + b_n \sum_{i=1}^K X_{ni} = \sum_{i=1}^K Y_i; \\ b_0 \sum_{i=1}^K X_{1i} + b_1 \sum_{i=1}^K (X_{1i})^2 + b_2 \sum_{i=1}^K (X_{1i} X_{2i}) + \dots + b_n \sum_{i=1}^K (X_{1i} X_{ni}) = \sum_{i=1}^K Y_i X_{1i}; \\ \dots \dots \dots \\ b_0 \sum_{i=1}^K X_{ni} + b_1 \sum_{i=1}^K (X_{1i} X_{ni}) + b_2 \sum_{i=1}^K (X_{2i} X_{ni}) + \dots + b_n \sum_{i=1}^K (X_{ni})^2 = \sum_{i=1}^K Y_i X_{ni}. \end{array} \right. \quad (5.19)$$

Если представить свободные члены в правой части уравнений матрицей Z :

$$Z = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^K Y_i \\ \sum_{i=1}^K Y_i X_{1i} \\ \dots \dots \dots \\ \sum_{i=1}^K Y_i X_{ni} \end{bmatrix}, \quad (5.20)$$

а коэффициенты при неизвестных в левой части матрицей A :

$$A = \begin{bmatrix} K & \sum_{i=1}^K X_{1i} & \sum_{i=1}^K X_{2i} & \dots & \sum_{i=1}^K X_{ni} \\ \sum_{i=1}^K X_{1i} & \sum_{i=1}^K (X_{1i})^2 & \sum_{i=1}^K (X_{1i} X_{2i}) & \dots & \sum_{i=1}^K (X_{1i} X_{ni}) \\ \dots \dots \dots \\ \sum_{i=1}^K X_{ni} & \sum_{i=1}^K (X_{1i} X_{ni}) & \sum_{i=1}^K (X_{2i} X_{ni}) & \dots & \sum_{i=1}^K (X_{ni})^2 \end{bmatrix}, \quad (5.21)$$

то получаем матричное уравнение:

$$A \cdot X = Z, \quad (5.22)$$

которое легко решается относительно матрицы X :

$$X = A^{-1} \cdot Z. \quad (5.23)$$

Полученная матрица является матрицей X , содержащей коэффициенты уравнения регрессии:

$$X = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \dots \\ b_n \end{bmatrix}. \quad (5.24)$$

Расчет коэффициентов нелинейных полиномиальных моделей осуществлялся аналогично вышеописанным способом, путем замены нелинейных параметров линейными ($X_i = x_i^2$).

В качестве входных параметров модели использовали температурные параметры кривых охлаждения сплавов (рис. 5.3). Химический состав сплавов представлен в табл. 5.1–5.4. Выходными параметрами моделей являлись содержание основных элементов сплава (кремния и магния). Структурная идентификация модели (выбор параметров модели) осуществлялась на основе анализа расчетных значений коэффициента линейной парной корреляции между входными и выходными параметрами. Интеркоррелированные входные параметры в модель не включались. Адекватность моделей проверяли с помощью значений F-критерия Фишера, принятых для уровня значимости $\alpha=0,05$ [180, 181].

Коэффициенты линейной парной корреляции между параметрами кривых охлаждения (входными параметрами) и содержанием элементов химического состава сплавов АК9 и АК9ч представлены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Значения коэффициентов линейной парной корреляции между параметрами кривой охлаждения и содержанием основных элементов химического состава сплавов АК9 и АК9ч

Выходные параметры моделей Y_i	Входные параметры моделей X_j			
	$TLL, ^\circ C$	$TLP, ^\circ C$	$TLH, ^\circ C$	$TEP, ^\circ C$
S_i	-0,93	-0,93	-0,83	-0,93
M_g	0,88	0,87	0,82	0,88

Значения коэффициентов полученных регрессионных моделей представлены в табл. 5.6. Результаты сравнительного анализа экспериментальных и расчетных значений содержания основных элементов химического состава сплавов АК9 и АК9ч (кремния, магния) представлены в табл. 5.7, 5.8.

Таблица 5.6

Коэффициенты модели для расчета содержания основных элементов химического состава сплавов АК9 и АК9ч

Параметр	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
S_i	57,24610458	-0,125069098	0,47772262	-0,0043146	-0,4283296
M_g	-1,63012758	0,068125617	-0,0396936	0,00093743	-0,0261885

Таблица 5.7

Расчетные значения содержания кремния в сплавах АК9 и АК9ч

Номер образца	Экспериментальное содержание кремния, %	Расчетное содержание кремния, %	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
1	2	3	4	5
1	8,9	9,07	0,17	1,91

Окончание табл. 5.7

1	2	3	4	5
2	8,9	8,85	0,05	0,56
3	8,75	9,08	0,33	3,77
4	8,75	8,48	0,27	3,09
5	9,17	9,04	0,13	1,42
6	9,17	8,97	0,2	2,18
7	8,7	9,12	0,42	4,83
8	8,7	9,08	0,38	4,37
9	9	9,09	0,09	1,00
10	9	8,67	0,33	3,67
11	10,2	10,19	0,01	0,10
12	10,2	10,00	0,2	1,96
13	10,2	10,25	0,05	0,49
14	10,2	9,99	0,21	2,06
15	9,94	9,94	0	0,00
16	9,94	9,93	0,01	0,10
17	10	10,04	0,04	0,40
18	10	10,07	0,07	0,70
19	10,2	10,15	0,05	0,49
20	10,2	10,02	0,18	1,76

Таблица 5.8

Расчетные значения содержания магния в сплавах АК9 и АК9ч

Номер образца	Экспериментальное содержание магния, %	Расчетное содержание магния, %	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
1	2	3	4	5
1	0,31	0,31	0	0,00
2	0,31	0,33	0,02	6,45

1	2	3	4	5
3	0,36	0,33	0,03	8,33
4	0,36	0,36	0	0,00
5	0,33	0,33	0	0,00
6	0,33	0,32	0,01	3,03
7	0,33	0,32	0,01	3,03
8	0,33	0,32	0,01	3,03
9	0,32	0,32	0	0,00
10	0,32	0,34	0,02	6,25
11	0,26	0,26	0	0,00
12	0,26	0,28	0,02	7,69
13	0,27	0,26	0,01	3,70
14	0,27	0,27	0	0,00
15	0,27	0,28	0,01	3,70
16	0,27	0,27	0	0,00
17	0,26	0,28	0,02	7,69
18	0,26	0,26	0	0,00
19	0,28	0,27	0,01	3,57
20	0,28	0,27	0,01	3,57

Полученные модели могут быть использованы для приближенной оценки содержания основных элементов химического состава литейных сплавов АК9 и АК9ч на основе алюминия в системах автоматизированного контроля металлургических процессов выплавки сплавов АК9 и АК9ч при производстве из них литейной продукции с использованием данных термического анализа.

5.4. Методы классификации в задачах контроля металлургических процессов получения алюминиевых сплавов

Математические модели, полученные с использованием методов регрессионного анализа, ограничены конкретными диапазонами

входных параметров, например, концентраций компонентов. Это приводит к тому, что контроль состава и свойств сплавов, получаемых в процессе плавки, устанавливается строго в соответствии с марками или типами сплавов. Оценки выходных параметров модели являются корректными только в том случае, если входные параметры математической модели соответствуют установленным ограничениям на модель. В реальных же технологических процессах параметры технологического процесса (и зависимые от них входные параметры модели, например, параметры кривых охлаждения сплавов) могут изменяться в очень широких диапазонах, выходящих за рамки модельных ограничений. Например, регрессионные модели для оценки содержания кремния в силуминах с использованием в качестве входных параметров модели температур начала и окончания кристаллизации сплава, ограничены областями, верхней или нижней границей которых является эвтектическая точка. В том случае, если в сплаве в процессе плавки концентрация легирующего элемента (кремния) окажется больше (для доэвтектических сплавов) или меньше (для заэвтектических сплавов), чем эвтектическая, результат оценки состава сплава может оказаться неверным (рис. 5.17) [182].

В таких случаях требуется предварительно принять решение, к какому классу сплавов относится входной вектор данных (кривая охлаждения).

Задача классификации бинарных сплавов доэвтектического и заэвтектического составов для системы Al-Si с использованием экспериментальных данных термического анализа (температуры ликвидус и расчетных значений функции твердой фазы, выделяющейся при кристаллизации сплава, от температуры), была решена на основе метрической модели.

В связи с тем, что полученные экспериментальные данные характеризуются функцией распределения объектов, близкой к линейному закону (коэффициент линейной парной корреляции для доэвтектических сплавов составляет 0,99), предложен метод классификации сплавов с использованием метрических оценок, представляющих наименьшие расстояния от объекта контроля до базовой линии (линии регрессии), рассчитанной методом наименьших квадратов для объектов заданного класса [182, 183]:

$$G_L(X_i) = \frac{\prod_{i=1}^m |x_{ij} - \hat{x}_i^L|}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (x_{ij} - \hat{x}_i^L)^2}}, \quad (5.26)$$

где \hat{x} – расчетное значение i -го признака, соответствующего базовой линии для объектов класса с номером L ; m – число признаков, используемых для идентификации объектов в двухмерном пространстве ($m = 2$).

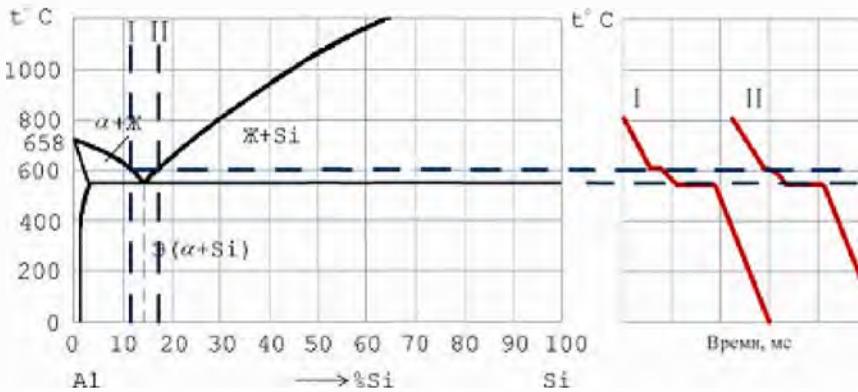


Рис. 5.17. Связь диаграммы состояния системы $Al-Si$ с температурно-временными зависимостями (кривыми охлаждения) двухкомпонентных сплавов доэвтектического (I) и заэвтектического (II) типов, полученными при термическом анализе пробы расплава [182]

С использованием модели (5.26) была построена диаграмма принадлежности (распределения вероятности) сплавов системы $Al-Si$ к группе доэвтектических и заэвтектических сплавов, с учетом линейного распределения объектов (рис. 5.18).

Сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных показал, что использованные методы классификации позволяют проводить идентификацию бинарного сплава системы $Al-Si$ с целью принятия решения о его принадлежности к группе доэвтектических или заэвтектических сплавов в автоматизированном режиме с ис-

пользованием данных термического анализа при наименьшем числе ошибок (для исследованной выборки число ошибок классификации равно нулю).

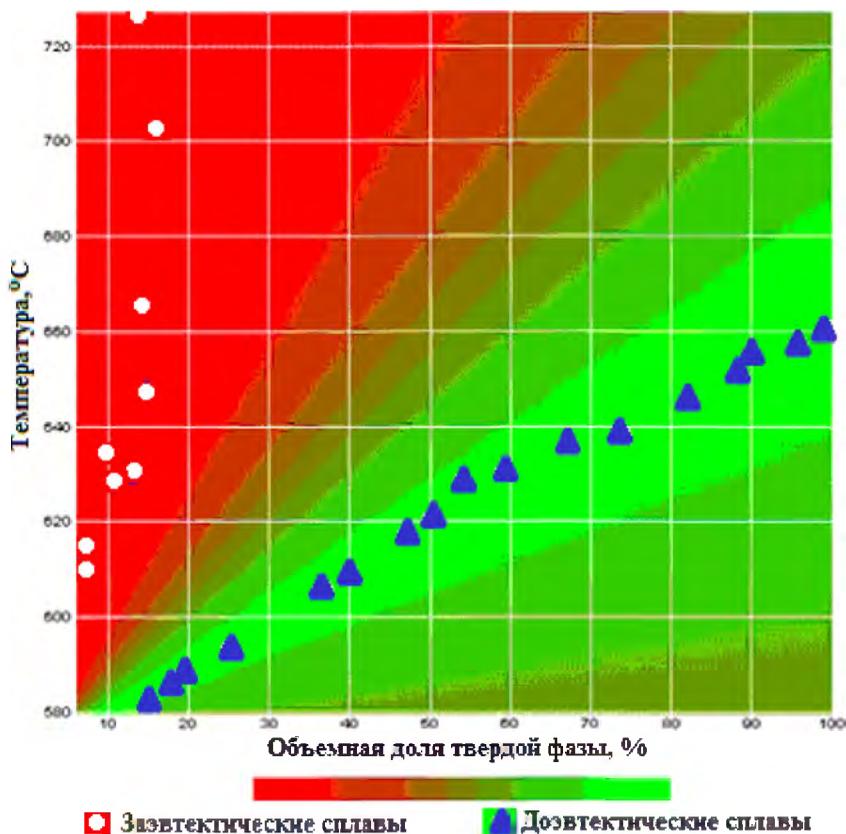


Рис. 5.18. Диаграмма идентификации доэвтектических и эвтектических сплавов системы Al-Si с использованием экспериментальных данных термического анализа на основе модели метрической классификации [182, 183]

Модель классификации сплавов в многомерных пространствах признаков может быть реализована с использованием статистических оценок среднего арифметического и дисперсии i -го признака с реализацией метода случайного выбора признаков из обучающего набора данных [184]:

$$G_L(X_j) = \sum_{i=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_i^L)^2 / (S_i^L)^2, \quad (5.27)$$

где L – номер класса ($L = 1, 2, \dots$),

j – номер объекта контроля,

i – номер информативного признака,

m – количество информативных признаков в выбранной совокупности,

\bar{x}_i^L, S_i^L – оценки математического ожидания и дисперсии i -го признака для объектов класса с номером L .

Принимается, что объект контроля с номером j принадлежит классу с номером L , если значение G_j удовлетворяет условию:

$$G_j(X_j) = \text{Min}\{G_L(X_j)\}. \quad (5.28)$$

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели решение о принадлежности объекта контроля заданному классу устанавливается в том случае, если нормированная (по отношению к дисперсии) сумма квадратов отклонений значений признака от среднего арифметического меньше, чем аналогичное значение для альтернативного класса.

Выбор признаков и формирование их совокупностей заданной размерности может осуществляться случайным образом, если общее число признаков является достаточно большим (больше 10–15), при этом значения вероятностей выбора всех признаков W_i на начальном этапе задаются

$$W_i = 1/N_\Sigma, \quad (5.29)$$

где N_Σ – общее количество информативных признаков.

На следующем этапе осуществляется случайный отбор m -мерных систем (совокупностей) информативных признаков (m – количество признаков в выбранной совокупности, $m < N_\Sigma$) с последующей оценкой принадлежности объектов контроля к заданному классу, проверкой результатов такой оценки и корректировкой вероятностей выбора признаков W_i .

Корректировка значений вероятностей выбора признаков W_i осуществляется с учетом их значений на предыдущем этапе и шага изменения вероятности ΔW :

$$W_{i,j+1} = W_{i,j} \pm \Delta W, \quad (5.30)$$

где i – номер признака, j – номер итерации (этапа) отбора признаков.

Знак \pm в уравнении определяется результатами проверки принадлежности объектов к заданному классу: вероятность выбора признака, попавшего в подсистему с максимальным числом ошибок классификации, уменьшается, а попавшего в подсистему с минимальным числом ошибок классификации увеличивается.

Шаг изменения вероятности отбора признаков ΔW определяется с учетом числа признаков в совокупности m , общего числа признаков N_Σ и числа исследуемых подсистем совокупностей признаков κ :

$$\Delta W = (N_\Sigma - m) / (N_\Sigma \cdot m \cdot \kappa). \quad (5.31)$$

После перебора систем признаков вероятность выбора часто встречающихся в удачных сочетаниях признаков становится существенно больше других и датчик случайных чисел начинает выбирать одно и то же наилучшее, или близкое к нему сочетание из m признаков. За наиболее информативную подсистему принимается та, при которой число ошибок классификации минимально.

Алгоритм расчета весовых коэффициентов признаков в данном случае следующий:

1. Определить начальное число признаков в совокупности (от 1 до N_Σ).
2. Вычислить начальные значения весов признаков $W_i = 1/N_\Sigma$.
3. Установить число исследуемых подсистем признаков κ .
4. Для каждой i -й подсистемы признаков установленной размерности сформировать случайным образом номера признаков без повторений.
5. Для каждого объекта в пространстве i -й подсистемы признаков вычислить значения функционала $G_j(X_j)$.

6. Для каждого объекта в пространстве i -й подсистемы признаков установить оценку принадлежности к заданному классу из условия $G_j(X_j) = \min\{G_L(X_j)\}$.

7. Для каждой i -й подсистемы признаков вычислить число ошибок классификации E_j .

8. Выполнить корректировку весов всех признаков с номерами, соответствующими i -й подсистеме признаков, если для i -й подсистемы достигается минимальное число ошибок E_j :

$$W_{j+1} = W_j + \Delta W$$

9. Выполнить корректировку весов всех признаков с номерами, соответствующими i -й подсистеме признаков, если для i -й подсистемы достигается максимальное число ошибок E_j :

$$W_{j+1} = W_j - \Delta W$$

10. Пункты 4–9 повторять заданное число K , раз (определяется пользователем).

11. Увеличить число признаков в совокупности на 1 и перейти к пункту 2, если число признаков в совокупности меньше N_Σ , иначе закончить вычисления.

Если число информативных признаков является не очень большим (менее 10–15), то можно обеспечить полный перебор всех возможных сочетаний признаков с оценкой числа ошибок классификации для каждой совокупности. В этом случае веса признаков рассчитываются в зависимости от числа ошибок классификации, к которым привело использование j -й совокупности признаков:

$$W'_j = \frac{E_\Sigma - E_j}{E_\Sigma R_j}, \quad (5.32)$$

где E_Σ – сумма всех ошибок классификации,

E_j – число ошибок классификации для j -й совокупности признаков,

R_j – размерность j -й совокупности признаков (число признаков в совокупности).

Алгоритм расчета весовых коэффициентов признаков в данном случае следующий:

1. Определить начальное число признаков в совокупности (от 1 до N_{Σ}).
2. Для каждой i -й подсистемы признаков установленной размерности сформировать номера признаков без повторений.
3. Для каждого объекта в пространстве i -й подсистемы признаков вычислить значения функционала $G_j(X_j)$.
4. Для каждого объекта в пространстве i -й подсистемы признаков установить оценку принадлежности к заданному классу из условия $G_j(X_j) = \min\{G_L(X_j)\}$.
5. Для каждой i -й подсистемы признаков вычислить число ошибок классификации E_j и весовые коэффициенты признаков W'_j .
6. Увеличить число признаков в совокупности на 1 и перейти к пункту 2, если число признаков в совокупности меньше N_{Σ} , иначе перейти к пункту 7.
7. Выполнить нормирование весовых коэффициентов признаков

$$W_i = \frac{\sum_{j=1}^{K_i} W'_{ij}}{\sum_{i=1}^{N_{\Sigma}} \sum_{j=1}^{K_j} W'_{ij}}. \quad (5.33)$$

После классификации сплава (определения принадлежности к группе доэвтектических или заэвтектических сплавов) расчет содержания кремния в сплаве может осуществляться с использованием регрессионных математических моделей.

В работе была решена задача классификации сплавов АК12М2MgH, АК9, АК9ч, АК5М4, АД31 с использованием экспериментальных данных термического анализа технологических проб указанных сплавов с использованием статистических оценок отклонений значения признака от среднего значения по классу, которые были получены на основе расчета нормированных (по отношению к дисперсии) сумм квадратов отклонений значений признака от среднего арифметического по формуле (5.27).

В рамках рассматриваемой модели классификации оценка принадлежности объекта контроля Z к заданному классу L устанавливалась в соответствии со значением нелинейной функции принадлежности [185]:

$$P(Z \in L) = \begin{cases} 0, & G_L = 0, \\ 1 - e^{-\ln(0.5) \cdot G_L / G_L}, & G_L \neq 0, \end{cases} \quad (5.34)$$

где G_i, G_L – статистические оценки отклонений значений признака от среднего значения по классу.

По результатам обработки компьютерного термического анализа сплавов АК12М2МгН, АК9, АК9ч, АК5М4 и АД31 построена диаграмма распределения с использованием экспериментальных данных термического анализа. Полученная диаграмма представлена на рис. 5.19.

Границы областей, соответствующих заданным маркам сплавов АК12М2МгН, АК9, АК9ч, АК5М4 и АД31, представлены на рис. 5.19 в виде диаграммы распределения сплавов в двухмерном пространстве информативных признаков – параметров термического анализа. Границей двух смежных классов является линия, соответствующая равной вероятности принадлежности сплава к заданному классу, при этом каждой точке граничной линии соответствует статистическая оценка отклонений значений признака $G_L = G_i$.

Представленная диаграмма позволяет провести идентификацию сплава в двухмерном пространстве температурных параметров фазовых превращений. Использование многомерных пространств признаков при оценке объектов контроля (сплавов) позволяет в большинстве случаев уверенно проводить их идентификацию даже, когда интервалы варьирования признаков объектов контроля, принадлежащих к разным классам (группам), перекрываются друг с другом.

Разработанные алгоритмы и программные средства, реализующие модели идентификации с использованием данных термического анализа, могут быть использованы для анализа данных и принятия решений в интеллектуальных системах контроля технологических процессов получения литейных и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов.

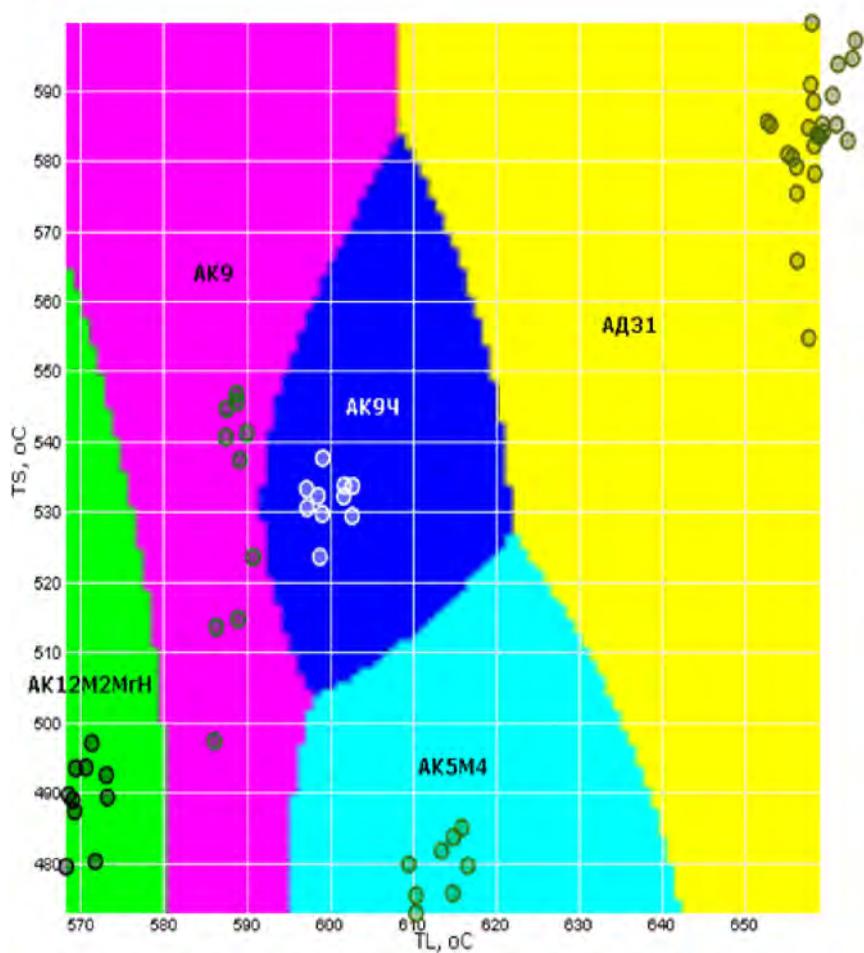


Рис. 5.19. Диаграмма классификации сплавов на основе алюминия АК12М2МгН, АК9, АК9ч, АК5М4, АД31 в пространстве температурных параметров фазовых превращений на основе модели метрической классификации [185]

5.5. Методы принятия решений в задачах контроля металлургических процессов получения алюминиевых сплавов

Несмотря на большие возможности и потенциал систем термического анализа, подкрепленные применением современных программно-аппаратных средств и математических методов обработки данных, использование параметров кривых охлаждения для контроля параметров микроструктуры алюминиевых сплавов в некоторых случаях может оказаться недостаточным.

При модифицирующей обработке (натрием, стронцием и другими элементами-модификаторами) сложнелегированного матричного сплава на основе системы $Al-Si$ активно протекают металлургические реакции между компонентами сплава (например, магнием) и модифицирующими добавками, при этом на кривых охлаждения технологических проб расплава, взятых из плавильной печи, могут наблюдаться изменения, в том числе температур фазовых превращений, которые связаны не с эффектом модифицирования эвтектики, а с изменением содержания основных элементов и фазового состава сплава. В таких случаях сложно выделить параметры кривой охлаждения, однозначно характеризующие эффект модифицирования эвтектики, и целесообразно использовать средства и методы контроля, обеспечивающих получение дополнительных данных о структуре алюминиевого сплава.

Широкое применение при производстве изделий из алюминиевых сплавов нашли методы неразрушающего контроля качества (НКК), не нарушающих целостность контролируемого изделия в процессе контроля. Методы НКК основываются на регистрации и анализе результатов взаимодействия физических полей (излучений) или веществ с объектом контроля, при этом характер этого взаимодействия зависит от химического состава, строения, состояния структуры контролируемого объекта. Методы неразрушающего контроля в зависимости от физических явлений, положенных в его основу, подразделяются на магнитные, электрические, вихретоковые, радиоволновые, тепловые, оптические, радиационные, акустические и контроль проникающими веществами (ГОСТ 18353–79).

Используемые методы НКК металлопродукции, как правило, предназначены для обнаружения скрытых дефектов в слитках, отливках и готовых изделиях. Наиболее широкое применение для

контроля скрытых макро- и микродефектов получили акустический, магнитный, вихретоковый, радиационный и проникающими веществами (капиллярный) методы. Следует отметить, что при радиационной и проникающей дефектоскопии требуется защита персонала от воздействия вредных излучений, жидкостей и паров. Процессы дефектоскопии магнитным методом требуют приложения магнитного поля и оценки остаточной намагниченности контролируемого объекта, в связи с этим его применение ограничено только изделиями, обладающими ферромагнитными свойствами. Чувствительность вихретокового метода зависит не только от химического состава материала отливки, но и размерной толщины объекта контроля, что требует дополнительной настройки параметров дефектоскопа.

Акустический неразрушающий контроль относится к числу наиболее универсальных методов НКК и может применяться для литых изделий, получаемых из алюминиевых сплавов, в том числе сложной конфигурации и больших типоразмеров. Требованиям НКК литейной продукции также удовлетворяют ультразвуковые методы контроля, которые нашли широкое распространение в машиностроении для контроля качества различных изделий. Однако при контроле изделий с плохим качеством поверхности с использованием ультразвуковых дефектоскопов возникают проблемы, связанные с введением в объект контроля ультразвуковых колебаний, а также с многократными отражениями сигнала и краевыми эффектами в литых изделиях сложных форм. В этих случаях вместо ультразвуковых дефектоскопов целесообразно использовать низкочастотные акустические методы, которые позволяют определить физико-механические свойства материала по упругим параметрам среды [186].

В низкочастотных акустических методах анализу подвергают частоты собственных колебаний (ЧСК) изделия, связанных с его структурой и свойствами. Эти методы являются одними из самых простых и надёжных для решения задач НКК литых изделий различных сложных форм и размеров. Контроль структуры и свойств литых изделий низкочастотным акустическим методом может осуществляться без предварительной подготовки, до их механической или термической обработки. При механическом возбуждении в металлических изделиях генерируются акустические колебания, реги-

страция и анализ которых позволяет проводить оценку особенностей микроструктурного состояния и свойств сплавов.

Таким образом, техническое обеспечение системы контроля металлургических процессов получения литейных и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с использованием дисперсных неметаллических материалов, в том числе дисперсно-упрочненных алюмооксидной керамикой, было представлено совокупностью методов термического и акустического анализов. Сбор данных методом акустического анализа в работе осуществлялся с использованием стандартных средств регистрации фонограмм (микрофона) U-образных технологических проб. Первичная обработка данных акустического анализа производилась с использованием преобразователя микропроцессорного на базе микроконвертора серии ADuC834/6, обеспечивающего функции автоматического преобразования входного сигнала из аналогового в цифровой вид (рис. 5.20).

Методы неразрушающего низкочастотного акустического контроля обеспечивают информацией о значениях собственных (резонансных) частот колебаний литых изделий или технологических проб (рис. 5.20, б и в). В зависимости от конфигурации изделия (при сложной геометрии отливки и наличии нескольких колебательных контуров) амплитудно-частотные зависимости могут иметь сложный вид (как результат наложения акустических колебаний от нескольких источников) и характеризоваться более, чем одним значением собственной (резонансной) частоты. В этом случае размерность вектора входных данных в системе контроля является величиной переменной.

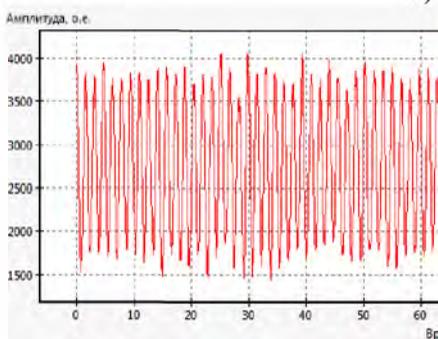
Множественность и вариативность данных термического и акустического анализов, описывающих такой сложный объект контроля как дисперсно-упрочненный алюминиевый сплав (в особенности, изменчивость формы кривых охлаждения в зависимости от фазового состава сплава и интенсивности его охлаждения в ЖТ-состоянии), существенно усложняют возможность автоматизированной обработки данных в системах контроля.

Отклонения кривых охлаждения литейных и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов от экспоненциальной зависимости могут носить сложный характер, поэтому параметры кривых охлаждения (критических точек) крайне трудно поддаются опреде-

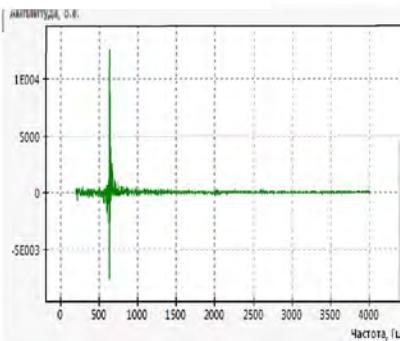
ленной классификации или систематизации с точки зрения формирования строго упорядоченных массивов данных.



а)



б)



в)

Рис. 5.20. Внешний вид компонентов измерительного микропроцессорного комплекса для акустического анализа (а), исходной фонограммы (б) и спектрограммы (в) с выделенной резонансной частотой

Если представить кривую охлаждения i -го дисперсноупрочненного алюминиевого сплава C_i в виде вектора определяю-

ших ее параметров X_j , то для многокомпонентного сплава размерность такого вектора N_j , как правило, величиной переменной:

$$C_j(X_j), \quad j=1,2,\dots, N_j, \quad (5.35)$$

где j – индекс (номер) параметра кривой охлаждения.

Отсутствие четких правил формирования векторов входных данных для описания сплавов представляет сложную проблему, которая существенно затрудняет использование традиционного математического аппарата построения регрессионных математических моделей для оценки подлежащих контролю свойств и параметров структуры сплава.

Следует также отметить, что для кривых охлаждения, получаемых в методах термического анализа с использованием одноразовых стандартизованных стаканчиков со встроенной термопарой, характерна очень высокая степень «зашумленности» экспериментальных данных термического анализа [176]. При проведении анализа в реальных условиях производства результаты измерений температурно-временных характеристик неизбежно содержат «шумы», обусловленные выделением газов из измерительной ячейки и конвекционными потоками в тигле, внешними воздействующими факторами, такими как воздушные потоки в цеху, сильными магнитными полями, стабильностью положения тигля с пробой и др. Наличие сильных помех, прежде всего отмечаемых в жидкофазной области термограммы, препятствуют реализации алгоритмов идентификации температуры начала фазовых превращений с использованием производных высокого порядка. Применение математических моделей с использованием производных второго и более высокого порядков для идентификации структурных превращений в сплавах в таких случаях становится затруднительным или даже невозможным.

Проблему нечеткости представления и сложности формализованного описания кривых охлаждения можно решать с использованием интеллектуальных методов вычислений (распознавания объектов, моделей нечетких вычислений, искусственных нейронных сетей). При использовании в системах контроля металлургических процессов с организованным обратным управляемым взаимодейст-

вием таких методов можно выполнять довольно сложные задачи, в том числе распознавания и классификации объектов, что, в случае успешного обучения системы, позволяет получить достоверный результат на основании данных, которые отсутствовали в обучающей выборке, а также неполных или «зашумленных», частично искаженных данных.

В основу вычислений для реализации алгоритма принятия решений была положена обобщенная модель нейро-нечетких вычислений для идентификации объекта [187, 188], в рамках которой рассчитывается интегральный показатель, учитывающий, насколько все признаки классифицируемого вектора соответствуют эталонному описанию. Для этого каждому признаку ставится в соответствие функция принадлежности, его вес в принятии решения и показатель его критичности, задаваемые параметрически (рис. 5.21).

Из схемы модели нейро-нечетких вычислений видно, что каждый из информативных признаков характеризуется набором параметров, в который входят $a_i, b_i, c_i, d_i, w_i, n_i$. При этом:

a_i, b_i, c_i, d_i – параметры, описывающие допустимые границы значения информативного признака;

w_i – вес (степень участия) значения признака в определении принадлежности к заданному классу сплавов;

n_i – бинарный (его значение равно либо 0 либо 1) параметр, определяющий имеет ли данный информативный признак критичное значение для заданного класса сплавов.

Параметры a_i, b_i, c_i, d_i являются параметрами линейно-аппроксимированной функции принадлежности φ (рис. 5.22):

$$\varphi = \begin{cases} 1 - \frac{b-x}{b-a}, & a \leq x \leq b, \\ 1, & b \leq x \leq c, \\ 1 - \frac{x-c}{d-c}, & c \leq x \leq d, \\ 0, & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \quad (5.36)$$

Таким образом, один класс N -мерного входного вектора полностью описывается векторами из шести параметров a, b, c, d, w и n , описывающими каждый информативный признак вектора.

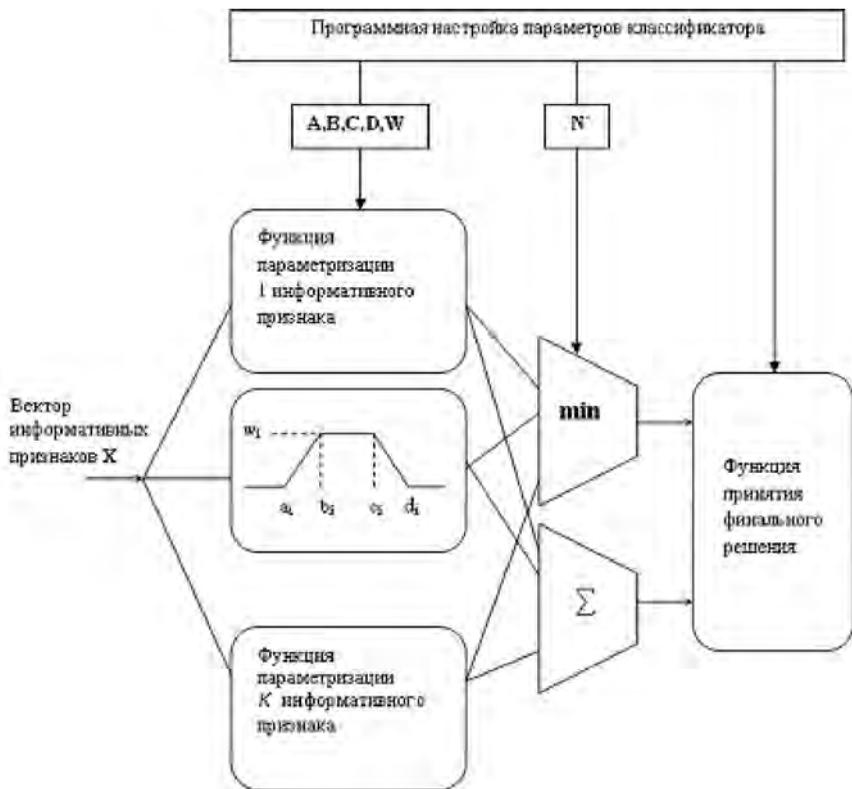


Рис. 5.21. Схема обобщенной модели идентификации [187, 188]

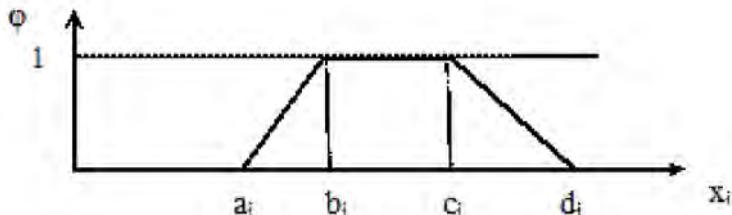


Рис. 5.22. Трапецидальная кусочно-линейная функция принадлежности

В результате обработки входного вектора информативных признаков каждый класс определяется на основе:

- суммы значений функций принадлежности всех признаков;

• минимума среди тех из них, для которых $n_i = 1$, то есть для критических признаков.

Эти данные используются для последующей постобработки, в ходе которой реализуется функция принятия финального решения на основе вычисления функционала Z [187, 188]:

$$Z = QL, \quad (5.37)$$

где

$$Q = \begin{cases} 1, & S(X) > p_2, \\ \frac{S(X) - p_1}{p_2 - p_1}, & p_1 \leq S(X) \leq p_2, \\ 0, & S(X) < p_1, \end{cases} \quad (5.38)$$

$$S(X) = \sum_{i=1}^n w_i \varphi(x_i, a_i, b_i, c_i, d_i); \quad (5.39)$$

$$\varphi(x_i, a_i, b_i, c_i, d_i) = \begin{cases} 0, & a_i > x_i, x_i > d_i, \\ \frac{d_i - x_i}{d_i - c_i}, & c_i \leq x_i \leq d_i, \\ 1, & b_i < x_i < c_i, \\ \frac{x_i - a_i}{b - a_i}, & a_i \leq x_i \leq b_i, \end{cases} \quad (5.40)$$

$$L = \min\{\varphi'(x_i, a_i, b_i, c_i, d_i)\}; \quad (5.41)$$

$$\varphi'(x_i, a_i, b_i, c_i, d_i) = \begin{cases} \varphi(x_i, a_i, b_i, c_i, d_i), & i \in N', \\ 1, & i \notin N', \end{cases} \quad (5.42)$$

p_1, p_2 – параметры линейно-аппроксимированного нечеткого порога (рис. 5.23).

Для определения параметров нейро-нечеткой модели идентификации объектов контроля (5.36)–(5.42) необходимо разработать алгоритмы расчета параметров линейно-аппроксимированной функции принадлежности (a_i, b_i, c_i, d_i) , параметров p_1, p_2 кусочно-

линейной функции нечеткого порога, весовых коэффициентов информативных признаков w_i .

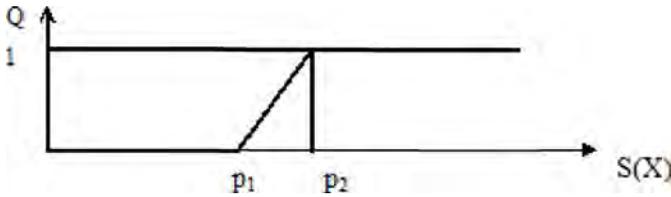


Рис. 5.23. Кусочно-линейная функция нечеткого порога

Алгоритм расчета параметров линейно аппроксимированной функции принадлежности может быть реализован на основе вычисления статистических оценок входных признаков X_i , значениями которых являются определенные в результате экспериментальных измерений параметры термического и акустического анализов:

1. Определить среднее арифметическое i -го признака \bar{x}_i .
2. Найти среднеквадратическое отклонение и дисперсию для i -го признака:

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2, \quad (5.43)$$

$$\sigma_i = \sqrt{\sigma_i^2}, \quad (5.44)$$

где n — количество объектов контроля заданного класса.

3. Вычислить значения параметров a_i, b_i, c_i, d_i , описывающие допустимые границы значений информативного признака:

$$a_i = \bar{x}_i - 3\sigma_i, \quad (5.45)$$

$$d_i = \bar{x}_i + 3\sigma_i, \quad (5.46)$$

$$b_i = \bar{x}_i - \sigma_i, \quad (5.47)$$

$$c_i = \bar{x}_i + \sigma_i. \quad (5.48)$$

4. Если для параметров a_i, b_i, c_i, d_i должно выполняться условие знакоположительности, а расчетные значения, полученные по формулам (5.45)–(5.48) меньше нуля, следует принять соответствующие значения параметров равными нулю.

Алгоритм расчета параметров p_1, p_2 кусочно-линейной функции нечеткого порога реализуется для объектов контроля заданного класса:

1. Из всех значений $S(X_j) = \sum_{i=1}^n w_i \varphi(x_i, a_i, b_i, c_i, d_i)$, соответствующих объектам контроля заданного j -го класса X_j , определить минимальное значение $\min\{S(X_j)\}$.

2. Значение $\min\{S(X_j)\}$ присвоить параметру p_2 .

3. Из всех значений $S(X_k) = \sum_{i=1}^n w_i \varphi(x_i, a_i, b_i, c_i, d_i)$, не соответствующих объектам контроля заданного j -го класса X_k ($j \neq k$), определить максимальное значение $\max\{S(X_k)\}$.

4. Значение $\max\{S(X_k)\}$ присвоить параметру p_1 .

Значения весовых коэффициентов признаков w_i могут быть определены в зависимости от выбранного типа модели классификации с обучением с использованием предложенных моделей классификации (5.27)–(5.33).

Таким образом, в рамках принятой модели рассчитывался интегральный показатель $S(X_k)$, который учитывал, насколько все признаки классифицируемого объекта (параметры контроля) соответствовали эталонному описанию. Для этого каждому признаку ставились в соответствие функция принадлежности, его вес в принятии решения и показатель его критичности, задаваемые параметрически. Наличие программного идентификатора объектов контроля (автоматического интерпретатора входных параметров), реализующего модель нейро-нечетких вычислений с функцией адаптации входных параметров по весовым параметрам, обеспечивало возможность подготовки принятия решения о состоянии объекта и его управлении.

Вычислительный алгоритм для определения расчетных параметров модели идентификации, разработанный с учетом принятых за

эталонные статистических оценок входных данных объектов контроля, представлен на рис. 5.24.

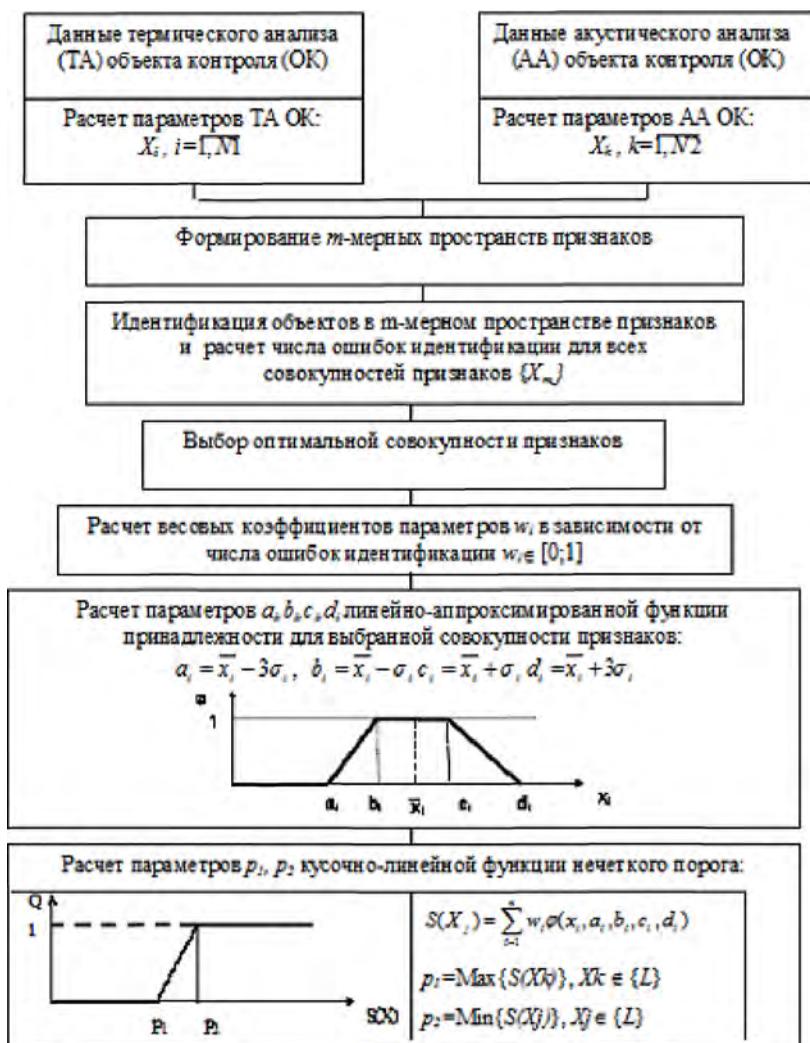


Рис. 5.24. Порядок определения параметров функций нейро-нечеткой математической модели, использованной в системе контроля структуры литейных и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов

Хранение информационных массивов организовано с использованием информационного ресурса – банка данных свойств (параметров) образцов литейных сплавов и литых изделий, управление которым организовано с помощью средств удаленного доступа (Интернет-соединения) пользователя.

Результаты опытной апробации подтвердили возможность практического использования разработанного подхода для контроля и принятия решений при производстве литых изделий из алюминиевых сплавов.

В условиях литейного цеха ОАО «Минский моторный завод» проведена апробация разработанных методов и средств обработки данных акустического и термического анализов для оценки степени модифицирования сложнолегированного поршневого сплава АК12М2МгН после модифицирующей обработки жидким флюсом.

С использованием методов термического и акустического анализов были исследованы технологические пробы, полученные после различных условий модифицирующей обработки (МО) расплава АК12М2МгН жидким флюсом.

Отбор образцов расплава осуществлялся в разовые измерительные ячейки (стаканчики) для термического и U-образную технологическую пробу для акустического анализов.

Были получены данные для анализа образцов технологических проб с различным временем выдержки расплава после модифицирования. Полученные образцы U-образных технологических проб представлены на рис. 5.25.

Были также получены кривые охлаждения сплава АК12М2МгН с различным временем выдержки расплава после модифицирующей обработки жидким флюсом при затвердевании технологических проб (рис. 5.26).

Данные термического и акустического анализов были обработаны с использованием разработанных программных средств с целью определения и выбора возможных параметров для контроля степени модифицирования сплава. Степень модифицирования оценивали по результатам цифрового металлографического анализа сплавов.

Результаты расчета параметров термического и акустического анализов образцов технологических проб сплавов представлены в табл. 5.9, 5.10.



Рис. 5.25. Образцы U-образных технологических проб сплава АК12М2Мг для акустического анализа

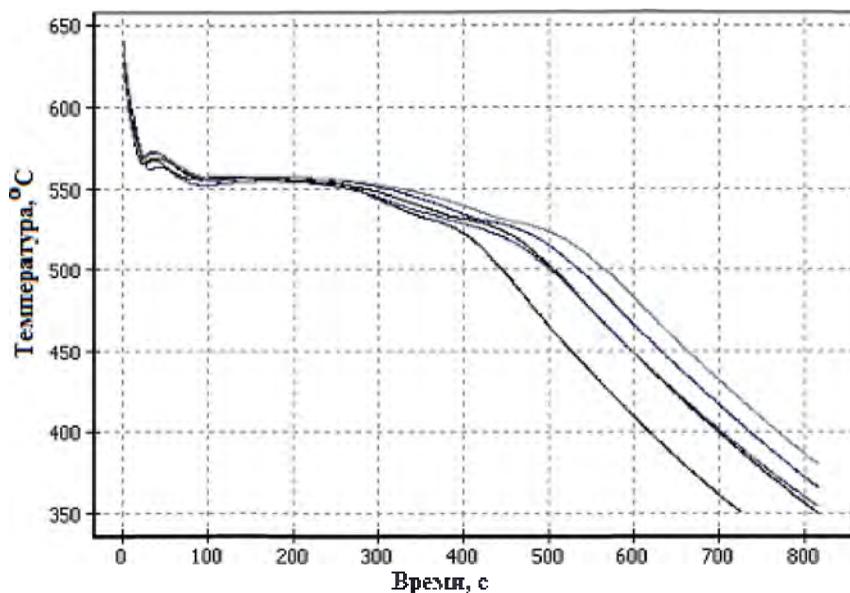


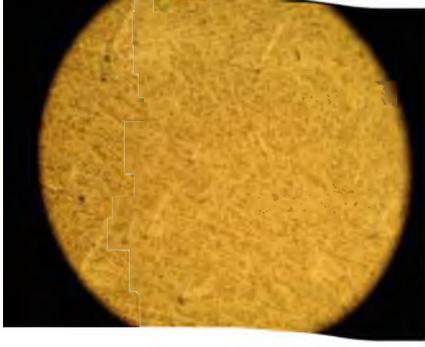
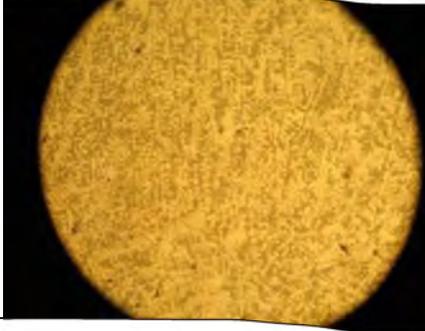
Рис. 5.26. Кривые охлаждения сплава АК12М2МгН с различным временем выдержки расплава после модифицирующей обработки жидким флюсом

Параметры кривых охлаждения технологических проб расплава АК12М2МгН с различным временем выдержки после модифицирующей обработки

Режим модифицирующей обработки (МО)	$T_{LL}-T_{TS},$ °C	$\tau_{T_{LL}-T_{TS}},$ с	$\tau_{T_{LL}},$ с	$T_{LL},$ °C	$\tau_{T_{TS}},$ с	$T_{TS},$ °C	$T_{EH},$ °C
Исходное состояние (без МО)	86,58	226,00	96,40	569,09	322,40	482,51	568,39
5 мин после МО	86,73	180,40	76,00	557,70	256,40	470,97	555,31
20 мин после МО	87,94	203,20	76,40	573,03	279,60	485,08	570,97
30 мин после МО	89,02	239,60	94,40	569,98	334,00	480,96	568,29
40 мин после МО	96,35	277,60	111,20	567,08	388,80	470,73	563,09
70 мин после МО	76,93	223,60	86,00	573,36	309,60	496,43	568,72
90 мин после МО	92,73	266,80	110,80	570,92	377,60	478,19	566,79

Таблица 5.10

Параметры акустического анализа АК12М2МгН
(технологические пробы при литье в кокиль)

Режим модифицирующей обработки (МО)	ЧСК, Гц	Изображение микроструктуры
Без МО	638±4,9	
После МО	637±3,2	
90 мин после МО	641±4,2	

Анализ полученных результатов показал, что параметры кривых охлаждения сплавов, полученные в условиях ОАО «Минский моторный завод», полностью соответствуют параметрам фазовых превращений сплава АК12М2МгН, независимо от степени модифицирования сплавов (рис. 5.27).

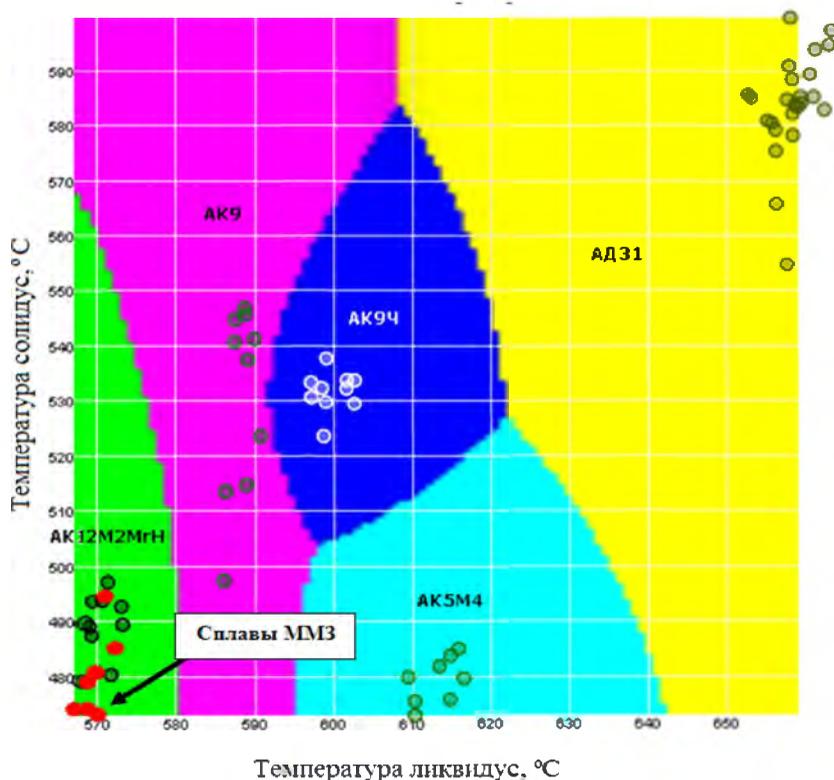
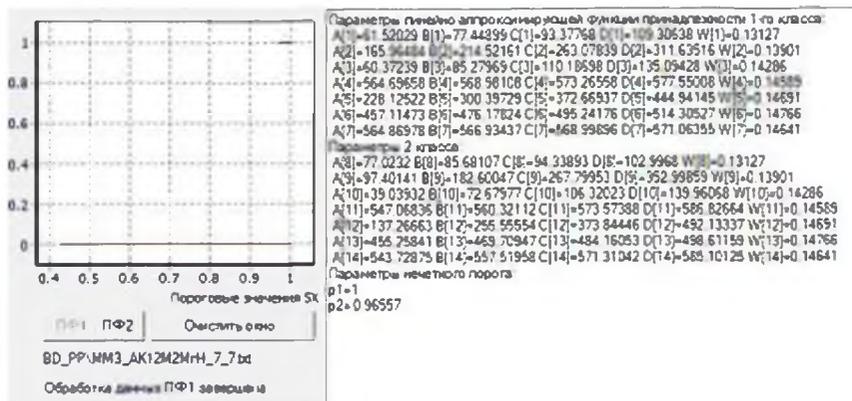


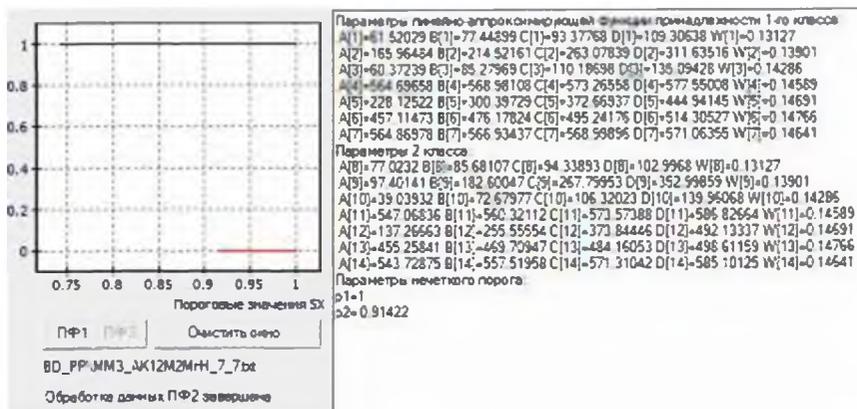
Рис. 5.27. Диаграммы распределения сплавов на основе алюминия, с областью идентификации сплавов марки АК12М2МгН (стрелкой обозначены данные, полученные на ОАО «Минский моторный завод»)

Однако использование параметров термического и акустического анализа проб расплава АК12М2МгН при различных режимах модифицирующей обработки жидким флюсом в рамках существующей технологии не позволило разделить модифицированные и не-

модифицированные сплавы, т.е. выполнить решение задачи идентификации (рис. 5.28), так как интегральный показатель $S(X)$ модели идентификации принимал одинаковые значения для разных классов сплавов (модифицированных и немодифицированных).



а)



б)

Рис. 5.28. Результаты расчета параметров функции нейро- нечеткого порога для модифицированных и немодифицированных сплавов АК12М2МгН (в качестве признаков использованы параметры затвердевания): а) расчет на основе параметров функций принадлежности первого класса (немодифицированные сплавы); б) расчет на основе параметров функций принадлежности второго класса (модифицированные сплавы)

Проблема идентификации модифицированных сплавов с использованием параметров затвердевания объясняется тем, что при модифицирующей обработке жидким флюсом расплава протекают процессы химического взаимодействия компонентов сплава и модифицирующего флюса, прежде всего, кремния и магния с фторсодержащими солями, входящих в состав флюса. Это сопровождается изменениями химического состава сплава и, как следствие, изменениями температур фазовых превращений. Значения параметров затвердевания в этом случае оказываются зависимыми не только от содержания элементов модификаторов (щелочных и щелочноземельных металлов), но и от изменений состава сплава и количественного соотношения образующихся при затвердевании фаз.

Получение U-образных технологических проб заливкой в кокиль привело к тому, что высокая скорость охлаждения при затвердевании сплава в кокиле нивелировала влияние модифицирующей обработки расплава. В связи с этим существенных различий в микроструктуре и в значениях ЧСК технологических проб, взятых на анализ, установлено не было (табл. 5.10).

В связи с этим для контроля степени модифицирования сплава АК12М2МгН использовали параметры акустического анализа образцов U-образной технологической пробы, полученных в разовой формы из стержневой смеси (рис. 5.29).

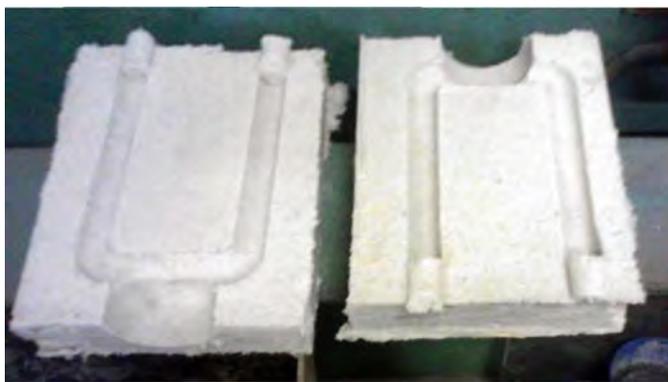
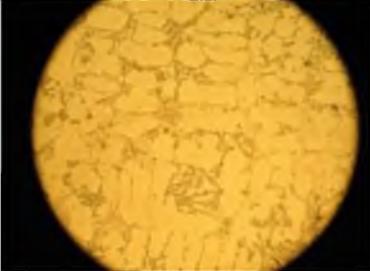
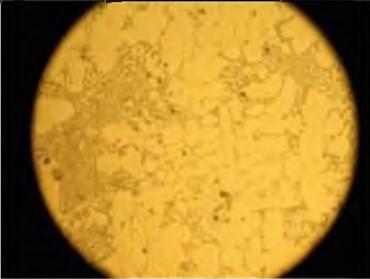


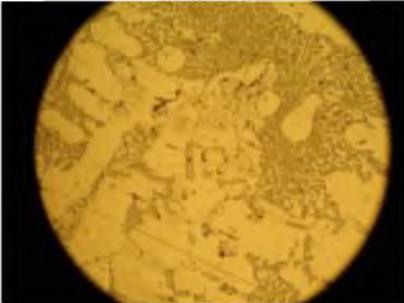
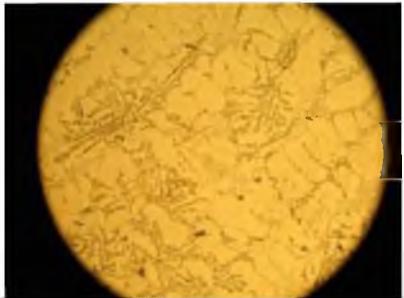
Рис. 5.29. Разовая форма из стержневой смеси для получения U-образной технологической пробы для акустического анализа

Параметры акустического анализа технологических U-образных проб, отлитых в формы из стержневой смеси, сплава АК12М2МгН представлены в табл. 5.11.

Таблица 5.11

**Параметры акустического анализа АК12М2МгН
(разовые технологические пробы)**

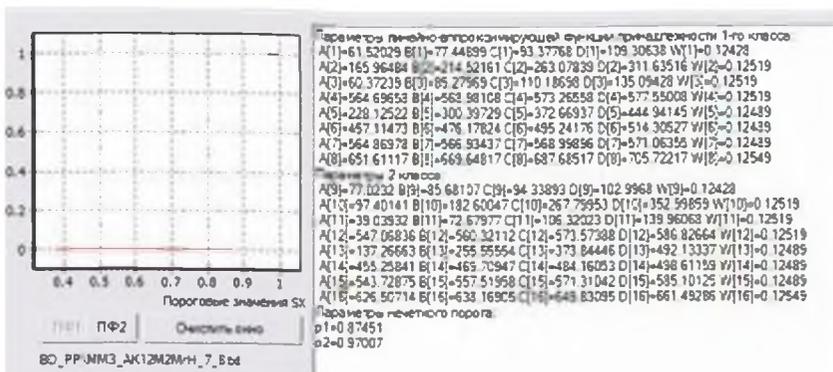
Режим модифицирующей обработки (МО)	ЧСК, Гц	Изображение микроструктуры
1	2	3
Исходное состояние (без МО)	688±4,3	
После МО (5 мин выдержки)	639±4,4	
После МО (20 мин выдержки)	639±4,2	

1	2	3
После МО (30 мин выдержки)	650±5,2	
После МО (70 мин выдержки)	678±5,0	

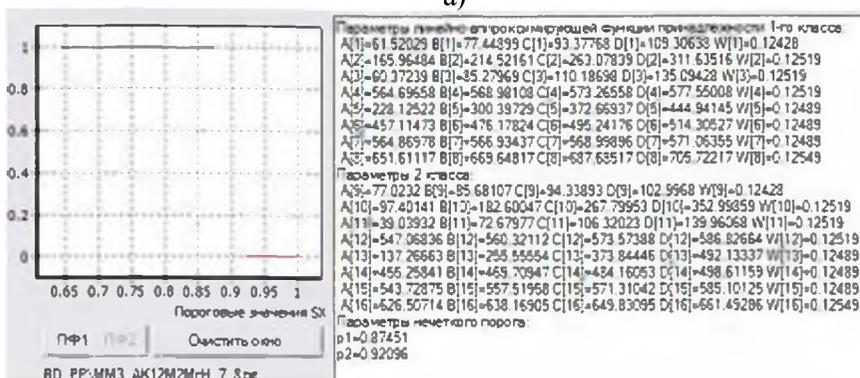
Анализ микроструктур показал, что модифицированная структура формируется при значительном времени выдержки расплава после его обработки флюсом (свыше 30 мин) в тонкостенных частях образцов проб, полученных при литье в кокиль, преимущественно, за счет высокой скорости охлаждения.

В пробах, полученных при литье в разовые формы, и в толсто-стенных частях проб, полученных при литье в кокиль, модифицирующий эффект обеспечивается в тех случаях, когда время после рафинирующей обработки расплава не превышает 20–30 мин.

Использование дополнительных параметров акустического анализа U-образных проб сплава АК12М2МгН позволило разделить модифицированные и немодифицированные сплавы, т.е. выполнить решение задачи идентификации (интегральный показатель модели идентификации для разных классов сплавов существенно различался, рис. 5.30).



а)



б)

Рис. 5.30. Результаты расчета параметров функции нейро-нечеткого порога для модифицированных и немодифицированных сплавов АК12М2МгН (в качестве признаков использованы параметры термического и акустического анализов): а) расчет на основе параметров функций принадлежности первого класса (немодифицированные сплавы); б) расчет на основе параметров функций принадлежности второго класса (модифицированные сплавы)

Полученные результаты подтвердили возможность практически-го использования разработанного метода контроля структуры алюминиевых сплавов с использованием данных низкочастотного акустического и термического анализов на основе нейро-нечеткой модели вычислений при модифицирующей обработке сплава АК12М2МгН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии представлены результаты исследования межфазного взаимодействия и особенностей физико-химических процессов на границе раздела фаз в системах $Al/SiO_2-Al_2O_3$ и Al/SiC при использовании жидкофазных и жидко-твердофазных технологических маршрутов синтеза сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов, а также разработки эффективных методов контроля металлургических процессов их получения.

Выполнен анализ современного состояния производства и технологических процессов получения композиционных сплавов на основе алюминия, упрочненных высокомодульными неметаллическими наполнителями. Показано, что актуальность исследований в области разработки ресурсосберегающих металлургических способов получения литейных и дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия с использованием доступных дисперсных керамических материалов обусловлена необходимостью обеспечить требуемый технико-экономический уровень и технологические преимущества при производстве конкурентоспособной металлопродукции из алюминиевых сплавов. Несмотря на большой практический интерес и обширные научные исследования в области разработки сплавов с особыми свойствами, упрочненных высокомодульными неметаллическими наполнителями, существующие технологии их получения до настоящего времени не позволяют реализовать низкочувствительное производство дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов в необходимых промышленности объемах. Чтобы устранить существующие ограничения производственных процессов получения таких сплавов, предлагается акцентировать внимание на совершенствовании жидкофазных и жидко-твердофазных металлургических методов обработки композиционных металлокерамических смесей.

Одними из наиболее доступных и недефицитных являются керамические материалы на основе оксида кремния (кремнезем, порошки кварцевого стекла). Однако их использование в качестве армирующих наполнителей, несмотря на низкую стоимость, нельзя признать перспективным для получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов из-за способности SiO_2 вступать в реакцию с

алюминием, что приводит к деградации армирующих фаз либо на этапе производства изделий, либо на этапе их эксплуатации. В связи с этим в рамках выполненных исследований разработаны альтернативные подходы, основанные на использовании кварцевых материалов в качестве исходного шихтового сырья для управляемого реакционного синтеза алюмооксидной керамики непосредственно в процессе металлургической обработки композиционных смесей Al/SiO_2 . В результате реакции SiO_2 с алюминием при разработанных технологических режимах обработки композиционной суспензии Al/SiO_2 , помимо оксида алюминия, происходит образование свободного кремния. Это позволяет использовать композиционные составы Al/SiO_2 также и в качестве металлургического сырья для производства традиционных литейных $Al-Si$ сплавов (силуминов).

Рассмотрены металлургические аспекты подготовки матричного сплава для получения дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов жидкофазными и жидко-твердофазными методами. Чтобы реализовать процесс синтеза литейных или дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с использованием дисперсных керамических материалов, на этапе получения и металлургической обработки жидкой композиционной смеси в плавильной печи требуется обеспечить полное усвоение и однородное распределение частиц керамики в объеме матричного расплава. Решить эту задачу путем замешивания керамических частиц в жидкий алюминий проблематично, так как из-за несмачиваемости расплавом алюминия дисперсные частицы порошка керамических наполнителей после окончания процесса перемешивания вновь всплывают на поверхность металлической ванны. Поэтому при разработке технологических маршрутов синтеза сплавов применялись ЖТ-методы для совмещения компонентов композиционных смесей, обеспечивающие лучшие условия введения дисперсных керамических частиц и более равномерное распределение их в объеме расплава.

Показано влияние и роль смачивания алюмооксидной и карбидной керамики жидкими алюминиевыми сплавами на физико-химические процессы, протекающие на межфазной границе раздела в системе «алюминий–керамическая фаза». Смачивание обеспечивает непрерывный физический контакт между расплавом и керамическими соединениями и является начальной стадией физико-химического взаимодействия жидкого алюминия с замешанными в

него дисперсными неметаллическими материалами. Формирование контактной поверхности в системе «расплав алюминия – частица кварцевого наполнителя» начинается с момента введения дисперсных кварцевых материалов в высоковязкую ЖТ-суспензию и развивается в процессе их перемешивания и последующей температурно-временной обработки композиционной смеси. Анализ работ, посвященных вопросам смачивания жидким алюминием керамических материалов, показал, что в процессе изотермической выдержки контактный угол в системах Al/SiO_2 и Al/Al_2O_3 может уменьшаться при увеличении температуры и времени изотермической выдержки, если отсутствует свободный доступ атомов кислорода к контактной поверхности. Уменьшение контактного угла с течением времени в этом случае сильнее проявляется при использовании аморфных материалов и с применением сплавов с высоким содержанием магния. Эти данные послужили физическим обоснованием возможности реализации технологии управляемого реакционного синтеза с использованием температурно-временной обработки композиционных суспензий Al/SiO_2 , $Al-Ti/SiC$ с целью обеспечения эффекта самопроизвольного смачивания керамических частиц в расплаве алюминия.

В результате выполненных исследований были разработаны технологические маршруты получения литейных (система $Al-Si$) и дисперсно-упрочненных (системы $Al/SiO_2-Al_2O_3$, $Al-Ti/SiC$) алюминиевых сплавов, в которых синтез частиц алюмооксидной и карбидной керамики осуществляется непосредственно в расплаве, в металлургическом цикле температурно-временной обработки композиционных составов (Al/SiO_2 , $Al-Ti/SiC$) при относительно небольших перегревах композиционной смеси (до 800–900 °С). Образующиеся в процессе управляемого реакционного синтеза частицы алюмооксидной и карбидной керамики имеют поверхностные слои, обеспечивающие их самопроизвольное смачивание расплавом алюминия.

Получение из кремнезема алюмооксидной керамики с контактным поверхностным Al_2O_3 слоем, обеспечивающим самопроизвольное смачивание жидким алюминием, открывает перспективы низкзатратного производства дисперсно-упрочненных сплавов на основе системы $Al-Si$, так как устраняются основные проблемы, присущие жидкофазным и жидко-твердофазным технологиям их

получения: полное усвоение расплавом армирующих частиц Al_2O_3 , их однородное распределение в матрице, и, как следствие, прочная межфазная связь по границам раздела.

Применение различных методов обработки композиционной суспензии в разработанных технологических маршрутах (жидко-твердофазных, жидкофазных, управляемого реакционного синтеза новых фаз) не позволяет однозначно отнести их к какому-либо одному из известных способов получения алюмоматричных композиционных сплавов и характеризует их как гибридные технологии, совмещающие особенности различных процессов получения АКС.

Важной задачей технологического процесса получения алюминиевых сплавов в ЖТ-состоянии является обеспечение контроля состояния как металлических, так и композиционных суспензий. При выборе требуемых режимов технологических маршрутов получения композиционной суспензии, прежде всего, необходимо иметь информацию о температурах фазовых превращений и содержании твердой фракции, выделившейся из расплава при данной температуре во время его затвердевания.

В работе представлена методика определения объемной доли выделяющейся в процессе затвердевания расплава твердой фазы (содержания твердой фракции жидко-твердофазной металлической суспензии) как функции от времени с использованием экспериментальных данных термического анализа. Расчет содержания твердой фракции выполнен на основе определения функции скорости выделения теплоты кристаллизации сплава и обеспечивает возможность решения поставленной задачи без вычисления базовой линии, которая требуется при использовании методов классического (ньютоновского) термического анализа. Полученные зависимости содержания твердой фракции от температуры в интервале кристаллизации алюминиевых сплавов обеспечивают возможность разработки и контроля жидко-твердофазных технологических маршрутов получения литейных и дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов с использованием керамических материалов.

Особенностью монографии является систематизация и анализ накопленного научного опыта в области компьютерного моделирования рассматриваемых физико-химических процессов, а также методов классификации с нечеткими правилами формализованного описания объектов исследования, которые могут быть использова-

ны в задачах контроля металлургических процессов получения алюминиевых сплавов. Применение модели нейро-нечетких вычислений доведено до уровня программно-практической реализации и апробировано в задачах идентификации промышленных алюминиевых сплавов с модифицированной структурой с использованием данных термического и акустического анализов сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rohatgi, P.K. Metal-matrix Composites / P.K. Rohatgi // Defence Science Journal. – 1993. – Vol. 43, No 4. – PP. 323–349.
2. Yoshinori Nishida. Introduction to Metal Matrix Composites: Fabrication and Recycling / Springer Science & Business Media, 2013. – 203 p.
3. Панфилов, А.А. Проблемы и перспективы развития производства и применения алюмоматричных композиционных сплавов / А.А. Панфилов, Е.С. Прусов, В.А. Кечин // В сб. трудов Нижегородского гос. техн. университета им. Р.Е. Алексеева. – 2013. – № 2 (99). – С. 210–217.
4. Brian Cantor. Metal and Ceramic Matrix Composites / Brian Cantor, Fionn P.E. Dunne, Ian C. Stone // CRC Press. – 2003. – 430 p.
5. Bala G. Narasimha. A Review on Processing of Particulate Metal Matrix Composites and its Properties / Bala G. Narasimha, Vamsi M. Krishna, Dr. Anthony M. Xavier // International Journal of Applied Engineering Research. – 2013. – Vol. 8, No 6. – PP. 647–666.
6. Asthana, R. Cast metal-matrix composites. I: Fabrication techniques / R. Asthana // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 1997. – Vol. 5, No 4. – PP. 251–278.
7. Ejiolor, J. U. Developments in the Processing and Properties of Particulate Al-Si Composites / J. U. Ejiolor, Ramana Reddy // JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 1997. – Vol. 49, No 11. – PP. 31–37.
8. Benji Maruyama. Discontinuously reinforced aluminum: Current status and future direction / Benji Maruyama // JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 1999. – Vol. 51, No 11. – PP. 59–61.
9. Satyanarayana, K.G. Recent developments and prospects in cast aluminium matrix composites / K.G. Satyanarayana, R.M. Pillai, Chandrasekhar Ballemettu Pai // Transactions-Indian Institute of Metals. – 2002. – Vol. 55, No 3. – PP. 115–130.
10. Реализация потенциальных возможностей дисперсно-упрочненного алюмоматричного композиционного материала в реальных условиях антифрикционного контакта / Ю.А. Курганова [и др.] // Технология металлов. – 2013. – № 6. – С. 41–47.

11. Badia, F.A. Dispersion of graphite particles in aluminium castings through injection of the melt / F.A. Badia, P.K. Rohatgi // *Trans. A.F.S.* – 1969. – Vol. 77. – PP. 402–406.

12. Composites of aluminium alloys: fabrication and wear behaviour / F. M. Hosking [et al.] // *Journal of Materials Science.* – 1982. – Vol. 17, No 2. – PP. 477–498.

13. Abbasipour, B. Compocasting of A356-CNT composite / B. Abbasipour, B. Niroumand, S. M. Monir Vaghefi // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2010. – Vol.20. – PP. 1561–1566.

14. Ravi, B. Characterization of Aluminium Matrix Composites (AA6061/B₄C) Fabricated by Stir Casting Technique / B. Ravi, B. Balu Naik, J. Udaya Prakash // *4th International Conference on Materials Processing and Characterization, Materials Today: Proceedings 2.* – 2015. – PP. 2984–2990.

15. Ali Mazahery. Extruded AA6061 alloy matrix composites: The performance of multi-strategies to extend the searching area of the optimization algorithm / Ali Mazahery, Mohsen Ostad Shabani // *Journal of Composite Materials.* – 2014. – Vol. 48, No 16. – PP. 1927–1937.

16. Shabani, M.O. Suppression of Segregation, Settling and Agglomeration in Mechanically Processed Composites Fabricated by a Semi-solid Agitation Processes / Mohsen Ostad Shabani, Ali Mazahery // *Trans. Indian Inst. Met.* – 2013. – Vol. 66, No 1. – PP. 65–70.

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

18. Processing and characterisation of particulate reinforced aluminium silicon matrix composite / A.M.S. Hamouda [et al.] // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* – 2007. – Vol. 25, No 2. – PP. 11–16.

19. Raja Selvam, J. D. Microstructure and some mechanical properties of fly ash particulate reinforced AA6061 aluminum alloy composites prepared by compocasting / J. David Raja Selvam, D.S. Robinson Smart, I. Dinaharan // *Materials and Design.* – 2013. – Vol. 49. – PP. 28–34.

20. Щерецкий, А.А. Теоретические и технологические основы получения литых заготовок из композиционных материалов на основе алюминия и циркония с дисперсными частицами: дис...Д-ра техн. наук / А.А. Щерецкий. – Киев, 2007. – 453 с.

21. Затуловский, С.С. Литые композиционные материалы: монография / С.С. Затуловский, В.Я. Кезик, Р.К. Иванова. – Киев: Техника, 1990. – 237 с.

22. Курганова, Ю.А. Разработка и применение дисперсно упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении: дис...д-ра техн. наук / Ю.А. Курганова. – М., 2008. – 285 с.

23. Калашников, И.Е. Развитие методов армирования и модифицирования структуры алюмоматричных композиционных материалов: дис...д-ра техн. наук / И.Е. Калашников. – Москва, 2011. – 428 с.

24. Литые дисперсно-упрочненные алюмоматричные композиционные материалы: изготовление, свойства, применение / Т. А. Чернышова [и др.] // Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2012. – 296 с.: ил.

25. Гаврилин, И.В. Разработка теории и технологии композиционного литья: дис...д-ра техн. наук / И.В. Гаврилин. – Владимир, 1991. – 352 с.

26. Панфилов, А.А. Разработка алюмоматричных композиционных сплавов и усовершенствование жидкофазной технологии их получения для отливок с повышенными триботехническими свойствами : дис...канд. техн. наук / А.А. Панфилов. – Владимир, 2011. – 136 с.

27. Луц, А.Р. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего: учебное пособие / А.Р.Луц, И.А. Галочкина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 82 с.

28. Мальцева, Л. А. Жидкофазные технологии получения композиционных материалов. Матрицы. Упрочнители: учебное пособие / Л. А. Мальцева, В. А. Шаропова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 120 с.

29. Курбаткина, Е.И. Исследование и разработка технологии плавки и литья слитков бор-содержащих композиционных алюминиевых сплавов с целью изготовления листов радиационно-защитного назначения : дис...канд. техн. наук / Е.И. Курбаткина. – М., 2014. – 131 с.

30. Рафальский, И.В. Физико-химические основы синтеза силуминов с использованием кварцосодержащих материалов / И.В. Рафальский, А.В. Арабей, Б.М. Немененок. – Минск: БНТУ, 2015. – 140 с.

31. Арабей, А.В. Ресурсосберегающие способы синтеза силуминов с использованием кварцосодержащих материалов, лома и отходов алюминиевых сплавов: дис... канд. техн. наук / А.В. Арабей. – Минск, 2014. – 243 с.
32. Повышение экологической безопасности процессов плавки и рафинирования алюминиевых сплавов / С.П. Задрущий [и др.]. – Минск: БНТУ, 2012. – 231 с.
33. Волочко, А.Т. Переработка и использование алюминиевых отходов в производстве порошков, паст, композиционных и керамических материалов / А.Т. Волочко. – Минск: Бел. наука, 2006. – 302 с.
34. Weiss, D.J. Casting metal matrix composites / D.J. Weiss // *Metal Progress*. – 1998. – Vol. 153, No 3. – PP. 29–30.
35. Trends of composite casting technology and joining technology for castings in Japan / T. Noguchi [et al.] // *International Journal of Cast Metals Research*. – 2008. – Vol. 21, No 1–4. – PP. 219–225.
36. Косников, Г. А. Жидкофазные технологии получения алюмоматричных композитов / Г.А. Косников // *Литейное производство*. – 2014. – № 3. – С. 19–24.
37. Fabrication of particle dispersed aluminum alloy composites by comocasting process and their properties / Akira Watanabe [et al.] // *Journal of Japan Institute of Light Metals*. – 1988. – Vol. 38, No 10. – PP. 626–632.
38. Ćosić, M. Fabrication and behaviour of Al–Si/SiC composite in cavitation conditions / M. Ćosić, Marina Dojcinovic, Zagorka Acimovic-Pavlovic // *International Journal of Cast Metals Research*. – 2014. – Vol. 27, No 1. – PP. 49–55.
39. Wear Properties of A356/Al₂O₃ Metal Matrix Composites Produced by Semisolid Processing / K.S. Alhawari [et al.] // *The Malaysian International Tribology Conference 2013, Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 68. – PP. 186–192.
40. Черепанов, А.И. Получение литейного композиционного материала на основе алюминия, упрочненного дисперсными частицами: дис...канд. техн. наук / А.И. Черепанов. – Красноярск, 2004. – 162 с.

41. Fabrication of aluminium metal matrix composite / C. Saravanan [et al.] // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*. – 2015. – Special Issue 7. – PP. 82–87.

42. Ourdjini, A. Settling of silicon carbide particles in cast metal matrix composites / A. Ourdjini, K.C. Chew, B.T. Khoo // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2001. – Vol. 116, No 1. – PP. 72–76.

43. Investigation of discontinuously reinforced aluminium metal matrix composite fabricated by two different micron ceramic reinforcements ($ZrSiO_4$, B_4C): Comparative study / K. Shirvanimoghaddam [et al.] // *Kovove Mater.* – 2015. – Vol. 53, No 3. – PP. 139–146.

44. Dolata-Grosz, A. Solidification and structure of heterophase composite / A. Dolata-Grosz, M. Dyzia, J. Śleziona // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2007. – Vol. 20, No 1–2. – PP. 103–106.

45. Пат. 4786467 США Process for preparation of composite materials containing nonmetallic particles in a metallic matrix, and composite materials made thereby / Michael D. Skibo, David M. Schuster. Действует с 22.11.1988 г.

46. Ghahremanian, M. Compcasting of an $Al-Si-SiC_p$ Composite Using Powder Injection Method / M. Ghahremanian, B. Niroumand // *Solid State Phenomena*. – 2008. – Vol. 141–143. – PP. 175–180.

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

48. Курганова, Ю.А. Разработка порошковых брикетов для изготовления литых композиционных материалов / Ю.А. Курганова, Т.А. Чернышова // *Физика и химия обработки материалов*. – 2007. – №3. – С. 57–61.

49. Mazahery, A. Development of high-performance $A356/nano-Al_2O_3$ composites / A. Mazahery, H. Abdizadeh, H.R. Baharvandi // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – Vol. 518. – PP. 61–64.

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

51. Production and characterization of rich husk ash particulate reinforced AA6061 aluminum alloy composites by compcasting / J. Altwyn

Kingsly Gladston [et al.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2015. – Vol. 25. – PP. 683–691.

52. Kennedy, A.R. The incorporation of ceramic particles in molten aluminium and the relationship to contact angle data / A.R. Kennedy, A.E. Karantzalis // *Materials Science and Engineering A.* – 1999. – Vol. 264. – PP. 122–129.

53. Rajan, T.P.D. Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites / T. P. D. Rajan, R. M. Pillai, B. C. Pai. // *Journal of Materials Science.* – 1998. – № 33. – PP. 3491–3503.

54. Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на ее строение, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства литейных сплавов / Э.Х. Ри [и др.] . – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 177 с.

55. О воздействии импульсных магнитных полей на расплавы / В.А. Глушечков [и др.] // *Металлургия машиностроения.* – 2012. – № 4. – С. 47–50.

56. Грабовый, В.М. Выбор технологии электрогидроимпульсной подготовки расплава к заливке / В.М. Грабовый // *Металлургия машиностроения.* – 2009. – №1. – С. 29–34.

57. Найдек, В.Л. Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмореагентной обработкой их расплавов / В.Л. Найдек, А.В. Наривский. – Киев: Наукова Думка, 2008. – 183 с.

58. Влияние импульсного лазерного излучения на структуру и свойства алюмоматричных композиционных материалов, армированных частицами SiC / Р.С. Михеев [и др.] // *Физика и химия обработки материалов.* – 2006. – №6. – С. 17–22.

59. Косников, Г.А. О перспективах разработки литейных наноструктурных композиционных алюмоматричных сплавов / Г. А. Косников, В.А. Баранов, С.Ю. Петрович // *Литейщик России.* – 2011. – № 9. – С. 34–40.

60. Rahul Gupta. Ultrasonic assisted casting of aluminum matrix composite / Rahul Gupta, B.S.S.Daniel, G.P.Chaudhari. // *International Journal of Applied Research in Mechanical Engineering (IJARME).* – 2013. – Vol. 3, No 1. – PP. 26–30.

61. Косников, Г. А. Применение ультразвуковой обработки сплавов в жидком и двухфазном состояниях при получении наноструктурных алюмоматричных композитов для изделий общемашиностроительного и специального назначения с повышенными рабочи-

ми характеристиками / Г.А. Косников, А.С. Эльдарханов // Литейщик России. – 2013. – № 10. – С. 20–22.

62. Киселев, А.В. Получение литых композиционных материалов с алюминиевой матрицей воздействием на расплавы низкочастотными колебаниями: дис...канд.хим.наук / А.В. Киселев. – Екатеринбург, 2006. – 141 с.

63. Analysis of Semi-solid Processing for Metal Matrix Composite Synthesis Using Factorial Design / Kratus Ranieri [et al.] // Materials Research. – 2012. – Vol. 15, No 1. – PP. 144–150.

64. Khasravi, H. Effects of compocasting process parameters on microstructural characteristics and tensile properties of A356-SiCp composites / H. Khasravi, H. Bakhshi, E. Salahinejad // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2014. – Vol. 24, No 8. – PP. 2482–2488.

65. Prasad, K.N.P. Effect of Squeeze pressure on the hardness and wear resistance of Aluminium flyash composite manufactured by stir-squeeze casting / K.N.P. Prasad, M. Ramachandra // International Journal of Engineering Inventions. – 2013. – Vol. 3, No 4. – PP. 1–8.

66. Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering. Edited by K.U.Kainer / WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. – 313 p.

67. Mattox, D. M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing / D. M. Mattox // Cambridge University Press, 2014. – 944 p.

68. Garcia-Cordovilla, C. Pressure Infiltration of Ceramic Particulates by Liquid Metals / C. Garcia-Cordovilla, Enrique Louis, J. Narciso // Acta Materialia. – 1999. – Vol. 47, No 18. – PP. 4461–4479.

69. Тренкина, М. В. Современные методы получения литых композиционных материалов / М.В. Тренкина, М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Материалы V международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 21–25 сентября 2015г. – Краматорск: ДГМА, 2015. – С.155–156.

70. Амосов, А.П. Литые СВС-композиты / А.П. Амосов // Литейное производство. – 1999. – №1. – С. 36–37.

71. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов / А.Р. Луц, А.Г. Макаренко // Самара: СамГТУ, 2008. – 175 с.

72. Гаврилин, И.В. САМ-процесс – метод композиционного литья / И.В. Гаврилин // *Литейное производство*. – 1996. – № 9. – С. 28–29.

73. Kandalova, E.G. In situ synthesis of Al/TiC in aluminum melt / E.G. Kandalova, Li Peijie, V.I. Nikitin // *Materials Letters*. – 2003. – PP. 1434–1436.

74. Anandakrishnan Veeramani. Investigations of flank wear, cutting force, and surface roughness in the machining of $Al6061-TiB_2$ in situ metal matrix composites produced by flux-assisted synthesis / Anandakrishnan Veeramani, A. Mahamani // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2011. – Vol. 55, No 1. – PP. 65–73.

75. Пат. 2159823 РФ, МКИ С22С1/10, С22С1/06, С22С21/00 **Металлические композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных керамическими частицами TiB_2 / Анимеш ДЖА (GB); Стюарт Мартин КЭННОН (GB); Крис ДОМЕТАКИС (GB); Элизабет ТРОТ (GB). Заявл. 23.03.1996; с 27.11.2000 – 2 с.**

76. Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry / Edited by John Cuppoletti, InTech, 2011. – PP. 205–224.

77. High-strength and highly-uniform composites produced by com-casting and cold rolling processes / Sajjad Amirkhanlou [et al.] // *Materials and Design*. – 2011. – Vol. 32, No 4. – PP. 2085–2090.

78. Yufeng, Wu. Fabrication of metal matrix composite by semi-solid powder processing / Yufeng Wu // *Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, Iowa State University, USA, 2011.* – 161 p.

79. New design of aluminium based composites through combined method of powder metallurgy and thixoforming / Lygia Maria Policarpo Ferreira [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 939. – PP. 68–75.

80. In Situ $Al_2O_3-TiB_2/Al-Cu$ composite fabricated by reaction pressing of $TiO_2-Al-B-CuO$ system / M.A. Zongyi [et al.] // *J.Mater.Sci.Technol.* – 1996. – Vol.12. – PP. 25–28.

81. Браутман, Л. **Композиционные материалы. Том 1: Поверхности раздела в металлических композитах / Л. Браутман, Р. Крок. – М.: Мир, 1978. – 438 с.**

82. **Взаимодействие металлических расплавов с армирующими наполнителями / Т. А. Чернышова [и др.]. – М.: Наука, 1993. – 269 с.**

83. Nikhilesh Chawla. Mechanical Behavior of Particle Reinforced Metal Matrix Composites / Nikhilesh Chawla, Yu-Lin Shen // *Advanced Engineering Materials*. – 2001. – Vol.3, No.6. – PP. 357–370.

84. Effect of different reinforcements on composite-strengthening in aluminium / A.K. Kuruvilla [et al.] // *Bulletin of Materials Science*. – 1989. – Vol. 12, No 5. – PP. 495–505.

85. Microstructure and interface characteristics of B_4C , SiC and Al_2O_3 reinforced Al matrix composites: a comparative study / K.M. Shorowordi [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – Vol. 142, No 3. – PP. 738–743.

86. Barbara Previtali. Application of traditional investment casting process to aluminium matrix composites / Barbara Previtali, Dante Pocchi, Cataldo Taccardo // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2008. – Vol. 39, No 10. – PP. 1606–1617.

87. Modification of As-cast Al-Mg/ B_4C composite by addition of Zr / M. Reayat [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 685. – pp. 70–77.

88. Ray, Y. Lin. Interface Evolution in Aluminum Matrix Composites During Fabrication / Ray Y. Lin. // *Key Engineering Materials*. – 1995. – Vol.104. – PP. 507–522.

89. Asthana, R. Reinforced cast metals: Part II Evolution of the interface / R. Asthana // *Journal of Materials Science*. – 1998. – Vol. 33, No 8. – PP. 1959–1980.

90. Структура межфазных границ и механическое поведение композиционного материала на основе алюминия, армированного частицами карбида кремния / Т.А. Чернышова [и др.] // *Перспективные материалы*. – 1997. – №1. – С. 27–33.

91. Yaghmaee, M.S. Stability of SiC in Al-Rich Corner of Liquid Al-Si-Mg System / Maziar Sanba Yaghmaee, György Kaptay // *Materials Science Forum*. – 2005. – Vol. 473–474. – PP.415–420.

92. Dolata, A.J. Influence of the Sr and Mg alloying additions on the bonding between matrix and reinforcing particles in the $Al_3Si_7Mg/SiC-C_g$ hybrid composite / A. J. Dolata, M. Dyzia, S. Boczkal // *Archives of Metallurgy and Materials Journal*. – 2016. – Vol. 61, No 2. – PP. 651–656.

93. Singh, M. Fabrication and Performance of Aluminium Based Metal Matrix Composites with SiO_2 and TiO_2 as Reinforced Particles /

M. Singh, K. Goyal, D.K.Goyal // *Universal Journal of Mechanical Engineering*. – 2015. – Vol. 3, No 4. – PP. 142–146.

94. In Situ Al Based Composites Fabricated in Al-SiO₂-C System by Reaction Sintering / E.O. Mokhnache [et al.] // *JOM (the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society)*. – 2015. – Vol. 67, No 7. – PP. 1505–1514.

95. Gupta, A. K. Aluminium alloy-silica sand composites: preparation and properties / A. K. Gupta, T. K. Dan, P. K. Rohatgi // *Journal of Materials Science*. – 1986. – Vol. 21, No 10. – PP. 3413–3419.

96. Rohatgi, P. K. Preparation of cast aluminium-silica particulate composites / P. K. Rohatgi, C.B. Pai, S. C. Panda // *Journal of Materials Science*. – 1979. – Vol. 14, No 10. – PP. 2277–2283.

97. Processing and characterisation of particulate reinforced aluminium silicon matrix composite / A.M.S. Hamouda [et al.] // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2007. – Vol. 25, No 2. – PP. 11–16.

98. Tribological performance of A206 aluminum alloy containing silica sand particles / P.K. Rohatgi [et al.] // *Tribology International*. – 2010. – Vol. 43. – PP. 455–466.

99. Туркдоган, Е.Т. **Физическая химия высокотемпературных процессов** / Е.Т. Туркдоган. – М.: **Металлургия**, 1985. – 344 с.

100. Microscopic examination of the interface region in 6061-Al/SiC composites reinforced with as-received and oxidized SiC particles / H. Ribes [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1990. – Vol. 21, No 9. – PP. 2489–2496.

101. Development of particulate treatments and coatings to reduce SiC degradation by liquid aluminum / M. Suéry [et al.] // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 1993. – Vol. 2, No 3. – PP. 365–373.

102. Зимон, А.Д. **Адгезия жидкости и смачивание** / А.Д. Зимон. – М.: **Химия**, 1974. – 416 с.

103. Sarina Bao. Filtration of Aluminium - Experiments, Wetting, and Modelling / Sarina Bao // Thesis for the degree of Philosophiae Doctor, 2011, Trondheim, Norwegian University of Science and Technology. – 204 p.

104. The mystery of molten metal / N. Sobczak [et al.] // *China Foundry*. – 2010. – Vol.7, No 4 – PP. 425–437.

105. Калажиков, Х.Х. Поверхностное натяжение расплава чистого алюминия / Х.Х. Калажиков, З.Х. Калажиков, Х.Б. Хоконов // Журнал технической физики. – 2003. – Том 73, Вып. 2. – с. 141–142.

106. The role of aluminum oxidation in the wetting-bonding relationship of Al/Oxide couples / N. Sobczak [et al.] // Archives of Metallurgy and Materials. – 2007. – Vol. 52, No 1. – PP. 55–65.

107. Wettability of aluminium with SiC and graphite in aluminium filtration / Sarina Bao [et al.] // Light Metals 2011, Edited by Stephen J. Lindsay, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2011. – PP. 775–782.

108. Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and Al₂O₃ in aluminium filtration / B. Sarina [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2012. – Vol. 22. – PP. 1930–1938.

109. Wetting and reaction characteristics of crystalline and amorphous SiO₂ derived rice-husk ash and SiO₂/SiC substrates with Al–Si–Mg alloys / A. Bahrami [et al.] // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 357. – PP. 1104–1113.

110. The effect of temperature, matrix alloying and substrate coatings on wettability and shear strength of Al/Al₂O₃ couples / N. Sobczak [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – Vol. 35A. – PP. 911–923.

111. Sulima, I. Influence of Silicon on the Wetting-Bond Strength-Structure Relationship in the AlSi11/Al₂O₃ Joints / I. Sulima, B. Mikulowski // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2006. – Vol. 37A. – PP. 3275–3281.

112. Effect of La on the wettability of Al₂O₃ by molten aluminum / N. Shao [et al.] // Materials Letters. – 2004. – Vol. 58, No 14. – PP. 2041–2044.

113. Candan, E. Effect of Alloying Elements to Aluminium on the Wettability of Al/SiC System / E. Candan // Turkish J. Eng. Env. Sci. – 2002. – Vol. 26. – PP. 1–5.

114. Effect of titanium on wettability and interfaces in the Al/SiC system / N. Sobczak [et al.] // Proc. Int. Conf. “High Temperature Capillarity”, 29 June – 2 July 1997, Cracow, Poland. – PP. 138–145.

115. Joaquin Aguilar-Santillan. Wetting of Al₂O₃ by Molten Aluminium: The Influence of BaSO₄ Additions / Joaquin Aguilar-Santillan // Journal of Nanomaterials, 2008. – 12 p.

116. Effects of Different Calcium Compounds on the Corrosion Resistance of Andalusite-Based Low-Cement Castables in Contact with Molten Al-Alloy / E. AdabiFiroozjaei [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2011. – Vol. 42, No 2. – PP. 400–411.

117. Refractories for molten aluminum contact. Part I: Thermodynamics and kinetics / Ole-J. Siljan [et al.] // Refractories Applications and News. – 2002. – Vol.7, No 6. – PP. 17–25.

118. Немененок, Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов / Б.М. Немененок. – Минск: Технопринт, 1999. – 272 с.

119. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А.В. Курдюмов [и др.] – М.: Metallurgia. – 1980. – 196 с.

120. Слетова, Н.В. Технология рафинирования и модифицирования Al-сплавов с применением экологически чистых препаратов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок / Н.В. Слетова, В.А. Чайкин. – М.: Изд-во МГОУ, 2013. – 144 с.

121. Цыпан, И.А. Влияние вакуумно-плазменной обработки расплава на структуру и свойства деформируемых алюминиевых сплавов / И.А. Цыпан // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра: Матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції (24 травня 2011 року, м. Київ) [Електронний ресурс]. – Киев: НТУУ «КПІ», 2011. – 322 с. – С. 28–35.

122. Металлические примеси в алюминиевых сплавах // А.В. Курдюмов [и др.]. – М.: Metallurgia, 1988. – 143 с.

123. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В.И. Добаткин [и др.]. – М.: Metallurgia, 1976. – 263 с.

124. Removal of Non-Metallic Inclusions from Aluminum by Electroslag Refining / C. Chen [et al.] // Materials Transactions. – 2011. – Vol. 52, No 12. – PP. 2266–2269.

125. Альтман, М.Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах / Альтман, М.Б. – М.: Metallurgia, 1965. – 126 с.

126. Постников, Н.С. Прогрессивные методы плавки и литья алюминиевых сплавов / Н.С. Постников, В.В. Черкасов. – М.: Metallurgia, 1973. – 224 с.

127. Газы в цветных металлах и сплавах / Д.Ф. Чернега [и др.]. – М.: Metallurgia, 1982. – 176 с.

128. **О вредных выбросах при плавке и рафинировании сплава АК9 в индукционных тигельных печах / Б.М. Немменок [и др.] // *Металлургия машиностроения*. – 2009. – № 4. – С. 43–46.**

129. Joly, P. A. The rheology of a partially solid alloy / P. A. Joly, R. Mehrabian // *Journal of Materials Science*. – 1976. – Vol. 11, No 8. – PP. 1393–1418.

130. Flemings, M.C. Rheocasting / M.C. Flemings, R.G. Riek, K.P. Young // *Materials Science and Engineering*. – 1976. – Vol. 25. – PP. 103–117.

131. Flemings, M.C. Behavior of metal alloys in the semisolid state / *Metallurgical Transactions A*. – 1991. – Vol. 22, No 5. – PP. 957–981.

132. An Overview of Semisolid Processing of Aluminium Alloys / M.S. Saitoh [et al.] // *Hindawi Publishing Corporation, ISRN Materials Science*, 2013. – 9 p.

133. Semi-solid Forming of Aluminium and Steel – Introduction and Overview / G. Hirt [et al.] // *Thixoforming: Semi-solid Metal Processing*. Edited by G. Hirt and R. Kopp, 2009, WILEY-VCH, Weinheim. – PP. 1–27.

134. Semisolid Metal Processing Techniques for Nondendritic Feedstock Production / M. N. Mohammed [et al.] // *The Scientific World Journal*, Hindawi Publishing Corporation, 2013. – 16 p.

135. Kumar, S. D. Cooling Slope Casting Process of Semi-solid Aluminum Alloys: A Review / S. Deepak Kumar, A. Mandal, M. Chakraborty // *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. – 2014. – Vol. 3, No 7. – PP. 269–283.

136. Microstructural evolution and tensile mechanical properties of thixoformed high performance aluminium alloys / D. Liu [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – Vol. 361, No 1–2. – PP. 213–224.

137. Karandikar, P.G. Characterization of aluminium-matrix composites made by compocasting and its variations / Prashant G. Karandikar, Tsu-Wei Chou // *Journal of Materials Science*. – 1991. – Vol. 26, No 10. – PP. 2573–2578.

138. **Бялик, О.М. Вопросы динамической теории затвердевания металлических отливок / О.М. Бялик, Ю.Л. Ментковский. – Киев: Вища школа, 1983. – 111 с.**

139. **Доний, А.Н. Имитационное моделирование кристаллизации металлов и его особенности / А.Н. Доний // *Вісник СевНТУ*: зб.**

наук. пр., Вип. 133/2012. Серія: Механіка, енергетика, екологія. – Севастополь, 2012. – С. 165–173.

140. Analysis of Semi-solid Processing for Metal Matrix Composite Synthesis Using Factorial Design / K. Ranieri [et al.] // *Materials Research*, 2012, Vol. 15, No 1. – PP. 144–150.

141. Dolata-Grosz, A. Solidification and structure of heterophase composite / A. Dolata-Grosz, M. Dyzia, J. Śleziona // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2007. – Vol. 20, No 1–2. – PP. 103–106.

142. Gibbs, J.W. Solid fraction measurement using equation-based cooling curve analysis / J.W. Gibbs, P.F. Mendez // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 58. – PP. 699–702.

143. E. Tzimas, Antonios Zavaliangos. Evaluation of volume fraction of solid in alloys formed by semisolid processing / E. Tzimas, Antonios Zavaliangos // *Journal of Materials Science*. – 2000. – Vol. 35, No 21. – PP. 5319–5330.

144. Marchwica, P. Fraction solid evolution characteristics of AlSiCu alloys - dynamic baseline approach / P. Marchwica, J.H. Sokolowski, W.T. Kierkus // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2011. – Vol. 47, No 2. – PP. 115–136.

145. Stefanescu, D.M. Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings / D.M. Stefanescu, G. Upadhyay, D. Bandyopadhyay // *Metallurgical Transactions A*. – 1990. – Vol. 21 A. – PP. 997–1005.

146. Modelling of composite crystallization / J. S. Suchy [et al.] // *China Foundry*. – 2012. – Vol. 9, No 2. – PP. 184–188.

147. Cooling Curve Analysis as an Alternative to Dilatometry in Continuous Cooling Transformations / J. W. Gibbs [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2015. – Vol. 46, No 1. – PP. 148–155.

148. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method / H. Cruz [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2006. – Vol. 178. – PP. 128–134.

149. Ming He. Metal-Dielectric Interfaces in Gigascale Electronics / Ming He, Ton-Ming Lu // *Springer Series in Materials Science*. – 2012. – Vol. 157. – 149 p.

150. Diffusion of 18 elements implanted into thermally grown SiO₂ / H. G. Francois-Saint-Cyr [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, No 12. – PP. 7433–7439.

151. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках / Б.И. Болтакс. – Л.: Наука, 1972. – 384 с.

152. 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.

153. 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.

154. 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.

155. Александров, О.В. Моделирование диффузии алюминия в кремнии в инертной и окислительной средах / О.В. Александров, А.А. Криворучко, Н.А. Соболев // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Том 40, Вып. 4. – С.385–390.

156. Патент на изобретение №18815 «Способ изготовления лигатуры на основе алюминия» от 08.09.2014 / А.В. Арабей, И.В. Рафальский, Б.М. Немененок.

157. Патент на изобретение №19815 «Способ получения композиционного материала» от 21.10.2015 / А.В. Арабей, И.В. Рафальский, П.Е. Лущик.

158. Патент на изобретение №20184 «Способ получения композиционного материала на основе алюминия» от 10.03.2016 / А.В. Арабей, И.В. Рафальский, П.Е. Лущик, Б.М. Немененок, В.Л. Трибушевский, Л.В. Трибушевский.

159. Патент на изобретение №14528 «Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов» от 03.10.2011 / И.В. Рафальский, А.В. Арабей, П.Е. Лущик.

160. Патент на изобретение №16558 «Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов» от 17.08.2012 / И.В. Рафальский, А.В. Арабей.

161. Патент на изобретение №17860 «Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов» от 26.09.2013 / И.В. Рафальский, А.В. Арабей.

162. Патент на изобретение №18118 «Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов или лигатуры» от 24.12.2013 / А.В. Арабей, И.В. Рафальский.

163. Патент на изобретение №18610 «Способ модифицирования сплавов» от 18.06.2014 / И.В. Рафальский, П.Е. Лущик, А.В. Арабей.

164. 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.

165. 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.

166. 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. – 2013. – № 4 (239). – С. 3–7.

167. 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. Немененок // Литье. Металлургия. 2013: Материалы IX Международной научно-практической конференции (21-24 мая, г. Запорожье) – под общ. ред. д-ра техн.наук, проф. Пономаренко О.И. – 2013. – Запорожье: ЗТПП. – С. 12–14.

168. 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.

169. 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.

170. Binary alloy phase diagrams / T.B. Massalki [et al.] // ASM, USA, 1986.

171. Kennedy, A.R. The incorporation of ceramic particles in molten aluminium and the relationship to contact angle data / A.R. Kennedy, A.E. Karantzalis // *Materials Science and Engineering A*. – 1999. – Vol. 264. – PP. 122–129.

172. Fabrication of Al-Al₃Ti/Ti₃Al Functionally Graded Materials under a Centrifugal Force / S. El-Hadad [et al.] // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. – PP. 4639–4656.

173. Effect of Temperature and Pressure on the Densification of Titanium Silicide Compound / P. Thapnuy [et al.] // *Journal of Metals, Materials and Minerals*. – 2010. – Vol. 20, No 2. – PP. 7–10.

174. Lide, D. R. Handbook of Chemistry and Physics / D. R Lide. – 2003–2004, 84 ed.: CRC Press.

175. Свидетельство о регистрации компьютерной программы «Программный комплекс для адаптивного контроля качества продукции и принятия решений в литейном производстве» / И.В. Рафальский [и др.] // Республиканское инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», № 490, 25.04.2013.

176. Рафальский, И.В. Идентификация и определение значений температурно-временных параметров фазовых переходов литейных сплавов в системах термического экспресс-анализа / И.В. Рафальский [и др.] // *Металлургия*. – 2009. – №32. – С. 231–240.

177. Рафальский, И.В. Термический анализ модельных силуминов с различными модификаторами эвтектики / И.В. Рафальский, Г.В.Довнар, С.В.Киселев // *Литейное производство*. – 2006. – № 3. – С. 21– 22.

178. Лущик, П.Е. Расчет двухфазной зоны в интервале кристаллизации алюминиевых сплавов с использованием термического анализа / П.Е.Лущик, И.В. Рафальский // *Литье и металлургия*. – 2012. – №1 (64). – С.79–83.

179. 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.

180. Спирин, Н.А. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента: конспект лекций / Н.А. Спирин, В.В. Лавров. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 257 с.

181. Сидняев, Н.И. Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных: учебное пособие / Н.И. Сидняев. – М.: Изд.-во Юрайт; ИД Юрайт, 2011. – 399 с.

182. Рафальский, И.В. Экспрессный контроль содержания кремния в сплавах системы Al-Si с использованием методов метрической классификации / И.В. Рафальский, Д.С. Морозов, А.В. Арабей // *Металлургия*. – 2013. – № 34, Ч. 1. – С. 120–131.

183. Рафальский, И.В. Автоматизированный контроль содержания кремния в алюминиевых сплавах с использованием математических моделей идентификации / И.В. Рафальский, Д.С. Морозов, А.В. Арабей // *Ползуновский альманах*, Барнаул. – 2012. – №1. – С.10–13.

184. Адаптивный контроль металлургических процессов выплавки и обработки сплавов при производстве литых изделий / И.В. Рафальский [и др.] // *Республ. межведом. сб. науч. тр. «Металлургия»*. – Мн.: БНТУ, 2014. – Вып.35. – С. 29–39.

185. Контроль металлургических процессов при производстве отливок из сплавов на основе алюминия с использованием данных компьютерного термического анализа / Морозов Д.С. [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2012. – № 3 (67). – С. 286–290.

186. Ермолов, И.Н. Неразрушающий контроль. В 5 кн. Кн.2. Акустические методы контроля: Практ.пособие / И.Н. Ермолов, Н.П. Алешин, А.И. Потапов; Под ред. В.В.Сухорукова. – М.: Высш. шк., 1991. – 283 с.

187. Татур, М.М. Классификаторы в системах распознавания: прикладные аспекты синтеза и анализа / М.М. Татур, Д.Н. Одинец. – Мн.: Бестпринт, 2008. – 165 с.

188. Synthesis and analysis of classifiers based on the generalized identification model / M. Tatur [et al.] // *Advances in Intelligent and Soft Computing*. Springer. – 2010. – Vol. 71. – PP. 529–536.

Научное издание

РАФАЛЬСКИЙ Игорь Владимирович

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СИНТЕЗ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДИСПЕРСНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
И ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Подписано в печать 12.12.2016. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 17,96. Уч.-изд. л. 14,04. Тираж 100. Заказ 1010.

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.